СБОРНИКЪ
РАБОТЪ ГИГІЕНИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРІИ
Юрьевскаго Университета.

Подъ редакціей
Ординарнаго профессора **Г. В. Хлопина.**

ВЫПУСКЪ II.

96,399.

Mitteilungen aus dem Hygienischen Institut
der
Kaiserlichen Universität zu Jurjew (Dorpat).

Herausgegeben unter Redaction von

Dr. G. W. Chlopin,

ord. Prof. der Hygiene und Vorsteher des Hygienischen Institutes
der Kais. Universität zu Jurjew (Dorpat).

Lieferung II.

Bibliotheca
Universitatis
Jurievensis.

Юрьевъ. — Dorpat.
1902.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета
ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевскаго Университета.

Г. Юрьевъ, 7 декабря 1902 г. Деканъ **В. Курчинскій.**
№ 1887.

Тип. К. Маттисена въ Юрьевѣ.

Предисловіе.

Съ 1897 по 1902 г. изъ Гигіенической Лабораторіи Юрьевскаго университета вышло девять диссертацій. Изъ нихъ три: — С. Гинзбурга: „Химико-санитарное изслѣдованіе продажнаго молока въ г. Юрьевѣ", 1897 г., А. Циммермана: „Химическое и бактеріологическое изслѣдованіе искуственныхъ минеральныхъ водъ въ г. Юрьевѣ", 1900 г., и К. Бека: „Провѣрка нѣкоторыхъ способовъ опредѣленія клѣтчатки", 1900 г. — въ издаваемый сборникъ не войдутъ потому, что для этой цѣли ихъ нужно было бы перепечатать.

Настоящій второй выпускъ сборника состоитъ изъ пяти диссертацій на магистровъ фармаціи, появившихся въ 1900—1902 г. г.

Диссертація И. Понтага. „Изслѣдованіе русскаго табака и папироснаго дыма", вышедшая въ свѣтъ также въ 1902 г., войдетъ въ третій выпускъ сборника вмѣстѣ съ диссертаціями, имѣющими выйти въ весеннемъ сем. 1903 г.

12 Декабря
1902 г. Г. Юрьевъ (Дерптъ). **Г. Хлопинъ.**

Vorwort.

In dem Zeitraume von 1897 bis 1902 sind aus dem Hygienischen Laboratorium der Jurjewer Universität neun Dissertationen hervorgegangen. Von diesen können die drei folgenden: S. Günsburg: „Chemisch-sanitäre Untersuchung der in Jurjew verkäuflichen Milch", 1897; A. Zimmermann: „Chemische und bacteriologische Untersuchung der künstlichen Mineralwässer in Jurjew", 1900, und K. Beek: „Prüfung einiger Methoden der Cellulosebestimmung", 1900, in den Mittheilungen nicht erscheinen, da man dieselben neu drucken lassen müsste.

Die vorliegende zweite Lieferung enthält fünf Dissertationen, die zur Erlangung des Magistergrades der Pharmacie in den Jahren 1900—1902 aus dem hygienischen Institute erschienen sind.

Die Dissertation von J. Pontag: „Untersuchung des russischen Tabaks und des Papyrosrauches", die auch im Jahre 1902 erschienen ist, kommt zusammen mit den Dissertationen welche im 1. Semester 1903 erscheinen werden, in die dritte Lieferung.

Jurjew (Dorpat)
12. Dec. 1902.

G. Chlopin.

Содержаніе II-го выпуска.

Предисловіе.

1. Мыла, ихъ химическій составъ и дезинфецирующія свойства. Ф. К. Рогенгагенъ.
2. Санитарное химико-бактеріологическое изслѣдованіе продажнаго коровьяго масла въ г. Юрьевѣ. Б. А. Лоренцъ.
3. Матеріалы къ изученію почвеннаго воздуха подъ жилыми помѣщеніями. И. И. Трейманъ.
4. Дальнѣйшія изслѣдованія относительно вредныхъ свойствъ нефти и ея иродуктовъ для рыбъ и теплокровныхъ животныхъ. И. Д. Купцисъ.
5. Дальнѣйшія изслѣдованія относительно дезинфецирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ и ихъ солей. Г. Г. Спальвингкъ.

Inhalt der II Lieferung.

Vorwort.

1. Seifen, ihre chemische Zusammensetzung und desinficirenden Eigenschaften. F. K. Rogenhagen.
2. Sanitäre chemisch-bacteriologische Untersuchung der in Jurjew käuflichen Kuhbutter. B. A. Lorenz.
3. Materialien zur Kenntniss der Bodenluft unter Wohnräumen. J. J. Treumann.
4. Weitere Untersuchungen über die für Fische und Warmblüter schädlichen Eigenschaften der Naphta und ihrer Produkte. J. D. Kupzis.
5. Weitere Untersuchungen über die desinficirenden Eigenschaften der Naphtasäuren und ihrer Salze. G. G. Spalwingk.

Изъ гигіенической лабораторіи ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевскаго Университета.

МЫЛА
ИХЪ ХИМИЧЕСКІЙ СОСТАВЪ
И
ДЕЗИНФЕЦИРУЮЩІЯ СВОЙСТВА.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Ф. К. Рогенгагена.

Оппоненты: Проф. д-ръ С. І. Чирвинскій, проф. д-ръ В. А. Афанасьевъ, проф. д-ръ Г. В. Хлопинъ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ
Типографія Штаба Стдѣльн. Корп. Жанд. Пантелеймоновская, 9.
1900

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевскаго Университета.

Г. Юрьевъ, 9 Декабря 1900 года.

№ 1476.

Деканъ *В. Курчинскій.*

ОГЛАВЛЕНІЕ

Введеніе 1
I. Химическіе принципы, лежащіе въ основѣ приготовленія мылъ. Исходные матеріалы 4
II. Приготовленіе мылъ 19
III Физическія свойства мылъ 25
IV. Мыло какъ медицинскій и гигіеническій препаратъ 29
V. Оцѣнка дезинфицирующихъ свойствъ мылъ . . 38
VI. Методика 54
VII. Результаты собственныхъ изслѣдованій и ихъ оцѣнка 103
Выводы 130
Положенія 132

ВВЕДЕНІЕ.

Мылами называется весьма характерная большая группа химическихъ соединеній, приготовляемыхъ фабричнымъ способомъ и сдѣлавшихся въ настоящее время предметомъ первой необходимости во всѣхъ культурныхъ странахъ.

Приготовленіе мылъ и ихъ употребленіе имѣютъ свою исторію, которая въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ представляетъ интересъ не только съ общекультурной но и спеціально съ гигіенической точки зрѣнія.

Во времена Гомера мыло еще не было извѣстно: бѣлье мыли и выбивали въ водѣ безъ прибавленія какого либо вещества. Началомъ производства мыла нужно считать прибавленіе къ водѣ при мытьѣ древесной золы, имѣвшейся въ естественномъ видѣ соды или гніющей мочи, содержащей углекислый аммоній.

Дальнѣйшимъ прогрессомъ въ этомъ направленіи было указаніе Paulus'a Aeginet'a, согласно которому щелочная соль, какъ средство очищенія, можетъ быть усилена въ своемъ дѣйствіи прибавленіемъ извести.

Первое исторически-достовѣрное сообщеніе о мылѣ, даетъ намъ Плиній (Plinius старшій, род. въ 79 г. по Р. Х.) въ 18-той книгѣ своей Historia naturalis; онъ упоминаетъ про твердые и жидкіе продукты, которые Галлы получали изъ золы буковаго дерева и козлинаго сала и употребляли въ качествѣ средства для окрашиванія волосъ. Служило ли тогда мыло и другимъ цѣлямъ, изъ указаній Плинія не видно. На этомъ основаніи принято считать, что искусство мыловаренія германскаго или галльскаго происхожденія. Противъ этого однако

возражаетъ Ed. Moride [1]), который утверждаетъ, будто бы Плиній въ цитированномъ мѣстѣ хотѣлъ лишь указать, что употребленіе мыла только въ качествѣ средства для окраски волосъ является изобрѣтеніемъ Галловъ, собственно же изобрѣтателями мыла онъ считаетъ Финикіянъ, которые занесли съ собой свое искусство въ Галлію, гдѣ они поселились впервые въ 600 году до Р. Х. Римляне въ своихъ завоевательныхъ походахъ должны были изучить это производтво и пересадить его въ Италію, гдѣ оно тотчасъ же нашло подражателей; это видно изъ того, что при раскопкахъ Помпеи нашли цѣлую мыльную фабрику съ хорошо сохранившимися запасомъ приготовленныхъ мылъ. Мы не должны однако представлять себѣ первое мыло совершенно похожимъ на современное: оно состояло, вѣроятно, только изъ смѣси масла съ золой и употреблялось въ видѣ мази при кожныхъ болѣзняхъ. О мылѣ въ качествѣ средства для очищенія впервые упоминается писателями 2-го вѣка по Р. Х. Извѣстный врачъ Галленъ говоритъ объ употребленіи мыла, какъ для цѣли очищенія, такъ и въ качествѣ лекарства, и утверждаетъ, что нѣмецкое мыло самое лучшее, слѣдующее за нимъ—Галльское.

У насъ имѣется лишь немного данныхъ для сужденія о постепенномъ распространеніи производства мыла и его состояніи въ средніе вѣка. Марсель, повидимому, уже въ 9-мъ вѣкѣ велъ значительную торговлю мыломъ. Въ 15-мъ столѣтіи на Венецію указываютъ, какъ на главное торговое мѣсто для этого продукта, но въ 17-мъ столѣтіи ее превзошли Савона, Генуя и Марсель. Въ Англіи потребленіе мыла въ 17-мъ вѣкѣ было повидимому довольно значительно, такъ какъ въ 1662 г. товариществу мыловаренія была предоставлена монополія для приготовленія мыла съ условіемъ, чтобы оно ежегодно уплачивало пошлину за 3000 тонъ въ размѣрѣ 20000 фунтовъ стерлинговъ. Во Франціи въ 1666 году Людовикомъ XIV тоже была предоставлена одному ліонскому купцу привилле-

---

[1]) Les Corps gras industr. 12. 261. Refer. Handbuch d. Seifenfabrikation. 1896. 2.

гія на 20 лѣтъ на исключительное право производства мыла; эта привиллегія однако была снова нарушена уже въ 1669 г., благодаря дороговизнѣ, которую она повлекла за собой. Относительно нѣмецкой мыловаренной промышленности въ прежніе вѣка мало извѣстно; она имѣла форму мелкаго производства и задерживалась въ своемъ развитіи тѣмъ, что мыло варилось на домахъ хозяйственными способами. У насъ въ Россіи начало мыловаренія восходитъ къ 17-му столѣтію, и съ теченіемъ времени наша промышленность такъ упрочилась и усовершенствовалась, что за исключеніемъ нѣкоторыхъ сортовъ, наша потребность въ мылѣ вполнѣ удовлетворяется производствомъ страны. Значительнымъ подъемомъ, котораго достигло мыловаренное производство въ нашемъ столѣтіи во всѣхъ культурныхъ государствахъ, оно обязано главнымъ образомъ наблюденіямъ и открытіямъ новаго времени. Первымъ шагомъ на этомъ пути было открытіе глицерина химикомъ Scheele въ 1799 году. Весь процессъ омыленія былъ выясненъ, благодаря изслѣдованіямъ Chevreul'я о жирѣ. Большую пользу сослужило также мыловаренію изобрѣтеніе способа искусственнаго приготовленія соды Nicolas LeBlanc'омъ въ 1787 г. Такъ какъ LeBlanc вынужденъ былъ обнародовать свой секретъ, то уже въ 1806 году мы находимъ во Франціи много содовыхъ фабрикъ. Въ Англіи открытіе LeBlanc'а впервые нашло примѣненіе въ 1814 году; оно быстро получило тамъ право гражданства послѣ того, какъ исчезли первыя колебанія мыловаровъ, которые вначалѣ очень недовѣрчиво относились къ новому продукту. Лишь съ введеніемъ въ употребленіе искусственной соды начали пользоваться для приготовленія мыла маслами изъ плодовъ масляничной кокосовой пальмы и другихъ тропическихъ растеній, и, благодаря особенно кокосовому маслу, въ производствѣ мыла произошла коренная перемѣна, такъ какъ это масло сдѣлало возможнымъ производство такъ называемыхъ к л е е в ы х ъ мылъ. Первое кокосовое мыло было приготовлено Douglas'омъ въ Гамбургѣ въ 30-хъ годахъ холоднымъ путемъ и пущено въ продажу подъ именемъ содоваго мыла изъ кокосоваго масла (Cocosnussoel-

Sodaseife) въ качествѣ медицинскаго препарата. Уже въ 1839 г. Chr. Reul [1]) на мыловаренномъ заводѣ J. Zech'a въ Гамбургѣ примѣнилъ кокосовое масло къ приготовленію такъ называемаго ядроваго мыла, не подозрѣвая, какъ онъ говоритъ, позднѣе обнаружившейся полезности этого масла. Производство клеевого мыла было перенесено въ Германію въ 1842 г. англичаниномъ Henry Reudal'емъ. J. G. Grodhaus'y удалось въ 1843 году въ Дармштадтѣ приготовить изъ бѣлаго сала и кокосоваго масла превосходное мыло, которое подъ этимъ имянемъ и поступило въ продажу. Прошло, однако, много времени, пока новыя мыла пошли въ ходъ, такъ какъ публика считала ихъ не настоящими и нехорошими, потому, что они не обладали сквернымъ запахомъ, присущимъ мыламъ того времени, часто приготовлявшимся изъ грубыхъ сортовъ жира.

Большую роль играетъ также въ развитіи мыловареннаго производства изобрѣтеніе эшвегерскаго мыла, которое впервые было приготовлено въ Эшвегенѣ въ видѣ полуядроваго мыла фирмою Brick & Thorey и въ 1846 году пущено въ продажу.

Дальнѣйшія измѣненія претерпѣли производство мыла съ теченіемъ времени, благодаря введенію другихъ жировъ и маселъ, среди которыхъ особенно слѣдуетъ упомянуть о маслѣ пальмовыхъ сѣмянъ. Введеніе ѣдкаго натра тоже имѣло значеніе, такъ какъ при его посредствѣ дана была возможность приготовлять ѣдкіе щелоки высокаго качества.

Химическіе принципы, лежащіе въ основѣ приготовленія мылъ. Исходные матеріалы.

Подъ мыломъ въ химическомъ смыслѣ понимаютъ соединеніе окисей металловъ вообще, особенно же щелочныхъ, съ жирными кислотами. Короче — мыла суть соли жирныхъ кислотъ. Послѣднія получаютъ при разложеніи какъ животныхъ такъ и растительныхъ жировъ, которые состоятъ

[1]) Seifenfabrikant 1881 109.

главнымъ образомъ изъ глицериноваго эфира стеариновой (Tristearin), пальмитиновой (Tripalmitin) и олеиновой Triolein) кислотъ, гидратами окисей металловъ; при этомъ отщепляется глицеринъ и образуются соли упомянутыхъ кислотъ. Спеціально для мыловаровъ представляетъ еще интересъ глицеридъ лауриновой кислоты, Trilaurin или Laurostearin, какъ онъ обыкновенно называется. Образованіе мылъ такимъ образомъ протекаетъ согласно слѣдующимъ формуламъ.

$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3 + 3Na(OH) = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{18}H_{35}O_2Na$
Tristearin ѣдкій натръ глицеринъ стеариновокис. натръ

$C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3 + 3Na(OH) = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{16}H_{31}O_2Na$
Tripalmitin ѣдкій натръ глицеринъ пальмитин.-кис. натръ

$C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3 + 3Na(OH) = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{18}H_{33}O_2Na$
Triolein ѣдкій натръ глицеринъ олеиновокисл. натръ

$C_3H_5(OC_{12}H_{23}O)_3 + 3Na(OH) = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{12}H_{23}O_2Na$
Trilaurin ѣдкій натръ глицеринъ лауриновокисл. натръ

При непосредственномъ соединеніи свободныхъ жирныхъ кислотъ съ окисями металловъ тоже получаются мыла. Мыла, какъ соли органическихъ кислотъ легко вступаютъ во взаимодѣйствіе съ солями неорганическихъ кислотъ и образуютъ новыя сорта мылъ; такъ напр., изъ калійнаго мыла подъ вліяніемъ дѣйствія поваренной соли получается натронное мыло и хлористый калій; при воздѣйствіи сѣрнокислаго аллюминія получаются важныя въ текстильной промышленности аллюминіевыя мыла и т. д. Такимъ же образомъ получаются и многія другія употребительныя въ техникѣ мыла. Процессъ разложенія жировъ окисями металловъ получилъ названіе омыленія. Этотъ терминъ въ настоящее время обобщили, и въ органической химіи разложеніе другихъ сложныхъ эфировъ подъ вліяніемъ щелочей также называютъ омыленіемъ.

Процессъ омыленія [1]) можетъ происходить 1) черезъ тѣсное соприкосновеніе углекислой щелочи съ жиромъ (методъ, достойный упоминанія больше съ исторической точки зрѣнія,

[1]) Handwörterbuch d. Pharmacie 1896 Bd. II. 558.

какъ описанный Галленомъ); 2) черезъ воздѣйствіе ѣдкихъ щелочей на жиръ,—очень старый способъ мыловаренія, когда ѣдкія щелочи добывались самыми мыловарами въ видѣ содоваго щелока; 3) тотъ-же процессъ съ употребленіемъ покупныхъ ѣдкихъ щелочей; 4) при помощи высокаго давленія (омыленіе автоклавомъ)—новѣйшій способъ; этотъ послѣдній способъ омыленія является важнымъ промежуточнымъ звеномъ въ производствѣ жирныхъ кислотъ вообще, въ производствѣ же стеариновыхъ свѣчей въ особенности (Millyprocess).

Такъ называемое холодное омыленіе происходитъ при нѣкоторыхъ сортахъ жира, напр. при кокосовомъ маслѣ и др., въ присутствіи свободныхъ жирныхъ кислотъ и ѣдкихъ щелочей, и доставляетъ приготовленныя на холоду мыла.

Побочнымъ продуктомъ омыленія, какъ мы видѣли, является неочищенный глицеринъ, который получается главнымъ образомъ при производствѣ стеариновыхъ свѣчей, и получающійся при приготовленіи мылъ осадокъ также можетъ быть переработанъ въ глицеринъ.

Pelouze [1]) сдѣлалъ наблюденіе, что сѣрнистыя щелочи тоже обладаютъ свойствомъ омылять жиры. Омыленіе происходитъ при обыкновенной температурѣ въ 5—10 дней, при подогрѣваніи же тотчасъ.

Этотъ способъ, который, казалось бы, при дешевомъ способѣ добыванія сѣрнистыхъ щелочей представляетъ нѣкоторыя преимущества, страдаетъ, однако, однимъ недостаткомъ, если даже избѣжать излишка сѣрнистаго натрія и удалить развивающійся сѣроводородъ продолжительнымъ нагрѣваніемъ, все таки въ приготовленныхъ такимъ способомъ мылахъ остается непріятный запахъ, который не удается устранить [2]).

На непосредственное омыленіе маслянистыхъ плодовъ взялъ патентъ Liebreich. Сѣмена кокосоваго орѣха, называемаго Coprah или Copperah, содержащія 69—70% жира, размельчаются, омыляются со щелочью, мыльный щелокъ от-

[1]) Dinglers polyt. Journal. 146, 450.
[2]) Laurent. Wagners Jahresberichte. 1865, 320

дѣляется центрифугированіемъ отъ целлулозы и высаливается. Большое содержаніе поваренной соли въ этомъ мылѣ дѣйствуетъ однако вредно, такъ какъ оно предрасполагаетъ кожу къ трещинамъ.

Обыкновенныя продажныя мыла представляютъ болѣе или менѣе нечистыя натровыя или калійныя соли жирныхъ кислотъ. Сырымъ матеріаломъ при производствѣ служатъ: 1) жиры, жирныя масла и жирныя кислоты, 2) щелочи и 3) въ качествѣ вспомогательныхъ средствъ вода, известь и поваренная соль.

Жиры, по ихъ происхожденію, обыкновенно раздѣляютъ: на растительные и животные. Изъ послѣднихъ слѣдуетъ описать тѣ, которые чаще употребляются въ мыловареніи обращая вниманіе преимущественно на свойства, позволяющія открыть эти жиры при изслѣдованіи мылъ.

Сало, подъ которымъ разумѣютъ жиры жвачныхъ животныхъ. По происхожденію различаютъ коровье или бычачье сало и баранье сало. Коровье сало состоитъ главнымъ образомъ изъ триглицеридовъ пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислотъ. Количественное отношеніе этихъ соединеній между собою измѣнчиво. Важнѣйшіе признаки жирныхъ кислотъ коровьяго сала, по которымъ ихъ можно узнать при изслѣдованіи мыла, на сколько установлено, слѣдующіе: точка плавленія 43,0°—47,0° С, точка затвердѣнія 43,0°—45,0° С, іодное число Hübl'я 25,9—41,3, коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a 198,6—204,1 [1]). Баранье сало не обнаруживаетъ никакихъ существенныхъ отличій отъ коровьяго, только точка плавленія и затвердѣнія жира и жирныхъ кислотъ выше, чѣмъ у послѣдняго. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 45,0° — 54,0° С., точка затвердѣнія 41,0° — 46,0° С. До введенія растительныхъ жировъ сало являлось важнѣйшимъ исходнымъ матеріаломъ въ мыловаренномъ производствѣ; оно и до настоящаго времени находитъ еще большое примѣненіе и слу-

[1]) Эти данныя, какъ и послѣдующія при остальныхъ жирахъ и жирныхъ кислотахъ, заимствованы изъ Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten. 3-e Auflage 1897.

жить для приготовленія ядроваго, эшвегерскаго и другихъ мылъ.

Свиной жиръ. Хорошій свиной жиръ употребляется теперь только для туалетнаго мыла. Прибавленіе его къ приготовляемымъ холоднымъ способомъ кокосовымъ мыламъ значительно улучшаетъ послѣднія. Точка плавленія жирныхъ кислотъ свиного сала 35,0° —40,0° С, точка затвердѣнія 34,0° — 40,0° С, іодное число 64,2, коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a 195,3—196,6.

Продажный лошадиный жиръ смѣшанъ обыкновенно съ свинымъ, костнымъ и другими жирами.

Точка плавленія жирныхъ кислотъ 36,0° — 42,0° С., точка затвердѣнія 30,0° — 37,7° С, іодное число 74,41—83,68, коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a 202,6 — 202,7. При обработкѣ лошадинаго жира получается особенный сладкій запахъ; такъ какъ мыла изъ жира маслянистыхъ сѣмянъ обладаютъ острымъ запахомъ, то онъ представляетъ очень удобную примѣсь для ослабленія этого запаха.

Костный жиръ. Кости всѣхъ животныхъ содержатъ около 3% жира, который, въ смѣси съ другими жирами, служитъ для приготовленія смолистаго, ядроваго и эшвегерскаго мылъ. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 30,0° С, точка затвердѣнія 28° С, іодное число—57,4, коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a 200,9—208,1.

Шерстяной жиръ, добываемый изъ шерсти овцы. Сущность составныхъ частей шерстяного жира до сихъ поръ еще не вполнѣ выяснена. Главной составной частью въ отличіе отъ другихъ жировъ въ шерстяномъ жирѣ являются эфиры холестерина, обстоятельство, обуславливающее трудную омыляемость его. Для производства мыла этотъ жиръ не имѣетъ большого значенія, кромѣ того только, что добываемый изъ него ланолинъ употребляется часто въ видѣ примѣси къ туалетнымъ и медицинскимъ мыламъ.

Ворвань. По ея происхожденію различаютъ ворвань отъ морскихъ млекопитающихъ и ворвань рыбью. Первую въ свою очередь, дѣлятъ на тюленью и китовую зторую—

на печеночную и рыбную или отбросовую. Большая часть ворвани добывается изъ тюленей, моржей, кашалотовъ и китовъ. Всѣ эти животныя имѣютъ между кожей и собственно мышечнымъ слоемъ болѣе или менѣе толстый слой сала, изъ котораго вытапливаніемъ добывается ворвань. Спермацетъ, получаемый изъ кашалота менѣе употребителенъ въ мыловаренной промышленности. Также меньшее значеніе имѣетъ рыбья ворвань, которая добывается изъ нѣкоторыхъ видовъ Gadus, главнымъ образомъ изъ трески. Вываріваніемъ рыбныхъ отбросовъ добываютъ еще рыбью или отбросовую ворвань. Ворвань прежде представляла главный матеріалъ для производства сѣраго мыла, въ послѣднее же время ворвань лишь мало или даже почти совсѣмъ не идетъ на приготовленіе мылъ.

Изъ жировъ и жирныхъ маселъ, происходящихъ изъ растительнаго царства, многіе употребляются въ мыловаренномъ производствѣ. Изъ твердыхъ растительныхъ жировъ особенно слѣдуетъ упомянуть о кокосовомъ, пальмовомъ маслахъ и о маслѣ, получаемомъ изъ зеренъ пальмовыхъ плодовъ; они идутъ на приготовленіе самыхъ различныхъ сортовъ мылъ.

Кокосовое масло есть жиръ, получаемый выдавливаніемъ или вываріваніемъ изъ сѣмянъ кокосовой пальмы (Cocos nucifera). Оно характеризуется въ отличіе отъ всѣхъ остальныхъ растительныхъ жировъ, исключая масла пальмовыхъ зеренъ, необыкновенно высокимъ содержаніемъ триглицеридовъ миристиновой и лауриновой кислотъ. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 24° — 25° С., точка затвердѣнія 16° — 20,4° С., іодное число 8,39—9,3, коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a 261,3.

Пальмовое масло тоже получается выдавливаніемъ и вываріваніемъ плодовъ различныхъ родовъ пальмъ, главнымъ образомъ Avoira Elaeis или Elaeis guianensis и Elaeis melanococca, именно изъ мясистой маслянистой части, окружающей орѣхъ. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 47,0° — 50,0° С., точка затвердѣнія 42,7° — 45,0° С., число омыленія Koettstorfer'a 206,5—207,3, іодное число 53,4.

Изъ ядра плодовъ получаютъ выдавливаніемъ или извлеченіемъ посредствомъ сѣрнистаго углерода или бензина масло пальмовыхъ ядеръ (Palmkernoel) или пальмовое орѣховое масло, которое по своимъ свойствамъ очень приближается къ кокосовому жиру. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 20,7° — 28,5° С., коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a 258—265, іодное число 12,07—13,6.

Изъ другихъ твердыхъ растительныхъ жировъ тропическихъ странъ слѣдуетъ еще упомянуть слѣдующіе, хотя и очень пригодные для производства мыла, но малоупотребительные вслѣдствіе своей дороговизны. Сеасское масло (Sheabutter), называемое также галамскимъ (Galambutter) и бамбуковымъ, добывается изъ сѣмянъ рода Bassia, семейства Sapotteae. Illipeoel, называемое также Mahwabutter и Bassiaoel, добывается изъ сѣмянъ Bassia longifolia и Bassia latifolia. Сало Piney (Pineitalg), называемое также растительнымъ саломъ, малабарскимъ саломъ и саломъ Vateriae (Vateriafett), добывается изъ сѣмянъ Vateria indica. Китайское сало, называемое также растительнымъ саломъ и саломъ Stilingiae (Stilingiatalg), изъ плодовъ Stilingia Sebifera. Масло какао изъ какаовыхъ бобовъ растенія Theobroma Cacao. Dicafett—добывается изъ миндалей Mangifera gabonensis. Мускатное масло, называемое также масломъ мускатныхъ орѣховъ, плодовъ Myristica fragrans.

Изъ жидкихъ растительныхъ жировъ имѣютъ примѣненіе слѣдующіе: оливковое масло, извѣстное раньше всѣхъ маселъ, добывается выдавливаніемъ изъ мясистой части зрѣлыхъ плодовъ оливковаго дерева Olea Europeae; они содержатъ около 50% масла.

Въ зависимости отъ качества оливъ, способа выжиманія—производится ли оно на холоду или въ теплотѣ, и тщательности работы,—качества полученнаго масла очень различны. Самые лучшіе сорта оливковаго масла добываются преимущественно въ Аіх'ѣ, въ Правансѣ выжиманіемъ средней силы на холоду освобожденныхъ отъ косточекъ оливъ. Для приготовленія масла выжиманіемъ выбираютъ лишь лучшія оливы, наоборотъ для способа извлеченія (Extraction) употребляютъ

кромѣ выжимокъ также оливы худшаго достоинства, и масло, добытое такимъ путемъ, называютъ обыкновенно Sulfuroel. Для производства мыла употребляютъ главнымъ образомъ болѣе дешевые сорта. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 23,0° — 28,5°С., точка затверденія 17°—22°С, іодное число 86,1—90,2, коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a 191,8.

Сесамское масло, добывается изъ сѣмянъ Sesamum orientale. Сесамовыя сѣмена большею частью подвергаютъ выжиманію три раза; оба первыя выжиманія происходятъ на холоду, третье въ теплѣ. Выжатыя на холоду масла служатъ для ѣды, выжимаемыя же въ теплѣ идутъ главнымъ образомъ на производство мылъ. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 24° 30°С. точка затвердѣнія, 18,5°—28,5°С. коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a 199,3, іодное число 108,9—112,0.

Камелиновое масло, добывается изъ сѣмянъ Camelina Sativa или Myagrum Sativum. Оно производится въ незначительномъ количествѣ, а потому не имѣетъ большого значенія. Его употребляютъ вмѣсто льняного масла для сѣраго мыла. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 18°0—20°С., точка затвердѣнія 14°—13°С., іодное число 136,8.

Для мыловаренія въ новѣйшее время пріобрѣло значеніе масло земляного орѣха или масло Arachis; это масло добывается изъ сѣмянъ земляныхъ орѣховъ Arachis hypogeae и употребляется предпочтительно для мылъ, приготовляемыхъ на холоду. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 27,7°—35,5°С. точка затвердѣнія 23,8°—36,0° С., іодное число 95.5—103,4.

Рицинное масло, добывается выжиманіемъ изъ сѣмянъ Ricinus communis. Испорченныя сѣмена и остатки отъ фильтраціи масла, добытаго для медицинскихъ цѣлей, перерабатывается въ масло низшаго качества и употребляется главнымъ образомъ для производства прозрачныхъ мылъ. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 13,0° С., точка затвердѣнія 3,0°, іодное число 86,6—93,9.

Масло сѣмянъ хлопчатника, называемое также коттоновымъ масломъ, добывается путемъ выжиманія въ теплѣ изъ сѣмянъ хлопчатника Gossipium herbaceum и другихъ видовъ

Gossipium. Употребленіе этого масла очень распространено. Оно идетъ на приготовленіе какъ твердыхъ, такъ и мягкихъ мылъ, но никогда не употребляется одно, а всѣгда вмѣстѣ съ другими жирами, послѣднее необходимо въ виду трудной омыляемости этого масла и непріятнаго запаха, которое издаетъ мыло, приготовленное изъ чистаго масла, послѣ долгаго лежанія. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 34°—40° С., точка затвердѣнія 30,5°—36,0° С., іодное число 110,9—115,7.

Миндальное масло, добываемое изъ миндалей, сѣмянъ Amygdala communis и косточекъ персиковъ путемъ выжиманія, очень пригодно для приготовленія туалетныхъ мылъ. Смѣсь изъ $^3/_4$ кокосоваго и $^1/_4$ миндальнаго масла доставляетъ очень хорошее, крѣпкое туалетное мыло. Продажное миндальное масло состоитъ большею частью изъ масла персиковыхъ косточекъ. Жирныя кислоты послѣдняго плавятся при 3,0°—5,0° С, іодное число 94,1—102,0.

Льняное масло, добывается изъ сѣмянъ Linum usitatissimum. Выжатое на холоду, оно безцвѣтно; выжатое же въ теплѣ имѣетъ золотисто-желтый цвѣтъ, переходящій позже въ коричневый. Льняное масло теперь самое употребительное въ производствѣ сѣраго мыла. Для приготовленія плотныхъ мылъ его тоже употребляютъ, однако послѣднія послѣ болѣе продолжительнаго лежанія покрываются темными пятнами и пріобрѣтаютъ очень непріятный запахъ, еще рѣзче, чѣмъ мыло изъ масла сѣмянъ хлопчатника. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 13,0°—24,0 С, точка затвердѣнія 13,3° 17,5° С, коэффиціентъ омыленія Koettstorfera 198,8, іодное число 155—182.

Конопляное масло, добывается изъ сѣмянъ Cannabis sativa и прежде часто употреблялось для приготовленія сѣрыхъ мылъ. Сѣрое мыло изъ коноплянаго масла имѣетъ темнозеленый цвѣтъ; нынѣшнія зеленыя мыла по большей части представляютъ собою искусственно окрашенныя хлорофилломъ мыла изъ льняного масла. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 17,0°—19,0° С., точка затвердѣнія 14°—16° С, іодное число 122,2—141,0.

Подсолнечное масло, добывается изъ сѣмянъ под-

солнечника Helianthus annuus, который воздѣлывается у насъ на югѣ Россіи. Масло это большею своею частью потребляется въ самой Россіи:—выжатое на холоду—какъ съѣдобное масло, выжатое же при высокой температурѣ—для производства лака, а въ мыловареніи—для приготовленія сѣрыхъ мылъ. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 22°—24° С, точка затвердѣнія 17°—18° С, коэффиціентъ омыленія Koettstofer'a 201,5, іодное число 124,5—134.

Маисовое масло, содержащееся въ сѣменахъ Zea Mais, тоже идетъ на приготовленіе сѣраго мыла. Точка плавленія жирныхъ кислотъ 18°—20° С, точка затвердѣнія 14°—16° С, коэффиціентъ омыленія Koettstofer'a 198,4, іодное число 113—125.

Меньшее значеніе въ мыловареніи имѣетъ маковое масло изъ Papaver somniferum, рѣповое масло, добываемое изъ различныхъ видовъ Bassia, масло Madiae изъ сѣмянъ Madia sitiva и масло Niger или Neger, получаемое изъ сѣмянъ Guizotia oleifera.

Если вмѣсто жира или жирныхъ маселъ взять ихъ жирныя кислоты и обработать ихъ ѣдкими щелочами, то само собою понятно, получится тотъ же продуктъ, что и изъ соотвѣтственныхъ нейтральныхъ жировъ. Получаемая въ видѣ побочнаго продукта при производствѣ стеарина олеиновая кислота долго была единственной жирной кислотой, нашедшей примѣненіе въ мыловареніи, пока не начали добывать изъ промывныхъ отдѣленій суконныхъ и другихъ фабрикъ текстильной промышленности жирныя кислоты, которыя вошли въ продажу подъ именемъ валяльнаго жира.

Затѣмъ вслѣдствіе дороговизны глицерина многія стеариновыя фабрики вынуждены были для добыванія его омылять различные нейтральные жиры, а отдѣленныя жирныя кислоты продавать мыловарамъ. Такимъ образомъ находившееся въ продажѣ количество жирныхъ кислотъ значительно увеличилось. Самое большее примѣненіе имѣетъ все же олеиновая кислота, называемая просто олеиномъ или элаиномъ, и валяльный жиръ. Олеинъ употребляется для приготовленія

ядроваго мыла, элаиноваго, а въ соединеніи съ льняным масломъ для приготовленія прозрачныхъ сѣрыхъ мылъ. Далѣе онъ рекомендуется для приготовленія пересыщенныхъ жиромъ мылъ. Продажный олеинъ бываетъ отъ желтаго до свѣтло-коричневаго цвѣта. Онъ содержитъ главнымъ образомъ олеиновую кислоту рядомъ съ различными количествами твердыхъ жирныхъ кислотъ. По Dietrich'y [1]) продажный олеинъ содержитъ 83,90—98,70% олеиновой кислоты. Согласно ему техническая олеиновая кислота должна имѣть іодное число 75—86,18. Для оцѣнки олеина въ мыловареніи имѣетъ значеніе прежде всего опредѣленіе въ немъ количества неомыляющихся составныхъ частей.

Получаемый разложеніемъ промывной воды при посредствѣ сѣрной кислоты валяльный жиръ поступаетъ въ продажу въ видѣ густой жидкой маслянистой массы отъ коричневаго до чернаго цвѣта, непріятнаго запаха. Онъ тоже находитъ многоразличное примѣненіе въ производствѣ мыла, но употребляется всегда въ смѣси съ другими жирами, именно масломъ пальмовыхъ зеренъ и особенно смолой. Для приготовленія текстильныхъ мылъ охотно употребляютъ валяльный жиръ, такъ же какъ и олеинъ.

Изъ гидратовъ щелочей въ мыловареніи находятъ себѣ примѣненіе два: ѣдкій кали для приготовленія сѣрыхъ мылъ и ѣдкій натръ для приготовленія твердыхъ, плотныхъ мылъ. Соотвѣтственные гидраты окисей употребляются или прямо какъ таковые, или мыловаръ самъ приготовляетъ ихъ, дѣйствуя гидрадатомъ окиси на соотвѣтственныя углекислыя соединенія:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2\,Na(OH)$$
$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2\,K(OH)$$

Теперь, когда цѣна ѣдкаго кали и ѣдкаго натра, благодаря усовершенствованію старыхъ и введенію новыхъ способовъ фабричнаго приготовленія ихъ, значительно упала, выше-

[1]) Fresenius Z. f. analyt. Chem. 1896, 109.

упомянутое приготовленіе ѣдкихъ щелочей рѣже практикуется самими мыловарами; они предпочитаютъ покупать щелочи уже не въ формѣ углекислыхъ солей, а большею частью въ видѣ гидратовъ окисей.

Мы переходимъ теперь къ имѣющимся въ продажѣ сортамъ углекислыхъ и ѣдкихъ щелочей.

Сода Na_2CO_3 встрѣчается въ продажѣ въ видѣ естественнаго (въ очень незначительномъ количествѣ) и искусственнаго продукта. Естественная сода почти совершенно вытѣснена искусственной; первая добывается путемъ выщелачиванія золы растеній на морскихъ побережьяхъ и употребляется лишь въ тѣхъ странахъ, гдѣ добывается. Большая часть искусственной соды приготовляется въ настоящее время по способу Леблана и по усовершенствованному Salvay'емъ амміачному способу.

По Леблану хлористый натръ переводится дѣйствіемъ сѣрной кислоты въ сѣрнокислый натрій; послѣдній нагрѣваніемъ съ углекислымъ кальціемъ превращается въ углекислый натрій.

Процессъ образованія амміакъ-соды, наиболѣе употребительный въ настоящее время именно у насъ въ Россіи (фабрика Любимова въ с. Березникахъ Пермск. губ.), состоитъ въ слѣдующемъ: насыщенный растворъ поваренной соли насыщается сначала амміакомъ, а затѣмъ углекислотой. Образуется двууглекислый амміакъ, который съ поваренной солью превращается въ двууглекислый натрій и хлористый аммоній. При нагрѣваніи двууглекислый натрій разлагается на углекислоту и углекислый натрій.

Меньшее значеніе представляетъ добываніе соды изъ кріолита $Al_2F_6 + 6NaF$ и электрическимъ путемъ. Искусственная сода поступаетъ въ продажу или въ видѣ пережженной (кальцинированной) и кристаллической съ 10 молекулами воды.

Необработанный продажный поташъ состоитъ преимущественно изъ углекислаго калія. Пережженный онъ представляетъ твердую крупную соль, на воздухѣ легко впитываетъ влагу и расплывается. Въ продажѣ имѣются 4 сорта:

1) получаемый выщелачиваніемъ древесной золы, и, соотвѣтственно мѣсту своего добыванія, называемый русскимъ, иллирійскимъ, американскимъ поташемъ и т. д.

2) Поташъ изъ Schlempekohle. Остатокъ (Schlempe) отъ свекловичной патоки выпаривается до суха, пережигается, подвергается сухой перегонкѣ и выщелачивается водой. Щелокъ концентрируется для освобожденія его отъ примѣшанныхъ кристализующихся солей, и, наконецъ, до суха выпаривается и пережигается.

3) Изъ воды, при помощи которой освобождаютъ отъ жира овечью шерсть; промывныя воды выпариваютъ до суха, остатокъ прокаливаютъ въ ретортѣ и выщелачиваютъ. Выпариваніемъ поташъ очищается.

4) Поташъ изъ сѣрнокислаго калія. Добываемый въ большихъ количествахъ изъ стассфуртской залежи калійныхъ солей; хлористый калій переводится при помощи сѣрной кислоты въ сѣрнокислый калій; послѣдній по способу Леблана, аналогично добыванію соды, переводится въ углекислый калій.

Приготовленіе ѣдкаго кали и натра производится или изъ углекислыхъ солей натрія и калія и ѣдкаго кальція, или по большей части при производствѣ соды и поташа по способу Леблана, при чемъ прибавленіе значительнаго количества угля способствуетъ образованію ѣдкаго кальція, а черезъ это уже и ѣдкаго натрія и калія. Полученный необработанный продуктъ выщелачивается водой и выпаривается, при чемъ при охлажденіи выдѣляется углекислый натръ, сѣрнокислый натръ, и хлористый натръ, въ то время какъ гидраты окисей остаются въ растворѣ. Дальнѣйшимъ нагрѣваніемъ разрушается загрязняющій щелокъ желѣзо-ціанистый и ціанистый натръ, а вдуваніемъ воздуха сѣрнистый натръ переводится въ сѣрнокислый натръ; эти загрязняющія вещества при дальнѣйшемъ отстаиваніи расплавленной массы осаждаются на днѣ котла.

Въ послѣднее время успѣшно также добывается ѣдкій кали электролизомъ. Растворъ хлористаго калія или натрія подвергается электролизу, при чемъ, если оба полюса отдѣлены порозной стѣнкой, на анодѣ выдѣляется хлоръ, на катодѣ калій или гидратъ окиси калія и водородъ.

Въ качествѣ вспомогательнаго матеріала при производствѣ

мыла слѣдуетъ упомянуть воду, известь и поваренную соль. Вода служитъ только для растворенія щелочей: изъ этого слѣдуетъ, что мягкой, бѣдной углекислотой водѣ отдается предпочтеніе, такъ какъ при употребленіи жесткой, богатой углекислотой воды, часть ѣдкихъ щелочей переводится въ недѣйствующія соединенія. Употребленіе извести имѣетъ цѣлью перевести углекислыя щелочи въ ѣдкія по вышеописанному способу. Пережженная известь (CaO) получается нагрѣваніемъ углекислаго кальція ($CaCO_3$) до 600° — 800° въ такъ называемыхъ кальційныхъ печахъ; съ водой пережженная известь входитъ въ химическое соединеніе, образуя гидратъ окиси кальція ($Ca(OH)^2$ гашенную известь). Цѣнность извести для производства мыла зависитъ отъ содержанія ѣдкаго кальція.

Поваренная соль служитъ для того, чтобы выдѣлить изъ мылъ глицеринъ, избыточную воду и нѣкоторыя загрязняющія примѣси. Она имѣется въ природѣ въ большемъ количествѣ и соотвѣтственно виду, въ какомъ встрѣчается, добывается различнымъ образомъ; изъ залежей каменной соли она добывается, какъ руды изъ природныхъ солевыхъ разсоловъ и солевыхъ источниковъ выпариваніемъ; менѣе крѣпкіе соленые растворы доводятся сначала до большей концентраціи въ градирняхъ. Изъ морской воды она получается или путемъ свободнаго испаренія воды или вымораживаніемъ, при чемъ снимаютъ почти свободный отъ соли ледъ.

Если къ раствору натронпаго мыла въ водѣ прибавить поваренной соли, то послѣдняя отнимаетъ изъ раствора опредѣленное количество воды, необходимое для ея растворенія; вслѣдствіи этого получаются отдѣльно растворъ соли и мыла. Калійныя мыла, напротивъ, разлагаютъ поваренную соль, при чемъ образуется хлористый калій и патронное мыло. Обмѣнъ этотъ совершается однако не вполнѣ, полученное такимъ образомъ мыло всегда содержитъ и примѣсь калійнаго мыла и вслѣдствіе этого бываетъ мягче и растворимѣе мыла, вываренпаго изъ чистой натронной щелочи. Если мы перейдемъ теперь къ веществамъ, которыя употребляются въ мыловареніи не всегда въ качествѣ вспомогательныхъ средствъ въ истин-

номъ значеніи этого слова, то прежде всего мы должны указать на смолы. Смолы легко и быстро омыляются, приготовленныя изъ нихъ мыла отличаются легкой растворимостью и хорошо пѣнятся. Низкая цѣна смолъ даетъ возможность приготовлять мыла съ меньшими расходами, чѣмъ изъ жировъ и маслъ, поэтому онѣ примѣняются въ мыловареніи въ большихъ количествахъ. Смола добывается изъ Abietineen, главнымъ образомъ въ Сѣв. Америкѣ и Франціи; въ мыловаренномъ производствѣ не дѣлаютъ различія между обоими продажными продуктами. Смола употребляется какъ для приготовленія твердыхъ, такъ и мягкихъ мылъ, но никогда не идетъ въ обработку одна, а всегда вмѣстѣ съ жирами, такъ какъ мыло, приготовленное изъ одной смолы, не крѣпко. Примѣсь смолы къ мыламъ, употребляющихся въ текстильной промышленности, какъ вредная для производства, въ настоящее время не допускается.

Для придапія мыламъ извѣстныхъ косметическихъ и медицинскихъ свойствъ, къ нимъ прибавляютъ различныя вещества, какъ, напримѣръ: алкоголь, сахаръ, соду, глицеринъ для приготовленія прозрачныхъ мылъ; мраморъ, песокъ, пемзу для повышенія очистительной способности. Употребляемыя въ текстильной промышленности мыла; содержатъ также различныя примѣси. Къ болѣе нѣжнымъ туалетнымъ мыламъ прибавляютъ эѳирныя масла, перувіанскій бальзамъ, мускусъ, фіалковый корень и т. п. Красящими веществами для лучшихъ сортовъ служатъ шафранъ, индиго, крапъ, лакмусъ, карминъ, сафлоръ, смоляные пигменты, Sudan, Methylorange и др.; для болѣе дешевыхъ — хромпикъ, киноварь, сѣрнистый кадмій, хромовая зелень, ультрамаринъ, красная глина, шмальта, Frankfurter Schwarz, Englisch Roth и многія другія. Затѣмъ употребляется масса лекарственныхъ веществъ для приготовленія медицинскихъ мылъ, какъ, напр., деготь, карболовая кислота, тимолъ, нафтолъ, керосинъ, сулема, ртуть, борная кислота, вазелинъ, ланолинъ, глицеринъ и др.

Для фальсификаціи мылъ, или, какъ говорятъ мыловары, въ качествѣ «средствъ наполненія (Füllungsmittel)», служатъ

самыя различныя вещества: жидкое стекло, крахмальный клейстеръ, глиноземъ, мѣлъ, гипсъ, кремневая накипь, тальк, растворъ соды и поташа, растворъ поваренной соли, растворъ хлористаго калія, вода, клей, минеральныя масла и минеральные жиры. G. Kottmayer [1]) нашелъ въ одномъ продажномъ мыльномъ порошкѣ (Pulv. saponis) 14,5% крахмала, 17,4% порошка талька и 43,8% кальційнаго мыла. Очень часто пользуются также способностью натронныхъ мылъ, приготовленныхъ изъ кокосоваго и пальмоваго масла, впитывать большое количество воды (до 70%), такъ какъ, не смотря на богатое содержаніе воды, такое мыло выглядываетъ сухимъ и твердымъ.

Приготовленіе мылъ.

Свойства мылъ зависятъ отъ природы сырыхъ матеріаловъ, употребляемыхъ для ихъ производства. Различаютъ твердыя или натронныя мыла и мягкія или калійныя. Однако и примѣняемое жирное вещество въ свою очередь вліяетъ на консистенцію мыла, такъ, напр., сало, благодаря большему содержанію стеариновой кислоты, даетъ болѣе твердое мыло, чѣмъ жидкіе жиры, богатые жидкой олеиновой кислотой. Натронныя мыла распадаются на ядровыя, полуядровыя или эшвегерскія и клеевыя. Въ калійныхъ или сѣрыхъ мылахъ различаютъ по существу 3 разновидности: 1) прозрачное (маслянистое, Kronseife, черное, зеленое и свѣтлое глицериновое), 2) мыло, содержащее на прозрачномъ фонѣ зернистыя выдѣленія стеариновокислаго и пальмитиновокислаго калія (естественное зернистое мыло), 3) гладкое, прозрачное мыло бѣлаго или желтоватаго цвѣта (элаиновое, серебристое (Silberseife, Schälseife). Сухія калійныя мыла сильно притягиваютъ влагу изъ воздуха; влажныя натронныя мыла напротивъ на воздухѣ высыхаютъ. Свойства жирныхъ кислотъ оказываетъ по-

[1]) Pharm. Centralh. XXX Jahrg. 1889. s. 123.

добное же вліяніе; мыла изъ олеиновой кислоты гигроскопичнѣе мылъ твердыхъ жирныхъ кислотъ.

При варкѣ жира съ щелокомъ, воднымъ растворомъ гидрата щелочи, получаютъ равномѣрно густую жидкую массу, каторая называется мыльнымъ клеемъ. Натровыя мыла хотя и обладаютъ свойствомъ растворяться въ разбавленномъ растворѣ поваренной соли и при затвердѣніи впитывать въ себя большія количества солевого раствора, однако въ концентрированномъ растворѣ поваренной соли, крѣпость котораго выше 5%, они не растворяются. Если прибавить къ этому мыльному клею достаточное количество поваренной соли, то мыло освобождается отъ излишней воды и глицерина, которые остаются въ котлѣ въ видѣ разсола (Unterlauge). Плавающее сверху мыло называется ядровымъ,—его обыкновенно растворяютъ въ слабой щелочи и затѣмъ снова выдѣляютъ при помощи соли. Послѣ этого переходятъ къ слѣдующей операціи - кипяченію (Klarsieden). Кипяченіе имѣетъ цѣлью освободить мыло отъ излишней воды, смылить послѣдніе слѣды жира и сдѣлать мыло плотнымъ и лишеннымъ пѣны. Послѣ удаленія огня, мыло, для лучшаго отстаиванія оставляется на нѣсколько часовъ въ покоѣ и затѣмъ вычерпывается въ деревянныя или желѣзныя формы. Если дать ядровому мылу медленно охладиться, то оно послѣ затвердѣнія представляется не въ видѣ однородной массы, на непрозрачномъ аморфномъ основаніи появляются кристаллическія жилки; эти образованія имѣютъ техническое названіе Kern и Fluss (ядро и флюсъ). Kern—это кристаллическая часть мыла, которая заключаетъ некристаллическую — Fluss; въ Fluss заключены теперь всѣ примѣси мыла, происходящія изъ матеріаловъ, изъ которыхъ оно было приготовлено, а также и красящія вещества, если они были примѣшаны къ мылу. Чаще ядровыя мыла послѣ послѣдняго кипяченія еще полируются, т. е. еще разъ кипятятся въ слабо соленномъ щелокѣ. Полировка имѣетъ цѣлью прежде всего воспрепятствовать образованію на мылѣ узоровъ на подобіе мрамора, во вторыхъ, произвести, если нужно, очистку его и, въ третьихъ, во времена мыловаренія изъ

золы, мыло полировали, чтобы увеличить его вѣсъ. Въ настоящее время если желаютъ получить большую прибыль, варятъ, т. н., клеевое мыло. Послѣднее приготовляется выпариваніемъ мыльнаго клея и содержитъ весь глицеринъ употребленнаго жира такъ же, какъ и всѣ примѣси сырыхъ матеріаловъ. Клеевыя мыла могутъ приготовляться только съ примѣсью кокосоваго и пальмоваго масла, такъ какъ, только эти жиры, благодаря значительному содержанію лауростеарина, образуютъ мыла, которыя не смотря на значительное содержаніе воды, все еще плотны. Къ этимъ клеевымъ мыламъ можно примѣшивать всевозможныя инородныя вещества, чѣмъ и пользуются мыловары, чтобы повысить свои прибыли.

Эшвегерское мыло тоже можетъ быть приготовлено только съ помощью кокосоваго масла и масла пальмовыхъ зеренъ, при чемъ существуетъ три способа приготовленія: 1) непрямой, при которомъ часть жира переваривается въ ядровое мыло, 2) прямой, при которомъ всѣ жиры кипятятся вмѣстѣ и 3) изъ основного мыла, при чемъ сначала всѣ жиры перевариваются въ ядровое мыло, которое затѣмъ смѣшивается съ углекислымъ щелокомъ, солью и жидкимъ стекломъ, насколько это позволяетъ консистенція мыла. Въ эшвегерскомъ мылѣ наблюдается отчасти образованіе ядра и флюса, которыя отъ прибавленія красящихъ веществъ выступаютъ сильнѣе. Изъ 100 килогр. жира получаютъ 150 килогр. ядроваго мыла. Прибыль отъ эшвегерскаго мыла достигаетъ 200 проц., отъ обыкновенныхъ клеевыхъ—300—400 проц., встрѣчаются однако наполненныя клеевыя мыла съ прибылью въ 1400 проц.

Подъ сѣрымъ мыломъ понимаютъ мыло, приготовленное изъ поташнаго щелока и масла, мягкой, подобной мази, консистенціи. Оно состоитъ не изъ одной только жирнокислой щелочи, но изъ смѣси ея съ углекислымъ и ѣдкимъ щелокомъ. Возникло производство сѣраго мыла въ прибережныхъ странахъ Балтійскаго моря, гдѣ въ первые приготовляли мягкое мыло изъ ворвани и древесной золы Въ послѣдствіи къ приготовленію этого мыла привлекли также поташъ и дешевое

тогда конопляное масло. Поэтому жителями нѣкоторыхъ прибрежныхъ странъ еще и до настоящаго времени крѣпко держатся старины и покупаютъ только зеленое мыло, вслѣдствіе чего въ тѣхъ мѣстностяхъ, гдѣ конопляннаго масла мало и оно дорого, окрашиваютъ теперь посредствомъ индиго и ультрамариновой синьки сѣрое мыло изъ льняного масла въ зеленый цвѣтъ. Прежде употреблявшіяся для сѣраго мыла жировыя вещества, ворвань и конопляное масло, находятъ въ послѣднее время мало примѣненія, ихъ мѣсто заняло главнымъ образомъ льняное масло. Способъ приготовленія различныхъ, находящихся въ продажѣ сѣрыхъ мылъ совершенно одинаковъ, только въ зависимости отъ того, какой употребляется жиръ и варится ли онъ съ чистымъ поташемъ, или въ смѣси съ опредѣленной частью содоваго щелока, по наружному виду получаются различныя сорта мылъ.

При употребленіи преимущественно ѣдкой щелочи мыло дѣлается тверже, при большемъ содержаніи углекислой — напротивъ мягче. Такъ какъ при смѣшеніи калійнаго мыла съ поваренной солью часть его, благодаря двойному разложенію, переводится въ натровое, то при калійномъ мылѣ этой операціи не производятъ, довольствуясь тѣмъ, что полученный продуктъ выпариваютъ до опредѣленной консистенціи. Осадокъ и примѣси переходятъ по этому большею частью въ мыло. Естественное зерно натуральнаго зернистаго мыла, состоящее изъ стеариновокислаго и пальмитиновокислаго калія, часто искусственно поддѣлываютъ, вводя въ гладкое прозрачное глицериновое мыло зернистыя массы, состоящія обыкновенно изъ крахмала, глины или извести. Для наполненія сѣрыхъ мылъ большое примѣненіе имѣетъ хлористый калій; къ простымъ сортамъ часто примѣшиваютъ картофельную муку или другія вещества. H. Salzmer [1]) изслѣдовалъ большое количество сѣрыхъ мылъ на ихъ добракачественность и доказалъ недоброкачественность большей части изъ нихъ. Въ фальсификаціи были найдены: картофельная мука, крахмалъ, клей, раститель-

[1]) Apoth. Zeitung. 1893, 148

ная слизь, поташъ, сода, калійный и натронный щелокъ, жидкое стекло, квасцы, сѣрнокислый калій, хлористый калій, мѣль, песокъ, кремнистая накипь, глина.

Для приготовленія туалетнаго мыла имѣются въ общемъ 3 способа: 1) омыленіе холоднымъ путемъ, т. е. соединеніе хорошо ростопленнаго кокосоваго масла съ нагрѣтымъ щелокомъ, 2) переплавленіе готоваго мыла въ водяной или паровой банѣ съ водой, 3) размельченіе готоваго мыла на тонкіе опилки, которые тѣсно смѣшиваютъ съ соотвѣтствующими духами и красящими веществами и затѣмъ снова прессуются въ куски. Только послѣднимъ способомъ удается приготовить очень тонко надушенныя мыла. Эту процедуру, такъ называемое «Pieliren» мыла, предпринимали прежде только съ ядровымъ мыломъ, между тѣмъ какъ теперь обрабатываются такимъ способомъ и мыла приготовленныя на холоду. Большая часть туалетныхъ мылъ приготовляется изъ кокосоваго масла съ прибавленіемъ сала, пальмоваго масла, оливковаго масла или свиного жира.

Съ точки зрѣнія товаровѣдѣнія, мыла дѣлятъ на 1) мыла, употребляемыя въ домашнихъ хозяйствахъ (Sapodomesticus), 2) мыла, употребляемыя въ промышленности, 3) туалетныя мыла (Sapo cosmeticus), 4) медицинскія мыла, къ которымъ относятся также дезинфицирующія мыла и въ болѣе широкомъ смыслѣ—пластыри, 5) металлическія мыла для производства лаковъ и для полнаго импрегнированія тканей водою, 6) прочія металлическія мыла для особыхъ цѣлей, какъ напр. марганцовое мыло для осушенія (siccatio) лака и малярныхъ красокъ, мѣдное мыло для позолотчиковъ (Vergolderwachs), для покрытія гипса бронзой, кобальтовое, никкелевое и хромовое мыло для производства цвѣтныхъ лаковъ, точно также восковое и чистое смолистое металлическое мыло находятъ примѣненіе особенно въ приготовленіи клеенокъ, бумаги, каретнаго и красильнаго лака. 7) Машинныя мази (собственно смѣсь изъ магнезіально-кальціево-свинцовыхъ и другихъ металлическихъ мылъ) и наконецъ. 8) Горючее мыло (Heizstoffseife) известковая или магнезіальная накипь валяльныхъ мель-

ницъ для производства мыльнаго газа (Seifengas) и топки котловъ. Сюда принадлежатъ также горючіе камни (Beiquettes), приготовленные изъ отбросовъ топлива съ помощью мыла и нефть, уплотненная прибавленіемъ мыла. Какъ на особый видъ мыла новаго времени можно указать на массу для фонографа.

Чтобы покончить съ вопросомъ о приготовленіи мылъ вообще, остается сказать еще нѣсколько словъ объ орудіяхъ, употребляемыхъ въ мыловаренномъ производствѣ. Хорошее качество щелока имѣетъ очень важное значеніе для омыленія жировъ. Въ настоящее время щелокъ приготовляется двоякимъ образомъ; или просто растворенiемъ ѣдкой щелочи, или же тѣмъ, что растворъ углекислой щелочи превращаютъ въ ѣдкую. Первый способъ не нуждается ни въ какихъ ириспособленіяхъ. Для приготовленія же щелока изъ углекислой щелочи при помощи извести служатъ большею частью приготовленные изъ чугуна или кованнаго железа четырехугольные сосуды, которые называютъ мыловаренными подзолами.

Омыленіе жировъ щелочами производится въ большинствѣ случаевъ варкой, только мыло изъ кокосоваго и пальмового масла приготовляется холоднымъ путемъ, простымъ смѣшеніемъ растопленнаго жира съ нагрѣтымъ щелокамъ. Для этого употребляютъ крѣпкіе щелоки отъ 36—40° В., и приготовленныя такимъ образомъ мыла не смѣшиваются съ солью. Для кипяченія пользуются котлами изъ кованнаго желѣза, эти котлы имѣютъ обыкновенно коническую форму и вмѣщаютъ отъ 500—10,000 килогр. Самое кипяченіе производится или непосредственно на огнѣ, или при помощи пара, который въ свою очередь примѣняется непосредственно или посредственно. При употребленіи непосредственно дѣйствующаго пара его пропускаютъ черезъ газопроводную трубку, находящуюся на внутренней стѣнкѣ котла; если же хотятъ дѣйствовать паромъ не прямымъ путемъ, то для этого имѣютъ въ котлѣ паровой змѣевикъ, который дѣлаетъ много извилинъ по стѣнкѣ котла и наконецъ открывается наружу. Размѣшиваніе омыляющейся массы производится или ручнымъ способомъ (помѣшиваніемъ),

или механическими смѣсителями различной конструкціи. Сосуды для пріема готоваго мыла, холодильники, состояніе большею частью изъ дна и четырехъ боковыхъ стѣнокъ, раньше приготовлялись вообще изъ дерева; въ настоящее же время они вытѣснены желѣзными формами.

Разрѣзываніе мыла производится при помощи стальной проволоки ручнымъ способомъ, а теперь большею частью машинами, которыя совершенно вытѣснили медленное, хлопотливое и притомъ не точное ручное разрѣзываніе. Для гладкаго обстругиванія разрѣзанныхъ кусковъ и прессованія въ различныя формы въ свою очередь служатъ различнаго рода машины; входить въ ихъ подробное описаніе мы не будемъ, такъ какъ это завело бы насъ слишкомъ далеко отъ нашей тэмы.

Физическія свойства мылъ.

Что касается растворимости различныхъ щелочныхъ мылъ, то они растворяются въ алкоголѣ; горячіе алкогольные растворы сальныхъ мылъ при охлажденіи студневидно застываютъ, маслянистыхъ же—нѣтъ. Не растворяются мыла въ эфирѣ, бензолѣ, петролейномъ эѳирѣ и хлороформѣ. Отношеніе мылъ къ водѣ своеобразно. Въ то время какъ въ кипящей водѣ они даютъ прозрачный растворъ, приготовленные на холоду растворы не вполнѣ прозрачны, мутны, опалесцируютъ т. е. растворяются не вполнѣ. Относительно процессовъ, происходящихъ при дѣйствіи воды на мыло, взгляды расходятся. По Chevreul'ю [1]), когда часть нейтральнаго стеариново-кислаго калія распускается въ водѣ, кислый стеариново-кислый калій отдѣляется въ видѣ блестящихъ перламутровыхъ кристалловъ, въ то время какъ гидратъ калія остается въ растворѣ. Если взять меньше воды, то выдѣляется смѣсь изъ кислаго и нейтральнаго стеариново-кислаго калія, а четвертая часть калія остается въ растворѣ. Очистительное дѣйствіе мылъ объясняется

[1]) Seifenfabrikant 1886, 284.

такимъ образомъ по Chevreul'ю тѣмъ, что освобождающіяся ѣдкія щелочи растворяютъ частицы грязи и жира, тогда какъ образовавшіяся кислыя соли уничтожаютъ разъѣдающее дѣйствіе щелочей, при этомъ жирныя вещества, переводятся въ состояніе эмульсіи, такъ что они легко смываются водой. По Berzelius'y [1]) употребленіе мылъ для мытья основано 1) на легко наступающемъ отъ холодной воды разложеніи нейтральныхъ мылъ на кислыя мыла и свободную щелочь и 2) на эмульгирующемъ дѣйствіи мылъ на жировыявещества. Rotondi [2]) на основаніи подробныхъ изслѣдованіи доказываетъ слѣдующія положенія: 1) нейтральныя щелочныя мыла $C_n H_{2n}—MO_2$ разлагаются водою на основныя $C_n H_{2n}—2 M_2 MOH$, растворимыя и въ холодной, и въ горячей водѣ, и на кислыя нерастворимыя $C_n H_{2n}—2 MO_2 C_n H_{2n} O_2$; 2) совершенство разложенія зависитъ отъ температуры, концентраціи и продолжительности времени; 3) основныя мыла легко діализируютъ, кислыя же нѣтъ; 4) основныя мыла не представляютъ смѣси изъ нейтральнаго мыла и свободной щелочи, такъ какъ они совершенно осаждаются поваренной солью; 5) водный растворъ основныхъ мылъ растворяетъ жирныя кислоты въ видѣ прозрачной жидкости, постепенно мутнѣющей отъ соприкосновенія съ воздухомъ, при чемъ происходитъ химическое соединеніе и затѣмъ выдѣленіе кислыхъ мылъ; 6) растворы основныхъ мылъ растворяютъ въ теплѣ кислыя мыла, но при охлажденіи снова выдѣляютъ ихъ; 7) нейтральныя жирныя тѣла только эмульгируются основными мылами, но химически не соединяются съ ними, такъ какъ посредствомъ 90% алкоголя смѣсь снова можно разложить на ея составныя части; 8) углекислота дѣлаетъ основныя мыла нерастворимыми, не разлагая ихъ, при чемъ переводитъ ихъ въ мыло состава $C_n H_{2n}—1 M_2 MCO_3$; 9) кислыя мыла не обладаютъ ни одними изъ этихъ свойствъ. По Rotondi, согласно этому, очищающее дѣйствіе мыла основано на томъ, что они разлагаются водою на основныя и

---

[1]) Berzelius, Lehrbuch d. Chemie II Aufl. III 438.
[2]) Chem. Industr. 1884, 361, Ref. Ph. Centralhalle 1885, 20.

кислыя мыла и что основныя соли обладаютъ свойствомъ эмульгировать жиры. Взглядомъ Rotondi противорѣчатъ однако новыя работы F. Kraft'a и A. Stern'a, [1]) которые подвергли пальмитиново-кислый натрій дѣйствію различныхъ количествъ воды. По 2 грамма мелко измельченной соли варились съ чистой водой, при чемъ при охлажденіи жидкости выдѣлялась микрокристалическая съ перламутровымъ блескомъ масса, которая затѣмъ подвергалась дальнѣйшему изслѣдованію. Такимъ образомъ названные химики нашли, что, если сварить нейтральный пальмитиновокислый натрій въ количествѣ воды, превышающемъ въ 900 разъ его вѣсъ. то при охлажденіи образуется кислый пальмитиново-кислый натрій (C_{16} H_{31} O_2 Na C_{16} H_{32} O_2) и что напротивъ при употребленіи меньшихъ количествъ воды получается смѣсь изъ кислыхъ и нейтральныхъ мылъ. Они нашли далѣе, что въ щелочныхъ фильтратахъ, которые получались при отдѣленіи кислыхъ мылъ, прибавленіе минеральной кислоты никогда не вызываетъ замѣтнаго осадка или помутнѣнія, что имѣло бы мѣсто, если бы жирно-кислыя щелочи разлагались на нерастворимыя кислыя и легко растворимыя основныя соли. Нейтральный стеариновокислый натрій относится такъже, какъ и пальмитиновокислый. Чистый нейтральный олеиново кислый натрій растворяется по Kraft'y и Stern'y на холоду въ 10-ти частяхъ воды, что для стеариновокислаго и пальмитиновокислаго наблюдали только при нагрѣваніи. Однако въ то время какъ растворъ стеариновокислаго или пальмитиновокислаго натрія отъ большого количества горячей воды мутнѣетъ и явственно разлагается, растворъ олеиновокислаго натрія сначала и при дальнѣйшемъ прибавленіи воды остается прозрачнымъ и только 200 частей по вѣсу воды на часть мыла вызываютъ совершенно ничтожное помутнѣніе, которое, должно быть, состоитъ изъ мелкихъ маслянокислыхъ капелекъ; это помутнѣніе слабо замѣтно и при прибавленіи 900 частей воды, а послѣ прибавленія небольшого количества щелочи муть тотчасъ исчезаетъ.

---

[1]) Seifenfabrikant 1894, 669.

Совершенно иначе обстоитъ дѣло съ кислымъ олеиновокислымъ натріемъ (C_{18} H_{33} O_2 Na C_{18} H_{34} O_2), твердой солью, которая, будучи положена въ большое количество воды, тотчасъ расплывается, вызывая сильную молочнаго цвѣта муть, состоящую изъ очень большого количества мельчайшихъ, но подъ микроскопомъ легко различимыхъ капелекъ масляной кислоты. Итакъ, въ то время какъ согласно вышесказанному кислыя жирнокислыя щелочи разлагаются замѣтно только горячей водой, съ кислымъ олеиновокислымъ натріемъ это происходитъ уже при обыкновенной температурѣ. Albert Fricke [1]) считаетъ вѣроятнымъ, что въ сальныхъ ядровыхъ мылахъ олеиновокислый натръ растворяется, тогда какъ пальмитиновокислый и стеариновокислый выдѣляется въ видѣ нитей съ перламутровымъ блескомъ. Онъ нашелъ далѣе, что остатокъ, получающійся при выщелачиваніи мыла холодной водой, не растворяется ни въ холодной, ни въ кипящей водѣ, и что даже алкоголь растворяетъ лишь 0,48% его; въ горячемъ же растворѣ воднаго экстракта мыла онъ легко растворяется. Dechan и Maben [2]) напротивъ того полагали, что при омыленіи образуются не только нейтральныя, но и основныя соли формулы Na_2 (C_{18} H_{35} O_2) Na O. При обработкѣ такой соли водою разложеніе происходитъ по слѣдующему уравненію:

$$Na_2 (C_{18} H_{35} O_2) Na O + H_2 O = C_{18} H_{35} O_2 Na + 2 Na (OH).$$

трехосновный стеар. к. натрій. — нейтральн. стеар. к. натрій. — Ѣдкій натръ.

Чтобы показать разложенія мыла въ водномъ растворѣ, Breppemann [3]) наливаетъ слой нейтральнаго алкогольнаго раствора мыла съ прибавленіемъ фенолфталеина надъ водой, въ которой тоже имѣется немного фенолфталеина. На границѣ обѣихъ жидкостей образуется, благодаря присутствію освобождающейся при разложеніи мыла щелочи, красное кольцо. По теоріи Кпарр'а очищающее дѣйствіе мылъ основано прежде всего на большой способности смачивать, которой обладаютъ

---

[1]) Dingl. Polit. Journal 209, 46.
[2]) Seifenfabrikant 1886, 91.
[3]) Chem. Centralbl. 1890, 840.

мыльные растворы по отношенію ко всѣмъ тѣламъ, и которой они превосходятъ почти всѣ остальныя жидкости. Мы видимъ такимъ образомъ вызванный новыми работами возвратъ къ высказанному уже Chevreul'емъ взгляду, согласно которому при воздѣйствіи воды на мыло происходитъ отщепленіе свободной щелочи.

Мыло, какъ медицинскій и гигіеническій препаратъ.

Вышесказаннымъ мы закончили разсмотрѣніемъ мыла съ химико-технической стороны. Такъ какъ намъ было предложено г. проф. Хлопинымъ заняться изслѣдованіемъ важнѣйшихъ сортовъ медицинскихъ мылъ, мы переходимъ далѣе къ отдѣлкѣ мылъ съ медико-гигіенической точки зрѣнія. Мыла, сами по себѣ т. е. безъ прибавленія лекарственныхъ веществъ, являются необходимымъ вспомогательнымъ средствомъ и гигіены и медицины. На это указываетъ то обстоятельство, что уже при самомъ раннемъ развитіи мыловареннаго производства медицина и химія, хотя и безсознательно, шли рука объ руку. Если послѣ употребленія щелочи въ качествѣ очистительнаго средства примѣняли сначала смѣсь его съ жирами, а потомъ болѣе тѣсное соединеніе того и другого между собою посредствомъ нагрѣванія, то это нужно приписать наблюденію надъ ѣдкимъ дѣйствіемъ чистыхъ щелочей. Если мыловаренное производство получило широкіе размѣры, благодаря привлеченію различныхъ жировъ въ качествѣ сырыхъ матеріаловъ и благодаря приготовленію самыхъ разнообразныхъ сортовъ мыла, то и здѣсь остается неразрѣшеннымъ и невыясненнымъ вопросъ, согласуется ли этотъ прогрессъ техники также съ требованіями гигіены и медицины.

Эти требованія, выяснены по отношенію къ мыламъ Liebreich'омъ [1]).

---

[1]) Sitzungsberichte der deutschen Gesellschaft für oeffentl. Gesundheitspflege. Ref. Ph. Zeitung. 1886. 138.

Liebreich, указывая на анатомическое строеніе кожи, утверждаетъ, что взглядъ, будто кожа увлажняется только жиромъ, выдѣляемымъ сальными железами, не можетъ быть вполнѣ удержанъ. Что старая роговая ткань содержитъ жиръ, это извѣстно; послѣдній разсматривается авторомъ, какъ холестеринъ. Этотъ жиръ образуется въ самой роговой ткани и имѣетъ, вѣроятно, въ живомъ организмѣ физіологическое значеніе для нея. Поэтому нужно строго различать жиръ, принадлежащій кожѣ физіологически, отъ того, который покрываетъ поверхность тѣла, какъ секретъ сальныхъ железъ. Въ виду важности, которую придаетъ современная терапія уходу за кожей, возникаетъ вопросъ, какую цѣль съ медицинской точки зрѣнія должно преслѣдовать очищеніе кожи. Согласно вышесказанному ясно, что раціональное очищеніе кожи должно ограничиваться удаленіемъ выдѣляемаго поверхностно на кожу жира сальныхъ железъ, по возможности удерживая жиръ, возникшій въ самой роговой ткани. Самыя простыя средства, служащія для очищенія есть мыла, отъ свойствъ которыхъ въ высокой степени зависитъ состояніе кожи. Употребляемыя для этой цѣли мыла должны быть нейтральными, особенно же они не должны содержать свободной щелочи, которая, по изслѣдованіямъ автора, проникаетъ въ роговую ткань и даже при самомъ тщательномъ обмываніи или прополаскиваніи водой не легко можетъ быть удалена. Продажные мыльные продукты въ среднемъ не удовлетворяютъ этому требованію.

Съ цѣлью усилить дѣйствіе мылъ, терапія съ давнихъ временъ начинаетъ комбинировать ихъ съ различными медикаментами.

Такимъ образомъ возникли самыя разнородныя медицинскія мыла, которыя, благодаря работамъ Unna, Eichhoff'a, Geisler'a и многихъ другихъ, нашли очень широкое примѣненіе. Первымъ медицинскимъ мыломъ является оподельдокъ (растворъ камфоры, амміака и мыла въ алкоголѣ), затѣмъ примѣняемое противъ кожныхъ болѣзни и въ ветеринарной практикѣ петролейное мыло [1]). Ciresoli [2]) предлагаетъ мыльный

---

[1]) Pharm. Centralhalle 19, pg. 74.
[2]) Ref. de Pharm. 1880, pg. 51.

спиртъ въ качествѣ вспомогательнаго средства при употребленіи нѣкоторыхъ медикаментовъ, какъ то іодистаго калія и другихъ.

Seifenfabrikant (1881 г. № 11) рекомендуетъ дегтярное мыло, танниновое, іодистое и камфарно-сѣрное мыло (№ 23). Относительное sapo piceus интересно то обстоятельство, что русская военная фармакопея 1866 г. первая предписала его употребленіе [1]). Подъ названіемъ sapo desinficiens phenylatus Hager [2]) первый рекомендовалъ карболовое мыло. Позже Hager обратилъ вниманіе на препаратъ Sapocarbol, Carbol или Phenolsaponat, которымъ устраняется вредъ, связанный съ употребленіемъ чистой карболовой кислоты. Препаратъ характеризуется растворимостью въ водѣ безъ осадка, отсутствіемъ ѣдкихъ, раздражающихъ кожу, свойствъ и уменьшенной ядовитостью.

Большую услугу въ дѣлѣ распространенія и правильнаго приготовленія медицинскихъ мылъ оказалъ Dr. P. G. Unna. Въ фолькмановскомъ собраніи клиническихъ докладовъ въ Лейпцигѣ [3]) Dr. Unna при обсужденіи вопроса о медицинскихъ мылахъ говоритъ, что приготовленіе ихъ должно подлежать всестороннему контролю аптекаря или химика. На обязанности послѣднихъ должно было бы лежать производство отъ времени до времени анализа готовыхъ мылъ, чтобы можно было установить какія либо измѣненія медикаментовъ, вызванныя дѣйствіемъ мыла. Только въ такомъ случаѣ врачи могли бы быть увѣрены, что въ прописываемомъ ими мылѣ соотвѣтствующій медикаментъ находится въ указанномъ процентномъ отношеніи и въ неразложившемся видѣ. Слѣдуетъ также энергично выступить противъ ложныхъ рекламъ, которыми снабжены многія медицинскія мыла, въ родѣ того, что напр. данный кусокъ хорошо дѣйствуетъ противъ «всѣхъ» или большинства кожныхъ болѣзней, нечистотъ и проч., такъ какъ часто случается, что самовольное употребленіе медицинскихъ

---

[1]) Pharm. Centralhalle 11, 34.
[2]) Pharm. Centralhalle 10, 300.
[3]) Ref Pharm. Centralhalle 1884, 290.

мылъ, искусственно вызываетъ кожныя страданія или же ухудшаетъ имѣвшіяся. Относительно основныхъ положеній раціональнаго приготовленія медицинскихъ мылъ Unna говоритъ слѣдующее: «слѣдуетъ употреблять только самое лучшее сало рогатаго скота. Омыленная масса должна быть обсолютно нейтральна. Отъ употребленія чистыхъ натронныхъ мылъ Unna, на основаніи техническихъ и терапевтическихъ изысканій, отступилъ въ пользу смѣси щелочей, содержащей 2 части натрія и 1 часть калія (въ серединѣ лѣта 3 части натрія и 1 часть калія). Такъ какъ нейтральное мыло, какъ медикаментъ, подобный мазямъ, пластырю и др., будучи на долго приложенъ къ кожѣ, ведетъ постепенно путемъ отнятія жира къ непріятной сухости, за которой слѣдуетъ легкое сморщиваніе и затѣмъ шелушеніе, такъ какъ этотъ эффектъ является побочнымъ и вовсе нежелательнымъ, Unna свои мыла пересыщаетъ жирами, т. е. послѣ полнаго омыленія прибавляетъ опредѣленное количество (въ среднемъ 3—4%) свободнаго жиру.

По техническимъ основаніямъ Unna употребляетъ для этого оливковое масло. Кромѣ того слѣдуетъ еще указать, что нѣкоторые медикаменты, какъ салициловая кислота и сулема, съ трудомъ удерживаются въ обыкновенныхъ мылахъ. Приготовленное такимъ образомъ пересыщенное жиромъ натріево-калійное мыло Unna называетъ «пересыщеннымъ жиромъ основнымъ мыломъ (überfettete Grundseife)». Медикаменты тѣсно смѣшиваются съ небольшимъ количествомъ этого основного мыла, и смѣсь затѣмъ прибавляется къ остальной части основного мыла:

16	частей самаго лучшаго коровьяго жира	59,3%
2	» оливковаго масла	7,4 »
6	частей натровой щелочи 38° В. . .	22,2 »
3	частей калійной щелочи	11,1 »
На 27 частей.		На 100 частей.

Въ этой массѣ 4% масла остается свободнымъ. По этому

рецепту Unna приготовилъ различнаго рода мыла. Geisler [1]) предлагаетъ для пересыщенія мылъ жиромъ брать вмѣсто избыточнаго жира свободныя жирныя кислоты (олеиновую или стеариновую). Приготовленныя такимъ образомъ мыла тоже не дѣлаются прогорклыми, какъ и приготовленныя со свободнымъ жиромъ, такъ какъ жирныя кислоты не такъ легко расщепляются дальше. Чтобы устранить вызванное пересыщеніемъ жиромъ пониженіе способности мылъ пѣниться, Geisler рекомендуетъ прибавлять амміакъ. При помощи послѣдняго мыла можно сдѣлать такими щелочными, что при мытьѣ они будутъ сильно пѣниться и, не смотря на то, не будутъ раздражать кожу, такъ какъ амміакъ дѣйствуетъ очень нѣжно и легко улетучивается. Прибавленіе амміака къ медицинскимъ мыламъ, конечно, можетъ быть только ограниченнымъ, такъ какъ многія лекарственныя вещества, какъ напр. сулема, легко разлагаются имъ. Geisler [2]) далѣе рекомендуетъ для достиженія равномѣрнаго состава мылъ брать возможно малое содержаніе свободной щелочи и такое содержаніе воды, какое только допустимо. Такъ какъ едва ли возможно избѣжать при приготовленіи мылъ излишка свободной щелочи, то она должна быть удалена потомъ. Достаточно опредѣлить содержаніе свободной щелочи титрованіемъ пробы, затѣмъ ко всей массѣ мыла прибавить для полной или приблизительной нейтрализаціи вычисленное по этому количество кислоты (HCl) и еще въ продолженіи нѣкотораго времени нагрѣвать. По этому способу можно приготовить какъ нейтральныя мыла, такъ и мыла съ опредѣленнымъ содержаніемъ свободной щелочи или свободныхъ кислотъ. Schering «grüne Apotheke» въ Берлинѣ приготовляетъ самыя различныя медицинскія мыла, пользуясь центрифугированными ядровыми мылами (высоленныя мыла отдѣленныя отъ щелочнаго, содержащаго поваренную соль, щелока). Dr. Buzzi [3]) предлагаетъ употреблять вмѣсто твердыхъ мылъ жидкія. По его предложенію сначала приготов-

[1]) Pharm. Centralhalle 1885, 321.
[2]) Pharm. Centralhalle 1889. 672.
[3]) Rundschau f. Pharmacie, Chemie u. Hygiene. Jahrg. XVIII 3.

ляютъ твердое натровое мыло, послѣднее разлагаютъ разбавленной сѣрной кислотой и хорошо вымытыя жирныя кислоты обработываютъ калійнымъ щелекомъ. Чтобы помѣшать отверденію мыла прибавляютъ въ небольшихъ количествахъ глицеринъ. Щелочное мыло приготовляется посредствомъ прибавленія 4% углекислаго калія, а пересыщенное жиромъ посредствомъ прибавленія къ мылу 3—4% ланолина.

Очень распространены у насъ и имѣются почти въ каждомъ городѣ медицинскія мыла, приготовленныя по способу, рекомендованному Dr I. Eichhoff'омъ (старшій врачъ отдѣленія кожныхъ болѣзней и сифилиса въ городскихъ больницахъ въ Elberfeld'ѣ [1]). Эти мыла находятси подъ постояннымъ врачебнымъ контролемъ со стороны Eichhoff'a, въ Россіи же фармацефтическое наблюденіе надъ приготовленіемъ этихъ мылъ взялъ на себя аптекарь Frederkin, Schwan-Apotheke, въ Ригѣ. По химическимъ свойствамъ мыла Eichhoff'a можно раздѣлить: «на щелочныя, нейтральныя и пересыщенныя жиромъ». Послѣднія въ качествѣ избыточнаго жира содержатъ смѣсь изъ ланолина и оливковаго масла. Ланолинъ обладаетъ хорошимъ свойствомъ не дѣлатьси прогорклымъ, кромѣ того, будучи животнымъ жиромъ, онъ легко всасывается, resp. имбибируется кожей, и въ третьихъ онъ легко смѣшивается съ водой, что имѣетъ большое значеніе и важность при механическихъ способахъ обыкновеннаго мытья, такъ какъ благодаря этому коэффиціентъ всасыванія мыла, и вмѣстѣ съ тѣмъ и находящагося въ немъ медикамента, становится гораздо большимъ. Такъ какъ прибавленіе 5% чистаго ланолина нанесло бы ущербъ способности мыла пѣниться, то Eichhoff въ качествѣ избыточнаго жира беретъ смѣсь изъ ланолина и оливковаго масла въ отношеніи 2:3. Мыло такимъ образомъ состоитъ изъ:

Основного мыла	95%
Избыточнаго жира (2% ланолина, 3% оливковаго масла	5%

[2]) Volkmansch Samml. Klin. Vorträge Leipzig.

Основное мыло состоитъ изъ жировой массы, содержащей $^3/_4$ чистаго сала и на $^1/_4$ чистаго оливковаго масла; этотъ жиръ съ необходимымъ количествомъ натровой щелочи омыляется въ нейтральное мыло. Dr. Eichhoff кромѣ того ввелъ на ряду съ мылами въ кускахъ и порошкообразныя мыла [1]). Послѣднія должны дополнять кусковыя мыла, такъ какъ ихъ сухая форма представляетъ больше гарантіи въ прочности многихъ лекарственныхъ веществъ. Другія преимущества по Eichhoff'у порошковатая форма пріобрѣтаетъ тѣмъ, что, благодаря отвѣшиванію, ее можно лучше дозировать, чѣмъ кусковыя мыла; далѣе тѣмъ, что можно мочить лишь то количество, какое нужно для даннаго дѣйствія, и что его употребленіе стоитъ дешевле. Для аптекарей порошковатыя мыла представляютъ необыкновенный интересъ; именно, тогда какъ для приготовленія мылъ въ кускахъ нужны машинныя приспособленія, порошковатыя мыла можно приготовлять въ каждой аптекѣ. Какъ основой Eichhoff рекомендуетъ пользоваться нейтральными мылами, а именно смѣсью изъ 75% нейтральнаго стеариноваго и 25% медицинскаго мыла.

Щелочное порошковатое мыло, 95% нейтральнаго порошковиднаго мыла, 5% обезвоженнаго углекислаго натра.

Нейтральное порошковатое мыло. 75% нейтральнаго стеариноваго мыла, 25% медицинскаго мыла.

Пересыщенное жиромъ порошковатое мыло. 95% нейтральнаго порошковатаго мыла, 5% превращеннаго въ порошокъ масла какао.

Въ цитированныхъ мнѣніяхъ мы видимъ стремленіе возможно ограничить въ мылахъ содержаніе свободной щелочи. Хотя при этомъ часть названныхъ предложеній и стремится къ приготовленію нейтральныхъ мылъ, однако, по нашему мнѣнію и эти послѣднія слѣдуетъ назвать не достигающими цѣли, если разсмотрѣть твердо установленное уже въ химической части отношеніе мылъ въ водномъ растворѣ. Хотя согласно

---

[1]) Pharm. Centralhalle, 1894.

этому при соприкосновеніи мыла съ водой происходитъ отщепленіе щелочи, такъ что при употребленіи нейтральнаго мыла [1]), лишь незначительное количество щелочи можетъ оказывать дѣйствіе, тѣмъ не менѣе и этимъ мыламъ, согласно заявленіямъ LieЬreich'a, нельзя отказать во вредномъ дѣйствіи на кожу. Поэтому требованіе избытка жирныхъ кислотъ или жира съ гигіенической точки зрѣнія должно считаться совершенно законнымъ.

Если мы разсмотримъ дѣйствіе чистаго мыла съ гигіенической точки зрѣнія, то окажется, что оно имѣетъ большое значеніе, такъ какъ, удаляя механически какъ съ поверхности кожи, такъ и съ загрязненной одежды пыль, грязь и прочіе носители инфекціоннаго матеріала (микроорганизмовъ), оно тѣмъ самымъ предохраняетъ отъ заболѣванія. Чистымъ мыламъ приписывается также и непосредственно дезинфицирующая способность, такъ какъ они при болѣе или менѣе продолжительномъ воздѣйствіи должны въ извѣстной степени дѣйствовать убивающе на бактеріи. Дальнѣйшимъ шагомъ въ этой области является усиленіе вышеуказаннаго дѣйствія мыла съ помощью сильныхъ дезинфицирующихъ средствъ — сулемы и карболовой кислоты. Примѣшивая къ мыламъ послѣднія вещества, мы пытаемся достигнуть болѣе полнаго разрушенія, resp. умерщвленія инфекціонныхъ зародышей. Изъ всѣхъ дезинфицирующихъ мылъ самыми распространенными являются карболовое и сулемовое, которыя въ предлагаемой работѣ будутъ разобраны особенно тщательно, какъ съ химической точки зрѣнія, такъ и со стороны ихъ дезинфицирующихъ способностей.

Какъ мы уже видѣли, свободная щелочь (содержащаяся почти во всѣхъ продажныхъ мылахъ) уже при употребленіи чистаго мыла оказываетъ вредное вліяніе на кожу. Къ этому въ нашей работѣ присоединяется еще вопросъ, насколько химическое соединеніе веществъ, входящихъ въ составъ мыла, въ состояніи оказывать вредное вліяніе на прибавленные медикаменты. Химія даетъ на это отвѣтъ: поскольку присоеди-

[1]) Сравнительно съ мылами, не содержащими свободной щелочи.

ненные медикаменты претерпѣваютъ въ мылахъ химическія измѣненія. «Образованіе феноловаго натрія, resp. калія, возстановленіе сулемы, превращеніе ея въ ртуть, олеиновокислую ртуть и прочія измѣненія, которыя, по всей вѣроятности, сказываютя также и на дѣйствіи сулемы resp. фенола». Какъ сулемовыя, такъ и карболовыя мыла въ этомъ отношеніи много разъ изслѣдовались, но результаты оказались весьма различными, частью въ зависимости отъ состава соотвѣтственнаго основного мыла, частью же отъ способа приготовленія, продолжительности и способа сохраненія. Unna [1]) упоминаетъ, что его пересыщенное жиромъ сулемовое мыло можетъ сохраняться неразложившимся лишь ограниченное время, точно также карболовому мылу присущи недостатки. Unna полагаетъ, что такіе недостатки свойственны всѣмъ находящимся въ продажѣ карболовымъ мыламъ. Онъ находилъ, что или мыла, хорошо приготовленныя, были нейтральны и скоро совершенно теряли свою карболовую кислоту, или же они были черезчуръ щелочными, поэтому связывали карболовую кислоту и лишь медленно освобождали ее; но тогда они не могли претендовать на значеніе въ качествѣ «медицинскихъ мылъ». C. Engler [2]) напротивъ указываетъ, что фенолъ находится въ мылахъ не въ видѣ феноловаго натрія, resp. калія, но въ видѣ свободнаго фенола. E. Geisler [3]) нашелъ: 1) въ кисломъ твердомъ сулемовомъ мылѣ 3-лѣтней давности вмѣсто 1% — 0,9%, сулемы; 2) въ кисломъ твердомъ мылѣ вмѣсто 1% — 0,33%; 3) въ кисломъ мягкомъ сулемовомъ мылѣ трехнедѣльной давности вмѣсто 2%—2%; 4) въ щелочномъ твердомъ сулемовомъ мылѣ (100 gr. — 0.2 к. сан. Na (OH) $^{1}/_{100}$), 4-мѣсячной давности вмѣсто 2% — 0,45%. Geisler'у [4]) удалось, по его словамъ, исходя изъ основныхъ положеній, имѣющихъ силу для пересыщенныхъ жиромъ мылъ, приготовить путемъ соединенія сулемы съ мыломъ, пересыщеннымъ жирными кислотами, очень

---

[1]) Pharm. Centralhalle 1885, 320.
[2]) Pharm. Centralhalle 1890.
[3]) Pharm. Centralhalle 1890, 170.
[4]) Pharm. Centralhalle 1886, 58 и 248.

стойкое сулемовое мыло. Сулемовое мыло уже по внѣшнему виду не должно отличаться отъ обыкновеннаго мыла; сѣрыя пятна, выступающія на немъ, указываютъ на начало возстановленія сулемы; эти пятна позднѣе совершенно покрываютъ мыло, сообщая ему грязно-сѣрый видъ. Въ химико-бактеріологическомъ институтѣ Dr. Aufrecht'а въ Берлинѣ [1]) были тоже изслѣдованы различныя сулемовыя мыла. Рядомъ съ безупречными кусками въ одномъ ½% сулемовомъ мылѣ фирмы, пользующейся хорошей репутаціей, было найдено лишь 0,07%. При всемъ томъ изъ результатовъ этого изслѣдованія вытекаетъ, что многіе куски мыла имѣли недостатки, причина которыхъ зависитъ отъ нецѣлесообразнаго способа производства. Приготовленіе этихъ мылъ, какъ извѣстно, производится въ большинствѣ случаевъ такимъ образомъ, что лекарственныя примѣси прибавляются къ горячей, расплавленной мыльной массѣ, благодаря чему происходитъ частичное улетучиваніе или разложеніе медикаментовъ. Чтобы устранить эти недостатки, въ послѣднее время были пущены въ продажу также мягкія медицинскія мыла. Послѣднія ведутъ свое происхожденіе изъ лабораторіи Dr. Stephan'а въ Берлинѣ, имѣютъ консистенцію крема, почти безъ запаха, совершенно гомогенны, нейтральной реакціи и легкорастворимы въ алкоголѣ и водѣ. Очень цѣлесообразнымъ является упаковка этихъ мылъ въ трубкахъ, которыя защищаютъ ихъ отъ воздуха, свѣта и какого бы то ни было загрязненія извнѣ.

Были изслѣдованы: 1% сулемовое мыло найдено = 0,962% $HgCl_2$.
» 5% карболовое » » = 3,682% C_6H_5OH.

Оцѣнка дезинфекцирующихъ свойствъ мылъ.

Переходя далѣе къ оцѣнкѣ дезинфекцирующихъ свойствъ мылъ, предпосылаемъ нѣсколько общихъ замѣчаній о дезинфекціи и химическихъ дезинфекціонныхъ средствахъ.

---

[1]) Pharm. Zeitung, 1872. № 65.

Дезинфекціей въ собственномъ смыслѣ слова называютъ способы умерщвленія патогенныхъ микроорганизмовъ.

Вещества, обладающія такими свойствами называются дезинфекціонными средствами.

Съ дезинфекціей не слѣдуетъ смѣшивать замедленіе въ ростѣ и развитіи бактерій (Retardatio).

Среди дезинфекцирующихъ средствъ весьма большую группу составляютъ вещества, дѣйствующія на бактеріи химически; на нихъ мы нѣсколько остановимъ свое вниманіе, т. к. къ этой группѣ относятся и дезинфицирующія мыла.

Общей теоріи, объясняющей способы дѣйствія химическихъ дезинфекціонныхъ средствъ пока еще не имѣется. Извѣстно эмпирически, что одни изъ нихъ убиваютъ бактеріи, отнимая кислородъ, напр. сѣрнистая кислота, формальдегидъ; другія, наоборотъ, доставляя слишкомъ обильный притокъ кислорода напр. хлоръ, марганцовая кислота и др. сильные окислители, короче сказать сжигаютъ микроорганизмы.

Труднѣе выяснить дѣйствіе такихъ важныхъ дезинфекціонныхъ средствъ какъ фенолъ, сулема и другіе, такъ какъ они не обладаютъ рѣзкими химическими свойствами. Weyland [1]) полагаетъ, что дезинфекціонная способность растворовъ фенола, сулемы и ціанистыхъ соединеній ртути находится въ связи съ ихъ способностью осаждать бѣлки. Однакожъ этимъ онъ не желаетъ сказать, что в с ѣ бѣлокъ осаждающія соединенія обладаютъ и сильными дезинфекцирующими свойствами, наприм. спиртъ и дубильная кислота. Въ этой послѣдней оговоркѣ видна неосновательность его вывода.

Къ болѣе опредѣленному выводу въ послѣднее время пришли Krönig и Paul [2]). Въ ихъ обширномъ изслѣдованіи они приходятъ къ слѣдующимъ выводамъ.

1) Сравнительные опыты надъ ядовитостью различныхъ веществъ нужно производить съ ихъ эквимолекулярными количествами.

---

[1]) Centralblatt für Bacteriologie und Parasitenkunde XXI Band №20—21.
[2]) Zeitschrift f. Hygiene u. Infectionskrankheiten Band. XXV. pg. 1.

2) Дезинфекціонная способность растворовъ солей не только зависитъ отъ концентраціи растворенпаго металла, но и отъ характера солей и растворителя.

3) Растворы солей, въ которыхъ металлъ составляетъ часть сложнаго іона, вслѣдствіе чего концентрація металліоновъ очень мала, дезинфицируютъ въ высшей степени слабо.

4) Дѣйствіе соли не только зависитъ отъ удѣльнаго дѣйствія іона металла (катіона), но и отъ дѣйствія аніона и отъ дѣйствія не диссоціированной части.

5) Галоидныя соединенія ртути (также роданистыя и ціанистыя ея соединенія) дѣйствуютъ пропорціонально степени ихъ диссоціаціи.

6) Дезинфекціонная способность водныхъ растворовъ сулемы ослабляется прибавленіемъ галоидныхъ соединеній металловъ и отъ соляной кислоты. По всей вѣроятности это ослабленіе дезинфекціонной способности зависитъ отъ уменьшенія электролитической диссоціаціи.

7) Дезинфекціонная способность растворовъ азотно-кислой, сѣрно-кислой и уксусно-кислой ртути значительно усиливается отъ умѣреннаго прибавленія поваренной соли.

8) Кислоты дезинфицируютъ въ общемъ пропорціонально степени ихъ диссоціаціонной способности, то есть соотвѣтственно концентраціи находящагося въ растворѣ іона водорода. Аніоны, какъ не диссоціированныя частицы фтористоводородной кислоты, азотной кислоты и трихлоруксусной кислоты, обладаютъ сильно выраженнымъ ядовитымъ дѣйствіемъ. Это дѣйствіе съ разбавленіемъ отходитъ на второй планъ передъ ядовитыми іонами — водорода.

9) Водные окиси калія, натрія литія и аммонія дезинфицируютъ пропорціонально ихъ степени диссоціаціи, то есть соотвѣтственно концентраціи находящихся въ растворѣ іоновъ — гидроксиловъ (OH).

Водородные іоны дѣйствуютъ болѣе ядовито на споры сибирской язвы и еще въ большей степени на Staphylococcus pyogenes aureus, чѣмъ гидроксильные іоны при той же концентраціи.

10) Дезинфекціонная способность галоидовъ: хлора, обрма, іода ослабляется соотвѣтственно ихъ обыкновенному химическому соотношенію т. е. съ повышеніемъ атомнаго вѣса.

11) Окислители: азотная кислота, хромовая кислота, хлорноватая кислота, надсѣрная кислота и марганцовая кислота дѣйствуютъ соотвѣтственно ихъ мѣсту въ группѣ окислителей, расположенныхъ на основаніи ихъ электролитическихъ свойствъ.

Хлоръ не подходитъ къ этому р:ду ибо онъ обладаетъ болѣе сильнымъ и специфическимъ дѣйствіемъ.

12) Дезинфекціонная способность различныхъ окислителей значительно усиливается прибавленіемъ галоидоводородныхъ кислотъ, (напр.: марганцовокислаго калія соляною кислотой).

13) Данныя Scheurlen'a, по которымъ растворы фенола отъ прибавленія солей дѣйствуютъ сильнѣе, мы можемъ подтвердить. Безспорнаго объясненія этого явленія, на основаніи произведенныхъ до настоящаго времени опытовъ, нельзя было найти.

14) Общеизвѣстный фактъ, что растворенныя въ абсолютномъ этиловомъ, метиловомъ спиртѣ и этиловомъ эфирѣ вещества почти не дѣйствуютъ на сибире-язвенныя споры, мы можемъ, судя по нашимъ опытамъ, подтвердить.

15) Дезинфекціонная способность водныхъ растворовъ азотно-кислаго серебра и сулемы отъ прибавленія опредѣленнаго количества этиловаго, метиловаго спирта и ацетона значительно усиливается.

16) Дезинфекціонная способность водныхъ растворовъ фенола и формалдегида ослабляется отъ прибавленія этиловаго и метиловаго спирта.

17) Въ бульонѣ, желатинѣ или въ водныхъ растворахъ, содержащихъ таковыя жидкости, дезинфицирующая способность металловъ въ общемъ слабѣе, чѣмъ въ чисто водныхъ растворахъ. По всей вѣроятности это ослабленіе дезинфекціонной способности вызвано уменьшеніемъ концентраціи іоновъ—металла въ растворѣ.

18) Судить по бактеріеубивающей способности какого нибудь вещества о его способности задерживать ростъ бактерій не возможно.

19) По всей вѣроятности, при задерживаніи развитія бактерій степень электролитической диссоціаціи металловъ играетъ малую роль и, вѣроятно, эта задержка зависитъ только отъ концентраціи металла въ питательной средѣ.

20) Между концентраціей и ядовитостью растворовъ сулемы существуетъ извѣстная общая закономѣрность. Очень вѣроятно, что аналогичныя соотношенія можно установить и въ растворахъ другихъ соединеній.

21) Ядовитость солей, относительно растительныхъ клѣтокъ находится въ извѣстной связи со степенью электролитической диссоціаціи.

Къ этимъ, основаннымъ на бактеріологическихъ опытахъ, выводамъ Кренига и Паула, мы считаемъ умѣстнымъ прибавить нашъ собственный опытъ съ важнѣйшимъ дезинфекціоннымъ средствомъ, сулемой. Этотъ опытъ цифрами подтверждаетъ 6 положеніе выводъ Кренига и Паула.

Поэтому выводу отъ прибавленія галоидныхъ соединеній другихъ металловъ или хлористаго водорода къ воднымъ растворамъ сулемы, дезинфекціонная способность послѣдней понижается. Самымъ вѣроятнымъ объясненіемъ, по Крёнигу, можно принять пониженіе электролитической диссоціаціи отъ прибавленія приведенныхъ соединеній.

Нашъ опытъ мы основывали на свойствѣ сулемы востановляться въ водномъ растворѣ отъ прибавленія порошка желѣза (Ferrum reductum). Можно было предположить, что возстановленіе будетъ идти быстрѣе, по мѣрѣ усиленія диссоціаціи въ водномъ растворѣ.

Мы брали 5% растворъ сулемы и 25 к. сан. этого раствора взбалтывали съ 1,0 ferri reducti въ теченіи четверти часа. Въ параллельныхъ опытахъ мы брали 25 к. сан. того же раствора сулемы съ прибавленіемъ 5% хлористаго натра и 1,0 ferri reducti, взбалтывая тоже въ теченіе ¼ часа. Послѣ фильтраціи мы опредѣлили содержаніе оставшейся въ растворѣ (еще не разложившейся) сулемы въ 10 к. сан. фильтрата.

I. Чистый растворъ сулемы обработанный Fe; неразложившаяся $HgCl_2$ —2,34%.

II. Чистый растворъ сулемы обработанный Fe; неразложившаяся $HgCl_2$ — 1,47%.

III. Растворъ сулемы съ Fe и 5% NaCl; неразложившаяся $HgCl_2$ — 4,21%.

IV. Растворъ сулемы съ Fe и 5% NaCl; неразложившаяся $HgCl_2$ — 3,90%.

Многіе выводы Кренига и Паула оказываются важными въ томъ отношеніи, что разъясняютъ часто противорѣчащія данныя о дезинфекціонной способности какъ чистыхъ мылъ, такъ и содержащихъ сулему и фенолъ.

Прежде чѣмъ перейти къ подробной литературѣ о дезинфекціонномъ дѣйствіи мылъ, мы желали бы еще указать на причину часто встрѣчающихся противорѣчій. Это именно условія, при которыхъ производятся опыты бактерициднаго дѣйствія различныхъ дезинфекціонныхъ средствъ.

Вышеупомянутымъ авторамъ Кренигу и Паулу [1]) мы обязаны тѣмъ, что имѣемъ строго опредѣленныя условія опытовъ, которыя мы и въ настоящей работѣ по мѣрѣ возможности соблюдали.

1) Слѣдуетъ брать эквимолекулярныя количества вещества при сравнительныхъ опытахъ цѣлаго ряда.

2) Служащія объектомъ сравненія бактеріи должны имѣть одинаковую стойкость.

3) Количество взятыхъ для опыта бактерій должно быть одинаковое.

4) Бактеріи нужно совершенно освободить отъ питательной среды и затѣмъ вносить въ дезинфицирующую жидкость.

5) Дезинфекціонныя жидкости должны имѣть всегда одну и ту же температуру.

6) Послѣ воздѣйствія дезинфекціонныхъ средствъ бактеріи должны быть по мѣрѣ возможности освобождены отъ нихъ.

7) Бактеріи, послѣ воздѣйствія на нихъ дезинфекціонныхъ растворовъ нужно выращивать на томъ же количествѣ пита-

---

[1]) Op. cit.

тельной среды, той же доброкачественности и при той же, по возможности, благопріятной температурѣ.

8) Число жизнеспособныхъ бактерій, образующихъ на твердой питательной средѣ колоніи, нужно опредѣлять по истеченіи одного и того же времени.

Несовпаденіе результатовъ прежнихъ работъ по большей части объясняются несоблюданіемъ вышеупомянутыхъ условій опытовъ.

Къ сожалѣнію многіе изъ авторовъ дѣлали ошибку и въ томъ, что не обозначали въ своихъ работахъ продолжительность воздѣйствія мыльныхъ растворовъ и вообще не точно указывали условія, при которыхъ производились опыты.

Первый занимался вопросомъ о дезинфекціонной способности простыхъ мылъ Robert Koch [1]). Онъ нашелъ что растворъ калійнаго мыла 1:5000 ослабляетъ произростаніе бациллъ сибирской язвы; растворъ 1:1000 совершенно задерживаетъ ростъ. На основаніи этого наблюденія калійное мыло предлагалось для всеобщаго примѣненія.

Противъ этого предложенія возсталъ Max Kuisl [2]). Подтвердивъ, что калійное мыло въ растворѣ 1:1000 останавливаетъ ростъ сибиро-язвенныхъ бациллъ, онъ указалъ, что на другія бактеріи оно совсѣмъ не дѣйствуетъ. Такъ бактерія тифа произростала еще на питательной средѣ съ 2% содержаніемъ мягкаго мыла; бактерія холеры же отъ прибавленія калійнаго мыла произростала даже лучше.

Di Mattei [3]) работавшій съ 2½ и 10.% растворами натроннаго мыла получилъ болѣе благопріятные результаты. Онъ смѣшивалъ культуры различныхъ микроорганизмовъ съ растворомъ мыла и переносилъ послѣ этого отъ времени до времени 1—2 к. сан. смѣси на питательную среду.

Вибріонъ холеры умиралъ смотря по примѣненному раствору и по числу взятыхъ для опыта бактерій въ теченіе нѣсколькихъ минутъ до 27 часовъ, тогда какъ бактерія тифа держалась до 4 дней, и Staphylococcus pyogenes aureus до 8 дней.

---

[1]) Mittheilungen d. Kaiserl. Gesundheitsamtes Bd. I 235.
[2]) München. med. Wocheuschrift 1885 № 36—37.
[3]) Baumgartens Jahresberichte 1889, 501.

При сибиро-язвенной бациллы замѣчалось большее или меньшее ослабленіе вирулентности, которое при дальнѣйшей же прививкѣ исчезало.

Behring [1]) который дѣлалъ опыты 1890 году съ разнообразнѣйшими мылами, пришелъ къ заключенію, что дезинфекціонное достойнство растворовъ мыла зависитъ только отъ содержанія свободной щелочи. Берингъ замѣтилъ, что бациллы сибирской язвы умерщвлялись черезъ 2 часа въ бульонѣ отъ прибавленія 1,4% твердаго прачешнаго мыла; споры же ея погибали отъ 10% раствора мыла по истеченіи 10 секундъ при температурѣ 80° С. до 83° С.; по истеченіи 15 минутъ при 77 С.; послѣ 20 минутъ при 75° С., и послѣ 30 до 60 минутъ при 70° С

Хорошіе результаты относительно умерщвленія вибріоновъ холеры растворами мылъ обнародовалъ Nyland [2]). Онъ работалъ съ зеленымъ мягкимъ мыломъ, содержащимъ 42,7% воды, съ медицинскимъ мыломъ (Sapomedicatus) съ содержаніемъ 7,3% и съ твердымъ натроннымъ мыломъ съ 14,5% воды. Взболтанныя въ водѣ вибріоны смѣшивали съ растворомъ мыла въ извѣстной пропорціи и время отъ времени брали по 70 к. цен. смѣси для изготовленія культуръ на желатинѣ, или для посѣва на бульонѣ. Оказалось, что зеленое мыло въ 0,24% растворѣ вполнѣ убиваетъ вибріоны холеры въ теченіи 10 минутъ; отъ прибавленія 0,24% Sapo medicatus была достигнута стерилизація въ 15 минутъ, 0,3% растворъ натроннаго мыла убивалъ всѣ вибріоны холеры уже въ теченіи одной минуты.

Богатыя по содержанію, работы относительно дезинфекціонной способности мыльныхъ растворовъ дали затѣмъ M. Jolles, R. Reithofer и A. Serafini:

Jolles [3]) производитъ опыты съ 5-тью различными мылами, содержавщими въ среднемъ 66,54—68,44% жирныхъ кислотъ, 7,30—10,40% щелочи и 0,004—0,065% свободной щелочи.

---

[1]) Zeitschrift f. Hygiene u Infectionskrankheiten 1890 Bd. X, 395.
[2]) Archiv. f. Hygine 1893 Bd. XVIII 335.
[3]) Zeitschrift. f. Hygiene u Infections krankheiten 1893 Bd. XV 460.

Выполненіе опыта было слѣдующее:

Вибріонамъ холеры давали произростать въ 20 к. сан. 10% мясномъ бульонѣ при 25° С. въ теченіи 5 дней, а затѣмъ смѣшивали культуру съ 100 к. цен. стерелизованнаго раствора мыла извѣстной концентраціи, сохранявшагося при 15° С. Черезъ 1—2, 10, 30, 60 минутъ 6 и 24 часа брали по 0,1 к. цен. смѣси для насѣва культуръ на желатиновыхъ пластинкахъ. При температурѣ 15° С. мыла въ 9—10% растворѣ вибріоны умирали въ теченіи 1—2 минутъ.

При взаимодѣйствіи въ теченіи 10 минутъ растворы всѣхъ мылъ вполнѣ убивали вибріонныя культуры. При 30-ти минутномъ дѣйствіи получились хорошіе результаты уже съ 2% растворомъ, а при трехъ изъ пяти, взятыхъ для опыта мылъ, даже съ 1% растворомъ. Въ теченіи 6 часовъ получалась полная стерелизація даже съ 0,6% растворомъ мыла. При повышеніи температуры дезинфекціонная способность мылъ еще болѣе усиливалась.

Въ одной изъ дальнѣйшихъ работъ Jolles [1]) старался установить дезинфекціонную способность растворовъ мыла по отношенію къ бактеріи тифа и Bacterium coli commune. Порядокъ опытовъ оставался тотъ же, при чемъ смѣси держали при слѣдующихъ температурахъ; при 4—8°, при 18° и при 30° С.

Такъ какъ при прежнихъ опытахъ всѣ мыла имѣли приблизительно одинаковую силу, то на этотъ разъ работа производилась только съ однимъ образцомъ мыла слѣдующаго состава: 67,44% жирныхъ кислотъ, 10,4% щелочи и 0,041% свободной щелочи. Бациллы тифа погибали при температурѣ 4—8° С. въ 1% растворѣ мыла черезъ 12 часовъ; съ 3% растворомъ въ теченіи 2 часовъ; въ 6% въ теченіи 15-ти минутъ. При 18° С. дѣйствіе было слабѣе, 1% растворъ мыла убивалъ при этой температурѣ только въ теченіи 24-хъ часовъ, 3% въ теченіи 12 часовъ, 6% въ теченіи 30 минутъ. При температурѣ въ 30° С. дезинфекціонное дѣйствіе растворовъ

[2]) Zeitschrift f. Hygiene u. Infectionskrankheiten. 1895. Bd. XXI 130.

мылъ мало отличалось отъ таковаго при 18° С. Далѣе вполнѣ стерилизовались полотнянныя тряпки съ присохшими на нихъ бациллами тифа, при 20° С. 1% растворомъ мыла въ теченіи 2-хъ часовъ, въ 3% — въ теченіи часа; съ 6% въ теченіи 15-ти минутъ. Bacterium coli commune оказывается болѣе стойкимъ по отношенію къ мылу. При 4—8° С. однопроцентный и 2% растворъ мылъ убивалъ ихъ въ теченіи 12-ти часовъ; 5%, 6% и 7% растворъ въ теченіи часа; 8%, 9% и 10% растворъ въ теченіе 30-ти минутъ. При повышенной температурѣ дѣйствіе мылъ нѣсколько ослаблялось.

Jolles приходитъ, на основаніи вышеупомянутыхъ опытовъ, къ заключенію, что растворамъ мыла присуща значительная дезинфекціонная способность по отношенію къ наичаще встрѣчающимся патогеннымъ микроорганизмомъ, и что они могутъ служить наиболѣе цѣлесообразнымъ средствомъ спеціально для дезинфекціи больничнаго бѣлья.

R. Reithoffer [1]) также избралъ объектомъ для своихъ опытовъ вибріоны холеры, бациллу тифа и Bacterium coli commune. Онъ производилъ работы съ тремя образцами мыла, съ калійнымъ мыломъ. содержащимъ 39,0% воды, съ миндальнымъ натровымъ мыломъ, (содержащимъ нитробензолъ) съ 34,3% воды и съ калійнымъ мыломъ, приготовленнымъ по патентованному способу, съ 8,9 — 13,8% воды (различные куски). Всѣ три образца содержали только слѣды свободной щелочи.

Авторъ старается прежде всего установить количество расходуемаго мыла при мытьѣ рукъ. Изъ его многочисленныхъ опытовъ видно, что получаемая при этомъ концентрація мыльнаго раствора колеблется между 5% — 45%.

Reithoffer придерживался при своихъ опытахъ слѣдующей схемы:

Изъ агаръ—культуры, стоявшей 24 часа, при 37° С., приготовлялась эмульсія съ дестиллированной водой и фильтровалась черезъ бумажный фильтръ. Для опытовъ брали из-

[1]) Archiv. f. Hygiene Bd. XXVII. Heft. 4.

вѣстное количество фильтратъ (10 куб. сан.) и прибавляли къ опредѣленному объему раствора мыла. Смѣсь сохраняли при комнатной температурѣ и черезъ извѣстные промежутки времени переливали опредѣленное количество смѣси на бульонъ. Засѣянный такимъ образомъ бульонъ держали при 37° С. и наблюдали за нимъ въ теченіи 8 дней. При этомъ получились слѣдующіе результаты:

1) 10% растворы убивали всѣ разновидности вибріоновъ въ теченіи ½ минуты.

2) 2% растворы убивали вибріоновъ смотря по содержанію воды въ мылѣ въ теченіи 1—5 минутъ.

3) 1% растворъ убивалъ черезъ 3—5 минутъ вибріоновъ Massaua, и въ теченіи ½ минуты вибріоновъ другого происхожденія.

4) Послѣднія 0,5% растворомъ убивались въ теченіи 5-ти минутъ, между тѣмъ какъ этотъ растворъ даже въ теченіи получаса не убивалъ вибріоновъ Massaua, которые погибали только отъ мыла содержащаго нитробензолъ въ теченіи 3—5 минутъ.

5) Наконецъ 0,1% содержаніе растворы даже послѣ 24-хъ часовъ не обнаруживали какого либо дезинфицирующаго дѣйствія.

Для умерщвленія бациллы тифа въ теченіи одной минуты требовалась 10% концентрація раствора мыла, для 5% раствора, смотря по образцу отъ 3-хъ минутъ (миндальное мыло) до 10-ти минутъ (калійное мыло), чтобы достичь полной стерилизаціи. Bacterium coli commune погибалъ отъ 10% раствора въ 2—5 минутъ, отъ 5% раствора въ 2—10 минутъ, только калійнымъ мыломъ (съ 39% воды) нельзя было достигнуть стерилизаціи даже черезъ 20 минутъ. Къ сожалѣнію мыла совершенно не дѣйствовали на Staphylococcus pyogenes aureus, такъ какъ въ 18—20% растворѣ мыла, послѣдній могъ оставаться живымъ и вирулентнымъ въ теченіи часа и болѣе.

Предположеніе, что прибавленный для аромата нитробен-

золъ усиливаетъ дезинфекціонную способность растворовъ мыла, было подтверждено контрольными опытами автора.

A. Serafini [1]) въ статьѣ подъ заглавіемъ: «Beitrag zum experimentellen Studium der Desinfectionsfähigkeit gewöhnlicher Waschseifen», представляетъ намъ также богатый матеріалъ. Авторъ испыталъ дѣйствіе 9-ти различныхъ образцовъ мыла на вибріонъ Massaua. Мыла всѣ были изслѣдованы и содержали въ среднемъ 7,8—32,5% воды, 54,7—78,4% жирныхъ кислотъ, 6.0—9,7 щелочи и 0,9—29,8% въ водѣ нерастворимыхъ веществъ, свободная щелочь не опредѣлялась. Кромѣ того въ 2 образцахъ найдена смола: въ одномъ 15%, въ другомъ 36%.

Для опытовъ Serafini употреблялъ бульонныя культуры вибріоновъ Massaua которые предварительно держалъ въ теченіи 24—48 часовъ при 37° С., затѣмъ 1 куб. цен. культуры вливалъ въ 10 куб с. стерилизованнаго раствора мыла. Изъ этой смѣси переносилъ въ трубки съ бульономъ столько, сколько вмѣщалось въ 3-хъ платиновыхъ ушкахъ размѣромъ въ 3 mm. и держалъ 4 дня при 37° С. 5% растворъ мыла стерилизовалъ въ среднемъ въ теченіи 1—5 минутъ, 1% въ теченіи 5—10 минутъ. Умерщвленіе вибріоновъ происходило при 0,75% растворѣ мыла въ теченіи 8—20 минутъ, между тѣмъ какъ 0,5% растворъ мыла стерилизовалъ въ теченіи 30 минутъ до 2 часовъ, и 0,25% въ теченіи 1½—5 часовъ. Вышеупомянутые опыты были сдѣланы при температурѣ ниже 15° С. и, большей частью, выше 10° С. Мыла съ примѣсью смолы, дѣйствовали гораздо слабѣе, обратно пропорціонально количеству содержащейся въ нихъ смолы.

Выводы работы Serafini слѣдующіе:

1) Мыло натровое или калійное, обладаетъ довольно значительною дезинфицирующею силою, зависящею не отъ щелочныхъ основаній и не отъ жирныхъ кислотъ, а отъ соли, образующейся отъ полнаго соединенія тѣхъ и другихъ.

2) Содержаніе свободной щелочи обыкновенно таково, что даже въ концентрированныхъ растворахъ мылъ оно не въ состояніи производить никакого дезинфицирующаго дѣйствія.

---

1) Archiv f. Hygiene Bd. XXXI 1898, 368

3) Содержаніе щелочей, освобождающихся въ водныхъ растворахъ мылъ, то же мало способствуетъ дезинфицирующему дѣйствію данныхъ растворовъ мылъ, и, если свободныя щелочи способствуютъ усиленію дѣйствія очень слабыхъ растворовъ, то отсутствіе ихъ не понижаетъ дезинфекціонной способности крѣпкихъ растворовъ.

4) Такъ какъ мыла не вполнѣ растворимы въ холодной водѣ, то дезинфицирующую способность водныхъ растворовъ мыла надобно приписывать растворенной части ихъ такъ какъ способность эта не измѣняется отъ фильтрованія растворовъ и остается, послѣ нейтрализаціи въ фильтратѣ свободной щелочи, въ томъ же видѣ, какъ если бы нейтрализовали непрофильтрованные растворы.

5) Средства, которыя по отношенію однѣхъ составныхъ частей мылъ дѣйствуютъ растворяющимъ образомъ, по отношенію же къ другимъ осаждающимъ, въ состояніи въ соотвѣтственной пропорціи, понизить дезинфицирующую способность растворовъ; эта способность понижается также въ томъ случаѣ, если растворы помѣщать въ средѣ, богатой углекислотою. (Послѣднимъ обстоятельствомъ объясняетъ себѣ также Serafini пониженную дезинфицирующую силу мыльныхъ растворовъ при повышенной температурѣ, что отмѣчается и въ работѣ Jolles'a).

6) Температура вліяетъ на дезинфицирующую способность мыльныхъ растворовъ не только вслѣдствіе общеизвѣстнаго факта, что высонія температуры усиливаютъ дѣйствіе дезинфицирующихъ средствъ, но также и оттого, что даже при незначительномъ повышеніи температуры количество нерастворенной части въ такихъ растворахъ уменьшается.

7) Въ виду того, что дезинфекціонное дѣйствіе присущее мыламъ, въ дѣйствительности зависитъ отъ щелочныхъ солей жирныхъ кислотъ, само собой разумѣется, что все, понижающее содержаніе вышеназванныхъ солей, уменьшаетъ пропорціонально и дезинфекціонную способность таковыхъ, напр., большое содержаніе воды и постороннихъ примѣсей.

8) Мыла, содержанія соли смоляныхъ кислотъ, такъ на-

зываемыя «смоляныя мыла» (часто встрѣчающіяся теперь въ продажѣ) обладаютъ тѣмъ болѣе слабой дезинфекціонной способностью, чѣмъ больше въ нихъ содержаніе солей смоляныхъ кислотъ.

9) Мыла при дезинфекціи бѣлья оказываются мало дѣйствительными, что зависитъ отъ трудной проницаемости черезъ ткани концентрированныхъ мыльныхъ растворовъ и въ особенности вслѣдствіе малой, даже полной нерастворимости въ мыльныхъ растворахъ веществъ, которыми загрязнено бѣлье.

Надъ вопросомъ о дезинфекціи бѣлья при помощи мыльныхъ растворовъ, работалъ и Beyer [1]). Его опыты съ 3% растворомъ калійнаго мыла, дали очень неблагопріятные результаты. Полная дезинфекція бѣлья, зараженнаго холерными вибріонами, тифомъ и Bacterium coli commune, получалась при комнатной температурѣ въ 15°—18° С. только послѣ 24-хъ часовъ. Ткани съ бактеріями дифтерита или Staphylococcus pyogenes не дезинфицировались раньше 48 часовъ, даже въ томъ случаѣ, когда ихъ предварительно держали въ теченіи 1—3 часовъ въ нагрѣтомъ до 50° С. растворѣ мыла.

Причину этихъ отрицательныхъ результатовъ можно бы объяснить отчасти тѣмъ, что Beyer приготовлялъ свои растворы съ колодезной водой, отчего растворы его и такъ уже слабые, еще болѣе ослаблялись благодаря содержанію въ водѣ извести и магнезіи.

Относительно дезинфекціонной способности сулемоваго мыла Johne [2]) констатировалъ, что водный растворъ 1% сулемоваго мыла въ состояніи убить споры сибирской язвы въ самый короткій промежутокъ времени. Примѣненіе способа было очень простое. Изъ мыла, содержащаго сулему въ отношеніи 1:100, приготовляли мытьемъ рукъ съ обыкновенной водопроводной водой пѣну, въ которую вносили инфицированныя сибирской

---

[1]) Zeitschrift. f. Hygiene u. Infections Krankheiten. Bd. XXVII, 1886.
[2]) Pharm. Centralhalle Bd. XXVII, 1886.

язвой шелковыя нити на ¼, 2, 3, 4 и 5 минутъ. Затѣмъ, обмывши нитки предварительно дестиллированной водой, переносили ихъ на желатиновыя пластинки. Ни на одной изъ нитей нельзя было замѣтить въ теченіи 8 дней развитія бактерій.

Geisler [1]) работалъ съ мыломъ, содержащимъ 2% сулемы. Опыты производились аналогично вышеупомянутымъ съ сибирской язвой съ одинаковыми результатами.

Можно предположить, что оба вышеупомянутыхъ автора получили столь благопріятные результаты, благодаря неправильной постановкѣ опытовъ.

Впитавшаяся въ шелковыя нити сулема (которая не можетъ быть удалена простымъ промываніемъ ихъ водой) препятствовала, по всей вѣроятности, произростанію споръ.

Nocht [2]) сообщаетъ, что содержащій 5% фенола растворъ мыла убиваетъ сибире-язвенныя споры при 50° С. въ теченіи 6 дней; холера, тифъ и Staphylococcus aureus погибали уже отъ 1 ½% содержанія фенола въ холодномъ растворѣ мыла въ теченіи получаса.

Также производилъ опыты съ растворами карболоваго мыла Reithoffer [3]).

При этомъ выяснилось, что эти растворы дезинфицируютъ значительно слабѣе соотвѣтственныхъ чистыхъ растворовъ фенола. 1% растворъ фенола убивалъ Staphylococcus pyogenes aureus черезъ ½ часа, между тѣмъ какъ тотъ же растворъ послѣ прибавленія 3% калійнаго мыла давалъ тотъ же результатъ только въ теченіи 1½ часовъ. Reithoffer предполагаетъ, что часть фенола связывается щелочью легко разлагающагося мыла, и, благодаря этому, теряетъ свое дѣйствіе.

Изъ вышесказаннаго видно, что изслѣдованіе и приготовленіе дезинфекціонныхъ мылъ болѣе сложно, чѣмъ это признавалось до сихъ поръ.

Только химическія изслѣдованія въ связи съ бактеріологическими опытами могутъ намъ дать указанія относительно

---

[1]) Pharm. Centralhalle. 1889, 676.
[2]) Ibid.
[3]) Archiv. f. Hygiene. Bd. XVII. Heft. 4.

правильнаго производства дезинфекціонныхъ мылъ и для правильной оцѣнки ихъ дезинфицирующихъ свойствъ.

Въ виду этого въ предлагаемой работѣ мы обращали одновременно вниманіе какъ на химическое изслѣдованіе мылъ, такъ и на ихъ дезинфицирующія свойства. При этомъ нами были поставлены слѣдующіе вопросы:

Въ химической части:

1) Въ виду полнаго отсутствія работъ въ этомъ направленіи, произвести подробный анализъ мылъ для домашняго употребленія, встрѣчающихся въ городѣ Юрьевѣ.

2) Качественный и количественный анализъ встрѣчающагося въ продажѣ въ гор. Юрьевѣ карболоваго и сулемоваго мыла и вліяніе продолжительнаго храненія на содержаніе въ нихъ сулемы.

3) Провѣрить методы примѣняемыя для опредѣленія фенола и сулемы въ мылахъ.

Въ бактеріологической части:

1) Установить бактерицидное дѣйствіе обыкновеннаго мыла въ связи съ его химическимъ составомъ.

2) Опредѣлить дезинфекціонную способность чистыхъ растворовъ сулемы въ зависимости отъ эквимолекулярныхъ количествъ слѣдующихъ растворовъ (resp. Эмульсій).

a) Hydrargyrum oleinicum.

b) растворовъ мыла съ прибавленіемъ сулемы.

3) Установленіе дезинфекціонной способности чистыхъ растворовъ фенола сравнительно

a) съ растворомъ фенолнатрія.

b) съ растворомъ карболоваго мыла.

Методика.

Если изслѣдованіе жировъ и жирныхъ маселъ представляетъ для химика много затрудненій, то изъ сказаннаго нами въ введеніи видно, на сколько еще сложнѣе представляется анализъ мылъ.

При изслѣдованіи мылъ, обыкновенно, оставляютъ въ сторонѣ точную характеристику матеріала, употребляемаго на ихъ приготовленіе, и ограничиваются опредѣленіемъ прежде всего содержанія воды и глицерина, затѣмъ опредѣленіемъ щелочей при болѣе близкомъ указаніи способа ихъ соединенія въ мылѣ т. е. опредѣляютъ, находятся ли онѣ въ видѣ жирнокислыхъ щелочей, или въ свободномъ состояніи, или въ формѣ углекислыхъ щелочей. Въ заключеніе слѣдуетъ опредѣленіе количества золы, которое даетъ возможность контролировать и открыть присутствіе кремнекислыхъ, борнокислыхъ и другихъ неорганическихъ примѣсей въ мылѣ.

При подробномъ анализѣ изслѣдованіе органическихъ составныхъ частей распространяется кромѣ глицерина еще на опредѣленіе количества жира, причемъ и здѣсь, аналогично щелочамъ, указываютъ на способъ его соединенія, т. е. находится ли онъ въ видѣ свободнаго жира, или въ формѣ жирныхъ кислотъ и смолистыхъ веществъ; далѣе по «іодному числу», по «коэффиціенту омыленія», по точкѣ застыванія и плавленія составляетъ приблизительное представленіе о родѣ жира и смолистыхъ веществъ, употребленныхъ на приготовленіе изслѣдуемаго мыла.

Къ этому слѣдовало бы еще прибавить качественныя пробы на тѣ органическія вещества, которыя, съ одной стороны, нужно разсматривать, какъ фальсификацію, напр. крахмалъ, декстринъ, клей и т. п., съ другой же стороны, служатъ для придачи мылу лучшаго вида и запаха, какъ неорганическія и органическія красящія вещества, эфирныя масла, нитробензолъ, алкоголь, сахаръ и т. д.

Прежде, чѣмъ перейти къ описанію способовъ опредѣленія отдѣльныхъ составныхъ частей мыла, слѣдуетъ указать на одно обстоятельство, имѣющее большое значеніе при изслѣдованіи мылъ, — а именно на неоднородность состава даже одного и того же куска мыла въ отношеніи содержанія воды и свободныхъ щелочей, а въ связи съ этимъ быструю измѣняемость мыла при его храненіи. По этой причинѣ при изслѣдованіи каждаго куска требуется точное взвѣсить его, старательно измельчить и взвѣшивать повторно, причемъ обращаютъ вниманіе на происшедшія потери; измельченное мыло оставляютъ лежать для лучшаго сохраненія въ стаканчикѣ, съ притертой пробкой.

Высказанное нѣкоторыми аналитиками [1]) мнѣніе, что при изслѣдованіи мыла не слѣдуетъ пользоваться для этой цѣли поверхностью изслѣдуемаго куска, кажется намъ неправильнымъ, такъ какъ именно при практическомъ примѣненіи мыла эти поверхностныя частицы имѣютъ больше значенія.

Опредѣленіе воды. Свойство многихъ мылъ плавиться при 100° и образовать затѣмъ на поверхности пленку, трудно пропускающую водянные пары, послужило поводомъ къ тому, что для опредѣленія содержанія воды предложено нѣсколько методовъ.

Löwe [2]) предложилъ сначала высушиваніе при низкой температурѣ (60° — 70°), чтобы затѣмъ медленно восходить до 100° — 105° и при послѣдней высушивать до постояннаго вѣса.

По Gladding'у [3]), содержаніе воды опредѣляется слѣдующимъ образомъ: стаканъ емкостью около 100 куб. сант., дно котораго покрыто слоемъ прокаленнаго кварцоваго песка въ 1—3 сант., взвѣшивается вмѣстѣ съ стеклянною палочкою; затѣмъ сюда кладутъ около 5 gr. мыла, снова взвѣшиваютъ,

---

[1]) Benedikt. Analyse d. Fette 246.
[2]) Wagners Iahresberichte 1879. 512.
[3]) Chemik. Zeitung 7. 568.

прибавляютъ около 25 к. с. алкоголя, подогрѣваютъ при постоянномъ помѣшиваніи на водяной банѣ и, наконецъ, высушиваютъ въ сушильномъ ящикѣ при 100° С. до постояннаго вѣса.

Leo Lichtenstein [1]) примѣнялъ этотъ способъ, пользуясь конечною температурою въ 104° С. Тоже и E. Spaeth [2]) и S. Grünhut [3]) примѣняютъ методъ Gladding'а модифицируя лишь способъ поддержанія конечной температуры высушиванія, а именно названные изслѣдователи примѣняютъ 3-хъ часовое высушиваніе въ сушильномъ водяномъ шкафу. При этомъ E. Spaeth указываетъ, что получаемые имъ результаты нѣсколько выше, но вѣрнѣе результатовъ, получаемыхъ при прямомъ высушиваніи мылъ.

Watson Smith [4]) предлагаетъ быстро выполнимый и для техническихъ цѣлей достаточно точный методъ, представляющій по этому большой интересъ и заслуживающій болѣе подробнаго описанія:

5—10 grm. размельченнаго мыла подогрѣваютъ въ фарфоровомъ тиглѣ въ песочной банѣ въ теченіи 20—30 минутъ, пока стеклянная пластинка, которую держатъ надъ тиглемъ, больше уже не вспотѣваетъ, по удаленіи пламени. Само собою разумѣется, что слѣдуетъ тщательно избѣгать пригоранія мыла.

Simand [5]) при опредѣленіи содержанія воды въ мылахъ пользуется обезвоженнымъ при 105° С. жирнымъ масломъ. 5 gr. мыла полпваютъ въ фарфоровой чашкѣ 100 граммами масла и нагрѣваютъ при 105° С. до тѣхъ поръ, пока перестаютъ выдѣляться пузырьки пара.

Слѣдуетъ признать, что всѣ приведенные методы не совсѣмъ безупречны, если принять во вниманіе слѣдующіе возможные источники ошибокъ. Сюда относятся: частое присут-

---

[1]) Pharm. Zeitschrift lg. 29. 90.
[2]) Zeitshr. f. angewand. Chemie 1896. 5.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1899. 261.
[4]) Journal Soc. Dyers u Colourists I 31 Ref. Benedikt Analyse d. Fette 247.
[5]) Der Gerber 1891 № 388—391 Ref. Benedikt Analyse d. Fette 247.

ствіе въ мылахъ свободныхъ щелочей и переходъ послѣднихъ въ карбонаты, далѣе улетучиваніе нѣкоторыхъ другихъ веществъ, напримѣръ, пахучихъ примѣсей, алкоголя, слѣдовъ глицерина и т. д.

Это обстоятельство и служитъ причиною того, что до сихъ поръ мы не обладаемъ какимъ нибудь однообразнымъ методомъ опредѣленія воды, и часто въ анализахъ содержаніе воды опредѣляется по разницѣ.

Сначала, для сравненія съ прямымъ высушиваніемъ по Löwe'у, мы подвергли контролю методъ Gladding'а съ тѣмъ усовершенствованіемъ, что высушиваніе производилось въ помѣщеніи, свободномъ отъ углекислоты, и при высокой температурѣ въ 105° С. При этомъ вполнѣ подтвердились данныя Spaeth'а и Grünhut'а, по которымъ результаты при прямомъ высушиваніи оказываются болѣе низкими. Подробный разборъ всѣхъ предложенныхъ методовъ не входитъ въ задачу нашей работы; мы при всѣхъ изслѣдованіяхъ содержанія воды пользовались методомъ Gladding'а въ вышеупомянутой модификаціи.

Исключеніе составляли мыла съ большимъ содержаніемъ глицерина, въ нихъ содержаніе воды высчитывалось изъ разницы.

Наше опредѣленіе воды при 105° при 4-хъ часовомъ пребываніи въ воздухѣ, свободномъ отъ углекислоты:

По Gladding'у (съ прибавкою песка).	По Löwe'у (прямое высушиваніе).
1) 29,81%	1) 28,65% + 1,16%
2) 39,53%	2) 37,51% + 2,02%
3) 37,53%	3) 36,27% + 1,26%
4) 24,42%	4) 21,71% + 2,71%
5) 27,22%	5) 25,01% + 2,21%

Опредѣленіе глицерина. Мало дѣятельная химическая природа глицерина служитъ причиною большихъ

трудностей при количественномъ опредѣленіи его. Насколько многочисленны способы качественнаго опредѣленія глицерина, настолько недостаточны методы количественнаго опредѣленія.

Самый старый способъ прямого выдѣленія и взвѣшиванія глицерина даетъ при анализѣ мылъ крайне неточные результаты, вслѣдствіе улетучиванія глицерина, во время высушиванія его до постояннаго вѣса. Fox'y [1]) мы обязаны первымъ указаніемъ метода опредѣленія глицерина, дающаго еще болѣе удовлетворительные результаты. Упомянутый изслѣдователь основалъ свой способъ на свойствѣ глицерина въ сильно щелочномъ растворѣ окисляться при обыкновенной температурѣ въ присутствіи марганцево-кислаго калія въ щавелевую и угольную кислоту.

Benedikt и Zsigmondy [2]) измѣнили и усовершенствовали упомянутый методъ, это видоизмѣненіе Benedikt'a и Zsigmond'и оказалось вполнѣ достигающимъ цѣли, поэтому оно примѣнялось и нами.

Для опредѣленія глицерина растворяли около 5,0 grm. мыла въ горячей водѣ (послѣ предварительной пробы на этиловый алкоголь и органическія составныя части нерастворимыя въ алкоголѣ), разбавляли разведенною соляною кислотою и подогрѣвали до полнаго выдѣленія жирныхъ кислотъ, затѣмъ охлаждали, пока жирныя кислоты не застынутъ твердымъ слоемъ на поверхности жидкости.

Предложенная названными авторами значительная прибавка параффина для того, чтобы получить лучшее застываніе, оказалась при нашемъ матеріалѣ излишнею. Жидкую часть отфильтровываютъ отъ жирныхъ кислотъ въ помѣстительную колбу, кислоты хорошо промываютъ, фильтратъ нейтрализуютъ послѣ прибавки одной капли метилъ-оранжа ѣдкимъ кали и прибавляютъ еще 10 grm. ѣдкаго кали. Затѣмъ при обыкновенной температурѣ приливаютъ до тѣхъ поръ 5% раствора марганцевокислаго калія, пока жидкость перестаетъ окраши-

---

[1]) Chmiker Zeitung 9. 66.
[2]) Ibd. 9. 975.

ваться въ зеленый цвѣтъ, и сдѣлается голубою или черноватою. Вмѣсто этого можно также употреблять тонко измельченный порошокъ марганцевокислаго калія. Смѣсь подогрѣвается до кипѣнія, причемъ выпадаетъ перекись марганца и жидкость принимаетъ красный цвѣтъ; затѣмъ прибавляютъ столько, но не больше, сѣрнистой кислоты, сколько необходимо для полнаго обезцвѣчиванія, причемъ жидкость должна оставаться еще сильно щелочною. Фильтруютъ черезъ гладкій фильтръ такой величины, чтобы въ него вмѣстилась за одинъ разъ, по крайней мѣрѣ, половина всей жидкости; фильтръ тщательно промываютъ кипящею водою. Послѣднія промывныя воды часто представляются помутнѣвшими отъ присутствія перекиси марганца; помутнѣніе это исчезаетъ однако при послѣдующемъ подкисленіи уксусною кислотою, причемъ освободившаяся при подкисленіи сѣрнистая кислота возстановляетъ соли марганца.

Получается по большей части 600—1000 к. с. жидкости, которая подогрѣвается почти до кипѣнія и осаждается 10 к. с. 10 — 12% раствора хлористаго кальція или уксуснокислой извести. Слѣдуетъ избѣгать большой прибавки извести, ибо при этомъ можетъ выпасть сѣрнокислая известь и помѣшать точности опредѣленія.

Не говоря о незначительныхъ количествахъ выпавшей сѣрнокислой извести, къ полученному осадку щавелевокислаго кальція можетъ примѣшаться также еще кремнекислота (происходящая изъ мыла) — обстоятельство, которое не позволяетъ прямого прокаливанія осадка и опредѣленія въ видѣ углекислой resp. окиси извести, но требуетъ болѣе точнаго опредѣленія щавелевой кислоты. Для этого могутъ служить два способа: во-первыхъ, прокаливаніе и титрованіе остатка углекислой извести resp. окиси нормальной кислотою, во-вторыхъ, употребленный нами методъ титриметрическаго опредѣленія щавелевой кислоты помощью марганцевокислаго калія. Послѣдній методъ основанъ на слѣдующей реакціи:

$$\underset{630}{5\,(C_2H_2O_4 + 2H_2O)} + \underset{316}{2KMnO_4} + 3H_2SO_4 =$$

$$2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 18\,H_2O.$$

Для этой цѣли полученный осадокъ послѣ отфильтрованія и промыванія разлагался разведенною сѣрною кислотою и затѣмъ титровался растворомъ марганцевокислаго калія до наступленія неисчезающаго розоваго окрашиванія. Титръ раствора марганцевокислаго калія устанавливался съ такимъ разсчетомъ, что литръ раствора содержитъ 6,3 grm. химически чистой щавелевой кислоты. Найденное количество глицерина высчитывается изъ слѣдующаго уравненія:

$$\underset{92}{C_3 H_5 (OH)_3} + 6O = CO_2 + \underset{126}{(C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 0)} + H_2 O$$

слѣдовательно при установкѣ раствора марганцевокислаго калія, употребляемаго для титрованія (i 000 = 6,3 щавелевой кислоты), каждый потраченный к. с. послѣдняго соотвѣтствуетъ 0,0046 grm. глицерина.

Въ заключеніе слѣдуетъ еще указать на возраженія и вызванныя ими модификаціи метода Benedikt'a и Szigmond'a, хотя по нашему мнѣнію, онѣ вовсе не заслуживаютъ того, чтобы подробно на нихъ останавливаться.

Напримѣръ, указываютъ, что жидкость, подлежащая окисленію, содержитъ послѣ выдѣленія жирныхъ кислотъ еще всѣ растворимыя жирныя кислоты, заключавшіяся въ изслѣдуемомъ мылѣ.

За то можно съ положительностью принять, что эти кислоты при окисленіи при описанныхъ условіяхъ не даютъ ни щавелевой кислоты, ни какой нибудь другой кислоты, выпадающей отъ извести въ уксуснокисломъ растворѣ, такъ что ихъ присутствіе не имѣетъ вліянія на опредѣленіе глицерина [1]).

Правда, Johnstone [2]) указалъ, что масляная кислота при окисленіи переходитъ почти вполнѣ въ щавелевую кислоту.

Однако это указаніе опровергнуто изслѣдованіями Mangold'a при точномъ исполненіи условій опыта, предписанныхъ Benedikt'омъ и Szigmondy'омъ.

Allen [3]) предлагаетъ замѣнять прибавку сѣрнистой кислоты

---

[1]) Benedikt Analyse d. Fette 184.
[2]) Chem. N. 63, 11 Ref. Benedikt Analyse d. Fette 184.
[3]) Commercial organie. Analysis London 1876. Ref. Benedikt Analyse Fette 183.

прибавкою сѣрнистокислаго натра. Предложеніе это основано на свойствѣ свободной сѣрнистой кислоты дѣйствовать окисляющимъ образомъ въ прпсутствіи перекиси марганца, обстоятельство, которое предусмотрѣно однако уже Benedikt'омъ и Zsigmondy'омъ и исключается при выполненіи указаній, данныхъ этими авторами, что сѣрнистой кислоты слѣдуетъ прибавлять лишь столько, сколько необходимо для полнаго обезцвѣчиванія, и что жидкость должна быть отфильтрована отъ перекиси марганца еще при сильно щелочной реакціи. Наши контрольные опыты обнаружили полнѣйшее постоянство въ полученныхъ результатахъ.

Слѣдуетъ еще упомянуть о предложенной Herbig'омъ [1]) замѣнѣ сѣрнистой кислоты перекисью водорода. Хотя опыты Herbig'а подтвердились вполнѣ удовлетворительными результатами Mangold'а [2]), тѣмъ не менѣе нѣтъ еще никакого особеннаго повода отдавать предпочтеніе предложенію Herbig'а предъ приведеннымъ нами методомъ. Для иллюстраціи сказаннаго приведемъ краткое сравненіе результатовъ нѣкоторыхъ опредѣленій глицерина, полученныхъ van-der-Becke путемъ взвѣшиванія глицерина in substantia, выдѣленнаго изъ нѣкоторыхъ жировъ по способу окисленія Benedikt'а и Zsigmondy'а, и количествъ глицерина, полученныхъ изъ разсчета чиселъ омыленія [3]).

	a Число омыленія.	b Глицеринъ вычисл. изъ a.	c Глицер. Benedikt Zsigmondy.	d Глиц. по v. d. Becke.
Оливк. масло .	191,8 — 203,0	10,49 — 11,10	10,15 10,38	6,41
Льнян. масло .	188,4 — 195,2	10,24 — 10,66	9,45 9,97	6,20
Кокос. масло .	270 — 275	14,76 — 14,83	13,3 14,5	—

[1]) Inaugural-Dissertation Leipzig 1890 Ref. Benedikt. Analyse d. Fette 184.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891 Heft. 13.
[3]) Benedikt Analyse d. Fette 185.

Сало	196,5	10,72	9,94 9,98 10,21	7,84
Коровье масло .	227	12,51	11,59	10,59

Изъ только что приведенной таблицы видно, что наихудшіе результаты получаются при непосредственномъ взвѣшиваніи глицерина in substantia.

Однако нашъ аналитическій матеріалъ тоже представлялъ нѣкоторые случаи, которые не позволяли примѣнять вышеупомянутыхъ методовъ. Это были мыла, для приготовленія которыхъ употребляли этиловый алкоголь, переходящій, аналогично глицерину, при окисленіи марганцовокислымъ каліемъ въ щавелевую кислоту. Въ этихъ случаяхъ опредѣленіе производилось по способу J. Spencer'a [1]): 5 grm. мыла растворяются въ горячей водѣ, разлагаются разведенною сѣрною кислотою, и выдѣленныя жирныя кислоты, по охлажденіи, отфильтровываются, промываются водою, нейтрализуются углекислымъ баріемъ, еще разъ фильтруются, и фильтратъ выпаривается на водяной банѣ до консистенціи сиропа. Изъ остатка глицеринъ извлекается смѣсью изъ 1 части эфира и 3 частей 95% алкоголя, растворъ фильтруется, выпаривается на водяной банѣ. Такая процедура повторяется нѣсколько разъ; полученный наконецъ въ чистомъ видѣ глицеринъ послѣ высушиванія въ эксикаторѣ взвѣшивается.

Вкратцѣ слѣдуетъ упомянуть еще о нѣкоторыхъ способахъ, которые, не смотря на надлежащую разработку, все таки не представляютъ никакого практическаго преимущества предъ методомъ Benedikt'a и Zsigmondy'a.

Здѣсь прежде всего надо указать на предложенный Lewkowitsch'омъ [2]) методъ ацетилированія. По выдѣленіи жирныхъ кислотъ извѣстнымъ уже образомъ и нейтрализаціи водянаго фильтрата углекислымъ баріемъ, послѣдній выпари-

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1891. 560 Ref. Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuchungen u. Hygiene Jahrj. 5. 298.
[2]) Chem. Zeitung. 1889. 659.

вается. Изъ полученной сухой массы глицеринъ извлекается эфирнымъ алкоголемъ, вытяжка выпаривается, и полученный глицеринъ переводится въ уксуснокислый эфиръ и затѣмъ опредѣляется помощью послѣдующаго омыленія.

Пользуясь результатами, полученными по способу ацетилированія какъ сравнительными данными, Legler, Burghardt, Cross и Bevan, равно какъ и Hehner [1]) рекомендуютъ однако другой способъ опредѣленія глицерина, основанный на окисленіи глицерина двухромовокислымъ каліемъ въ присутствіи сѣрной кислоты; причемъ обратно титруется непотраченный двухромовокислый калій.

T. Gantter [2]) тоже пользуется двухромовокислымъ кали для окисленія растворовъ глицерина, но опредѣляетъ не избытокъ двухромовокислаго кали, а объемнымъ путемъ образовавшуюся углекислоту.

Planchon и Herbig [3]), равно и Suhr [4]) рекомендуютъ окисленіе марганцевокислымъ кали въ кисломъ растворѣ (въ присутствіи сѣрной кислоты).

Какъ въ предшествующихъ, такъ и при этомъ методѣ окисленіе глицерина бываетъ полное, до углекислоты и воды. Но при этомъ легко получаются слишкомъ высокіе результаты, что зависитъ отъ присутствія другихъ органическихъ веществъ, дающихъ при окисленіи также углекислоту. Обстоятельство достаточное для того, чтобы отдавать предпочтеніе методу Benedikt'a и Zsigmondy'a, при которомъ точность результатовъ нарушается лишь тогда, когда имѣются органическія соединенія, окисляющіяся въ щелочномъ растворѣ въ щавелевую кислоту.

---

[1]) J. Soc. Chem. Ind. 1889. 8. 4; The Analys. 12, 44. Ref. Benedikt Analyse d. Fette 186.
[2]) Zeitschr f. analyt. Chem. 1895. 34. 421.
[3]) Benedikt Analyse d. Fette 187.
[4]) Тоже.

Опредѣленіе содержанія щелочей. Какъ уже сказано было выше, при изслѣдованіи мыла обращается вниманіе прежде всего на содержаніе общаго количества щелочей, чтобы затѣмъ болѣе близко опредѣлить способъ соединенія щелочей въ изслѣдуемомъ мылѣ.

Опредѣленіе общаго количества щелочей. Сумму щелочей — свободныхъ, связанныхъ съ углекислотою, жирными и смолистыми кислотами, равно и съ кремневою и борною кислотою — мы обозначаемъ терминомъ «общее количество щелочей».

Для ихъ опредѣленія 10,0 мыла растворялись въ горячей водѣ, смѣшивались съ 30 к. с. нормальной сѣрной кислоты, послѣ подогрѣванія до полнаго выдѣленія сѣрныхъ кислотъ, оставляли охлаждаться и водный слой отфильтровывался. Послѣ повторнаго нагрѣванія остающагося жирнаго слоя съ чистою водою, охлажденія и фильтрованія, собранные фильтраты титровались нормальной натронной щелочью, причемъ въ качествѣ индикатора служила розоловая кислота.

Разсчетъ — разница между потраченными к. с. натронной щелочи и взятыми для изслѣдованія 30 к. с. нормальной сѣрной кислоты — производится на окись натрія, причемъ согласно уравненію: $98H_2SO_4 : 62Na_2O — 0{,}049 : 0{,}031$ каждому потраченному к. с. нормальной сѣрной кислоты соотвѣтствуетъ 0,031 grm. Na_2O. Нормальные растворы получались слѣдующимъ образомъ: продажная химически чистая щавелевая кислота растворялась, растворъ разбавлялся нѣсколькими каплями соляной кислоты и при частомъ помѣшиваніи кристаллизовался. Изъ полученной кристаллической муки ($C_2H_2O_4+2H_2O$) послѣ ея высушиванія между фильтровальной бумагой, брали 63 grm. и растворяли въ литрѣ. По этому раствору производилась установка ѣдкой щелочи, причемъ химически чистая водная окись натрія растворялась въ небольшомъ количествѣ концентрированнаго спирта и сквозь стеклянную вату отфильтровывалась отъ нерастворимыхъ примѣсей (соды и др.), за-

тѣмъ разбавлялась такимъ количествомъ воды, чтобы 10 к. с. натронной щелочи точно соотвѣтствовали 10 к. с. щавелевой кислоты; такимъ образомъ каждый к. с. раствора содержалъ 0,04Na(OH). Нормальная натронная щелочь, которой заразъ мы приготовляли нѣсколько литровъ, сохранялась въ бутыли, снабженной трубкою съ натронъ—калькомъ, чтобы воспрепятствовать поступленію углекислоты изъ воздуха. Съ бюреткой, предназначенной для титрованія, бутыль была соединена такимъ образомъ, что наполненіе бюретки производилось снизу; бюретка, съ своей стороны, сверху была замкнута трубкою съ натронъ—калькомъ. Для приготовленія нормальной сѣрной кислоты, которая въ 1 к. с. должна содержать 0,049 grm. H_2SO_4 мы разводили 52 к. с. химически чистой сѣрной кислоты водою до литра и, по охлажденіи, растворъ устанавливали по отношенію къ нормальной натронной щелочи такимъ образомъ, что 10 к. с. кислоты требовали для нейтрализаціи точно 10 к. с. раствора щелочи.

Чтобы окончательно убѣдиться въ правильности своихъ нормальныхъ растворовъ, мы брали въ 3 пробахъ нормальной сѣрной кислоты и опредѣляли содержаніе сѣрной кислоты resp. SO_3 вѣсовымъ путемъ. Сѣрная кислота при соблюденіи всѣхъ мѣръ предосторожности осаждалась 1% хлористымъ баріемъ, осадокъ собирался на фильтрѣ, послѣдній сжигался, и изъ полученнаго сульфата барія разсчитывалось количество сѣрнаго ангидрида (SO_3) по слѣдующей формулѣ:

$BaSO_4$ 233 : $SO_3$80 = найден. количеству: X. т. е. умноженіемъ найденнаго вѣса сѣрнокислаго барита на коэффиціентъ 0.3434.

Нормальная сѣрная кислота, которой тоже приготовлялось большое количество, сохранялась такимъ же образомъ, какъ натронная щелочь: какъ бутыль, такъ и соединенная съ нею бюретка были снабжены трубками съ хлористымъ кальціемъ, чтобы мѣшать разжиженію раствора влагою изъ воздуха.

Содержаніе свободной щелочи. Непостоянство мылъ, жирнокислыхъ солей, жирныхъ кислотъ въ растворѣ — т. е. ихъ еще не совсѣмъ выясненное расщепленіе на основныя и кислыя соли, и, вѣроятно, также на свободную щелочь и кислую соль, создало массу противорѣчій и предложеній по отношенію къ выбору индикаторовъ при титрованіи свободной щелочи мылъ и способовъ опредѣленія. Такъ Draper [1]) указываетъ на то, что алкогольные растворы мягкихъ мылъ, окрашивающіе фенолъ-фталеинъ въ красный цвѣтъ, теряютъ это свойство послѣ фильтраніи. На сколько нагрѣваніе и количество растворяющаго средства могутъ имѣть вліяніе на результаты, видно уже изъ цитированныхъ нами въ предисловіи работъ. Frerichs [2]) указываетъ на то обстоятельство, что мыла, не измѣняющія фенолъ-фталеина, окрашиваютъ лакмусъ въ интенсивно синій цвѣтъ. Правила для пробы, предписываемое нѣмецкою фармакопеею (принятое также и нашею фармакопеею) для медицинскихъ мылъ, по которому растворъ 1 gr. мыла въ 5 к. с. горячаго алкоголя не долженъ давать краснаго окрашиванія съ одною каплею фенолъ-фталеина, подвергается критикѣ со стороны Dietrich'a [3]), который считаетъ, во-первыхъ, это требованіе слишкомъ строгимъ и во-вторыхъ въ указанномъ смыслѣ ненадежнымъ. Послѣднее онъ мотивируетъ тѣмъ, что въ горячемъ алкогольномъ растворѣ всегда отщепляется свободная щелочь. Доказательствомъ этого можетъ служить то обстоятельство, что горячій алкогольный растворъ мыла, дающій съ фенолъ-фталеиномъ интенсивно красное окрашиваніе, теряетъ этотъ цвѣтъ при охлажденіи.

Предшествующее относилось къ качественному опредѣленію въ мылахъ свободной щелочи и мы должны указать вкратцѣ на цѣлый рядъ предложенныхъ методовъ качественнаго опредѣленія. Такъ Stas [4]) растираетъ растворъ мыла съ каломе-

---

[1]) Chem. Zeitung 1889. 119.
[2]) Apotheker Zeitung 1897. 177.
[3]) Hellenberg. Annalen 1897.
[4]) Benedikt Analyse d. Fette 248.

лемъ, который въ присутствіи свободныхъ щелочей принимаетъ черный цвѣтъ (образованіе закиси ртути). По Stein'у [1]) примѣняется сулема, причемъ свободная щелочь даетъ красный осадокъ окиси ртути.

Naschold [2]) примѣняетъ азотнокислую закись ртути, дающую черную окраску.

Реакція чувствительная и въ противоположность сулемѣ примѣнима также при смолистыхъ мылахъ.

Всѣ упомянутые методы рекомендуются для качественнаго опредѣленія свободныхъ щелочей въ мылахъ, особенно въ медицинскихъ, которыя желательно получать совершенно свободными отъ щелочей.

Для количественнаго опредѣленія свободныхъ щелочей Норе [3]) растворяетъ около 30 grm. мыла въ абсолютномъ алкоголѣ, причемъ свободныя и жирнокислыя щелочи переходятъ въ растворъ, углекислая же (также кремнекислая и борнокислая) щелочь задерживается; фильтруетъ и фильтратъ титруетъ послѣ прибавленія фенолъ-фталена $^1/_{10}$ нормальною соляною кислотою.

Болѣе обстоятеленъ, не представляя однако, по Benedikt'у, болѣе точныхъ результатовъ, методъ Moffet'a [4]), по которому 10 grm. мыла растворяютъ въ 150—180 к. с. алкоголя, фильтруютъ при нагрѣваніи черезъ воронку съ двойными стѣнками, промываютъ осадокъ теплымъ алкоголемъ, и на поверхности жидкости пропускаютъ токъ хорошо промытой углекислоты, причемъ происходитъ выдѣленіе щелочи въ видѣ карбоната. Даютъ жидкости отстоять до проясненія, подогрѣваютъ на водяной банѣ, фильтруютъ осадокъ промываютъ теплымъ спиртомъ, растворяютъ его въ водѣ и титруютъ.

Чтобы не тратить слишкомъ большихъ количествъ алкоголя на растворенie мыла, и чтобы помѣшать алкогольному

---

[1]) Zeitsch. f. analyt. Chemie 5. 292.
[2]) Benedikt Analyse d. Fette 248.
[3]) Chem News 43 219. Rcf. Benedikt Analyse d. Fette 248.
[4]) Benedikt Analyse d. Fette 248.

раствору мыла застывать во время фильтраціи, Spaeth [1]) предложилъ извлеченіе мыла слѣдующимъ способомъ:

Продырявленное дно стаканчика, имѣющаго форму обыкновеннаго вѣсоваго стакана, покрывается слоемъ, толщиною въ 1 сант., прокаленнаго асбеста, надъ нимъ кладется кружокъ фильтровальной бумаги, а надъ послѣднимъ помѣщается продырявленная стеклянная пластинка, приложенная къ стаканчику. Высушенный при 105° С· стаканчикъ взвѣшивается. Затѣмъ въ него кладутъ 5—6 grm. мелко наскобленнаго мыла, которое высушивается сначала при 30° — 50°С, потомъ медленно при болѣе высокой температурѣ и наконецъ при 105° С. Послѣ высушиванія стаканчикъ помѣщается въ экстракціонный аппаратъ Soxhlet'a и экстрагируется алкоголемъ. Вмѣсто стаканчика можно также употреблять соотвѣтственной величины Gooch'овскій тигель.

Dieterich [2]) рекомендуетъ для опредѣленія свободныхъ щелочей 1 гр. мыла растворять въ 20—80 к. с. воды, смѣшать съ такимъ количествомъ поваренной соли, чтобы небольшая часть соли оставалась нерастворенною, выщелоченное мыло фильтровать при послѣдующемъ промываніи насыщеннымъ растворомъ поваренной соли, осадокъ растворять въ водѣ, еще разъ насыщать солью и фильтраты титровать $^1/_{100}$ нормальною сѣрною кислотою съ фенолъ-фталеиномъ. Dieterich упускаетъ при этомъ изъ виду диссоціацію мылъ въ водномъ растворѣ, обстоятельство, которое побуждаетъ Benedikt'a [3]) относиться къ этому методу съ сомнѣніемъ.

Чтобы указать на тѣ противорѣчія, которыя встрѣчаются въ методѣ Dieterich'a, приведемъ еще одно литературное указаніе, которое стоитъ въ прямомъ противорѣчіи съ упомянутымъ способомъ.

Въ Фармацевтическомъ журналѣ [4]) указано, что при по-

---

[1]) Zeitschr. f. angewandt. Chemie 1896. 5.
[2]) Helfenberger Annalen 1887. 1888, 1889.
[3]) Benedikt Analyse d. Fette 250.
[4]) Pharm. Zeitschr. 1892, 599.

вторномъ насыщеніи мыльнаго раствора солью увеличивается количество свободной щелочи. Такъ послѣ однократнаго насыщенія солью мыло обнаружило 0,67% свободной щелочи, послѣ двукратнаго 1,17%, и послѣ 3 кратнаго 1,34% свободной щелочи.

Указывая на недостатокъ пробы мылъ на свободную щелочь, Geisler [1]) рекомендуетъ производить ее (пробу) помощью сулемы при непосредственномъ увлаженіи мыла, слѣдовательно безъ растворенія и обусловленной этимъ ошибки отъ диссоціаціи.

При выборѣ какого нибудь болѣе точнаго метода, можно было исходить изъ двухъ точекъ зрѣнія.

Приспособить способъ изслѣдованія мылъ къ практическимъ условіямъ ихъ примѣненія т. е. если мыло употребляется съ водою, причемъ наступаетъ вторичное отщепленіе свободной щелочи, оказывающее свое дѣйствіе на кожу вмѣстѣ съ жирнокислыми щелочами, то и опредѣленія свободной щелочи должно производиться въ водномъ растворѣ.

Однако опредѣленіе свободной щелочи въ водныхъ растворахъ не примѣнимо къ рѣшенію одного очень важнаго для оцѣнки медицинскихъ мылъ вопроса, а именно о вліяніи свободной щелочи на прочность мылъ, по этому при опредѣленіи свободной щелочи старались избѣгать вторичной диссоціаціи и опредѣляли ихъ въ алкогольномъ мыльномъ растворѣ по вышеописанному методу. Примѣняемая при изслѣдованіи $^1/_{10}$ нормальная сѣрная кислота приготовлялась такимъ же образомъ, какъ и при опредѣленіи общаго и количества щелочей и сохранялась съ тѣми же предосторожностями, какъ и тамъ.

Углекислая щелочь. Опредѣленіе углекислой щелочи слѣдовало вслѣдъ за опредѣленіемъ свободной щелочи. Послѣ растворенія высушенной мыльной пробы въ абсолютномъ алкоголѣ, остающійся нерастворимый остатокъ экстрагировался водою, и полученный растворъ титровался $^1/_{10}$ нормальной кислотой въ присутствіи метилъ-оранжа въ качествѣ индикатора. Предварительное высушиваніе, исключило ука-

[1]) Pharm. Centralhalle 1899.

занный F. M. Horn'омъ [1]) источникъ ошибокъ, зависящій отъ наступающаго при растворенiи необезвоженнаго вещества, разжиженiя абсолютнаго алкоголя, а вслѣдствiе этого и растворенiя углекислыхъ щелочей рядомъ съ свободными.

Gräger [2]) рекомендуетъ выдѣленiе мыла въ водномъ растворѣ помощью насыщенiя поваренною солью и послѣдующее опредѣленiе остающихся въ растворѣ карбоната и свободной щелочи путемъ титрованiя; за вычетомъ опредѣляемой по Норе свободной щелочи, получается щелочь, связанная съ углекислотою. На основанiи аналогiи этого способа съ методомъ Dieterich'a для опредѣленiя свободной щелочи и здѣсь примѣнимо сказанное уже тамъ о неудобствѣ этого способа.

Далѣе находящiеся въ мылѣ въ небольшомъ количествѣ бура и силикаты, которые, какъ сказано, не растворяются въ алкоголѣ, могутъ при своемъ растворенiи въ водѣ и послѣдующемъ титрованiи вызвать бо̀льшiй расходъ кислоты, чѣмъ это требовалось бы для опредѣленiя углекислыхъ щелочей. Для избѣжанiя этого источника ошибокъ предложено прямое опредѣленiе углекислоты т. е. разложенiе мыла соляною кислотою и собираніе выдѣляющейся углекислоты въ взвѣшенныхъ трубкахъ съ натръ-известью или въ кали-аппаратахъ.

Намъ пришлось считаться съ этимъ обстоятельствомъ только въ трехъ случаяхъ, о чемъ болѣе подробное будетъ изложено при описанiи способовъ опредѣленiя постороннихъ примѣсей въ мылахъ.

Опредѣленiе общаго количества жира. Аналогично щелочамъ подъ терминомъ общее количество жира мы понимаемъ опредѣленiе всѣхъ жирныхъ кислотъ мыла и жиръ, оставшiйся неизмѣненнымъ при омыленiи (нейтральный жиръ).

Для опредѣленiя [4]) общаго содержанiя жира мы растворяли 5—10 gr. мыла въ небольшомъ количествѣ воды и

---

[2]) Zeitschr. f. d. chem. Industrie 1887, 85. Ref. Benedikt, Analyse d. Fette 250.

[3]) Polyt. Notizblatt 12. 177 Ref. Benedikt Analyse der Fette. 250.

[4]) Benedikt Analyse der Fette 252.

подогрѣвали въ стаканчикѣ съ избыткомъ разведенной сѣрной кислоты до тѣхъ поръ, пока выдѣленныя жирныя кислоты не всплывали на верхъ въ видѣ совершенно прозрачнаго слоя, въ которомъ не видно было больше ни одной бѣлой точки. Застывшій при охлажденіи кружекъ жира продыравливался съ помощью стеклянной палочки въ 2-хъ точкахъ на периферіи, а именно пониже носика стакана и на противоположномъ концѣ, и водный слой сливался черезъ фильтръ. Кружокъ жира повторно плавился, промывался чистою водою, снимался, высушивался надъ сѣрною кислотою въ разрѣженномъ пространствѣ и взвѣшивался. Кислая водная жидкость пропускалась черезъ маленькій фильтръ, задержанныя незначительныя количества жирныхъ кислотъ растворялись въ эфирѣ, послѣдній выпаривался въ взвѣшенной чашкѣ, остатокъ взвѣшивался и прибавлялся къ главной массѣ.

Если предшествующій способъ и можно считать очень точнымъ, то отрицательною его стороною является большая трата времени, ибо высушиваніе въ эксикаторѣ требуетъ нѣсколько недѣль.

Въ виду этого, для упрощенія были предложены разные методы. Такъ Е. Мауег [1]) полагаетъ практически вполнѣ пригоднымъ и быстрымъ методомъ, по которому высушиваніе выдѣленныхъ жирныхъ кислотъ производится путемъ нагрѣванія въ полукруглой чашкѣ надъ небольшимъ пламенемъ, пока не прекращается трескъ, обусловленный удаленіемъ водяныхъ паровъ, и начинается развитіе паровъ жирныхъ кислотъ.

Samelson [2]) растворяетъ выдѣленный жирный кружокъ въ абсолютномъ алкоголѣ, выпариваетъ послѣдній и высушиваетъ затѣмъ въ теченіи часа въ водяномъ сушильномъ шкафу.

Ни предложенная Gawalowsky'мъ [3]) замѣна предложенная Samelson'омъ растворяющаго средства петролейнымъ эфиромъ,

---

[1]) Benedikt Analyse d. Fette 253
[2]) Chemik. Zeitg. 1888. 355.
[3]) Zeitsch. f. analyt. Chem. 24, 219.

ни указанный для той же цѣли другими авторами, Bolley [1]), Hope [2]), Pinchon [3]), Schulze [4]), Hugenberg [5]), Pinette [6]), этиловый эфиръ не даютъ вполнѣ точныхъ результатовъ. Немаловажнымъ источникомъ ошибокъ при этомъ является способность олеиновой кислоты поглощать кислородъ при повышенной температурѣ и доступѣ воздуха, обстоятельство, имѣющее мѣсто даже при небольшой продолжительности высушиванія.

E. Spaeth [7]), желая найти такой методъ, который давалъ бы возможно точные результаты и притомъ не требовалъ бы для своего выполненія много времени, подвергъ различные предложенные способы надлежащей провѣрки. Въ отношеніи опредѣленія жирныхъ кислотъ Spaeth остановился спеціально на методѣ Hugenberg'а и Pinette'а и послѣ многихъ опытовъ пришелъ прежде всего къ заключенію, что легко закипающій петролейный эфиръ является наиболѣе цѣлесообразнымъ растворителемъ жирныхъ кислотъ и жира, такъ какъ онъ не растворяетъ воды, а также почти никакихъ красящихъ и прочихъ постороннихъ составныхъ частей. Что касается высушиванія жирныхъ кислотъ, то Spaeth находитъ, что путемъ высушиванія въ водяномъ шкафу при высокихъ температурахъ иногда не получится постоянство вѣса, ибо при этомъ существуютъ два источника ошибокъ.

Первый источникъ, окисленіе олеиновой кислоты упомянутъ уже нами; второй же заключается въ хотя только незначительной, все же замѣтной летучести олеиновой кислоты.

На основаніи этихъ наблюденій Spaeth предпринимаетъ выпариваніе (улетучиваніе) петролейнаго эфира и затѣмъ высушиваніе жирныхъ кислотъ въ водяной банѣ при постоянномъ притокѣ водорода.

---

[1]) Dingler. Journal. 125. 385.
[2]) Chem. News 43. 218. Ref. Benedikt Analyse d. Fette 254.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie 23. 100.
[4]) Тоже 26, 27.
[5]) Chem. Zeitung. 1891. 33.
[6]) Тоже, 1890. 1442.
[7]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 5.

Согласно этому, Spaeth беретъ 4—5 gr. мыла, если въ немъ мало воды или 5—6 gr., если мыла содержатъ много воды, кладетъ ихъ въ тарированную колбу, шейка которой посрединѣ расширена и въ своей узкой части помѣчена чертою съ обозначеніемъ 120 к. с.

Мыло растворяется въ 50° алкоголѣ въ теплѣ и затѣмъ дополняется той же крѣпости алкоголемъ до черты 120.

Послѣ помѣшиванія опредѣленное количество этого раствора помѣщается въ раздѣлительной воронкѣ, разлагается разведенной сѣрной кислотой, и выдѣленныя жирныя кислоты взбалтываются съ 100 к. с. петролейнымъ эфиромъ. 50 к. с. ратвора жирныхъ кислотъ въ петролейномъ эфирѣ берутъ во взвѣшенную колбу и эфиръ отгоняютъ на водяной банѣ при температурѣ 60—80° въ токѣ водорода. Когда петролейный эфиръ улетучится, водяную баню нагрѣваютъ до кипѣнія, пропускаютъ еще нѣкоторое время черезъ колбу водородъ, даютъ остынуть и высушиваютъ надъ концентрированною сѣрной кислотою подъ стекляннымъ колоколомъ.

Этотъ же методъ, по Benedikt'у [1]) оказывается небезупречнымъ, такъ какъ незначительная часть эфирнаго раствора растворяется въ алкогольно-водномъ слоѣ.

Caillet [2]), какъ Wagner [3]) и Buchner [4]) предлагаютъ способъ, по которому жирныя кислоты послѣ выдѣленія изъ мыльнаго раствора опредѣляются по ихъ объему. Слишкомъ крупные источники ошибокъ заставляютъ Benedikt'а [5]) не рекомендовать методъ Caillet'а и Wagner'а. По отношенію способа Buchner'а аналогичное указаніе сдѣлано также со стороны Хлопина [6]).

Pons [7]), Schulze [8]), равно Meister [9]) предлагаютъ свой методъ для объемнаго опредѣленія жирныхъ кислотъ въ мылахъ.

---

[1]) Benedikt, Analyse d. Fette 256.
[2]) Polyt. Centralbl. 1854. 667 Ref. Benedikt Analyse d. Fette.
[3]) Wagners Jahresberichte 1865. 320.
[4]) Dinglers Journal 159. 308.
[5]) Benedikt. Analyse d. Fette 257.
[6]) Журналъ Русск. Общ. охран. народн. здравія 1891 г. № 8—9.
[7]) Wagners Jahresberichte 1865. 320.
[8]) Dinglers Journal 191. 245.
[9]) Berlin. Berichte 1873. 1742 Ref. Benedikt Analyse d. Fette 258.

Исходя изъ нормальнаго мыла, которое можетъ быть выбираемо по желанію и служитъ объектомъ для сравненія, названные авторы пользуются для этой цѣли Clark'овскимъ способомъ опредѣленія жесткости воды, основанномъ на нерастворимости въ водѣ жирнокислыхъ солей щелочныхъ земель. Прибавляя такимъ образомъ къ мыльному раствору растворъ солей кальція или барія, получаютъ выдѣленіе жирныхъ кислотъ въ видѣ солей извести resp. барита; конецъ реакціи узнается по потерѣ способности образовать пѣну. Основныя черты всѣхъ, предложенныхъ на этомъ принципѣ опредѣленій жирныхъ кислотъ, въ сущности однѣ и тѣ же, такъ что можемъ ограничиться описаніемъ одного метода Pons'a. Послѣдній беретъ для титрованія растворъ хлористаго кальція, такъ приготовленнаго, чтобы 1 к. с. этого раствора точно соотвѣтствовалъ 0,01 gr. мыла съ извѣстнымъ содержаніемъ жирныхъ кислотъ, (Na_2O 6% жирныхъ кислотъ 64%, воды 30%), слѣдов. 1 к. с. раствора хлористаго кальція въ состояніи прекратить образованіе пѣны въ мыльномъ растворѣ, содержащемъ 0,01 gr. вышеуказаннаго состава мыла. 10 к. с. нормальнаго раствора хлористаго кальція и около 20 к. с. дестиллированной воды наливаются въ бутыль съ стекляною пробкою, вмѣстимостью въ 60—80 к. с. Съ другой стороны 10 grm. изслѣдуемаго мыла растворяются въ 100 к. с. алкоголя, причемъ нерастворимыя части отфильтровываютъ и изслѣдуютъ отдѣльно. Затѣмъ растворъ разводятъ до литра и даютъ приливающаго изъ бюретки въ растворъ хлористаго кальція до тѣхъ поръ пока пѣна послѣ взбалтыванія будетъ оставаться нѣкоторое время.

Содержаніе жирныхъ кислотъ изслѣдуемаго мыла относится къ содержанію ихъ въ нормальномъ мылѣ, какъ 10 къ числу израсходованныхъ кубич. сантиметровъ изслѣдуемаго раствора мыла.

Болѣе важную модификацію описаннаго способа представляетъ титрованіе мыла растворомъ азотнокислаго свинца. И здѣсь происходитъ выдѣленіе жирныхъ кислотъ въ видѣ не-

растворимыхъ солей свинца, конецъ реакціи устанавливается съ помощью іодъ-кали-бумажки (образованія PbI_2).

Очевидно, что получаемыя только что указаннымъ путемъ числа могутъ считаться только относительными, а потому упомянутые методы не нашли себѣ примѣненія въ настоящей работѣ.

Какъ уже сказано, за опредѣленіемъ общаго жира должна слѣдовать болѣе точная характеристика его т. е. опредѣленіе, состоитъ ли жиръ, изъ свободныхъ и связанныхъ жирныхъ слотъ или изъ нейтральныхъ жировъ.

Свободныя жирныя кислоты. Указанная уже въ предисловіи, и при опредѣленіи свободныхъ щелочей точка зрѣнія о легкой расщепляемости мылъ въ растворахъ на свободную щелочь и жирныя кислоты resp. на кислыя жирнокислыя соли представляется намъ еще не вполнѣ ясною. Во всякомъ случаѣ съ разныхъ сторонъ высказанъ былъ взглядъ, что мыло можетъ одновременно содержать свободныя щелочи и свободныя кислоты.

Опредѣленіе свободныхъ жирныхъ кислотъ производится аналогично опредѣленію свободныхъ щелочей растворенiемъ выдѣленнаго нижеуказаннымъ способомъ жира въ абсолютномъ алкоголѣ и титрованіемъ полученнаго раствора $^1/_{10}$ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра.

Нейтральный жиръ. Содержащійся въ мылѣ неразложенный жиръ опредѣляется вмѣстѣ съ находящимися въ небольшомъ количествѣ неомыляющимися составными частями мыла. Для этого мы пользуемся растворимостью неразложеннаго жира въ обыкновенномъ и петролейномъ эфирѣ и хлороформѣ, въ которыхъ жирнокислыя соли и другія составныя части нормальнаго мыла не растворимы.

При выборѣ экстрагирующаго средства мы предпочли петролейный эфиръ на основаніи данныхъ Bolley'a Perutz'a и другихъ, по которымъ этиловый эфиръ извлекаетъ изъ роднаго раствора большія количества мыла. Сдѣланное Gottlieb'омъ [1]) предложеніе, переводить сначала жирныя кислоты

въ соли щелочныхъ земель и затѣмъ экстрагировать, оставлено названными авторами, какъ не пригодное, на основаніи собственной провѣрки этого способа. Далѣе мы пользовались въ нашей работѣ также указаніемъ Bolley'a и Perutz'a относительно примѣненія петролейнаго эфира съ точкою кипѣнія ниже 85° C.

Самое опредѣленіе производилось такимъ образомъ: около 10 gr. предварительно высушеннаго мыла растворялись въ абсолютномъ алкоголѣ, профильтрованный растворъ выпаривался въ стаканчикѣ съ 5—7 кратнымъ количествомъ предварительно промытаго соляною кислотою и прокаленнаго песка. Остатокъ высушивался и экстрагировался петролейнымъ эфиромъ въ Soxhlet'овскомъ аппаратѣ. Заключавшіяся въ экстрактѣ свободныя жирныя кислоты опредѣлялись титрованіемъ щелочью, по предыдущему и вѣсъ ихъ вычитался изъ найденнаго вѣса нейтральнаго эфира.

Хотя указанный способъ оказался достаточно совершеннымъ, тѣмъ не менѣе, считаемъ нужнымъ указать бѣгло на нѣкоторые другіе методы, существующіе въ литературѣ. Такъ Lewkowitsch [2]) рекомендуетъ выдѣлять нейтральный жиръ изъ общаго жира, опредѣленнаго раньше описаннымъ способомъ, по которому общій жиръ растворяется въ алкоголѣ, нейтрализуется точно и затѣмъ взбалтывается съ петролейнымъ эфиромъ.

Только очень небольшія, а потому и незаслуживающія описанія измѣненія предлагаетъ Waltke [3]), Wolff [4]), рекомендуетъ въ своемъ методѣ экстракцію посредствомъ анилина и затѣмъ этиловаго эфира, это видоизмѣненіе нельзя однако признать какимъ нибудь замѣтнымъ усовершенствованіемъ способа.

---

[1]) Benedikt, Analyse d. Fette 259.
[2]) Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes. Ref. Ibid. 259.
[3]) Chemik. Zeitung 1896. XX. 38.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 570.

Разъ мы опредѣлили описаннымъ путемъ общее содержаніе жира, свободныя жирныя кислоты и нейтральный жиръ, то содержаніе въ мылѣ связанныхъ кислотъ не трудно опредѣлить изъ разницы.

Слѣдуетъ къ этому еще прибавить, что найденныя изъ опыта количества жирныхъ кислотъ, согласно принятому обыкновенію, пересчитывались нами на ангидриды, путемъ вычитанія 3,25% изъ найденнаго вѣса. При этомъ допускается, что въ преобладающемъ числѣ случаевъ жиры состоятъ изъ стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислотъ.

100 ч. стеариновой кислоты ($C_{18}H_{36}O_2$) даютъ 96,83 частей ангидрида стеариновой кислоты ($C_{36}H_{70}O_3$);

100 ч. пальмитиновой кислоты ($C_{16}H_{32}O_2$) даютъ 96,48 ч. ангидрида пальмитиновой кислоты ($C_{32}H_{62}O_3$);

100 ч. олеиновой кислоты даютъ ($C_{18}H_{34}O_2$) даютъ — 96,81 ч. ангидрида олеиновой кислоты ($C_{36}H_{66}O_3$).

Въ заключеніе нами производилось опредѣленіе точки плавленія и застыванія жирныхъ кислотъ, іодныя числа Hübla и коэффиціенты омыленія жира, чтобы получить цифры, по которымъ можно было судить о природѣ жировъ, примѣненныхъ для приготовленія мыла.

Опредѣленіе точки плавленія. Причину различія результатовъ, получаемыхъ при опредѣленіи точки плавленія какъ жировъ, такъ и жирныхъ кислотъ слѣдуетъ искать прежде всего въ различіи методовъ и отсутствіи полнаго согласія взглядовъ относительно того, какую температуру надобно считать точкой плавленія ту ли, при которой жиръ начинаетъ становиться жидкимъ, или ту, при которой онъ становится совершенно прозрачнымъ. Поэтому болѣе, чѣмъ желательно, въ этомъ отношеніи придти къ соглашенію, или по крайней мѣрѣ, точно указывать методы, по которымъ производилось опредѣленіе. Benzemann [1]) пользуется для опредѣленія точки плавленія стеклянной трубкой, расширенной

[1]) Repertorium d. anal. Chem. 4. 165 и 6. 202.

посрединѣ, и запаянной на узкомъ концѣ. Въ расширенную часть трубки кладется изслѣдуемый жиръ; трубка соединяется съ термометромъ, ставится въ бокалъ наполненный водою и подогрѣвается. Температура при которой капля жира только начинаетъ вытекать, есть «начальная точка плавленія»; конечной точкою плавленія называется та температура, при которой изслѣдуемая капелька жира становится прозрачною. Очень распространенъ способъ опредѣленія точки плавленія предложенный Pohl'емъ [1]) по которому устанавливается температура при которой жиръ становится жидкимъ.

Ртутный шарикъ термометра опускаютъ на секунду въ жиръ, нагрѣтый немного выше точки плавленія, такъ что при вынимании ртутнаго шарика на немъ остается тонкій покровъ. Спустя нѣкоторое время термометръ помощью надѣтой на него пробки опускается въ реактивную пробирку такимъ образомъ, чтобы термометръ не достигалъ дна ея на 1 сант. Пробирку вѣшаютъ надъ асбестовой пластинкою, которая и подогрѣвается. Точка, при которой на нижнемъ концѣ ртутнаго шарика показывается капля жира, есть точка плавленія.

Къ извѣстному соглашенію въ этомъ отношеніи пришли Баварскіе химики, которые опредѣляютъ точку плавленія слѣдующимъ образомъ [2]). Въ капиллярную трубку 1—2 сант. всасываютъ растопленный жиръ, и нижній конецъ трубки запаиваютъ. Когда жиръ въ трубкѣ застынетъ (лучше черезъ 24 часа), прикрѣпляютъ ее къ резервуару ртутнаго термометра и предпринимаютъ опредѣленіе точки плавленія въ бокалѣ или реактивной пробиркѣ надъ водою, глицериномъ или сѣрной кислотою. Для нагрѣванія служитъ асбестовая пластинка. Моментъ, когда столбикъ жира становится совершенно прозрачнымъ, и есть точка плавленія.

Этотъ способъ даетъ нѣсколько болѣе высокіе результаты, чѣмъ предшествующіе, онъ указываетъ конечную точку плавленія.

---

[1]) Wiener Academie—Berichte 6. 587. Ref. Benedikt. Analyse. d. Fette. 96.
[2]) F. Bockmann. Chem.-techn. Untersuchungs-methoden. 1893, Bd. II, s. 458.

Для своихъ изслѣдованій мы пользовались вышеупомянутымъ методомъ съ той модификаціею, что вмѣсто запаянной капиллярной трубки мы примѣняли открытую. Какъ точку плавленія мы принимали ту температуру, при которой изслѣдуемый жиръ поднимался водою вверхъ по капиллярной трубкѣ. Сюда слѣдуетъ еще прибавить, что служившій для опытовъ термометръ былъ провѣренъ по нормальному.

Точка застыванія. Для опредѣленія точки застыванія мы пользовались методомъ Dalican'a [1]). Реактивная пробирка длиною въ 10—12 и шириною. въ 1,5—2 сант. наполнялось до $^2/_3$ жиромъ и подогрѣвалась Какъ только $^2/_3$ этого жира приходила въ расплавленное состояніе, подогрѣваніе прекращается; жиръ перемѣшивается и тогда вся масса по большей части становится жидкою; въ противномъ случаѣ слѣдуетъ продолжать нагрѣваніе. Затѣмъ въ средину этой массы опускаютъ въ перпендикулярномъ направленіи шарикъ термометра съ дѣленіемъ въ $^1/_5°$ и отмѣчаютъ температуру, какъ только съ краевъ начинается кристаллизація; затѣмъ помѣшиваютъ термометромъ, температура при этомъ нѣсколько падаетъ, но снова подымается до первоначально отмѣченной высоты. на которой и остается по крайней мѣрѣ 2 минуты; это и есть точка застыванія.

Въ полученныя т. о. точки плавленія, и застыванія поправокъ не вводилось.

Опредѣленіе іоднаго числа по Hübl'y. Іодное число показываетъ сколько процентовъ іода можетъ войти въ химическое соединеніе съ жиромъ, и опредѣляетъ такимъ образомъ содержаніе въ жирѣ ненасыщенныхъ жирныхъ кислотъ. Для производства опытовъ требуются слѣдующіе растворы [2]).

1) Растворъ іода. 25 grm. іода, 30 grm. хлорной ртути растворяютъ въ отдѣльности въ 500 к. с. 95% алкоголя, не содержащаго сивушныхъ маселъ; растворъ сулемы, если необходимо, фильтруется и затѣмъ оба смѣшиваются вмѣстѣ. Жид-

[1]) Benedikt Analyse d. Fette. 99.
[2]) Тоже, 150.

кость можно употреблять лишь послѣ 6 — 12 часоваго стоянія, ибо титръ вначалѣ быстро измѣняется. Но и позже крѣпость іоднаго раствора постепенно слабѣетъ, такъ что титръ долженъ предъ каждымъ новымъ рядомъ опытовъ быть снова установленъ.

2) Растворъ сѣрноватисто-кислаго натра. Онъ содержитъ въ литрѣ около 24 gr. соли, и установка его производится извѣстнымъ способомъ по сублимированному іоду.

3). Хлороформъ. Хлороформъ, употребляющійся для растворенія жировъ, испытывается на свою чистоту такимъ образомъ, что около 10 к. с. его смѣшиваютъ съ 10 к. с. іоднаго раствора, и, спустя 2—3 часа, количество іода, какъ въ этой смѣси, такъ и въ 10 к. с. запаснаго раствора, опредѣляются титрованіемъ. Если получаются согласныя числа, то хлороформъ годенъ къ употребленію.

4) Растворъ іодистаго кали. Онъ содержитъ 1 ч. іодистаго кали въ 10 ч. воды.

5. Крахмальный клейстеръ. Свѣже приготовленный 1% клейстеръ.

0,5 — 1,0 жирныхъ кислотъ кладутъ въ бутыль емкостью въ 500 — 800 к. с. съ хорошо притертою стеклянной пробкою, растворяютъ въ 10 к. с. хлороформа и помощью пипетки прибавляютъ 25 к. с. іодистаго раствора, причемъ при подобномъ опытѣ опорожняютъ пипетку совершенно одинаковымъ образомъ. Если послѣ взбалтыванія жидкость не совсѣмъ прозрачна, то прибавляютъ еще хлороформа. Если въ теченіи короткаго времени наступаетъ почти полное обезцвѣчиваніе жидкости, то надобно прибавить еще 25 к. с. іодистаго раствора. Количество іода должно быть настолько велико, чтобы жидкость черезъ 2 часа была еще интенсивно бураго цвѣта. По истеченіи этого времени реакцію можно считать законченною, однако предосторожности ради оставляютъ ее стоять еще 4 часа, смѣшиваютъ съ 15—20 к. с. раствора іодистаго кали, взбалтываютъ и прибавляютъ 300—500 к. с. воды.

Если при этомъ выдѣляется красный осадокъ іодистой ртути, это указываетъ, что іодистаго кали было прибавлено недостаточно и этотъ недостатокъ можно исправить послѣдующей

прибавкой іодистаго кали. Затѣмъ при постоянномъ помѣшиваніи приливаютъ раствора сѣрноватисто-натровой соли до тѣхъ поръ, пока водянистая жидкость и слой хлороформа становятся окрашенными въ бурый цвѣтъ только слабо. Затѣмъ прибавляютъ крахмальнаго клейстера (1 к. с.) и наконецъ титруютъ.

Непосредственно предъ или послѣ операціи 25 к. с. іоднаго раствора титруются помощью раствора сѣрноватисто-натровой соли т. о. устанавливается титръ іоднаго раствора. Разница въ расходѣ раствора сѣрноватисто-натровой соли до и послѣ опыта указываетъ количество іода, вошедшее въ соединеніе съ жиромъ и выражается *въ процентахъ взятаго для опредѣленія жира* т. о. находится «іодное число».

Опредѣленіе коэффиціента омыленія или числа Köttstorfer'а показываетъ, сколько требуется миллиграммовъ ѣдкаго кали для полнаго омыленія 1 gr. жира, т. е. необходимое для омыленія жира количество гидрата кали въ $^1/_{10}$ %.

Для опредѣленія коэффиціента омыленія [1]) приготовляютъ въ запасъ ½ нормальную соляную кислоту, титръ которой установленъ по гидрату кали, и алкогольный растворъ ѣдкаго кали точно установленный обычнымъ путемъ. Для приготовленія послѣдняго растворяютъ около 30 g. очищеннаго алкоголемъ ѣдкаго кали въ небольшомъ количествѣ воды, разводятъ до 1 литра виннымъ спиртомъ, свободнымъ отъ сивушныхъ маселъ, оставляютъ стоять на день и фильтруютъ въ бутыль, закупоренную каучуковой пробкою съ отверстіемъ. Въ отверстіе вставляется пипетка въ 25 к. с., на верхній конецъ которой надѣта каучуковая трубка съ зажимомъ. Бутыль помѣщается въ умѣренно тепломъ мѣстѣ.

Опредѣленіе производилось слѣдующимъ образомъ: 1—2 g. фильтрованнаго жира взвѣшивались въ широкогорлой колбѣ емкостью въ 150 – 200 к. с. Затѣмъ съ помощью пипетки, вставленной въ запасную бутыль, набираютъ 25 к. с. калійной щелочи и даютъ ей стекать въ колбу, причемъ, при каждомъ

[1]) Benedikt Analyse d. Fette 133.

опредѣленіи, пипетка опорожняется совершенно одинаковымъ образомъ; это лучше всего достигается отсчитываніемъ стекающихъ капель. Затѣмъ колбочку покрываютъ воронкою или вставляютъ въ нее стеклянную трубку, служащую холодильникомъ для обратнаго тока, подогрѣваютъ на водяной банѣ при частомъ взбалтываніи до слабаго кипѣнія, въ которомъ оставляютъ жидкость 15 минутъ, а при трудно омыляющихся жирахъ 30 минутъ и обратно титруютъ ½ N. соляной кислотою послѣ прибавки 1 к. с. спиртнаго раствора фенолъ-фталейна.

Такъ какъ титръ спиртово-калійной щелочи нѣсколько измѣнчивъ, ослабѣваетъ вслѣдствіе окисленія виннаго спирта на воздухѣ, то вначалѣ каждаго ряда опытовъ его снова устанавливаютъ и каждый разъ точно соблюдаютъ тѣ же условія, какъ при титрованіи самого жира, нагрѣвая, въ теченіи 15 минутъ 25 к. с. калійной щелочи на водяной банѣ до слабаго кипѣнія и затѣмъ только титруя.

Разница между найденнымъ при обратномъ титрованіи числомъ миллиграммовъ гидрата кали и тѣмъ, которое находилось въ 25 куб. с. ѣдкаго кали до опыта, расчитывается на 1 g. жира; это и будетъ коэффиціентъ омыленія.

Опредѣленіе постороннихъ примѣсей въ мылахъ. Къ вышеуказаннымъ опредѣленіямъ нормальныхъ составныхъ частей мыла слѣдуетъ прибавить еще небольшую группу постороннихъ примѣсей. Это суть, какъ уже указано, тѣ примѣси, которыя частью имѣютъ цѣлью повысить цѣнность мыла, частью служатъ для увеличенія вѣса, и должны поэтому быть разсматриваемы, какъ фальсификаціи. Мыла съ примѣсью жидкаго стекла, избытка воды, буры и гидрата глинозема находятъ себѣ преимущественно примѣненіе въ техникѣ, такъ какъ вслѣдствіе упомянутыхъ примѣсей повышается щелочность мылъ. Къ группѣ фальсификацій принадлежатъ примѣси мѣла, тяжелаго шпата, гипса, глины, крахмала, декстрина, клея и т. п. Помимо этихъ двухъ мы должны имѣть въ виду при анализѣ мылъ еще третью группу постороннихъ примѣсей, а именно тѣ примѣси, которыя, имѣютъ цѣлью придавать мыламъ пріятный запахъ, парфюмировать ихъ, или служить для

опредѣленныхъ косметическихъ и медицинскихъ цѣлей. Сюда относятся красящія вещества неорганическаго и органическаго происхожденія, эфирныя масла, нитробензолъ, алкоголь, сахаръ, сулема, фенолъ и др. Къ этимъ же примѣсямъ слѣдуетъ еще причислить очень распространенное примѣненіе смолистыхъ мылъ, которыя получаются путемъ омыленія жира и сосновой смолы или канифоли и поступаютъ въ продажу, въ видѣ дешеваго продукта.

Ограничиваясь въ настоящей работѣ опредѣленнымъ матеріаломъ, мы считаемъ нужнымъ тутъ же сказать, что при качественныхъ опредѣленіяхъ констатированы были нами только нѣкоторыя изъ упомянутыхъ примѣсей. Это были «красящія вещества, а именно изъ органическихъ метилоранжъ» (Methyl-orange), изъ неорганическихъ «ультрамаринъ». Изъ средствъ, примѣнявшихся съ цѣлью улучшенія запаха, можно было констатировать масло перечной мяты и нитробензолъ.

Незначительныя количества упомянутыхъ примѣсей, равно какъ ихъ побочное значеніе, давали намъ право не прибѣгать къ ихъ количественному опредѣленію.

Далѣе многіе образцы изъ изслѣдованныхъ нами мылъ обнаружили присутствіе спирта, который опредѣлялся т. о.: мыло растворялось въ водѣ, перегонялось съ прибавленіемъ кусковъ пемзы и къ части дестиллата прибавлялись іодъ и ѣдкій кали. Образованіе іодоформа указывало на присутствіе спирта.

Другую порцію перегона кипятили съ двухромовокаліевой солью и сѣрной кислотой; въ присутствіи спирта смѣсь окрашивалась въ зеленый цвѣтъ (возстановленіе хромовой кислоты въ окись хрома).

Вредное вліяніе присутствія алкоголя въ мылахъ на точность опредѣленія глицерина въ мылахъ по Benedikt'y и Zsigmondy было указано нами въ своемъ мѣстѣ.

Въ количественномъ опредѣленіи спирта въ изслѣдованныхъ намп мылахъ надобности не встрѣтилось. Мы могли убѣдиться, что количество спирта, содержащееся въ мылахъ, настолько

незначительно, что о вліяніи его на дезинфицирующія свойства ихъ не можетъ быть и рѣчи, такъ что и съ этой точки зрѣнія небыло надобности въ количественномъ опредѣленіи алкоголя.

О присутствіи нѣкоторыхъ неорганическихъ постороннихъ примѣсей въ изслѣдованныхъ нами мылахъ мы можемъ судить по количеству золы; таковое опредѣленіе нами и производилось слѣдующимъ образомъ: 5 — 10 grm. предварительно высушеннаго мыла озоляли осторожно въ фарфоровомъ тиглѣ извѣстнаго вѣса, охлаждали въ эксикаторѣ и послѣ охлажденія взвѣшивали.

Болѣе подробное изслѣдованіе минеральныхъ составныхъ частей мыла производилось въ нерастворимомъ въ спирту остаткѣ мыла. Послѣдній опредѣлялся такимъ образомъ, что мелко изрѣзанное мыло сушатъ сначала при болѣе низкой температурѣ, а потомъ при 100 градусахъ. Высушенное мыло обливаютъ 8—10 кратнымъ количествомъ абсолютнаго спирта и на водяной банѣ слегка нагрѣваютъ. Нерастворимыя въ алкоголѣ части вымываютъ спиртомъ, сушатъ при 100 градусахъ и взвѣшиваютъ. Въ этомъ нерастворимомъ остаткѣ могутъ содержаться:

1) Въ водѣ растворимыя соли, хлориды сульфаты и карбонаты щелочей, растворимое стекло, бура и т. п.

2) Въ водѣ нерастворимыя минеральныя вещества какъ напр. мѣлъ, глина, кремнеземъ и т. п.

3. Органическія вещества: крахмалъ, декстринъ, клей и растительная слизь.

Для опредѣленія присутствія углекислой, кремнекислой и борнокислой щелочи выщелачиваютъ полученный выше описаннымъ путемъ нерастворимый остатокъ холодной водой, фильтруютъ и опредѣляютъ въ фильтратѣ щелочь, связанную съ угольной, кремневой и борной кислотами, посредствомъ титрованія соляной кислотой съ Methylorange'омъ.

Затѣмъ жидкость подкисляли соляной кислотой и выпаривали, причемъ выдѣлялась кремневая кислота, если таковая содержалась въ мылѣ въ видѣ жидкаго стекла.

Послѣ отфильтровыванія кремневой кислоты въ жидкости опредѣляли борную кислоту посредствомъ куркумовой бумажки.

Намъ не удалось обнаружить, въ изслѣдованныхъ нами мылахъ присутствія борной кислоты, поэтому мы не будемъ здѣсь описывать способъ количественнаго опредѣленія этого соединенія.

Какъ мы уже указали раньше, въ присутствіи силикатовъ для опредѣленія углекислой щелочи необходимо прибѣгнуть къ болѣе сложнымъ манипуляціямъ. Въ этихъ случаяхъ мы вели опредѣленіе ихъ слѣдующимъ образомъ: 5 grm. даннаго мыла растворялись въ водѣ и разлагались посредствомъ соляной кислоты сначала при обыкновенной, а къ концу при повышенной температурѣ. Выдѣляющійся при этомъ угольный ангидридъ, высушивали посредствомъ хлористаго кальція и опредѣляли во взвѣшанномъ аппаратѣ для опредѣленія углекислоты (Kalirohr). Трубка съ хлористымъ кальціемъ передъ опытомъ была освобождена отъ окиси кальція пропусканіемъ угольной кислоты, а затѣмъ — отъ угольной кислоты — токомъ воздуха, не содержащимъ углекислоты.

Прибыль въ вѣсѣ аппарата показываетъ количество выдѣлившагося угольнаго ангидрида (CO^2).

Въ водѣ нерастворимыхъ минеральныхъ веществъ, указанныхъ въ п. 2, а равно и органичсскихъ веществъ въ изслѣдованныхъ мылахъ нами найдено не было.

Теперь намъ остается еще указать на тѣ способы, которыми мы пользовались для нахожденія и опредѣленія смолы.

Для качественнаго опредѣленія смолистыхъ веществъ рядомъ съ жирными кислотами существуетъ очень много методовъ, примѣненіе которыхъ сильно ограничивается присутствіемъ въ мылахъ олеиновой кислоты.

Изъ методовъ, предложенныхъ Sutherlands'омъ [1]), Vohls'омъ [2])

---

[1]) Zeitsch. f. analyt. Chem. 6. 259.
[2]) Dinglers Journal 204. 53.

Jean'омъ [1]), Berfoed'омъ [2]), Storch'омъ [3]) и Моравскимъ [4]), мы сочли наиболѣе подходящимъ методъ Storch'а.

Выдѣляемыя описаннымъ способомъ жирныя кислоты растворяются въ уксусномъ ангидридѣ [$(C_2 H_3 O)^2 O$], охлаждаются и осторожно смѣшиваются съ сѣрной кислотою уд. вѣса 1,53. Въ присутствіи смолистыхъ веществъ является интенсивное, хотя и скоро исчезающее красно-фіолетовое окрашиваніе.

Приэтомъ нужно указать, что растворъ долженъ до смѣшенія съ сѣрной кислотою быть достаточно охлажденнымъ, такъ какъ иначе окрашиваніе наступаетъ такъ быстро, что реакцію легко просмотрѣть.

Указаніе Ulzer'а [5]), что реакція эта свойственна не всѣмъ смоламъ, но главнымъ образомъ пригодна для опредѣленія сосновыхъ смолистыхъ веществъ и канифоли, могло служить только оправданіемъ для нашего выбора.

Количественный анализъ производился по способу Gladding'а [6]). Около 0,5 gr. выдѣленныхъ смолистыхъ и жирныхъ кислотъ (общее количество жира) растворяютъ въ градуированномъ цилиндрѣ въ 100 к. с. 20 к. с. 95% алкоголя, затѣмъ прибавляютъ 1 каплю раствора фенолфталеина и столько концентрированной калійной щелочи, чтобы жидкость пріобрѣла слабощелочную реакцію, и нагрѣваютъ на водяной банѣ. Затѣмъ жидкости даютъ остынуть, доливаютъ эфиромъ до 100 к. с., взбалтываютъ, прибавляютъ 1 grm. превращеннаго въ порошокъ и высушеннаго азотнокислаго серебра и взбалтываютъ до тѣхъ поръ пока не образуется въ видѣ колечка осадокъ жирнокислаго серебра; для этого требуется 15—20 минутъ. Если осадокъ, состоящій изъ жирнокислаго серебра, выдѣлился

---

[1]) Chem. News 26. 207. Ref. Benedikt Analyse d. Fette 218.
[2]) Ibid. 217.
[3]) Ber. d. oesterreich. Ges. f. Forder. d. chem. Ind. 1887. 93. Refer. Benedikt Analyse d. Fette 203.
[4]) Mitth. d. Technol. Gewerbe-Museums in Wien. Ref. Benedikt. Analyse der Fette. 216. 2
[5]) Ibid. 217.
[6]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 21. 585.

надлежащимъ образомъ, то небольшой пипеткой берутъ 50—70 к. с. жидкости и переливаютъ ее въ другой цилиндръ въ 100 к. с. емкости, причемъ жидкость, если она не совсѣмъ прозрачна, профильтровываютъ, еще разъ взбалтываютъ ее съ очень небольшимъ количествомъ азотнокислаго серебра, чтобы убѣдиться въ полномъ осажденіи. Затѣмъ растворъ смѣшиваютъ съ 20 к. с. разведенной соляной кислоты, хорошо взбалтываютъ, даютъ хлористому серебру надлежащимъ образомъ осѣсть, отсчитываютъ высоту эфирнаго слоя, выпариваютъ, сушатъ при 100° С., взвѣшиваютъ остатокъ и вычисляютъ наконецъ, всѣ вещества, принимая во вниманіе двухкратное раздѣленіе эфирнаго раствора.

Нельзя не замѣтить, что много разъ были указаны недостатки примѣненнаго нами метода. Такъ самъ Gladding считаетъ нужной слѣдующую поправку; а именно на каждые 10 к. с. эфирнаго раствора вычитать изъ полученныхъ результатовъ 0,003359 gr. олеиновой кислоты. Alder Wright и Thompson [1]) стараются дополнить эту поправку. Левковичъ [2]) указываетъ на ошибки до нѣсколькихъ процентовъ не отрицая однако за методомъ его преимуществъ предъ другими предложенными способами.

Въ виду того, что опредѣленіе предоставляло для насъ второстепенное значеніе, мы не сочли нужнымъ пользоваться слишкомъ обстоятельнымъ, хотя отличающимся своею точностью методомъ Twitschell'я [3]).

Опредѣленіе фенола въ карболовыхъ мылахъ.

Первый способъ, найденный нами въ литературѣ относительно опредѣленія фенола въ карболовыхъ мылахъ, былъ предложенъ и разработанъ въ Перми профессоромъ Хлопинымъ въ 1890 году [4]). Методъ его основанъ на томъ, что фенолъ легко перегоняется съ помощью водянаго пара изъ

[1]) Chem. News 53. 165 Ref. Benedikt Analyse d. Fette 222.
[2]) Journal. Soc. Chem. Ind. 1893. 503. Ref. Benedikt. Analyse d. Fette 222.
[3]) Journal. Soc. Chem. Ind. 1891. 804. Ref. Benedikt. Analyse d. Fette 223.
[4]) Журналъ руск. общ. охран. народ. здравія 1891 № 8—9.

мыла, разложеннаго минеральной кислотой. Перегонъ далѣе пересыщается содой, для выдѣленія одновременно перегоняющихся жирныхъ летучихъ кислотъ, и затѣмъ фенолъ извлекается эфиромъ.

Приборъ для перегонки состоитъ изъ колбы въ ½ литра вмѣстимости, въ пробку ея вставлены двѣ стеклянныя трубки, изъ которыхъ одна соединяется съ холодильникомъ, а черезъ другую, изъ другой колбы съ водой, проходятъ черезъ растворъ мыла, водяные пары, увлекая съ собою фенолъ.

Въ названномъ приборѣ разлагаютъ 10,0 гр. мелко изрѣзаннаго мыла 200,0 к. с. 5% сѣрной кислоты и перегоняютъ. Если при опытѣ не вводить водяныхъ паровъ, то, во избѣжаніе толчковъ при кипяченіи жидкости, необходимо прибавлять пемзу. Чтобы убѣдиться вполнѣ, что фенолъ перегнался весь, поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Послѣ того какъ перегнано около 100 куб. с. жидкости, собираютъ часть отдѣльно, нейтрализуютъ ее содой и извлекаютъ фенолъ эфиромъ, взбалтывая перегонъ въ маленькой раздѣлительной воронкѣ. Эфиръ отгоняютъ на часовомъ стеклышкѣ и остатокъ испытываютъ на фенолъ спиртовымъ растворомъ полуторохлористаго желѣза. Если не происходитъ синяго окрашиванія, перегонку можно считать оконченной. Охлажденный перегонъ фильтрованіемъ отдѣляется отъ выдѣлившихся жирныхъ кислотъ. Фильтръ промывается до нейтральной реакціи водой, фильтратъ нейтрализуется содой (избытокъ не мѣшаетъ) и фенолъ извлекается эфиромъ, до тѣхъ поръ пока желѣзо перестанетъ давать реакцію. Эфиръ испаряютъ при 20° — 22° С. и полученный фенолъ или взвѣшиваютъ, какъ таковой, или по Toth и Koreschaar'у опредѣляютъ, какъ трибромфенолъ. Этимъ способомъ было найдено въ 3%-номъ карболовомъ мылѣ 2,7% — 2,8% фенола.

A. H. Allen [1]) поступаетъ слѣдующимъ образомъ. Въ теплой водѣ растворяетъ 5 grm. мыла, прибавляетъ 20—30 к. с. 10% раствора ѣдкаго натра и, послѣ охлажденія, взбалтываетъ

1) The Analyst 1896, 103. Ref. Zeitschr. für analyt. Chem. Jg. 29. 716.

растворъ съ эфиромъ для удаленія углеводородовъ. Эфирный слой потомъ отдѣляютъ отъ раствора мыла и изъ послѣдняго выдѣляютъ мыло посредствомъ поваренной соли и фильтруютъ. Выдѣленное мыло должно быть еще промыто 2 раза крѣпкимъ растворомъ поваренной соли. Соединенныя жидкости разбавляютъ до литра и 100 куб. с. этой жидкости титруютъ въ стклянкѣ съ притертой пробкой бромной водой, титръ которой установленъ по чистому фенолу. Чтобы опредѣлить фенолъ вѣсовымъ способомъ, подкисляютъ часть, оставшагося послѣ титрованія, щелочнаго раствора разбавленной сѣрной кислотой и прибавляютъ въ небольшомъ избыткѣ бромной воды. Жидкость взбалтывается съ 5—10 куб. с. сѣроуглерода, послѣдній отгоняется: взбалтываніе съ 5 куб. с. сѣроуглерода повторяется до тѣхъ поръ, пока послѣдній не будетъ болѣе окрашиваться въ красный или желтый цвѣтъ. Остатокъ, получаемый послѣ улетучиванія сѣроуглерода состоитъ изъ бромопроизводныхъ феноловъ, находившихся въ мылѣ. Если въ данномъ мылѣ былъ хорошо кристализованный фенолъ, то полученное бромопроизводное состоитъ изъ красивыхъ длинныхъ малоокрашенныхъ кристаллическихъ иглъ и, отгоняя сѣроуглеродъ безъ нагрѣванія, можно получить, умножая остатокъ на 0,281, точное опредѣленіе фенола. При употребленіи, такъ называемой неочищенной карболовой кислоты, имѣющейся въ продажѣ и состоящей изъ крезоловъ, бромдериваты бываютъ темножелтаго, оранжеваго и краснаго цвѣта и при этомъ мало или вовсе не кристаллизуются; вѣсъ ихъ не даетъ возможности даже приблизительно опредѣлить количество употребленныхъ феноловъ.

Lewkowitsch[1]) выдѣляетъ такъ же мыло посредствомъ поваренной соли, какъ выше было упомянуто, концентрируетъ растворъ фенолятовъ, выпаривая ихъ; помѣщаетъ растворъ въ градуированный цилиндръ, прибавляетъ столько поваренной соли, что часть остается нерастворенной и подкисляетъ сѣрной

---

[1]) Benedikt u. Lewkowitsch, Chem. Analys. of oils, fats and waxes 1895. 637. Ref Benedikt Analyse d. Fette. 266.

кислотой. Объемъ отдѣлившагося фенола отсчитывается по дѣленіямъ и каждый куб. с. жидкаго слоя считается равнымъ 1 гр. по вѣсу.

Fresenius и Makin [1]) которые подробно занимались этимъ вопросомъ, упоминаютъ въ своихъ работахъ методъ Charles Low'a, [2]) который состоитъ въ слѣдующемъ: мыло растворяютъ въ горячей водѣ и разлагаютъ соляной кислотой. Выдѣлившіяся жирныя кислоты отфильтровываются и въ фильтратѣ фенолъ опредѣляется либо вѣсовымъ способомъ въ видѣ три бромъ-фенола, либо объемнымъ способомъ по Toth — Korpeschaar'y.

Кромѣ того они сами предложили способъ тождественный съ описаннымъ выше способомъ Хлопина, который имъ, повидимому, остался неизвѣстнымъ: [3]) разлагаютъ также мыло кислотой и перегоняютъ освободившійся фенолъ. Послѣдній въ дестиллатѣ они опредѣляютъ объемнымъ способомъ по Toth и Korpeschaar'y безъ предварительнаго выдѣленія жирныхъ кислотъ, какъ это имѣетъ мѣсто въ способѣ Хлопина. Авторы сами указываютъ ошибку, которая вкрадывается вслѣдствіе невыдѣленія жирныхъ кислотъ. Ошибка была замѣчена послѣ того, какъ они произвели опытъ съ чистымъ мыломъ при тѣхъ же условіяхъ; при этомъ перегонъ давалъ съ бромной водой осадокъ, который можно было принять за бромъ-фенолы. Послѣднее объясняется тѣмъ, что непредѣльныя жирныя кислоты присоединяютъ бромъ.

Количество мыла.	Перегонка въ теч. 40 мин.	Дѣйствіе брома 30 мин.	Кажущееся количество фенола.
1 гр.	»	»	0,000999
2 гр.	»	»	0,001215
3 гр.	1 часъ	4 часа	0,002097

Утвержденіе Toth'a, что количество прибавленнаго раствора брома вліяетъ на опредѣленіе, опровергается Fresenius'омъ и Makin'омъ:

---

1) Zeitschr f. analyt Chemie 35. 325.
2) Allens Commercial Organic. Analysis Bd. I pg. 315.
3) См. замѣчанія Хлопина Журналъ Русск. Физ.—Хим. Общества 28. 782.

	Растворъ брома.	Найденнаго фенола.
1) 25 куб. с. раствора фенола, (содержанія 0,3 фенолъ)	150,60	0,09731
2) »	150,60	0,09761
3) »	100,40	0,09782
4) »	85,3	0,09749

Мы работали по способу Хлопина съ той разницей, что летучія жирныя кислоты вмѣсто соды осаждали передъ титрованіемъ гидратомъ барія, затѣмъ фильтровали и опредѣляли титрованнымъ способомъ.

При этомъ мы пользовались также указаніями Fresenius'a и Makin'a, гдѣ въ этомъ встрѣчалась надобность.

Необходимые для опредѣленія фенола растворы были приготовлены согласно указаніемъ Kopreschaar'a и имѣли слѣдующую крѣпость:

1) Растворъ сѣрноватистокислаго натра, содержащій 9,763 grm. кристаллической соли въ 1 литрѣ. 2) Растворъ брома, содержащій 2,940 grm. бромноватистокислаго натра ($NaBrO_3$) и 6,959 grm. бромистаго натрія (NaBr) въ литрѣ воды. 3) Фильтрованный растворъ крахмала. 4) Растворъ іодистаго калія содержащій 1,25 grm. приблизительно въ 20 к. с воды; готовился для каждаго опыта свѣжій. Растворъ сѣрноватистокислаго натра устанавливался по высушенному, сублимированному іоду.

1) 0,0585 іода расходовалось 11,53 к. с. раствора сѣрноватистокислаго натра, на 1 к. с.—0,00507 іода.

2) на 0,0593 іода шло 11,7 к. с раствора сѣрноватистокислаго натра, на 1 к. с.—0,00507 іода.

3) на 0,0403 іода шло 7,39 к. с. сѣрноватистокислаго натра, на 1 к. с.—0,00508 іода, въ среднемъ = 0,005074 іода.

J. Br.

126,85 : 79,95 = 0,05074 : X.

X = 0,0032 Br.

Установка раствора брома по раствору сѣрноватистокислаго натра производилась такимъ образомъ : 20 к. с. раствора

брома помѣщались въ колбѣ съ притертой пробкою, подкислялись 5 к. с. соляной кислоты и нѣсколько минутъ взбалтывались. Затѣмъ 1,23 grm. іодистаго калія растворяли приблизительно въ 20 к. с. воды вливали въ упомянутую колбу и титровали сѣрноватистокислымъ натромъ.

Истрачено было а) 40,2 к. с., b) 40,4 к. с., въ среднемъ 40,3 к. с.

$$0{,}0032 \times 40{,}3 = 0{,}12888$$
$$0{,}11888 : 20 = 0{,}00644$$

слѣдовательно 1 к. с. раствора брома содержитъ 0,00644 grm. брома.

Подобно Fresenius'y и Makin'y, мы пользовались затѣмъ для той же цѣли растворомъ фенола опредѣленной крѣпости содержащимъ 4,0 grm. послѣдняго въ 1 литрѣ.

Въ этомъ растворѣ содержаніе фенола опредѣлялось титрованіемъ слѣдующимъ образомъ: 25 к. с. раствора фенола помѣщались въ бутыли съ стеклянной пробкой, вмѣстимостью около 500 к. с.; сюда прибавляли 100 к. с. раствора брома указанной выше (п. 2) крѣпости и 5 к. с. концентрированной соляной кислоты и все взбалтывали въ теченіи 30 мин. Затѣмъ разбавляли растворомъ, содержащимъ 1,25 grm. іодистаго калія и титровали. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:

$$C_6 H_5 OH + Br_8 = C_6 H_2 Br_4 O + 4\,HBr.$$
$$C_6 H_2 Br_4 O + 2KI = C_6 H_2 Br_3 OK + KBr + I_2.$$

Такимъ образомъ конечный продуктъ есть трибромфенолъ и 1 молек. фенола соотвѣтствуетъ 6 атомамъ брома. При 1 опытѣ потрачено было 44,3 к. с. раствора сѣрноватистокислаго натра, слѣдовательно получаемъ:

$$100 \times 0{,}006444 = 0{,}6444\ Br.$$
$$44{,}3 \times 0{,}003198 = 0{,}1417$$

остается 0,5027 Br.

$6\,Br : C_6\,H_5\,OH.$
$479{,}70 : 94 = 0{,}5027 : X$
$X = 0{,}0985$ фенола (вмѣсто 0,1 grm.)

II-й опытъ далъ 0,0982 фенола.

Въ то время, какъ Toth совѣтуетъ титровать растворъ фенола, обработанный бромомъ, тотчасъ послѣ прибавленія іодистаго калія, Fresenius и Makin оставляютъ растворъ стоять 12 часовъ. Мы сдѣлали вслѣдствіе этого контрольный опытъ, изъ котораго оказалось, что продолжительность времени не играетъ въ этомъ случаѣ никакой роли.

1. Тотчасъ обратно титровано.	2. Титровано черезъ 12 час.
a) 0,09860	a) 0,09873
b) 0,09884	b) 0,09842

Далѣе, поставлены были опыты при которыхъ растворъ фенола перегонялся съ примѣсью мыла: 2,0 мыла (кокосоваго и изъ сала) и 25 к. с. вышеназваннаго раствора фенола помѣщались въ перегоночномъ аппаратѣ, описанномъ выше въ способѣ Хлопина, сюда прибавляли 200,0 к. с. разведенной сѣрной кислоты и перегоняли помощью водянаго пара до тѣхъ поръ, пока взятая для пробы часть дестиллата не давала съ бромною водою никакой мути. Послѣдняго мы достигали обыкновенно по истеченіи часа. Затѣмъ перегонъ оставляли охлаждаться, пока не выдѣлялась большая часть перегнанныхъ жирныхъ кислотъ, фильтровали, взбалтывали съ концетрированнымъ растворомъ гидрата барія и снова фильтровали въ бутыль съ притертой пробкою емкостью въ 600 к. с.

Жидкость нейтрализовали соляной кислотою, дополняли до опредѣленнаго объема и далѣе обработывали по способу, Kopreschaar'a, описанному нами при опредѣленіи раствора фенола.

1. Мыла 2 gr.	Раствора фенола 25 к. с.,	Найдено фенола	0,0980 grm.
2.	»	что соотвѣтствуетъ	»	»	0,0986 »
3.	»	0,1 grm.	»	»	0,0975 »
4.	»	фенола	»	»	0,0983 »
5.	»	»	»	»	0,0988 »
6.	»	»	»	»	0,0988 »

Чтобы избѣжать перегонки, требующей много времени, и скорѣе достигнуть цѣли, мы пробовали осаждать мыло непосредственно гидратомъ барія и въ растворѣ опредѣлять фенолъ обыкновеннымъ способомъ. 2 grm. мыла растворяли въ теплой водѣ, сюда прибавляли 25 к. с. раствора фенола и въ раздѣлительной воронкѣ, смѣшивали съ избыткомъ раствора гидрата барія; смѣсь взбалтывали въ теченіи нѣсколькихъ минутъ и давали ей отстояться. Полное осажденіе мыла въ видѣ соли барита узнается по тому признаку, что жидкость становится совершенно прозрачною, выдѣленное мыло скопляется на поверхности жидкости; обстоятельство это даетъ возможность легко раздѣлить слои съ помощью раздѣлительной воронки. Прозрачная жидкость спускается черезъ воронку, а баритовое мыло еще разъ промывается перегонной водой при спльномъ взбалтываніи. Собранныя вмѣстѣ жидкости профильтровались нейтрализовались соляной кислотою и фенолъ опредѣлялся въ видѣ трибромъ-фенола по Koppeschaar'у.

1.	Мыло 2 gr.	Раствора	фенола	25	к. с.,	Найдено фенола	0,0984 grm.
2.	»	»	»	»	»	»	0,0980 »
3.	»	»	»	»	»	»	0,0993 »
4.	»	»	»	»	»	»	0,0977 »
5.	»	»	»	»	»	»	0,0987 »
6.	»	»	»	»	»	»	0,0998 »

Затѣмъ мы желали убѣдиться, не опредѣляются ли въ этомъ видоизмѣненіи помимо фенола еще другія вещества. Для этого мы поставили слѣдующіе опыты.

1.	Кокосов. мыло 2 gr.	Раствора	брома	20	к.с.	Найден. количество фенола	0,00092
2.	»	»	»	25	»	»	0,00150
3.	Приг. изъ сала мыла 2 gr.	»		20	»	»	0,00116
4.	»	»	»	25	»	»	0,00127

Такимъ образомъ этотъ способъ не говоря о томъ, что онъ значительно удобнѣе и быстрѣе, и по отношенію къ точности не уступаетъ другимъ.

Если при опредѣленіи фенола, какъ здѣсь, такъ и позже, расходъ брома устанавливался нами по объемному анализу, то обусловлено это наблюденіемъ, заслуживающимъ особеннаго указанія. Это суть тѣ ошибки, которыя происходятъ отъ обра-

зованія трибромфенолброма рядомъ съ предполагаемымъ трибромфеноломъ и при вѣсовомъ анализѣ играютъ не маловажную роль. 25 к. с. раствора фенола содержащіе по объемному анализу 1) 0,09830 2) 0,09818 3) 0,09817 g. фенола, смѣшивали по Schmidt'y [1]) съ большимъ избыткомъ свѣже приготовленной бромной воды. Послѣ осажденія, фильтраціи и промыванія водой мы получали 1) при разсчетѣ на трибромъ-фенолъ = 0,1169 g. фенола; при разсчетѣ на трибромфенолбромъ — 0,0944 g. фенола 2) по разсчету на трибромфенолъ 0,1172 g. фенола; на трибромфенолбромъ 0,0946 g. фенола.

Два дальнѣйшихъ опыта, произведенные при незначительномъ избыткѣ бромной воды, дали.

1) по разсчету на трибромфенолъ 0,1002 g. фенола.
   на триброфенолбромъ . . . . 0,0809 »
2) на трибромфенолъ . . . . 0,0986 »
   на трибромфенолбромъ . . . 0,0794 »

Въ заключеніе мы пытались разлагать трибромфенолбромъ помощью іодистаго калія и іодъ удалять посредствомъ тіосульфата. При этомъ однако оказался новый источникъ ошибокъ вслѣдствіе способности тіосульфата растворять трибромфенолъ, отъ чего часть фенола ускользаетъ отъ вѣсоваго анализа.

1) 25 к. с. раствора фенола дали 0,07625 g. фенола.
2) » » » » 0,08247 »

Rasenack [2]) предлагаетъ методъ вѣсоваго анализа трибромфенола, по которому избытокъ брома удаляется сѣрнистою кислотою.

Изслѣдуемый растворъ фенола смѣшивали въ стаканчикѣ съ бромною водою, пока не образовался осадокъ и оставляли стоять въ теченіи 2—3 часовъ въ вытяжномъ шкафу. Затѣмъ подкисляли соляною кислотою, прибавляли растворъ сѣрнистой

---

1) Schmidt. Lehrbuch. d. Pham. Chem. Bd. II.
2) Dammer Lexikon d. Verfälsch. u Verunreinig. d. Nahrungs u. Genussmittel.

кислоты или сѣрнистокислаго натра, пока жидкость не обезцвѣчивалась, и осадокъ не становился ясно бѣлымъ, или пока его слабожелтый цвѣтъ не переставалъ блѣднѣть.

Послѣ вторичнаго 2 часового стоянія собираютъ образовавшійся трибромфенолъ на взвѣшенномъ фильтрѣ, промываютъ его водою, пока фильтратъ перестаетъ реагировать кисло или отъ азотнокислаго серебра мутнѣетъ; большую часть воды удаляютъ помощью фильтровальной бумаги, затѣмъ его высушиваютъ при 60—70° С. (не выше) до постояннаго вѣса. И этотъ способъ подвергнутъ нами провѣркѣ, при чемъ полученныя данныя сравнивались съ данными, полученными объемнымъ анализомъ.

1) Въ 25 к. с. раствора фенола найдено 0,08430 *g.* фенола.
2) » » » » » » 0,08619 » »
3) » » » » » » 0,08540 » «

Къ этимъ наблюденіямъ, которыя уже сами по себѣ исключаютъ вѣсовое опредѣленіе фенола въ видѣ трибромфенола, мы можемъ прибавить, что затрудненіе представляетъ также летучесть трибромфенола. Не смотря на соблюденіе всѣхъ условій, мы никакъ не могли довести трибромфенолъ до постояннаго вѣса высушиваніемъ при болѣе низкихъ температурахъ.

Опредѣленіе фенола по Rasenack'у высушиваніемъ при 50—51° С.

1) 0,08626	1) 0,08290	1) 0,07603
2) 0,08549	2) 0,08210	2) 0,06998
3) 0,08410	3) 0,08202	3) 0,06663

Опредѣленіе въ мылахъ сулемы.

Сулемовыя мыла получаются прибавленіемъ растворенной сулемы къ мылу. Если при этомъ, какъ видно уже изъ вышесказаннаго, свободныя щелочи и углекислыя щелочи вызываютъ разложеніе, а съ нимъ также уменьшеніе содержащейся въ

мылѣ сулемы то съ другой стороны для этого еще существуютъ другія причины: на примѣръ взаимодѣйствіе сулемы съ жирнокислыми солями, слѣдовательно съ самими мылами, подъ вліяніемъ возстановленія и другихъ еще не извѣстныхъ причинъ.

Крайне трудно, если вообще возможно, опредѣлить химическимъ путемъ, въ какой степени разложилась примѣшанная къ мылу сулема.

Поэтому при анализмѣ сулемовыхъ мылъ ограничиваются тѣмъ что опредѣляютъ ртуть, находящуюся въ формѣ окиси, переводя ее съ помощью соляной кислоты въ сулему. E. Giesler и O. Kaspar для этой цѣли рекомендуютъ нагрѣвать мыло съ разведенною соляною кислотою, фильтровать, и въ фильтратѣ осаждать ртуть въ видѣ сѣрнистаго соединенія. Согласно этому 10 grm. мелко соскобленнаго мыла смѣшиваются въ объемной стеклянной колбѣ съ 10 grm. разведенной соляной кислоты и 100 grm. воды и кипятятъ въ теченіи 10 минутъ, затѣмъ даютъ совершенно остынуть, сливаютъ жидкость послѣ того, какъ слой жира застылъ. Жиръ еще дважды обмывается водой. Собранныя жидкости послѣ фильтраціи выпариваются до 300 grm. смѣшиваются съ необходимымъ количествомъ сѣрнокислаго аммонія; образовавшуюся сѣрнистую ртуть собираютъ на взвѣшенномъ фильтрѣ и высушиваютъ при 100° C. до постояннаго вѣса. 232 части HgS соотвѣтствуютъ 28 частямъ $HgCl^2$.

Geisler указываетъ, что для полнаго выдѣленія окиси ртути требуется продолжительное сильное взбалтываніе или кипяченіе. Поставленный нами контрольный опытъ не только подтвердилъ это, но также показалъ, что каждый разъ необходимо проконтролировать, дѣйствительно ли произошло полное выдѣленіе ртути. Исходнымъ матеріаломъ для нашего опыта служила существующая въ продажѣ олеиновокислая ртуть фирмы Merk съ гарантированнымъ содержаніемъ 15% ртути; она же служила матеріаломъ для нѣкоторыхъ нашихъ бактеріологическихъ опытовъ.

1) 0,766 grm. Hydrarg. oleinicum, обработанные описан-

нымъ способомъ въ теченіи ½ часа, дали 0,032 grm. HgS= 0,0276 grm. Hg., соотвѣтственному содержанію въ 3,60% ртути.

1,020 grm. Hydrarg. oleinicum. при кипяченіи въ теченіи 40 минутъ дали 0,063 HgS=0,0543 grm. Hg.=5,32% Hg.

1,393 grm. Hydrarg. oleinic. при кипяченіи въ теченіи 6 часовъ дали 0,237 grm. HgS.=0,2043 Hg.=14,81% Hg.

2) 1,710 grm. Hydr. oleinic. при кипяченіи въ теченіи ½ часа дали 0,137 grm. HgS.=0,1181 Hg.=6,91% Hg.

1,378 grm. Hydr. oleinic. обработанные въ теченіи 1 часа дали, 0,202 grm. HgS.=0,1741 grm. Hg.=12,63% Hg.

1,432 grm. Hydr. oleinic. при обработкѣ въ теченіи 3 час. дали 0,245 grm. HgS.=0,2112 grm. Hg.=14,75% Hg.

Отсюда можно было также получить указанія для нашихъ опредѣленій сулемы въ мылахъ о необходимости продолжительнаго, въ теченіи нѣсколькихъ часовъ кипяченія съ кислотой при одновременномъ контролѣ на полноту выдѣленія.

Въ заключеніе параллельно съ бактеріологическимъ изслѣдованіемъ, идущимъ рука объ руку съ химическимъ, мы подвергли контролю измѣняемость сулемоваго мыла.

Такъ какъ мы произвели рядъ опытовъ надъ измѣняемостью сулемоваго мыла въ химическомъ отношеніи параллельно съ изученіемъ измѣненій, въ ихъ дезинфицирующихъ свойствахъ. Въ этомъ отношеніи въ литературѣ имѣются только отрывочныя указанія.

Постановка бактеріологическихъ изслѣдованій.

Что касается становки нашихъ бактеріологическихъ опытовъ, то мы руководились преимущественно работой Kroniga и Paul'я, [1]) такъ какъ соблюдая установленныя этими авторами условія, мы были увѣрены, что ошибки встрѣчавшіяся въ работахъ прежнихъ авторовъ, у насъ уже не повторятся. Для опытовъ мы взяли спороносную форму Bac. Anthracis, а вегетативнымъ объектомъ B. Coli commune.

---

[1]) Zeitschr. f. Hygiene u. Infectionskrankheiten Bd. XXV 1.

Чтобы убѣдиться въ вирулентности нашей культуры сибирской язвы, мы проводили ее предварительно черезъ животный организмъ. Бѣлая мышь, зараженная иодъ кожу умерла черезъ 26 часовъ. Полученные изъ крови ея бациллы мы приготовляли для нашихъ опытовъ слѣдующимъ образомъ: мы дѣлали посѣвы на 20 застывшихъ трубкахъ съ агаромъ и держали ихъ 3 раза по 24 часа при температурѣ 24° С. въ термостатѣ. Убѣдившись микроскопическимъ изслѣдованіемъ, что колоніи состоятъ почти только изъ споръ, мы снимали ихъ платиновымъ ушкомъ и взбалтывали съ стерилизованной водой. Эту бактеріальную эмульсію послѣ фильтрованія черезъ бумажный фильтръ взбалтывали стерилизованной фарфоровой дробью и отдавши стечь лишней водѣ на воронкѣ ихъ высушивали надъ хлористымъ кальціемъ въ жестянкѣ съ продырявленнымъ дномъ при 10° С. въ эксикаторѣ, а затѣмъ, защищенные отъ свѣта, сохранялись при той же температурѣ въ стеклянныхъ банкахъ.

Стойкость обработанныхъ такимъ образомъ споръ сибирской язвы не подвергается колебаніямъ въ теченіи 120 дней.

Питательной средой для нашихъ опытовъ служилъ агаръ-бульонъ, приготовленный по слѣдующему способу:

Къ 15-ти литрамъ дестиллированной воды прибавлялись 300 grm. пептона, 30 grm. виноградnаго сахара и 75 grm. мяснаго экстракта Либиха. Смѣсь варилась въ паровомъ котлѣ Коха 2 часа, затѣмъ слабо подщелачивалась растворомъ ѣдкаго натра, туда же прибавлялось 260 grm. мелко разрѣзаннаго агаръ-агара и варилась въ котлѣ два дня сряду по 8 часовъ. Послѣ испытанія реакціи смѣсь фильтровали и розливъ потомъ въколбы емкостью въ 3 литра, сохраняли, защищенной отъ свѣта. Смотря по надобности, мы брали агаръ, розливали по 10 к. с. въ пробирки и стерилизовали въ теченіе 3 дней по получаса при 100° С.

Для опытовъ приготовлялись нами нейтральныя мыла, къ которымъ затѣмъ прибавлялись различныя составныя части. Составъ основнаго мыла былъ слѣдующій:

1	Вода	9,84 %
2	Глицеринъ	0,94
3	Общее количество щелочей (Na_2O) .	9,58
4	Изъ нихъ свободныхъ	—
5	» » связанныхъ	9,58
6	» » связанныхъ съ углекислотою	—
7	Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды)	79,00
8	Изъ нихъ свободныхъ жирн. кисл.	0,09
9	Изъ нихъ связанныхъ жирн. кисл.	79,00
10	Изъ нихъ неомыляемаго жира . .	слѣды
11	Нерастворимый въ алкоголѣ осадокъ	0,46
12	Зола	16,49
13	Точка плавленія жирныхъ кислотъ	32—33 °C.
14	Точка застыванія	29,0 °C.
15	Іодное число	32,0
16	Коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a.	220,6

Растворы мыла приготовлялись на горячей дестиллированной водѣ и передъ употребленіемъ стерилизовались.

При нашихъ опытахъ, которые производились при комнатной температурѣ, колебавшейся между 14° — 16° С. мы поступали слѣдующимъ образомъ:

Въ Эрленмейеровскую колбу съ соотвѣтственнымъ растворомъ мыла вносили посредствомъ предварительно прокаленаго пинцета нѣсколько инфицированныхъ фарфоровыхъ шариковъ, изъ которыхъ черезъ извѣстный промежутокъ времени вынималось обратно по 3 шарика; вынутые шарики тщательно промывались въ чашкахъ Petri съ водой для удаленія съ нихъ испытуемыхъ дезинфекціонныхъ средствъ.

При испытанныхъ растворахъ фенола и мыла мы для удаленія, по мѣрѣ возможности, приставшаго дезинфекціоннаго средства могли ограничиться однимъ промываніемъ. При опытахъ же съ сулемой зараженные шарики сначала помѣщались въ дестиллированную воду, затѣмъ на десять минутъ въ 10% растворъ сѣрнистаго аммонія, для перевода двухлористой ртути въ нерастворимое сѣрнистое соединеніе, и наконецъ еще разъ дестиллированную воду. Послѣ этого шарики вносили въ пробирки, содержащія 3 к. с. воды, взбалтывали 3 минуты, чтобы бактеріи отстали, прибавляли 10 к. с. жидкаго агара, опять взбалтывали и смѣсь выливали въ предварительно нагрѣтыя чашки Петри, которыя уже ставили въ термостатъ при 37° С.

Для защиты колоній, отъ капелекъ воды, сгущающихся на крышкѣ чашки Petri, мы помѣщали между крышкой и чашкой кружокъ стерилизованной пропускной бумаги.

Наблюденіе надъ такимъ образомъ приготовленными чашками Petri продолжалось въ теченіе пяти дней, по истеченію которыхъ обыкновенно не выростало новыхъ колоній.

Каждый рядъ опытовъ производился вдвойнѣ и кромѣ того всегда ставился еще контрольный опытъ, въ которомъ бактеріи подвергались той же процедурѣ за исключеніемъ воздѣйствія на нихъ дезинфекціонныхъ средствъ.

Въ качествѣ вегетативной формы мы пользовались «Bacterium coli commune.

Послѣдній выдѣляется нами изъ кала и опредѣляется нами по общепринятымъ признакамъ по типичному росту на пластинкахъ, образованія газовъ изъ сахарнаго бульона и по нитроиндоловой реакціи.

Намъ прежде всего нужно было убѣдиться, переноситъ-ли Bacterium coli commune высушиваніе надъ хлористымъ кальціемъ. Для этой цѣли мы произвели нѣсколько опытовъ. Мы сушили культуры въ теченіе 12 часовъ и подвергали зараженные шарики, вышеописанной обработкѣ. Во всѣхъ случаяхъ мы получали роскошный ростъ. Возможность что стойкость

бактеріи страдаетъ отъ подобной манипуляціи мы допускаемъ, что въ виду того, что при нашихъ опытахъ важно было получить сравнительные результаты, то это обстоятельство не имѣетъ особаго значенія.

Постановка опыта оставалась по этому таковой же; только мы въ этомъ случаѣ не сохраняли инфицированные шарики, но пускали ихъ въ ходъ сейчасъ же послѣ высушиванія. Несмотря на это, мы на опытѣ убѣдились, что приставленія къ шарикамъ бактеріи, при сохраненіи въ теченіе недѣли, повидимому, отъ этого не пострадали.

ТАБЛИЦЫ.

Результаты собственныхъ изслѣдованій.

Указавъ методику изслѣдованія мылъ перейдемъ теперь спеціально къ результатамъ нашихъ изслѣдованій.

Химическая часть.

Мыла для хозяйственнаго употребленія, существующія въ продажѣ въ гор. Юрьевѣ.

I) Кокосовыя мыла.

а) Вѣсъ куска 100,0 гр. Цѣна 10 коп. Цвѣтъ бѣлый. Ароматъ слабый.
б) » 200,0 гр. » 15 » » »
в) » 84,2 гр. » 10 » » »

Химическій составъ въ %%.

	а.	б.	в.
Вода.	20,16	20,68	34,71
Глицеринъ	6,58	5,42	7,14
Общее количество щелочей (Na^2 O)	7,74	8,80	9,30
Изъ нихъ свободныхъ	0,59	1,00	1,20
„ связанныхъ	7,03	7,59	7,24
„ связанныхъ съ углекисл.	0.20	0,36	1,47
„ „ кремне-кисл.	нѣтъ.	нѣтъ.	нѣтъ.
Общее количество жирн. кислотъ. (ангидриды)	64,62	65.26	48,00
Изъ нихъ свободн. жирн. кисл.	0,02	нѣтъ.	нѣтъ.
„ связанныхъ „ „	64,13	64,95	47,67
„ неомыляемаго жира. .	0,47	0,31	0,23
Нераствор. въ алкоголѣ осадокъ.	0,42	0,41	1,64
Зола	13,13	15,02	16,85
Точка плавленія жирн. кислотъ.	40°—42° С.	43,5—44° С.	23°—24° С.
Точка застыванія „ „	38,5° С.	41,0° С.	20,5°С
Іодное число „ „	43,30	40,20	8,8
Коэффиціентъ омыленія Köttstorfera.	194,40	205,2	269,4

П) Яичныя мыла.

а) Вѣсъ куска 200,0 гр. Ц. 20 к. Цв. жел. (Methylorange) Аром. мятн. масла.
б) „ 210,5 гр. Ц. 15 к. „ „ „

Химическій составъ въ %%.

	а.	б.	Нримѣчанія.
Вода	20,42	20,22	Проба на азотѣ предпринималась съ цѣлью разрѣшить вопросъ, насколько оправдывается обознач. мылъ—яичными. Проба производилась такимъ образомъ, что кусочекъ высушеннаго мыла нагрѣвался съ натронною известью. Въ присутствіе N содержащихъ веществ. можно было ожидать выдѣленія паровъ NH_3. Для распознаванія NH_3 мы пользовались смоченною, чувствительною лакмусовой бумажкою. Отрицательный результатъ подтверждался также опредѣленіемъ азота по Kjeldahl'ю.
Глицеринъ	4,51	5,90	
Общее количество щелочей (Na_2O)	8,87	9,62	
Изъ нихъ свободныхъ	0,60	0,92	
„ связанныхъ	8,15	8,23	
„ связанныхъ съ углекислотою.	0,20	0,80	
Изъ нихъ связан. кремне-кисл.	нѣтъ.	нѣтъ.	
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды)	65,57	64,27	
Изъ нихъ свободныхъ жирн. кислотъ	0,07	0,13	
Изъ нихъ связанныхъ. . . .	65,34	63,90	
„ неомыляемаго жира.	0,16	0,24	
Нерастворимый въ алкоголѣ осадокъ	1,01	1,03	
Зола	15,48	16,72	
Точка плавленія жирн. кислотъ.	27,0°--28,2°C	28,0°--29,0°C	
Точка застыванія „	24,0	24,50	
Іодное число „	30,4	29,20	Нерастворимый въ алкоголѣ осадокъ содержалъ рядомъ, съ углекислымъ хлористый и сѣрнокислый натръ.
Коэффиціентъ омыленія Köttstorfera	220,2	222,50	
Азотъ	0	0	

Ш) Глицериновыя мыла.

а) Вѣсъ куска 85,0 гр. Цѣна 15 коп. Полупрозрачное. Ароматъ слабый.
б) „ 111,0 гр. „ 20 „ „ „

Химическій составъ въ %%.

	а.	б.	Примѣчанія.
Вода	25,92	30,88	Нерастворимый въ алкоголѣ осадокъ содержалъ рядомъ съ углекислымъхлористый натръ и слѣды сѣрнокислаго натра.
Глицеринъ	20,44	16,88	
Общее колич. щелоч. (Na^2 O).	6,79	6,49	
Изъ нихъ свободныхъ . . .	0,29	0,38	
„ связанныхъ . . .	6,10	5,59	
„ „ съ углекислотою	0,70	0,90	
Изъ нихъ связан. кремнекисл.	нѣтъ.	нѣтъ.	
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды)	46,53	44,41	
Изъ нихъ своб. жирн. кислотъ.	0,03	0,07	
„ связанныхъ	46,50	44,34	
„ неомыляемаго жира.	нѣтъ.	нѣтъ.	
Нераствор. въ алког. осадокъ.	1,66	1,74	
Зола	12,94	12,82	
Точка плавленія жирн. кислотъ	32,0°—33,0°	34°—34,5°	
Точка застыванія » »	28°	29°	
Іодное число » »	19,0	22,0	
Коэффиціентъ омыленія Kottstorfera	246.4	244,7	

IV) Смолистыя мыла.

а) Стоимость фунта 10 коп. Цвѣтъ желтый.

б) „ „ 10 „ „

Химическій составъ въ %%.

	а.	б.
Вода	23,02	24,56
Глицеринъ	2,00	2,34
Обшее количество щелочей (Na^2 O)	7,62	7,14
Изъ нихъ свободныхъ	0,02	0,14
„ связанныхъ	7,60	7,00
„ » съ углекислотою	нѣтъ.	нѣтъ.
„ „ кремнекислотою	нѣтъ.	нѣтъ.
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды)	68,16	66,92
Изъ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ	нѣтъ.	нѣтъ.
„ связанныхъ „ „	45,92	41,90
„ неомыляемаго жира	0,32	0,46
Смола	21,89	21,56
Нерастворимый въ алкоголѣ осадокъ	0,12	0,31
Зола	13,23	12,40
Точка плавленія жирныхъ кислотъ	39.3°—42,8°	40,0°—42,0°
Точка застыванія „	35°	35°
Іодное число „	63	60
Коэффиціентъ Köttstorfer'a	198,8	201,2

V) Мыла, раскрашенныя подъ мраморъ.

а) Стоимость фунта 10 коп. Раскрашенныя ультрамариномъ.
б) „ „ 10 „ „ „

Химическій составъ въ %%.

	а)	б)	Примѣчанія.
Вода	39,53	37,53	Въ нерастворяемой въ алкоголѣ части мыла, рядомъ съ углекислымъ и кремнекислымъ натромъ, мы выдѣлили и опредѣлили ультрамаринъ, примѣшенный къ мылу для подкрашиванія.
Глицеринъ	4,13	3,95	
Общее количество щелочей (Na_2O)	7,68	7,09	
Изъ нихъ, свободныхъ . . .	0,10	0,21	
„ „ связанныхъ . .	5,50	5,70	
„ связанныхъ съ углекислотою	0,45	0,23	
Изъ нихъ связанныхъ съ кремнекислотой	1,53	0,95	
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды) . . .	46,19	48,99	
Изъ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ	нѣтъ	нѣтъ	
Изъ нихъ связанныхъ жирныхъ кислотъ	45,96	48,82	
Изъ нихъ неомыляемаго жира.	0,23	0,17	
Нерастворимый въ алкоголѣ осадокъ	4,71	3,43	
Зола	16,01	14,19	
Точка плавленія жирн. кислотъ	35,0°—36	35,0°—36,0°	
Точка застыванія „ „	34°	34°	
Іодное число „ „	46,3	48,7	
Коэффиціентъ омыленія (Koettstorfer'a)	214,0	210,0	
Кремневая кислота SiO_2 . .	1,47	0,90	

VI) Миндальныя мыла.

а) Вѣсъ куска 80,0. gr. Цѣна 15 коп. Цвѣтъ бѣлый. Ароматъ нитробензолъ.
б) „ „ 90,0. „ „ 10 „ „ „ „ „

Химическій составъ въ %%.

	а)	б)
Вода	33,54	34,07
Глицеринъ.	4,0	5,62
Общее количество щелочей (Na_2O).	9,03	8,43
Изъ нихъ свободныхъ	0,95	0,45
„ „ связанныхъ	7,24	7,38
„ связанныхъ углекислотою	1,43	1,02
„ „ кремнекислотою.	нѣтъ	нѣтъ
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды).	53,12	51,75
Изъ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ. . . .	0,21	нѣтъ
„ „ связанныхъ „ „ . . .	52,51	50,53
„ „ неомыляемаго жира.	0,40	0,22
Нерастворимый въ алкоголѣ осадокъ	0,94	1,23
Зола	15,95	15,23
Точка плавленія жирн. кислотъ	23,8°—24,4°	27,0°—28,5°
Точка застыванія „ „	20,5	25,2
Іодное число „ „	30,2	28,10
Коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a	239,3	250,6

VII. Карболовыя мыла.

1) Карболовое мыло безъ указанія % содержанія фенола и безъ упаковки, вѣсъ 55,9 grm., цѣна 5 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

2) 5% карболовое мыло, вѣсъ 100 grm., безъ упаковки 97,5 grm., цѣна 10 коп., цвѣтъ бѣлый, безъ аромата.

3) 5 % Карболовое мыло, вѣсъ 58,1 grm., безъ упаковки 54 grm., цѣна 10 коп., цвѣтъ бѣлый, безъ аромата.

4) Карболовое мыло безъ указанія % содержанія фенола, вѣсъ 51,7 grm., безъ упаковки 46,45 grm., цѣна 10 коп., цвѣтъ бѣлый, ароматъ слабый.

5) Медицинское карболо-глицериновое мыло, безъ указанія % содержанія фенола, вѣсъ 93,2 grm., безъ упаковки 85,5 grm., цѣна 35 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

6) Ланолиновое карболовое мыло 10% съ 10% ланолина, вѣсъ 89 grm., безъ упаковки 79 grm., цѣна 15 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

7) Карболовое глицериновое мыло безъ указанія % содержанія фенола, вѣсъ 75,7 grm., безъ упаковки 70,5 grm., цѣна 15 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

8) Карболовое мыло безъ указанія % содержанія фенола, вѣсъ 51,5 grm., безъ упаковки 48,0 grm., цѣна 10 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

9) Карболовое глицериновое мыло, безъ указанія % содержанія фенола, вѣсъ 90,0 grm., безъ упаковки 88,0 grm., цѣна 30 коп., цвѣтъ коричневый, ароматъ сильный.

10) Карболовое мыло, безъ указанія % содержанія фенола, вѣсъ 197,0 grm., безъ упаковки 193,5 grm., цѣна 30 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

11) 4% Нейтральное карболовое мыло, вѣсъ 75,5 grm., безъ упаковки 51,5 grm., цѣна 15 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

12) Карболовое мыло, безъ указанія содержанія фенола, вѣсъ 102 grm., безъ упаковки 99,0 grm., цѣна 10 коп., цвѣтъ красноватый, безъ аромата.

Химическій составъ карболовыхъ мылъ въ %%.

№№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Вода	15,24	16,23	15,56	15,56	17,23	12,61	13,53	14,96	26,72	22,10	9,45	10,20
Глицеринъ	3,01	8,78	7,83	2,79	19,41	3,70	11,43	2,46	32.63	3,72	2,89	2,84
Общее количество щелочей (Na_2O)	9,45	9,36	9,18	9,98	7,22	7,77	9,60	8,70	5,16	10,22	10,02	11,00
Изъ нихъ свободныхъ	0,34	0,35	0,40	0,26	0,57	нѣтъ	0,70	0,99	0,43	0.81	0,72	0,62
» связанныхъ	9,11	9,01	8,78	9,72	6,39	7,55	8,69	7,63	4,73	8,17	8,91	10,02
» связанныхъ углекислотою	слѣды.	слѣды.	слѣды.	слѣды.	0,26	0,22	0,21	0,08	слѣды	0,04	0,39	0,36
» „ кремнекислотою	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣгъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	1,20	нѣтъ	нѣтъ
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды)	70,35	61,48	62,96	70,79	49,38	74,52	65,09	68,27	34,37	59,76	74,94	72,47
Изъ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	0,07	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ
„ связанныхъ „ „	70,35	61,27	62,57	70,54	49,38	66,48	64,87	58,18	34,37	59,70	74,52	72,47
„ неомыляемаго жира	нѣтъ	0,21	0,39	0,25	нѣтъ	7,97	0,22	0,09	нѣтъ	0,06	0,12	0,37
Нерастворимый въ алкоголѣ осадокъ	0,51	0,47	0,40	0,64	1,32	2,23	0,37	0,17	1,86	4,05	1,57	0,85
Зола	16,27	15,16	16,02	17,49	12,58	15,69	16,52	15,38	9,86	18,20	18,67	19,02
Точка плавленія жирныхъ кислотъ	22,3—23,0	22,0—22,8	23,2—24,0	23,5—24,0	35,0—35,5	41,0—41,8	23,5—24,5	22,0—22,5	25,0—25,5	34,0—34,5	43,0—44,0	39,5—40,0
Точка застыванія „ „	21,0	21,0	21,0	22,0	32,5	39,0	21,5	20,0	22,0	30,5	41,5	37,5
Іодное число „ „	25,48	9,1	15,35	18,51	36,37	35,66	16,7	60,4	20,30	25,5	48,60	23,12
Коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a	226,80	254.50	248,9	239,5	222,8	198,1	230,2	197,3	242,7	240,0	209,2	241,6
Фенолъ	2,01	5.10	4,27	1,44	5,23	2,34	3,68	4,23	3,10	2,45	1,32	3,25
Кремневая кислота (SiO_2)	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	1,16	нѣтъ	нѣтъ

VIII. Сулемовыя мыла.

1) *Пережиренное сулемовое мыло* 0,5%, вѣсъ 71,0 grm. безъ упаковки 62,5 grm., цѣна 35 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

2) *Медицинское сулемовое мыло* 0,5%, вѣсъ 60,0 grm., безъ упаковки 55,0 grm., цѣна 20 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

3) *Сулемовое мыло* 0,5%, вѣсъ 53,5 grm., безъ упаковки 47,0 grm., цѣна 20 коп., цвѣтъ зеленоватый, ароматъ слабый.

4) *Сулемовое мыло* безъ указанія % содержанія сулемы, вѣсъ 59,0 grm., безъ упаковки 58,5 grm., цѣна 15 коп., цвѣтъ сѣрый, безъ аромата.

5) *Пережиренное сулемовое мыло* 1%, вѣсъ 72,0 grm. безъ упаковки 64,3 grm., цѣна 40 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

6) *Нейтральное сулемовое мыло* 0,5%, вѣсъ 51,5 grm., безъ упаковки 46,0 grm., цѣна 25 коп., цвѣтъ коричневый, безъ аромата.

7) *Сулемовое мыло* 0,1%, вѣсъ 115,0 grm., безъ упаковки 103,0 grm., цѣна 40 коп., цвѣтъ желтый, ароматъ слабый

8) *Сулемовое мыло* безъ указанія % содержанія сулемы, вѣсъ 60,0 grm., безъ упаковки 56,5 grm., цѣна 20 коп., цвѣтъ сѣрый, безъ аромата.

9) *Сулемовое мыло* безъ указанія % содержанія сулемы, вѣсъ 65,0 grm., безъ упаковки 63,5 grm., цѣна 20 коп., цвѣтъ желтый, ароматъ слабый.

10) *Нейтральное сулемовое мыло* 0,5% + 10% лано-

лина, вѣсъ 90,0 grm.. безъ упаковки 81,0 grm., цѣна 25 к. цвѣтъ зеленый, ароматъ слабый.

11) *Сулемовое мыло* 0,5%, вѣсъ 99,0 grm., безъ упаковки 94,0 grm., цѣна 25 коп., цвѣтъ сѣрый, ароматъ слабый.

12) *Пережиренное сулемовое мыло* 0,5%, вѣсъ 95,0 grm., безъ упаковки 87,0 grm., цѣна 25 коп., цвѣтъ желтоватый, ароматъ слабый.

13) *Сулемовое мыло* 0,5%, вѣсъ 61,0 grm., безъ упаковки 58,0 grm., цѣна 15 коп., цвѣтъ сѣрый, безъ аромата.

14) *Сулемовое мыло* 0,5%, вѣсъ 64,0 grm., безъ упаковки 60,5 grm., цѣна 20 коп., цвѣтъ желтый, ароматъ слабый.

15) *Пережиренное сулемовое мыло* 0,5%, вѣсъ 82,5 grm., безъ упаковки 81,0 grm., цѣна 20 коп., цвѣтъ желтый, безъ аромата.

а) Химическій составъ сулемовыхъ мылъ въ %%.

№ №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Вода	8,41	7,35	9,72	8,10	12,29	4,30	12,80	15,70	12,32	9,45	14,35	14,90	23,87	36,86	8,23
Глицеринъ	1,32	0,41	0,73	7,3	2,93	2,40	8,09	6,40	4,80	3,20	4,78	6,20	6,55	7,00	4,25
Общее количество щелочей (Na^2 O)	9,96	9,60	9,60	9,96	8,78	9,30	8,10	8,64	9,15	8,12	8,20	8,80	8,70	7,23	8,43
Изъ нихъ свободныхъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ
„ „ связанныхъ	9,76	9,60	9,50	9,76	8,78	9,18	8,10	7,66	9,07	8,12	8,12	8,76	8,59	7,23	8,43
„ „ „ съ углекислотою	0,20	слѣды	0,10	0,20	слѣды	0,12	слѣды	0,98	0,08	слѣды	0,08	0,04	0,11	слѣды	слѣды
Общее количество жирныхъ кислотъ(ангидриды)	79,43	81,64	78,51	74,72	74,69	82,83	70,66	68,55	72,30	79,93	71,05	66,48	58,76	48,29	78,86
Изъ нихъ свободныхъ кислотъ	0,09	0,12	0,32	0,27	0,12	0,16	0,08	нѣтъ	0,17	0,48	0,08	0,22	0,19	0,11	0,19
„ связанныхъ „	75,39	78,92	76,04	73,23	69,28	82,26	65,64	67,23	69,83	70,09	68,14	63,08	58,23	47,61	76,45
„ неомыляемаго жира	3,95	2,60	2,15	1,22	5,29	0,41	4,94	1,32	2,30	9,36	2,83	3,18	0,34	0,57	2,22
Нерастворимый въ алкоголѣ осадокъ	1,20	1,06	1,50	2,30	0,92	1,30	0,82	1,98	1,50	0,56	0,89	0,70	1,23	0,84	1,21
Зола	17,35	16,67	17,01	18,62	17,17	16,42	14,70	16,23	16,40	15,91	14,73	15,53	15,79	13,09	15,23
Точка плавленія жирныхъ кислотъ	25,0—26,0	30,0—30,5	35,5—36,5	34,0—35,0	39,6—40,5	42,5—43,0	36,8—37,9	33,5—34,5	37,5—38,5	39,0—40,0	41,2—41,8	32,3—32,8	24,5—25,0	23,5—24,5	43,0—43,5
Точка застыванія жирныхъ кислотъ	22,5	28,0	33,5	32,5	38,0	39,0	34,5	31,0	35,0	37,5	38,0	30,0	22,5	21,0	41,0
Іодное число жирныхъ кислотъ	28,10	30,00	44,37	35,20	33,10	52,50	29,20	48,20	40,00	42,75	50,89	31,11	9,10	8,70	32,70
Коэффиціентъ омыленія Koettstorfer'a	224,0	221,2	215,8	233,1	215,6	192,0	224,0	200,0	225,0	193,7	2051,1	237,7	257,8	263,0	194,7
Сулема	0,18	0,30	0,392	0,065	0,42	0,1868	0,024	0,012	0,17	0,48	0,32	0,47	0,29	0,221	0,06
Разница въ %	64%	40%	21,6%	—	58%	62,64%	76%	—	—	4%	36%	6%	42%	55,8%	68%

в) Химическій составъ сулемовыхъ мылъ въ % послѣ 3-хъ мѣсячнаго сохраненія.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Вода . . .	8,02	7,11	9,41	7,55	11,43	4,20	11,75	13,40	11,03	8,90	12,90	13,01	19,12	32,42	7,56
Іодное число	28,0	29,35	43,20	34,90	31,85	52,30	30,10	48,0	38,0	39,0	50,50	30,40	9,50	8,60	32,50
Найденная сулема . .	0,179	0,260	0,243	0,054	0,37	0,12	слѣды	слѣды	0,15	0,339	0,30	0,35	0,09	0,11	0,09
	Раз	ница	съ со	держа	ніемъ	суле	мы оп	редѣле	нным	ъ 3 мѣс	яца	тому	назадъ	(табл.	а).
	0,55%	13,33%	38,0%	17,0%	11,90%	35,80%	—	—	11,80%	30%	6,26%	25,50%	62,06%	95,02%	43,75%

Бактеріологическая часть

ТАБЛИЦА I.

Опыты съ спороносной формой *Bacillus Anthracis*.

Растворы употребленные для опытовъ.	Опыты.	Время дѣйствія. 1 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.	5 ч.	6 ч.	7 ч.	8 ч.	9 ч.	10 ч.	11 ч.	12 ч.	1 д.	2 д.	3 д.	4 д.	5 д.	6 д.	7 д.	8 д.	9 д.	10 д.	Контрол. опыть.
Сулемовый растворъ 1:2000 . .	а	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
	в	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Сулемовый растворъ 1:1000 . .	а	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
	в	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Карболовый растворъ 0,3% . . .	а	Стерилизація черезъ 79 дней.																						+
	в								„			„		76	„									+
Карболовый растворъ 0.5% . . .	а								„			„		65	„									+
	в								„			„		60	„									+
0.5 сулемовое мыло 10% растворъ (содержащ. сулемы 1:2000) . . .	а	+	+	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+
	в	+	—	+	—	+	+	—	+	+	+	+	+	+	—	+	—	+	+	+	+	—	+	+
1,0 сулемовое мыло 10% растворъ (содерж. сулемы 1:1000)	а	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+
	в	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3% карболовое мыло 10% растворъ (содержащій 0,3% фенола)	а	+	+	+	+	+	+	—	+	—	+	+	+	+	+	+	—	+	—	+	+	+	+	+
	в	+	+	+	+	+	+	—	—	+	+	+	+	+	+	—	—	+	—	—	—	—	—	+
5% карболовое мыло 10% растворъ (содержащ. 0,5% фенола)	а	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	+	—	+	+	—	+	+	+	+
	в	+	+	+	+	+	—	+	—	—	—	—	+	—	—	—	—	+	+	+	—	—	—	+
Нейтральное мыло 10% растворъ .	а	+	+	—	+	+	+	—	+	+	+	+	—	—	—	+	—	+	+	—	—	—	+	+
	в	—	+	—	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	+	—	+	—	—	+	+
Мыло содерж. 0,5% Na (OH) 10% растворъ	а	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	—	+	—	+	—
	в	+	—	+	+	+	+	+	—	—	—	+	—	—	—	+	+	+	—	+	—	—	—	—
Мыло содерж. 1% Na (OH) 10% растворъ	а	+	+	—	+	+	+	—	+	+	—	+	+	+	—	—	+	+	+	+	—	+	+	+
	в	+	+	—	+	+	+	—	—	+	+	+	+	+	+	+	—	+	—	—	—	—	+	+
Мыло содерж. 5% жирныхъ кислотъ 10% растворъ .	а	—	+	+	—	+	—	—	+	—	+	+	+	+	+	+	+	—	+	—	+	—	—	—
	в	+	—	—	+	+	+	—	+	+	—	—	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	+	+

ТАБЛИЦА II.

Опыты съ *Bacterium coli commune.*

Растворы употребленные для опытовъ.	Опыты.	Время дѣйствія. 1 м.	3 м.	5 м.	10 м.	15 м.	20 м.	30 м.	Контроль. опыты
Сулемовый растворъ 1:2000.	а	—	—	—	—	—	—	—	+
	в	—	—	—	—	—	—	—	+
Сулемовый растворъ 1:1000.	а	—	—	—	—	—	—	—	+
	в	—	—	—	—	—	—	—	+
Карболовый растворъ 0,3%.	а	+	+	—	—	—	—	—	+
	в	+	—	—	—	—	—	—	+
Карболовый растворъ 0,5%.	а	+	—	—	—	—	—	—	+
	в	+	—	—	—	—	—	—	+
0,5% сулемовое мыло 10% растворъ (содерж. сулемы 1:2000)	а	+	+	—	—	—	—	—	+
	в	+	—	—	—	—	—	—	+
1% сулемовое мыло 10% растворъ (содерж. сулемы 1:1000)	а	+	—	—	—	—	—	—	+
	в	+	—	—	—	—	—	—	+
3% карболовое мыло 10% растворъ (содерж. 0,3% фенола)	а	+	+	—	—	—	—	—	+
	в	+	+	—	—	—	—	—	+
5% карболовое мыло 10% растворъ (содерж. 0.5% фенола)	а	+	—	—	—	—	—	—	+
	в	+	—	—	—	—	—	—	+
Нейтральное мыло 10% растворъ.	а	+	+	—	—	—	—	—	+
	в	+	—	—	—	—	—	—	+
Мыло содерж. 0,5% Na(OH) 10% растворъ.	а	+	+	—	—	—	—	—	+
	в	+	+	—	—	—	—	—	+
Мыло, содержащ. 1% Na(OH) 10% растворъ.	а	+	—	—	—	—	—	—	+
	в	+	—	—	—	—	—	—	+
Мыло, содерж. 5% жирныхъ кислотъ 10% растворъ.	а	+	+	+	—	—	—	—	+
	в	+	+	—	—	—	—	—	+

ТАБЛИЦА III.

Опыты съ Bacterium coli commune.

Растворы употребленные для опытовъ.	Опыты.	Время дѣйствія.							Контрольн. опыты.
		1 м.	3 м.	5 м.	10 м.	15 м.	20 м.	30 м.	
Сулемовый растворъ. 1 : 4000.	а	+	—	—	—	—	—	—	+
	в	—	—	—	—	—	—	—	+
Сулемовый растворъ. 1 : 2000.	а	—	—	—	—	—	—	—	+
	в	—	—	—	—	—	—	—	+
Карболовый растворъ 0,15%.	а	+	+	+	—	—	—	—	+
	в	+	+	—	—	—	—	—	+
Карболовый растворъ 0,25%.	а	+	+	—	—	—	—	—	+
	в	+	—	—	—	—	—	—	+
0,5 Сулемовое мыло. 5% растворъ. (сод. сулемы 1:4000).	а	+	+	+	—	—	—	—	+
	в	+	+	+	—	—	—	—	+
1% сулемовое мыло. 5% растворъ. (сод. сулемы 1:2000).	а	+	+	+	—	—	—	—	+
	в	+	+	—	—	—	—	—	+
3% карболовое мыло. 5% растворъ. (сод. 0,15% фенола.	а	+	+	+	+	—	—	—	+
	в	+	+	+	—	—	—	—	+
5% карболовое мыло. 5% растворъ. (сод. 0.25% фенола).	а	+	+	+	—	—	—	—	+
	в	+	+	+	—	—	—	—	+
Нейтральное мыло. 5% растворъ.	а	+	+	+	—	—	—	—	+
	в	+	+	+	—	—	—	—	+
Мыло содерж. 0,5% Na (OH). 5% растворъ.	а	+	+	+	—	—	—	—	+
	в	+	+	—	—	—	—	—	+
Мыло содерж. 1% Na (OH) 5% растворъ.	а	+	+	—	—	—	—	—	+
	в	+	+	—	—	—	—	—	+
Мыло содерж. 5% жирн. кислотъ. 5% растворъ.	а	+	+	+	+	—	—	—	+
	в	+	+	+	+	—	—	—	+

ТАБЛИЦА IV.

Опыты съ Bacterium coli commune.

Растворы употребленные для опытовъ.	Опыты.	Время дѣйствія.							Контрольн. опыты.
		1 м.	3 м.	5 м.	10 м.	15 м.	20 м.	30 м.	
0,3% растворъ фенолъ-натрія. (эквимолекулярн. кол.)	а	+	+	+	—	—	—	—	+
	в	+	+	+	—	—	—	—	+
0,5% раств. фенолъ-натрія. (эквимолекулярн. кол.).	а	+	+	+	—	—	—	—	+
	в	+	+	—	—	—	—	—	+
Hydrarg. oleinicum. 1 : 2000. (эквимолекулярн. кол.). + 1% Sapo medicat.	а	+	+	+	+	+	—	—	+
	в	+	+	+	+	—	—	—	+
Hydrarg. oleinicum. 1 : 1000. (эквимолекулярн. кол.). + 1% Sapo medicat.	а	+	+	+	—	—	—	—	+
	в	+	+	+	—	—	—	—	+
Sapo medicatus. 1% растворъ.	а	+	+	+	+	+	+	+	+
	в	+	+	+	+	+	+	+	+

Оцѣнка полученныхъ результатовъ и выводы.

Обзоръ существующихъ въ продажѣ въ Юрьевѣ мыла для хозяйственныхъ надобностей, служившихъ матеріаломъ нашего изслѣдованія показываетъ:

Значительныя колебанія въ содержаніи воды: 20,16 — 19,53%. Оно находится въ извѣстной связи съ стоимостью мылъ.

Далѣе содержаніе свободныхъ и углекислыхъ щелочей, слѣдуетъ считать значительнымъ или даже слишкомъ высокимъ. При этомъ обнаруживается также извѣстнаго рода аномалія, а именно, какъ разъ дешевые сорта мылъ показываютъ болѣе низкое содержаніе свободныхъ и углекислыхъ щелочей—(смолистыя мыла, табл. IV). Объясненіе этому даетъ намъ составъ смолистыхъ веществъ, который обусловливаетъ болѣе легкое омыленіе, обстоятельство, которое должно вызвать большее вниманіе на приготовленіе смолистыхъ мылъ.

На основаніи точекъ плавленія, іоднаго числа и коэффиціентовъ омыленія выдѣленныхъ жирныхъ кислотъ мы въ состояніи сдѣлать выводъ, что для приготовленія изслѣдованныхъ мылъ употреблялись: кокосовый жиръ для мылъ табл. I. 3, жиръ resp. сало для мылъ табл. I, 1 и 2, табл. V, 1 и 2, смѣсь сала resp. жира съ кокосовымъ жиромъ для мылъ табл. III, 1,2, табл. VI 1 и 2: выдѣляемыя же изъ яичныхъ мылъ жирныя кислоты заставляютъ предполагать примѣненіе пальмоваго жира.

Обозначеніе мылъ яичными не соотвѣтствуетъ ихъ составу.

Если наши данныя и не даютъ права говорить объ умышленной фальсификаціи, то уже указанные факты даютъ право считать поступающія въ продажу въ Юрьевѣ мыла несовершенными. Къ сожалѣнію изслѣдованіе мылъ оказывается у насъ въ Россіи областью работанною и вслѣдствіе этого мы не имѣемъ возможности сравнивать полученные нами результаты.

По отношенію къ карболовымъ мыламъ химическій анализъ точно также обнаруживаетъ очень большія колебанія въ содержаніи воды,—9,45—22,10%.

Однако преобладающее число изслѣдованныхъ мылъ приближаются къ опредѣленной границѣ (9,45 — 15,24% въ 8 мылахъ, которое даетъ намъ право считать 4 образца съ высокимъ содержаніемъ воды, за малоцѣнныя.

Однако имѣющіесявъ русской литературѣ единственные анализы 7 образцовъ карболовыхъ мылъ Хлопина содержали значительно больше отъ 19,57—22,7%, а одинъ образецъ даже въ 49,5% (Крестовниковыхъ.)

Содержаніе свободныхъ щелочей и въ этихъ мылахъ, за однимъ исключеніемъ значительно (0,26--0,99%). Образецъ 8 и 11 приготовленъ, повидимому, изъ сала, тогда какъ для полученія прочихъ примѣнялась смѣсь изъ кокосоваго жира и сала, за исключеніемъ 6, который слѣдуетъ считать за салоланолиновое мыло.

Въ мылахъ Хлопина свободной щелочи не содержалось въ одномъ образцѣ (мыло Schering'a изъ Берлина), очень мало въ мылѣ ПБ. Техно-химической лабораторіи 0,11%; въ остальныхъ пяти образцахъ отъ 0,31 до 0,87%.

Что же касается главной составной части фенола, то содержаніе его въ изслѣдованныхъ нами 12 образцахъ тоже оказалось колеблющимся въ довольно широкихъ предѣлахъ (1,32- 5.23%). Четыре изъ изслѣдованныхъ образцовъ, 2, 3, 6, 11 которые поступили въ продажу съ указаніемъ количества содержащагося въ нихъ фенола, частью содержали указанныя количества, частью обнаружили значительныя отступленія.

Образецъ №	2,	значится	5%	найдено	5,10%	фенола.
»	3,	»	5%	»	4,27%	»
»	6,	»	10%	»	2,34%	»
»	11	»	4%	»	1,32%	»

Аналогичные факты были найдены и Хлопинымъ:

Мыла	съ обозначеніемъ	3%	фенола	содержали	1.	2,8 %
»	»	»	»	»	3.	1,12%
»	»	»	»	»	2.	2,0 %
»	»	4%	»	»	6.	2,1 %

Если нашъ матеріалъ не великъ для рѣшенія вопроса тѣмъ не менѣе уже эти 4 образца представляютъ характерныя указанія, такъ образцы 2 и 3 вмѣсто съ ихъ болѣе высокимъ % содержаніемъ фенола, какъ видно изъ іоднаго чиçла и коэффиціента омыленія жирныхъ кислотъ приготовленныхъ преимущественно изъ кокосоваго жира. Какъ уже было указано нами такія мыла приготовляются холоднымъ путемъ, вслѣдствіе чего можетъ быть исключено улетучиваніе прибавленнаго фенола.

Въ противуположность этому, образцы вò 1) оказываются. какъ это доказано анализомъ, мылами, приготовленными изъ сала горячимъ способомъ при которомъ можетъ происходить улетучиваніе прибавляемаго фенола. Что примѣненное здѣсь нагрѣваніе не было слабымъ, можно заключить изъ того обстоятельства, что омыленію подвергся даже трудно омыляемый ланолинъ въ образцѣ 6, ибо вмѣсто 10% можно было обратно опредѣлить только 8% неомыленнаго жира.

Весьма вѣроятно также, что содержаніе фенола въ мылахъ уменьшается при храненіи вслѣдствіе его улетучиванія.

Какъ нами указано было уже раньше, многіе авторы считаютъ важнымъ содержаніе свободныхъ щелочей въ карболовыхъ мылахъ, такъ какъ этимъ путемъ достигается соединеніе фенола съ натромъ а вслѣдствіе этого въ свою очередь уменьшеніе улетучиванія его. Матеріалъ, служившей намъ для анализа, показываетъ, что послѣднее обстоятельство не можетъ быть поставлено ни въ какую связь съ содержаніемъ свободной щелочи, такъ какъ мыло съ высокимъ содержаніемъ свободныхъ щелочей обнаруживаютъ даже значительно меньшее содержаніе фенола, чѣмъ въ противуположномъ случаѣ. Такое требованіе должно считаться даже не логичнымъ, разъ содержаніе свободныхъ щелочей не настолько велико, чтобы связывать также все количество примѣшаннаго фенола.

На сколько свободная щелочь вліяетъ на дезинфекціонную силу карболовыхъ мылъ, будетъ указано въ бактеріологической части нашей работы, въ которой дезинфекціонная сила чистаго раствора фенола сопоставлена съ дѣйствіемъ раствора феноловаго натра.

Сулемовыя мыла обнаруживаютъ въ отношеніи содержанія воды аналогію съ карболовыми мылами, ибо таблица наша показываетъ колебанія въ 4,30 — 36,80% но на основаніи преобладающихъ чиселъ, мы скорѣе должны принять какъ максимальную границу 15%, а въ связи съ этимъ должны считать образцы, 8 (15,70%), 13 (23,87%), 14 (36,80%) за малоцѣнныя. Здѣсь же слѣдуетъ упомянуть, что при разрѣшеніи вопроса объ уменьшеніи содержанія сулемы въ какомъ нибудь мылѣ, мы обращали вниманіе на содержаніе воды, какъ на важный факторъ, къ каковому обстоятельству мы еще вернемся. Основу сулемовыхъ мылъ, какъ это показываютъ намъ жировыя кислоты, составляютъ: для образцовъ 13 и 14 кокосовый жиръ, для 6—смѣсь сала и ланолина, и для прочихъ сало съ большею или меньшею примѣсью кокосоваго жира. Размѣръ потерь въ содержаніи сулемы при продолжительномъ храненіи мыла не зависитъ отъ природы жировъ, изъ которыхъ онѣ приготовлены, такъ обоимъ кокосовымъ мыламъ съ потерей въ 42% 55,8% своего первоначальнаго содержанія сулемы могутъ быть противупоставлены мыла изъ сала и кокосоваго жира съ потерею сулемы въ 4% и выше 60%. Равнымъ образомъ и мыло, приготовленное съ примѣсью ланолина, обнаруживаетъ потерю въ 62,64%.

Если прослѣдить измѣренія въ содержаніи ртути въ формѣ окиси (растворимой въ HCl), то въ большей части сулемовыхъ мылъ замѣчается значительная потеря послѣдней причемъ и подробный химическій анализъ оказывается безсильнымъ дать хотя бы указанія на причины этого явленія. Какая либо зависимость отъ содержанія свободныхъ щелочей исключается, такъ ни одинъ изъ изслѣдованныхъ образцовъ не содержитъ таковыхъ. Подобнымъ же образомъ нельзя приписать какое нибудь значительное вліяніе углекислымъ щелочамъ, такъ какъ пониженіе содержанія сулемы не находится ни въ какой связи съ найденными количествами углекислыхъ щелочей. Такъ напр., образчикъ съ содержаніемъ углекислыхъ щелочей въ 0,20% обнаруживаетъ въ сравненіи съ образцомъ 3—съ 0.1% содержаніемъ углекислыхъ щелочей болѣе слабое уменьшеніе сулемы.

Сопоставленіе величины потери ртути съ іоднымъ числомъ также не даетъ возможности установить между ними какую нибудь зависимость: съ одной стороны, очень низкія іодныя числа въ №№ 13 и 14 соотвѣтствуя высокой потерѣ сулемы— въ 42—55% и высокія іодныя числа въ № 8 и 9 не даютъ никакой потери: т. е. какъ-бы замѣчаются отношенія обратныя; съ другой стороны, образцы № 6, 11 и нѣк. др. совершенно уничтожаютъ найденную правильность.

Точно также нельзя найти никакой связи между измѣненіями ртути въ мылѣ и содержаніемъ въ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ или неомыляемаго жира.

Эти противорѣчія послужили намъ поводомъ въ другомъ рядѣ изслѣдованій ближе подойти къ вопросу объ уменьшеніи содержанія ртути въ формѣ окиси, съ этою цѣлью нашъ аналитическій матеріалъ, проведенный въ табл. VIII, подвергся изслѣдованію относительно общихъ измѣненій, которыя играютъ по нашему мнѣнію въ этомъ процессѣ болѣе важную роль. Къ этому нужно прибавить, что такое изслѣдованіе было произведено нами по истеченіи опредѣленнаго для всѣхъ образцовъ одинаковаго промежутка времени. Такимъ образомъ важный факторъ—вліяніе различной продолжительности храненія на степень измѣняемости сулемовыхъ мылъ.

Изъ данныхъ таблицы VIII между собой оказывается, что значительное уменьшеніе ртути въ формѣ окиси наблюдается во всѣхъ образцахъ, химическій анализъ однако не даетъ объясненія этому явленію намъ.

Образцы 13 и 14, обнаруживающіе наиболѣе сильное возстановленіе могли бы намъ представить объясненіе въ своемъ высокомъ содержаніи воды, этому однако противорѣчитъ образецъ 6 съ низкимъ содержаніемъ воды, занимающій по уменьшенію своего содержанія сулемы 4-ое мѣсто.

Также содержаніе свободныхъ и углекислыхъ щелочей, какъ это видно ихъ таблицъ, не даетъ никакой количественной точки опоры для объясненія разложенія сулемы. Тоже къ сожалѣнію, оказывается для іодныхъ чиселъ жирныхъ кислотъ, дающихъ очень важныя указанія относительно природы жировъ.

Такъ какъ іодное число основано на опредѣленіи содержанія ненасыщенныхъ жирныхъ кислотъ, т. е. соединеній, характеризующихся сравнительно съ прочими составными частями жира особенно ясно выраженною реактивною способностью, то слѣдовало бы предположить, что измѣняемость въ содержаніи сулемы въ какомъ нибудь мылѣ тоже можетъ стоять въ зависимости отъ количествъ этихъ ненасыщенныхъ составныхъ частей жира.

Къ сожалѣнію наши результаты не даютъ въ упомянутомъ направленіи никакихъ опредѣленныхъ указаній, что до извѣстной степени можетъ найти себѣ объясненіе въ ограниченности нашего собственнаго матеріала и въ полномъ отсутствіи аналитическихъ данныхъ въ литературѣ. Можетъ быть при дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ этого вопроса съ накопленіемъ большаго матеріала и явится возможнымъ установить болѣе опредѣленныя отношенія.

Этимъ мы закончимъ химическую часть нашей работы и переходимъ послѣ къ оцѣнкѣ бактеріологическихъ данныхъ.

Результаты бактеріологическихъ изслѣдованій сопоставлены нами въ четырехъ таблицахъ.

Таблица 1 бактеріологическихъ изслѣдованій показываетъ намъ отношеніе сибиреязвенныхъ споръ прежде всего къ чистому раствору сулемы. При этомъ стерилизація получается черезъ 7—10 часовъ соотвѣтственно концентраціи примѣненныхъ растворовъ (1 : 1000 и 1 : 2000). Примѣненіемъ карболовыхъ растворовъ (0,3% — 0,5%) мы достигали стерилизаціи въ промежутокъ времени 60—70 дней. Уже отсюда можно сдѣлать выводъ, что трудно предположить, чтобы при столь значительной сопротивляемости споръ можно было разсчитывать на достиженіе стерилизаціи при мытьѣ сулемовымъ или карболовымъ мыломъ той крѣпости, въ какой они существуютъ въ продажѣ какъ видно изъ таблицы. Предположеніе это нашло достаточное подтвержденіе на опытѣ, ибо, какъ при примѣненіи раствора мылъ, такъ и при прибавленіи къ нему карболовой кислоты или сулемы, не удавалось убить споры даже черезъ 10 дней.

Табл. II даетъ результаты, полученные съ Bacterium coli. Какъ видно, сначала мы поставили для сравненія опыты съ чистымъ растворомъ сулемы и карболовой кислоты и съ чистымъ растворомъ нейтральнаго мыла. Въ результатѣ мы получили дезинфицирующую силу для 10% раствора нейтральнаго мыла соотвѣтствующею 0,30% раствора карболовой кислоты (стерилизація въ 3—5 минутъ). Пользуясь этими растворами, какъ исходнымъ матеріаломъ, мы видимъ прежде всего по отношенію къ сулемѣ, что растворъ послѣдней въ отношеніи 1 : 2000 отъ прибавленія къ нему 10% мыла ослабѣваетъ въ своей дезинфицирующей силѣ, даже вполнѣ теряетъ ее, такъ какъ получаемая при этомъ стерилизація равняется таковой же 10% раствора одного мыла. При содержаніи сулемы соотвѣтствующемъ 10% раствору 1% сулемоваго мыла получается конечно, болѣе высокая дезинфекціонная сила сравнительно съ чистымъ растворомъ мыла, но однако болѣе низкая, чѣмъ при чистомъ растворѣ сулемы даже въ разведеніи въ два раза слабѣйшемъ (1 : 2000). Вполнѣ тождественные результаты даютъ растворы мылъ, приготовленные съ примѣсью фенола, ибо отъ прибавленія 0,3% фенола наступаетъ даже пониженіе дезинфекціонной силы, сравнительно съ чистымъ растворомъ мыла, между тѣмъ какъ 0,5% содержаніе фенола (соотвѣтств. 5% мылу) оказывается равнозначащимъ 0,5% чистому раствору карболовой кислоты.

Далѣе насъ интересовало разъясненіе вопроса, какое вліяніе можетъ имѣть содержаніе свободныхъ щелочей на дезинфицирующее дѣйствіе мылъ. Для этой цѣли мы подвергли сравнительному испытанію растворы нейтральнаго мыла съ растворами мылъ, которыя, т. е. мыла содержали съ одной стороны примѣсь 0,5% и 1% свободной щелочи; съ другой, 5% свободныхъ жирныхъ кислотъ (табл. II). При этомъ получился тотъ несомнѣнный результатъ, что при содержаніи 1% свободныхъ щелочей дезинфекціонная сила мыла повышалась, при содержаніи въ 0,5% не измѣнялась и наоборотъ, отъ избытка жирныхъ кислотъ она понижалась.

Химическая часть нашей работы дала намъ указаніе рту-

ти въ формѣ окиси, что при приготовленіи мылъ бо́льшее, если не все количество сулемы претерпѣваетъ въ мылахъ превращеніе въ жирнокислую ртуть. Принимая это во вниманіе мы надъ дезинфецирующими свойствами поставили опыты съ Hydrarg oleinicum. (Табл. IV). Уже въ пропорціи 1 : 1000 получалось дезинфецирующее дѣйствіе, очень слабое въ сравненіи съ растворомъ сулемы соотвѣтствующей крѣпости. Въ карболовыхъ мылахъ, въ силу слабо выраженнаго у фенола кислотнаго характера можно предположить такого рода превращеніе только въ небольшой степени, но здѣсь имѣетъ значеніе содержаніе свободныхъ щелочей въ мылахъ, благодаря которому фенолъ переводится въ феноловый натръ. Въ виду этого мы поставили опытъ и въ этомъ направленіи.

Изъ нашей таблицы видно, что растворъ феноловаго натра обладаетъ дезинфецирующею силою въ значительно болѣе слабой степени, чѣмъ чистый растворъ фенола (0,5% растворъ фенола-натра соотвѣтствуетъ 0,15% раствору фенола см. таб. IV).

Въ таблицѣ III проводимъ рядъ опытовъ, результаты которыхъ совершенно подтверждаютъ факты, установленные для болѣе крѣпкихъ растворовъ (табл. II).

ВЫВОДЫ.

1. Указанная Krönig'омъ и Paul'емъ зависимость дезинфекціонной силы отъ условій диссоціаціи подтверждается экспериментально для сулемы на основаніи способности ея возстанавляться металлическимъ желѣзомъ.

2. При опредѣленіи влажности мылъ усовершенствованный Gladding'омъ методъ высушиванія въ пространствѣ, не содержащемъ углекислоты, заслуживаетъ предпочтенія предъ методомъ непосредственнаго высушиванія по Lowe.

2. При опредѣленіи фенола въ мылахъ выдѣленіе жирныхъ кислотъ гидратомъ барія и послѣдующее титрованіе оставшагося въ растворѣ фенола бромомъ представляетъ удобный и точный методъ.

Опредѣленіе вѣсовымъ анализомъ фенола въ видѣ трибромфенола даетъ въ сравненіи съ титрометрическимъ методомъ не маловажныя ошибки, обусловленныя, съ одной стороны, образующимся при этомъ и трудно устранимымъ трибромфенолбромомъ, съ другой стороны ясно выраженною летучестью трибромфенола.

4. При опредѣленіи сулемы въ сулемовыхъ мылахъ наши литературныя указанія полны пробѣловъ, такъ какъ выдѣленіе сулемы изъ мылъ въ предложенномъ способѣ бываетъ не полнымъ, а потому необходимо всегда дѣлать провѣрку на полноту выдѣленія.

5. Изслѣдованныя нами мыла, назначенныя для хозяйственныхъ надобностей имѣющіяся въ продажѣ въ г. Юрьевѣ имѣютъ довольно правильный составъ указывающій на приготовленіе ихъ изъ сала, кокосоваго и пальмоваго жира. Сильныя колебанія, стоящія въ полномъ соотвѣтствіи съ стоимостью мылъ, замѣчаются въ содержаніи воды.

Съ гигіенической точки зрѣнія слѣдуетъ считать содержаніе въ нихъ свободныхъ и углекислыхъ щелочей слишкомъ высокимъ.

Примѣсей, указывающихъ на фальсификацію, не было найдено.

6. Изслѣдованныя феноловыя мыла по содержанію воды отличаются большимъ разнообразіемъ, какъ мыла для хозяйственныхъ надобностей. Содержаніе фенола только въ нѣкоторыхъ изъ изслѣдованныхъ образцовъ, и то не совсѣмъ соотвѣтствуетъ количеству фенола, обозначенному на этикеткахъ; что подтверждаетъ фактъ, указанный Хлопинымъ.

7. Вышесказанное распространяется также на сулемовыя мыла по отношенію содержанія въ нихъ воды; за максимальную границу можно считать 15%. Это обстоятельство имѣетъ особенное значеніе, такъ какъ вліяніе высокаго содержанія воды на измѣняемость содержанія сулемы отрицать нельзя.

8. Содержаніе сулемы или правильнѣе, содержаніе ртути въ формѣ окиси, въ изслѣдованныхъ нами мылахъ, въ общемъ не соотвѣтствуетъ даннымъ фабрикантовъ обозначенныхъ на этикетахъ.

9. На измѣняемость сулемовыхъ мылъ оказываютъ вліяніе продолжительность сохраненія, содержаніе свободныхъ щелочей и содержаніе воды, также и составъ жирныхъ кислотъ (іодное число.)

10. При оцѣнкѣ дезинфекціонной силы мылъ, какъ чистыхъ, такъ и сулемовыхъ и карболовыхъ, нельзя руководствоваться только опредѣленіемъ въ нихъ количествъ дезинфицирующаго вещества, а необходимо спеціальное бактеріологическое изслѣдованіе.

11. Растворы чистыхъ нейтральныхъ мылъ вообще обладаютъ дезинфицирующимъ дѣйствіемъ соотвѣтственно крѣпости ихъ растворовъ, но только для вегетативныхъ формъ бактеріи; что же касается дѣйствія ихъ на резистентныя бактеріи и ихъ споры, напр. на споры Bac. anthrac., то оно равно нулю.

12. Содержаніе свободныхъ щелочей усиливаетъ дезинфекціонныя свойства мыла, избытокъ свободныхъ жирныхъ кислотъ дѣйствуетъ наоборотъ.

13. По прибавленіи мыла къ раствору сулемы дезинфекціонная сила послѣдняго слабѣетъ что зависитъ отъ происходящаго при этомъ химическаго взаимодѣйствія; образуется жирнокислая окись ртути, которая обладаетъ сравнительно съ сулемою незначительною дезинфекціонной способностью.

14. Дезинфекціонная сила феноловыхъ мылъ претерпѣваетъ значительное ослабленіе отъ содержанія въ основномъ мылѣ свободной щелочи вслѣдствіе образованія феноловаго натра.

Работа произведена мною въ гигіенической лабораторіи Императорскаго Юрьевскаго Университета и я считаю моимъ долгомъ выразить здѣсь мою искреннюю признательность глубокоуважаемому профессору Григорію Витальевичу Хлопину какъ за предложенную тему, такъ и за его любезное руководство.

Важнѣйшія опечатки.

Напечатано:	Слѣдуетъ читать:	Стран.	Строки.
къ отдѣлкѣ	къ оцѣнкѣ	29	11 сверху
сжигаютъ	сжигая	39	17 „
обрма	брома	41	1 „
тифа,	тифа	47	3 „
колоній,	колоній	101	14 „
выдѣляется	выдѣлялся	„	10 снизу
опредѣляется	опредѣлялся	„	„ „
признакамъ по	признакамъ: ио	„	9 „
что	но	102	2 „
приставленія	приставшія	„	8 „
вызвать	обратить	123	15 сверху
работанную	не разработанную	„	5 снизу
вмѣсто	вмѣстѣ	125	3 сверху
приготовленныхъ	приготовлены	„	5 „
во 1)	6—11	„	10 „
какъ	чѣмъ	131	14 снизу
опредѣлить закономъ		133	9 „
2,940	2,040	91	18 „
0,05074	0,005074	„	4 „
1,23	1,25	92	3 сверху
0,11888	0,12888	„	9 „

Изъ гигіенической лабораторіи ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевскаго Университета.

САНИТАРНОЕ ХИМИКО-БАКТЕРІОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗСЛѢДОВАНІЕ ПРОДАЖНАГО КОРОВЬЯГО МАСЛА

въ г. Юрьевѣ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Б. А. ЛОРЕНЦА.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Спб. Коммерческая типо-литографія, Литейный, 58.
1901.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго факультета ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевскаго Университета.

№ 275. Г. Юрьевъ, 7 Марта 1901 года.

Деканъ **В. Курчинскій.**

Въ наше время фальсифпкація пищевыхъ продуктовъ весьма распространена. Молоко, сливки, сыръ, масло и другіе молочные продукты, составляющіе предметъ рыночной торговли, въ громадномъ большинствѣ случаевъ продаются съ массой постороннихъ примѣсей. Вредъ для человѣческаго организма этихъ примѣсей неоднократно побуждалъ и побуждаетъ правительства разныхъ странъ принимать предупредительныя мѣры противъ фальсификаціи молочныхъ продуктовъ и устраивать лабораторіи для ихъ изслѣдованія. Усиленіе подобной фальсификаціи масла признано у насъ въ Россіи оффиціально, какъ это видно изъ *циркуляра министерства внутреннихъ дѣлъ по медиц. департ. отъ 3 мая 1900 г. № 845. Объ усиленіи надзора за обращеніемъ въ торговлѣ натуральнаго коровьяго масла, маргарина и искусственнаго масла.*

„Министерство земледѣлія и государственныхъ имуществъ сообщило въ министерство внутреннихъ дѣлъ, что въ послѣднее время фальсификація натуральнаго масла приняла широкіе размѣры, причемъ главнымъ способомъ фальсификаціи является подмѣсь къ коровьему маслу маргариновыхъ продуктовъ и иныхъ жировъ. Большинство торговцевъ вполнѣ сознательно выписываетъ порченный товаръ отъ оптовыхъ фальсификаторовъ ради его большей дешевизны. Прямыми послѣдствіями фальсификаціи, не говоря уже о вредѣ, причиняемомъ здоровью потребителя, являются, по мнѣнію ми-

нистерства земледѣлія и государственныхъ имуществъ: порча репутаціи русскаго масла при экспортѣ, отнятіе части спроса у доброкачественнаго масла фальсификатами и уменьшеніе спроса на него вслѣдствіе поселенія въ массѣ потребителей недовѣрія ко всякому вообще маслу. Результатомъ же всего этого является паденіе цѣнъ на доброкачественный товаръ въ ущербъ сельскому хозяйству.

Въ виду изложеннаго имѣю честь покорнѣйше просить Ваше Превосходительство о подтвержденіи подвѣдомственнымъ Вамъ органамъ врачебно-полицейскаго и санитарнаго надзора озаботиться принятіемъ мѣръ къ усиленію наблюденій за обращеніемъ въ продажѣ какъ натуральнаго коровьяго масла, такъ и дозволенныхъ къ производству маргарина и искусственнаго масла, въ цѣляхъ недопущенія продажи смѣсей коровьяго масла съ жирами и маргариномъ и точнѣйшаго соблюденія закона 8-го апрѣля 1891 года о производствѣ и продажѣ маргарина и искусственнаго масла, а равно утвержденныхъ министерствомъ финансовъ, по соглашенію съ министерствомъ внутреннихъ дѣлъ, 29-го іюля 1893 г., правилъ о надзорѣ за производствомъ маргарина и искусственнаго масла, о порядкѣ снабженія маргаринныхъ заводовъ сырымъ матеріаломъ со скотобоенъ (ст. 642—649 уст. врач, св. зак. т. XIII изд. 1892 года и собран. узакон. и распоряж. прав. за 1893 г. № 139, ст. 1144).

Съ другой стороны этотъ живой вопросъ вызвалъ горячее желаніе и со стороны многихъ частныхъ лицъ заняться его изслѣдованіемъ. Подмѣси къ молоку, какъ первому и наиболѣе распространенному изъ молочныхъ продуктовъ, въ г. Юрьевѣ въ настоящее время хорошо изслѣдованы. Достаточно указать на работу, вышедшую тоже изъ гигіенической лабораторіи Юрьевскаго университета С. Гинзбурга „Химико-санитарное изслѣдованіе продажнаго молока въ г. Юрьевѣ, 1897 г.“; Н. Кудинова „Бактеріологическое изслѣдо-

ваніе Юрьевскаго продажнаго молока, 1896 г.“; С. Горохова „Юрьевское молоко и организація молочной торговли 1898 г.“.

Что касается коровьяго масла, то въ г. Юрьевѣ оно еще изслѣдовано не было и вообще существующія изслѣдованія русскаго масла заставляютъ желать еще многаго.

Настоящее изслѣдованіе имѣло цѣлью дать представленіе о химическомъ составѣ продажныхъ сортовъ коровьяго масла города Юрьева, при чемъ мнѣ было рекомендовано проф. Г. Хлопинымъ обратить особенное вниманіе на степень распространенія въ здѣшнемъ маслѣ туберкулезныхъ бациллъ. Послѣдній вопросъ въ настоящее время представляетъ особый интересъ потому, что въ послѣдніе годы были найдены въ молокѣ и коровьемъ маслѣ, такъ называемыя *псевдотуберкулезныя* бациллы, которыя, по всей вѣроятности и принимались нѣкоторыми изъ прежнихъ изслѣдователей за истинныя туберкулезныя.

Считаю нравственнымъ долгомъ выразить здѣсь мою сердечную признательность и искреннюю благодарность глубокоуважаемому профессору *Григорію Виталіевичу Хлопину* за предложенную тему, разрѣшеніе работать въ гигіенической лабораторіи Императорскаго Юрьевскаго Университета и постоянную готовность помочь словомъ и дѣломъ при выполненіи моей работы.

I.

ЛИТЕРАТУРНЫЯ ДАННЫЯ.

Способы приготовленія масла и его составъ.

Коровье масло получается сбиваніемъ молока, сливокъ или сметаны и состоитъ изъ жира, находившагося въ молокѣ, въ видѣ эмульсіи, въ видѣ маленькихъ микроскопическихъ шариковъ.

Жировые шарики неодинаковой величины: діаметръ ихъ колеблется по Fleischmann'у отъ 0,0016 до 0,01 миллиметра, по Schellenberger'у [1]) отъ 0,0008 до 0,009; количество ихъ въ молокѣ также различно: по Fleischmann'у въ одномъ литрѣ молока около 80 милліоновъ жировыхъ шариковъ; но Schellenberger считаетъ много больше. Количество жировыхъ шариковъ въ молокѣ и размѣры ихъ зависятъ, по изслѣдованіямъ тѣхъ же ученыхъ, отъ породы животнаго, индивидуальныхъ особенностей его, корма, работы, состоянія здоровья, періода лактаціи и другихъ случайныхъ причинъ.

---

[1]) Milchzeit. 1893 г. стр. 817.

Цѣль сбиванія масла состоитъ въ томъ, чтобы разорвавъ оболочки жировыхъ шариковъ, дать имъ возможность слипнуться въ одну массу. Оболочки, состоящія, по всей вѣроятности, изъ казеина, при этомъ разрываются механическимъ путемъ.

Въ большинствѣ случаевъ сбиваніе производится въ особоустроенныхъ сосудахъ, называемыхъ маслобойками; оно производится до образованія изъ жировыхъ шариковъ небольшихъ комочковъ, величиною съ пшеничное зерно. Варіаціи этого способа основаны на стремленіи выдѣлить возможно полнѣе жировыя вещества или ускорить процессъ выдѣленія.

Первыми способами по времени изобрѣтенія являются голландскій и голштейнскій: молоко по охлажденіи разливается въ плоскіе сосуды вышиною до 10 сант. и отстаивается при t 10—15° C. въ продолженіи 36—48 часовъ, послѣ чего отстоявшійся жиръ—сливки—снимаютъ. Способы эти очень хороши, но требуютъ большой аккуратности и строгаго надзора за температурою молока, которая должна все время быть не выше указанной, такъ какъ иначе молоко можетъ скиснуть и масло получится мало прочное. Способъ этотъ очень распространенъ въ Даніи, Норвегіи, Швеціи,—Сѣверной и Средней Германіи.

По способу *Schwartz*'а [1]) молоко тотчасъ послѣ доенія разливается въ большіе сосуды изъ бѣлой жести отъ 40—45 сант. вышиной и ставится въ воду, охлаждаемую льдомъ или постояннымъ притокомъ новой холодной струи воды t. отъ 6 до 9° C. По прошествіи 24—36 часовъ снимаютъ сливки посредствомъ маленькой жестяной тарелочки съ ручкой.

---

[1]) Milchzeit. 1878 г. стр. 698.

Способъ Schwartz'а очень простъ и выгоденъ, такъ какъ требуетъ мало работы, даетъ круглый годъ одинаковые продукты и очень хорошій выходъ масла. Введенный въ практику въ 1863 году, способъ этотъ нашелъ примѣненіе въ Даніи, и Сѣверной Германіи.

Cooley [1]) улучшилъ этотъ способъ тѣмъ, что не полно налитые молокомъ сосуды закрывалъ герметически и погружалъ въ воду. Это дѣлалъ онъ для того, чтобы молоко не могло пріобрѣсти изъ воздуха посторонняго запаха. Наилучшимъ изъ существующихъ способовъ слѣдуетъ признать выдѣленіе сливокъ изъ молока посредствомъ центрифуга. Устройство его основано на томъ законѣ механики, что тѣла, имѣющія большій удѣльный вѣсъ, при вращеніи около одной оси развиваютъ большую центробѣжную силу и стремятся расположиться дальше отъ оси вращенія: сливки, какъ болѣе легкая составная часть молока, располагаются ближе къ центру сосуда. Первоначально центрифугъ былъ примѣненъ *Fesca* [2]) въ 1859 году въ Карлсруэ для выдѣленія жировыхъ частей изъ молока при его лабораторныхъ изслѣдованіяхъ. Въ настоящее время существуютъ центрифуги, могущіе обрабатывать до 1000 киллограммовъ молока въ часъ. При такомъ скоромъ способѣ выдѣленія, сливки не успѣваютъ портиться и даютъ прекрасное масло; выходъ же его получается бо́льшій, такъ какъ выдѣленіе жировыхъ частицъ почти полное [3]).

Дальнѣйшій процессъ приготовленія масла состоитъ въ вышеописанномъ механическомъ сбиваніи сливокъ до обра-

---

[1]) Milchzeit. 1879 г. стр. 88, 1881 г.—стр. 435, 1883 г. стр. 231, 1885 г стр. 759.

[2]) Milchzeit. 1883 г., стр. 389.

[3]) Оставшееся молоко содержитъ еще 0,2 до 0,5 % жира; оно идетъ на приготовленіе мягкаго сыра или употребляется въ пищу, какъ питательное вещество, содержащее легко перевариваемыя протеиновыя вещества.

зованія комковъ масла и промываніи ихъ для удаленія пахты (оставшаяся послѣ сбиванія масла жидкость), а затѣмъ въ отжиманіи для удаленія воды. Послѣднее производится или руками, или прессами отжималками. Для улучшенія вкуса и прочности масла, а равно и совершеннаго удаленія изъ него пахты, одновременно съ отжиманіемъ производится и посолка масла,—прибавляется отъ 2 до 5% поваренной соли.

Полученное такимъ образомъ масло должно представлять совершенно однообразную массу, безъ пятенъ и полосъ, достаточно плотную, не слишкомъ мягкую, но и не твердую. Нормальный цвѣтъ его—отъ бѣлаго до блѣдно-желтаго—зимой и желтаго лѣтомъ. Масло должно имѣть специфическій и ему свойственный вкусъ и запахъ.

Масло состоитъ, главнымъ образомъ, изъ жира, состоящаго въ круглыхъ цифрахъ изъ 90% глицеридовъ стеариновой, пальметиновой и олеиновой кислотъ и 10% глицеридовъ масляной, капроновой, каприловой, каприновой, лауриновой, миристиновой и арахиновой кислотъ [1]). По Spallanzani [2]) въ среднемъ масляный жиръ состоитъ изъ 5,1% бутирина, 1,0% капронина, 0,3% каприлина и капринина и 93,6% глицеридовъ твердыхъ жирныхъ кислотъ. Кромѣ жира въ немъ находится нѣкоторое количество воды, бѣлковъ [3]), молочнаго сахара, молочной кислоты и поваренной соли. Консистенція масла зависитъ главнымъ образомъ отъ количества находящихся въ немъ стеариновой и пальмитиновой кислотъ: чѣмъ больше этихъ кислотъ, тѣмъ тверже масло.

---

[1]) *E. Schmidt.* Ausführl. Lehrb. d. Pharm. Chimie. Bd. II, стр. 606. 1896 г.
[2]) Die Methoden d. praktisch Hygiene Dr. K. Lehmann. 1901 г. стр. 398.
[3]) Кромѣ топленаго масла, въ которомъ бѣлковъ и сахара нѣтъ.

Количественное соотношеніе этихъ частей не постоянно и зависитъ отъ вышеуказанныхъ причинъ, а также отъ способа приготовленія масла. Такъ какъ масло—есть молочный жиръ, то выходъ перваго изъ молока естественно зависитъ отъ количества въ послѣднемъ жира. Таковой, какъ показали изслѣдованія, у разныхъ породъ коровъ, содержится далеко не въ одинаковомъ количествѣ.

По Кирхнеру %ное содержаніе жира въ молокѣ у коровъ слѣдующее [1]):

У коровъ	Голландской породы . .	3% жира.
„	Ольденбургской „ . .	
„	Остфрисландской „ . .	
„	Ангельнской „ . .	3,4 „
„	Симментальской „ . .	3,8 „
„	Швицкой, вообще горной „ . .	
„	Шорнтгорнской „ . .	
„	Айрширской „ . .	4,2 „
„	Джерзейской „ . .	5,8 „
„	Гернзейской „ . .	

По Розанову [2]):

У коровъ	Ярославской породы	3,2 „
„	Холмогорской „	3,84 „

По Калантару:

У	русскаго крестьянскаго скота	3,82 „

Очевидно такое разнообразіе содержанія жира въ молокѣ не можетъ не отражаться на выходѣ масла.

Процентное соотношеніе составныхъ частей у разныхъ сортовъ коровьяго масла сильно колеблется, что мы видимъ изъ нижеприведенныхъ таблицъ.

---

[1]) Кирхнеръ, русск. перев. 1891 г., стр. 44.

[2]) Молоко Спб. коровъ и условія его контроля на рынкахъ 1887 г., стр. 14, дисс.

E. Schmidt [1]) даетъ слѣдующія числа:
для масла:

	Столоваго.		Бочечнаго.	Топленаго.
	Несолен.	Солен.		
Воды	11,5—12	11,5—12	8—10	—
Жира	85	84—85	84—85	94—95
Протеина . . .	0,4—0,5	0,4—0,5	0,3—0,5	—
Молочн. сах. и пр.	0,4—0,5	0,4—0,5	0,3—0,5	—
Повареннаго соли .	0,3	2,5—3,0	3—6	5—6

По I. Koenig'y [2]) коровье масло въ среднемъ содержитъ:

Воды	13,59%
Жира	84,39
Казеина	0,74
Молочнаго сахара . . .	0,50
Молочной кисл.	0,12
Поваренной соли	0,66

Средній составъ тщательно обработаннаго свѣжаго масла послѣ перваго мытья по Кирхнеру [3]) представляется въ слѣдующихъ числахъ:

---

[1]) E. Schmidt. Op. cit стр. 606.

[2]) I. Koenig. Die Untersuch. landwirtsch. u. gewerblich. Stoffe. 1898 г, стр. 406.

[3]) Op. cit.

	Соленое.	Несоленое.
Воды	12,50	14,00
Жира	84,50	83,50
Протеина	0,50	0,80
Молочн. сах. и проч. . .	0,60	0,50
Золы	0,10	0,20
Поваренн. соли	1,80	—

Fleischmann [1]) даетъ слѣдующія средніячисла для масла, приготовленнаго изъ сливокъ:

	Свѣжихъ.		Кислыхъ.	
	Несоленое.		Соленое.	
	Непромытое.	Промытое.	Непромытое.	Промытое.
Воды	15,0	15,0	12,0	12,50
Жира	83,47	83,73	84,75	84,62
Бѣлковъ	0,60	0,55	0,50	0,48
Орган. не сод. N вещ.	0,80	0,60	0,55	0,40
Поварен. соли . . .	0,13	0,12	2,20	2,00
Удѣльн. вѣсъ . . .	0,9437		0,9515	

[1]) Fleischmann. Lehrbuch d. Milchwirtschaft. 1898 г. стр. 236.

По Заварину [1]):

	Масло.	
	Парижское.	Сливочное.
Воды	12,09	13,01
Жира	85,65	85,51
Азотн. вещ.	1,46	0,78
Сахара	0,60	0,50
Золы	0,20	0,20

Ковальскій и Левицкій [2]) нашли для масла въ Россіи:

	Воды.	Жира.
Сливочнаго	12,70	86,05
Столоваго	10,82	86,63
Чухонскаго	8,09	89,30
Топленаго I сортъ . . .	1,40	98,20
„ II „ . . .	3,24	96,48

Schrodt [3]), изслѣдуя масло, приготовленное изъ молока и сливокъ одного и того же матеріала, нашелъ:

---

[1]) Заваринъ. Лекціи по молочному хозяйству и скотоводству. Москва. 1896 г.

[2]) Цит. по П. Смоленскому. Простѣйшіе способы изслѣдованій и оцѣнка доброкачественныхъ съѣстныхъ припасовъ и т. д. Спб. 1899, стр. 63.

[3]) Milchzeitung. 1879 г. стр. 558.

для *молочнаго масла.*			
Воды	17,966	16,030	15,333
Жира.	76,948	81,172	81,876
Казеина и молочн. сах. .	4,776	2,684	2,644
Соли	0,310	0,114	0,147
для *сливочнаго масла.*			
Воды	14,652	13,783	13,799
Жира	82,756	83,804	84,322
Казеина и молочн. сах. .	2,514	2,275	1,743
Соли	0,078	0,138	0,136

Сравнивая молочное масло съ приведенными данными состава сливочнаго масла, видимъ въ первомъ большое количество воды, бѣлковыхъ веществъ и молочнаго сахара въ ущербъ содержанію жира, что вполнѣ понятно, такъ какъ сливочное масло приготовляется изъ чистыхъ сливокъ.

Масла, предназначаемыя для перевозки на далекія разстоянія, приготовляются болѣе прочно и упаковываются обыкновенно герметически. Составъ ихъ, какъ видно изъ нижеслѣдующихъ таблицъ, отличается бо́льшимъ содержаніемъ поваренной соли (NaCl), которой и слѣдуетъ приписать „прочность“ такого масла.

Fleischmann[1]), изслѣдуя 16 сортовъ прочнаго масла, т. е. предназначеннаго для вывоза и упакованнаго герметически въ жестяныя коробки, нашелъ для нихъ среднія числа:

Воды	10,78
Жира	85,20
Протеина	0,61
Молочный сах. . . . . } Молочн. кисл. и пр. . . . . }	0,61
Золы и соли	2,80.

[1]) Milchzeitung. 1883 г. стр. 226.

Emmerling [1]) изслѣдовалъ 9 сортовъ голштинскаго, посоленаго масла для долгаго храненія и нашелъ въ среднемъ:

Воды	11,81
Жира	85,35
Молочн. сах. и кисл. и пр. . .	0,81
Протеина	0,37
Золы и соли	1,73

Vieth [2]), изслѣдуя 198 пробъ масла съ лондонскаго рынка, нашелъ средній составъ для нихъ слѣдующій:

	Шлезвигъ-голштинское.	Датское.	Шведское.	Французское.		Англійское.
				Соленое.	Несоленое.	
Число пробъ .	28	12	25	5	78	50
Воды . . .	11,99	13,35	13,75	12,05	13,73	11,64
Жира . . .	85,47	83,40	82,89	84,34	84,82	86,93
Протеина . . Молочн. сах. кисл. и пр.	1,19	1,39	1,33	1,60	1,36	0,6
Соли . . .	1,35	1,86	2,03	2,01	0,09	0,83

N. Gräger [3]) изслѣдовалъ въ Мюльгаузенѣ 3 сорта масла.

I. На видъ хорошее рыночное масло, но которое черезъ 2 дня уже прогоркло и было едва годно къ употребленію.

II. Масло съ небольшой молочной фермы очень вкусное и долгое время остававшееся прочнымъ.

[1]) Landwirtsch. Wochenblatt f. Schleswig—Holstein. 1872 г. стр. 499.
[2]) Milchzeitung. 1890 г. стр. 381.
[3]) Landw. Jahresbericht. 1898 г. стр. 27.

III. Масло съ мызы еще лучшаго вкуса и прочности. Результаты были слѣдующіе:

	I.	II.	III.
Воды	18,75	15,05	12,72
Жира	63,95	76,56	83,60
Казеина	3,25	4,70	2,56
Соли	4,05	3,70	1,12

Зависимость состава коровьяго масла отъ періода доенія наглядно видна изъ слѣдующей таблицы, данной Fiord'омъ [1]) (въ Даніи).

Масло отъ коровъ:

	Давнодоящихся.			Недавнодоящихся.		
	Изъ сливокъ.			Изъ сливокъ.		
	Охлажд.	Неохл.	Среднее.	Охлажд.	Неохл.	Среднее.
Воды	13,896	14,040	13,968	13,610	14,224	13,917
Жира	84,728	84,564	84,646	84,932	84,260	84,596
Бѣлковъ . . .	0,838	0,790	0,814	1,018	1,070	1,044
Безжирн. вещ.	1,258	1,277	1,2675	0,338	0,393	0,3655
Молочн. сах. .	0,420	0,487	0,453	0,320	0,223	0,2715
Золы	0,118	0,119	0,1185	0,120	0.123	0,1215

[1]) Milchzeitung. X. Bremer. 1881 г. стр. 606.

Изъ этой таблицы видно, что составъ масла старо и новотельныхъ коровъ менѣе различенъ, чѣмъ можно было бы ожидать, особенно, принимая во вниманіе то обстоятельство, что молоко старыхъ коровъ всегда обладаетъ слизистыми свойствами, затрудняющими выдѣленіе изъ него масла.

Вліяніе корма на составъ коровьяго масла изслѣдовано въ 1891 г. H. Deap'омъ съ товарищами по земледѣлію въ Гвельфіи, Онтаріо, Канадѣ [1]).

Опыты производились въ означенныхъ наблюденіяхъ надъ 2-мя коровами. Цифры 1, 2, 3 показываютъ послѣдовательность въ перемѣнѣ корма.

Слѣдуетъ еще замѣтить, что масло приготовлялось не однимъ и тѣмъ же мастеромъ.

Такъ, въ I и II наблюденіяхъ однимъ, а въ III—другимъ: что и видно сейчасъ по содержанію въ послѣднемъ поваренной соли.

I группа наблюденій (% %).

№№	Кормъ.	Жиръ.	Вода.	Казеинъ.	Зола.	Поваренн. соль.	T° плавл.
1	Зеленаго прессованнаго сѣна . . 30 ф. Соломы овсяной 20 » Сѣна . . . . . 10 »	84,91	10,66	2,19	0,73	1,51	31,75
2	Льняной муки . . 4 ф. Муки хлопчатника 5 » Сѣна . . . . . 20 »	82,55	11,44	3,59	0,87	1,55	34,62
3	Гороховой зелени 4 ф. Овса . . . . . 5 » Кукурузы . . . 8 »	82,08	13,63	1,95	0,91	1,43	33,0

[1]) Annual Report of. the Ontario Agricult 1891, Toranto 1892, стр. 166, цит. Zeitschrift f. wissentsch. Landwirtschaft. Berlin, 1898. T. XXVII, стр. 797.

II группа.

№№	Кормъ.	Жиръ.	Вода.	Казеинъ.	Зола.	Поварен. соль.	Т° плавлен.
1	Сѣно и масляныя жмыхи, какъ и прежде .	87,51	9,40	0,8	0,72	1,57	34,75
2	Сѣно и растительные отбросы, какъ и прежде	84,92	12,36	1,0	0,68	1,05	32,0
3	Прессован. кормъ, сѣно и солома, какъ и прежде	84,65	12,05	1,13	0,51	1,66	31,50

III группа.

1	Подножный кормъ .	77,42	13,47	1,73	—	4,41	32,3
2	Сѣна . . . . 30 ф. Льняной муки . 9 »	80,16	11,87	1,39	—	3,95	33,0
3	Сѣна . . . . . 30 » Муки хлопчатн. 9 »	80,54	11,47	1,3	—	3,54	36,5

Изъ этой таблицы видно, что кормъ очень вліяетъ на составъ масла.

Чѣмъ лучше промыто масло, тѣмъ менѣе въ немъ бѣлковыхъ веществъ; чѣмъ болѣе оно отжато, тѣмъ менѣе содержитъ воды.

Поваренная соль является искусственной примѣсью къ маслу.

B. Fischer [1]) многолѣтними опытами пришелъ къ тому заключенію, что для продажнаго масла минимальныя дону-

---

[1]) Jahresbericht des städt. Unters-Amts in Breslau. 1894 г.

стимыя количества жира—80% и максимальныя для воды—15%.

Въ Германіи законы допускаютъ въ продажномъ коровьемъ маслѣ минимальное количество жира въ столовомъ —80%; въ кухонномъ—76%; не жирныхъ органическихъ веществъ (казеина, молочнаго сахара, молочной кислоты и т. д.) maximum—2%; воды—въ столовомъ не болѣе—16%, въ кухонномъ менѣе—20%; поваренной соли—въ столовомъ maximum 3%, въ кухонномъ—5%.

Сывороточное масло почти не отличается по составу отъ молочнаго и сливочнаго, какъ это показываютъ изслѣдованія Lindt'a и Schulze [1]).

Оно содержитъ:

	по Lindt'y.	по Schulze.
Воды	19,96	10,09
Жира	78,54	85,34
Казеина, альбумина, молочн сах. и пр.	1,25	4,57
Золы	0,25	

Масло, изслѣдованное Schulze, не отличается отъ молочнаго и сливочнаго, и рѣзкія отклоненія въ составѣ масла Lindt'a слѣдуетъ приписать тому, что при приготовленіи оно было плохо промыто.

Внѣшній видъ масла и вкусъ прежде всего зависятъ отъ корма: лѣтнее, особенно майское масло, когда скотъ поль-

[1]) Цитир. по Кирхнеру 1894 г., стр. 414, Alpu Mon.—Bl. 1868, стр. 80. 1873 г. № 12.

зуется подножнымъ кормомъ, имѣетъ темно-желтый цвѣтъ болѣе мягкій вкусъ и пріятный запахъ, нежели зимнее масло, когда скотъ кормится сѣномъ или соломой.

При кормѣ соломой, масло получается совершенно бѣлое.

Растенія, содержащія ароматическіе эфиры, будучи даны въ кормъ скоту, сообщаютъ маслу свой специфическій вкусъ и запахъ: такъ, отъ полевой рѣпы масло принимаетъ жгучій вкусъ, отъ полыни—горькій, отъ порченаго сѣна—пріобрѣтаетъ горьковатость.

Кирхнеръ [1]) осенью 1877 г. изслѣдовалъ на вкусъ масла 10 коровъ, давая каждой, кромѣ 5 киллогр. сѣна, 3 киллогр. соломы, 5 киллогр. свеклы, 2 киллогр. отрубей и по 0,25 киллогр. мятыхъ бобовъ, которые насыпались на полъ хлѣва. Полученное масло послѣ такого корма принимало острый горькій вкусъ, постепенно, увеличивавшійся и затѣмъ сдѣлавшій масло не годнымъ къ употребленію. По устраненіи бобовъ, масло стало исправляться и стало опять хорошаго качества.

Прогорклость масла является результатомъ разложенія составныхъ частей его, причемъ масляный жиръ переходитъ въ свободныя кислоты, глицеринъ, альдегиды кислотъ, кетоны и нѣкоторыя другія органическія соединенія, а самый продуктъ (масло) пріобрѣтаетъ горькій вкусъ и вредныя для здоровья свойства. Употребленіе въ пищу масла прогорклаго вызываетъ у потребителей по Stockmeyer'y [2]) тошноту, рвоту, ижжогу и разстройство пищеваренія.

Arata [3]) испробовалъ на себѣ дѣйствіе прогорклаго масла. Для этого онъ ѣлъ въ продолженіе 20 дней по 15—20 грам. 3-хъ мѣсячнаго масла, а затѣмъ 10 дней по столько же годовалаго масла. Масло имѣло сильный, непріятный за-

---

[1]) Op. cit.

[2]) Bericht über die VIII Versamml. bayer. Chem. in Würzburg, 1889.

[3]) Ref. d. Centralblatt f. allgemein. Gesundheitsflege Jahrg. XII. H. 5.

пахъ и горькій вкусъ. При принятіи его внутрь—вызывало кашель и слюнотеченіе. Отъ 3-хъ мѣсячнаго масла были легкіе безболѣзненные поносы, отъ годовалаго же рвота, боли въ желудкѣ и поносъ въ періодъ всего времени эксперимента.

Прогорклость масла не пропорціональна его кислотности и сильно прогорклое масло содержитъ иногда немного свободныхъ кислотъ, причемъ образуется другой порокъ: масло осаливается т. е. принимаетъ цвѣтъ, запахъ и вкусъ сала.

Степень порчи масла, за неимѣніемъ другихъ болѣе точныхъ способовъ, опредѣляется въ настоящее время степенью кислотности его, условно выражаемой градусами кислотности. Градусомъ кислотности называется число куб. сант. нормальнаго раствора ѣдкаго кали, которое требуется для нейтрализаціи 100 граммъ масла.

Въ 1879 г., Köttstorfer [1]) считалъ степень прогорклости вполнѣ пропорціональной содержанію въ маслѣ жирныхъ кислотъ.

Koenig [2]) же допускаетъ это для жировъ животныхъ, но не растительныхъ, въ которыхъ въ свѣжемъ состояніи ихъ значительно больше.

Какъ увидимъ мы далѣе, кислотность и прогорклость въ маслѣ являются отъ совершенно различныхъ причинъ и смѣшивать ихъ не слѣдуетъ.

Причиною прогорканія масла, по мнѣнію Löwig'a [3]), Schädler'a [4]) и Певи [5]), слѣдуетъ считать азотистыя вещества масла дѣйствующія на жиръ подобно ферментамъ, такимъ образомъ, что жиры разлагаются на жирныя кислоты и

---

[1]) Zeitschrift. f. anal. Chemie, 1879, 18 стр. 199, 431.

[2]) Koenig. Zusammens. d. menschlich. Nahr. u Genus. 3 изд. Т. II.

[3]—[4]) Die Technologie der Fette und Oele der Pflanzen und Thierreiches.

[5] Ученіе о пищѣ, пер. Манассейной, 1876 г., стр. 415—416.

глицеринъ и, путемъ окисленій послѣднихъ кислородомъ воздуха даютъ вещества, придающія жирамъ прогорклый вкусъ.

Kopp [1]) и Beilstein [2]) приписываютъ прогорканіе жировъ дѣйствію влажности воздуха.

M. Gröger [3]) считаетъ, что жиры разлагаются подъ вліяніемъ воды на глицеринъ и жирныя кислоты, а послѣднія отъ дѣйствія кислорода воздуха превращаются въ кислоты съ меньшимъ содержаніемъ углерода и большимъ кислорода.

Reichenberg, Flügge, Schulz. Nenzki, Gottstein [4]) полагаютъ, что главную роль играютъ при прогорканіи жировъ микроорганизмы. Того же мнѣнія придерживается и Lüdy [5]).

V. v. Klecki [6]) думаетъ, что прогорканіе масла есть результатъ совмѣстнаго дѣйствія многихъ факторовъ, какъ-то: свѣта, воздуха микроорганизмовъ и т. п.; и что кислотность и прогорклость суть вещи разныя: онъ сохранялъ для этой цѣли масло на солнцѣ и въ теплѣ, при чемъ масло прогоркало, а градусы кислотности почти не увеличивались.

Duclaux [7]) приписываетъ прогорканіе также присутствію въ маслѣ низшихъ грибковъ.

Berthelot [8]) думаетъ, что прогорканіе жировъ есть омыленіе вслѣдствіе окисленія жировъ кислородомъ воздуха.

---

[1]) Kopp. Organische Chemie. T. II, 1860 г.

[2]) Beilstein. Handbuch der Organischer Chemie, 1886 г., стр. 427.

[3]) M. Gröger. Ueber Ranzigwerden der Fette. цит. Zeitschrift f. angew. Chemie, 1889 г., стр. 62.

[4]) Цит. Никитинъ; къ вопросу о прогоркаемости жировъ. Спб., 1898 г., стр. 12.

[5]) Refer. chem. Centralblatt, 1889 г., I, стр. 603.

[6]) Zeitschrift f. anal. Chemie, 1895 г., стр. 635.

[7]) Le Lait ect. Paris 1887 г. и Ann. de l'Institt. Pasteur, 1893 г., T. VII, стр. 304.

[8]) Journ. de Pharm. et de Chemie, **27**, стр. 96.

Ritsert [1]) на основаніи опытовъ надъ стерелизованнымъ масломъ пришелъ къ тому заключенію, что прогорканіе масла есть процессъ исключительно оксидаціонный, обусловливаемый дѣйствіемъ кислорода атмосфернаго воздуха и отчасти солнечныхъ лучей, а потому присутствіе въ маслѣ бѣлковъ, бактерій и воды въ прогорканіи его не играетъ никакой роли: въ его опытахъ стерелизованное масло, будучи подвергнуто вліянію свѣта и кислорода воздуха, прогоркало уже на 3-й день.

Langheim [2]), Wachtel [3]), Bondzynsky и Ruffi [4]) нашли въ твердыхъ жирахъ повышеніе молекулярнаго вѣса кислотъ вслѣдствіе содержанія въ нихъ триглицеридовъ оксикислотъ.

Bondzynsky и Ruffi отрицаютъ связь прогорканія жировъ съ образованіемъ летучихъ кислотъ и объясняютъ прогорканіе образованіемъ свободныхъ нерастворимыхъ кислотъ.

Fahrion [5]) также отрицаетъ участіе микроорганизмовъ, въ прогорканіи масла и считаетъ причиной этого явленія кислородъ атмосфернаго воздуха, отъ дѣйствія котораго жирныя кислоты масла полимеризуются.

Проф. С. Пржибытекъ [6]) нашелъ, что чухонское масло при значительной кислотности (10,5—10,8° и даже въ одномъ случаѣ 26,2°) не обнаруживаетъ на вкусъ ни малѣйшей горечи, напротивъ, сливочное масло при кислотности 5,6° и даже 2,7° обладало ясно выраженнымъ горькимъ

---

[1]) Ritsert. Untersuchtung ueber das Ranzigwerden der Fette, 1890 г. Deutsche chem. Ztg. 1890 г., стр. 331. Naturw. Wochenschrift, 1890 г., стр. 374.

[2]) Musspratt's theoretische, practische und analyt. Chemie e. t. c., стр. 630.

[3]) Chem. Ztg. 1890 г., стр. 304

[4]) Zeitschrift. f. anal. Chemie, 1890 г., стр. 1.

[5]) Zeitschrift. f. angew. Chemie, 1892 г., стр. 172. Chem. Ztg. 1893 г., стр. 434—521.

[6]) Отчетъ Спб. городской лабораторіи, 1893 г., стр. 104.

вкусомъ. А потому, несомнѣнно, прогорклость и кислотность масла не имѣютъ ничего общаго между собою и если считать норму — 6° за предѣлъ допустимой кислотности, то пришлось-бы первое масло (въ послѣднемъ примѣрѣ) признать не годнымъ къ употребленію въ пищу, а второе— наоборотъ.

A. Scala [1]), на основаніи двухъ-лѣтнихъ пзслѣдованій, пришелъ къ тому заключенію, что прогорклый вкусъ жировъ вызывается олеиновой кислотой и кислотами олеиноваго ряда: подъ вліяніемъ кислорода воздуха п свѣта олеиновая кислота переходитъ въ энантолъ (нормальный гептилъальдегидъ), муравьиную кислоту, уксусную, масляную и другія высшія кислоты; кромѣ того, вслѣдствіе окисленія олеиновой кислоты получается еще твердая кислота, которая быть можетъ, есть ди-стеариновая и, что непріятный запахъ прогорклаго масла, вызывающій кашель, есть ничто иное, какъ запахъ энантолъ-альдегида.

Jos. Hanus [2]) нашелъ, что многія пробы масла, имѣвшія кислотность выше нормальной, не давали окрашиванія при фуксино-сѣрнистой реакціи, т. е. не содержали альдегидовъ; между тѣмъ у другихъ пробъ съ незначительною кислотностью появлялась сейчасъ же розовая окраска, особенно у тѣхъ, которыя обладали сильнымъ прогорклымъ вкусомъ.

На основаніи своихъ опытовъ причину прогорклости масла онъ приписываетъ образованію въ немъ альдегидовъ, а потому совѣтуетъ дѣлать различіе между кислымъ и прогорклымъ масломъ.

Онъ еще продолжаетъ работать, какъ надъ этимъ вопросомъ, такъ и надъ опредѣленіемъ, какіе альдегиды обра-

---

[1]) Staz. sperim. agr. 1898 г., **30**, стр. 613—630, refer. Zeitschrift. f. Unters. d. Nahr. u. Genus. 1898 г. H. 6, стр. 418.

[1]) Zeitschr. f. Unters d. Nahr u. Genussm. 1900 г. H. 5, стр. 328.

зуются при прогорканіи масла и изъ какихъ соединеній— изъ глицерина или изъ олеиновой кислоты они образуются.

Amthor [1]) приписываетъ прогорканіе масла дѣйствію микроорганизмовъ съ помощью которыхъ образуется спиртъ изъ молочнаго сахара. Спиртъ соединяется съ свободными жирными кислотами и такъ полученный этиломасляный эстеръ въ минимальныхъ количествахъ придаетъ пріятный запахъ, но въ большихъ—очень противный.

При образованіи maximum'а этого запаха, онъ опять уменьшается и, наконецъ, совсѣмъ пропадаетъ. Коровье масло послѣ этого принимаетъ сальный вкусъ, хотя сала въ немъ нѣтъ.

Keipшапп [2]) доказываетъ, что масло, стерелизованное нагрѣваніемъ, равно и полученное изъ стерелизованныхъ сливокъ, не прогоркаетъ даже при доступѣ воздуха; но послѣ прибавленія къ нему, хотя незначительнаго количества прогорклаго масла, все масло быстро горкнетъ, если одновременно не было прибавлено какого-нибудь антисептическаго средства. Онъ старался посредствомъ прибавки, какъ отдѣльныхъ, такъ и смѣси разныхъ бактерій къ стерелизованному маслу, сдѣлать послѣднее прогорклымъ, но усилія его въ этомъ направленіи были безуспѣшны.

Изъ этого видно, что довольно сильно распространенное предположеніе, что прогорканіе масла происходитъ отъ дѣйствія кислорода воздуха въ присутствіи свѣта не правильно. и вопросъ о прогорканіи масла, зависитъ ли оно отъ дѣйствія микроорганизмовъ или отъ ферментовъ, остается пока открытымъ.

Halenke и Schweissinger [3]) нашли, что жиры съ большимъ количествомъ свободныхъ кислотъ не только не ка-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1899 г., стр. 10.

[2]) Centralbl. f. Bact. Bd. 6, № 5, стр. 131.

[3]) Benedikt. Analyse der Fette und Wachsarten.

жутся прогорклыми, но наоборотъ, даже являются болѣе вкусными.

Никитинъ [1]) пришелъ къ тому заключенію, что какъ жиры животнаго, такъ и растительнаго происхожденія, способны подъ вліяніемъ дѣйствія кислорода воздуха и свѣта—подвергаться цѣлому ряду измѣненій и прогоркаютъ; что кислородъ безъ свѣта и свѣтъ безъ кислорода прогоркнія не вызываютъ. Степень измѣненія жировъ подъ вліяніемъ дѣйствія кислорода воздуха и свѣта прямо пропорціональна: а) продолжительности дѣйствія этихъ факторовъ, б) температурѣ окружающей среды и в) силѣ свѣта. Прогорканіе жировъ сопровождается усиленнымъ образованіемъ въ нихъ всѣхъ кислотъ вообще, свободныхъ жирныхъ кислотъ и въ незначительной степени летучихъ кислотъ, а также распаденіемъ и полимеризаціей непредѣльныхъ кислотъ. Хлористый натръ обладаетъ свойствами въ значительной степени замедлять прогорканіе жировъ.

Якименко [2]) въ своихъ наблюденіяхъ пришелъ къ слѣдующимъ результатамъ: 1) Степень измѣненія жировъ находится въ прямой зависимости отъ времени, въ теченіе котораго жиры подвергались дѣйствію воздуха и свѣта. 2) Бо́льшія или меньшія измѣненія жировъ находятся въ зависимости отъ температуры, при которой они сохраняются. 3) Измѣненіе жировъ при прогорканіи заключается въ увеличеніи общаго числа кислотъ, свободныхъ и жирныхъ, и въ уменьшеніи содержанія непредѣльныхъ соединеній. 4) Отъ дѣйствія воздуха, освобожденнаго отъ влаги и углекислоты,—жиры прогоркаютъ меньше, чѣмъ отъ дѣйствія обыкновеннаго воздуха.

---

[1]) l. c., стр. 76.

[2]) Якименко. О вліяніи нейтральныхъ солей на прогоркаемость жировъ. Спб. 1899 г., дис.

Въ послѣднее время A. Schmidt [1]) предлагаетъ подраздѣлять масла на „кислыя", „прогорклыя" „и кисло-прогорклыя". Въ „кислыхъ" количество свободныхъ жирныхъ кислотъ не нормально высокое, но глицеринъ, освобождающійся одновременно съ кислотами при разложеніи масла, остается еще не измѣненнымъ; въ „прогорклыхъ" маслахъ количество свободныхъ жирныхъ кислотъ не велико, но за то глицеринъ частью или вполнѣ уже окислился, превратившись въ альдегиды и кетоны; наконецъ въ „кисло-прогорклыхъ" рядомъ съ высокимъ содержаніемъ свободныхъ жирныхъ кислотъ имѣются и продукты окисленія глицерина. Такимъ образомъ, присутствіе въ маслѣ альдегидовъ и кетоновъ является показателемъ его полнаго разложенія.

По Schmidt'у прогорклость масла опредѣляется слѣдующимъ образомъ: отвѣшиваютъ 20,0 грам. масла въ небольшую колбу, приливаютъ 100 куб. сант. дестиллированной воды и, соединивъ съ холодильникомъ, подвергаютъ перегонкѣ. Пріемникомъ служитъ колба въ 100 куб. сант., въ которую еще до опыта вливаютъ 5 куб. сант. свѣже-приготовленаго 1% раствора солянокислаго метафенилен-діамина. Отъ свѣжаго масла дестиллатъ получается безцвѣтный, иногда замѣтенъ чуть-чуть желтый оттѣнокъ; прогорклое масло даетъ густо-желтый или буро-желтый дестиллатъ.

G. Bianchi [2]) придерживается одного мнѣнія со Schmidt'омъ относительно образованій альдегидовъ и кетоновъ въ прогорклыхъ жирахъ. Для открытія альдегидовъ въ испорченномъ маслѣ онъ совѣтуетъ брать реактивъ „Schiff'a". Этотъ реактивъ состоитъ изъ 30 куб. сант. 0,1% раствора фуксина, къ которому прибавляютъ 20 капель раствора

---

[1]) Zeitschrift f. Unters. d. Nahr. u. Genuss. 1898 г. H. 8.

[2]) L'Orosi, 1848 г., 21, стр. 253—257, ref. Zeitschrift. f. Unters. d. Nahr u. Genuss. 1899 г. H. 7.

двусѣрнистаго натра (Natrium bisulfit) уд. вѣс. 1,3; 200 куб. сант. дестиллированной воды и 3 куб. сант. сѣрной кислоты. Для производства опыта наливаютъ въ пробирку 10 куб. сант. этого реактива и 2 куб. сант. растопленнаго масла и даютъ стоять $^1/_2$ часа. Въ прогорклыхъ маслахъ жирный слой окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ, въ сильно прогорклыхъ туже окраску принимаетъ и водный растворъ; въ непрогорклыхъ же маслахъ не появляется никакого окрашиванія, или очень слабое.

По R. Farnsteiner'у [1]) прогорклое масло при печеніи или жареніи теряетъ около $^1/_5$ части свободныхъ кислотъ, а при промываніи съ водою убыль кислотности не замѣтна.

По изслѣдованіямъ B. Fischer'а [2]) въ Бреславлѣ разница степени кислотности растопленнаго и фильтрованнаго масла и самаго масла незначительна, и непріятный вкусъ и кислотность не имѣютъ никакого отношенія между собою.

Русскими санитарными лабораторіями [3]) принято считать масло за свѣжее при 5° кислотности и пригоднымъ къ употребленію еще при 6° (С.-Петербургъ) и даже при 12° (Кіевъ).

По Stockmeyer'у и Merkel'у уже при содержаніи свыше 8° кислотности масло должно быть запрещено въ продажу [4]); между тѣмъ Общество Швейцарскихъ химиковъ [5]) установило высшую норму для кислотности масла 10°, а масло имѣющее горькій запахъ и вкусъ и кислотность свыше 10° запретило къ продажѣ.

Mansfeld [6]) совѣтуетъ воспретить продажу масла съ 8°, съ 10° и подавно считаетъ не возможнымъ употреблять въ пищу.

---

[1]) Forschungsber. Lebensm. 1896 г., III, стр. 84.
[2]) Jahresber. d. Chem. N—A. d. St. Breslau, 1894 г.
[3]) Отчетъ Спб. городской лабораторіи, 1893 г.
[4]) Zeitschrift. f. ang. Chemie, 1890 г., стр. 697.
[5]) Chem. Zeitg. 1894 г., стр. 1480.
[6]) Chem. Ztg., 1894 г., стр. 764.

B. Fischer [1]) предлагаетъ запретить продажу масла содержащаго уже 4°, 5° и 6° кислотности.

Schweissinger [2]) высшій допустимый предѣлъ кислотности считаетъ между 25—40°.

Kayser, Bremer [3]) и др. высказали даже такое мнѣніе, что при оцѣнкѣ жировъ, употребляемыхъ въ пищу, вовсе не слѣдуетъ руководствоваться степенью ихъ кислотности, а лишь хорошимъ вкусомъ и запахомъ. Съ мнѣніемъ этимъ нельзя согласиться на основаніи выше приведенныхъ опытовъ Stockmeyer'а и Arata.

Самую важную часть коровьяго масла составляетъ масляный жиръ. Какъ выше было уже сказано, онъ состоитъ изъ предѣльныхъ и непредѣльныхъ кислотъ, а также изъ летучихъ и свободныхъ жирныхъ кислотъ; количества этихъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ очень колеблются и только приблизительно могутъ быть опредѣлены числами Köttstorfer'а, Reicherdt-Meissl'я и Hübl'я, чѣмъ и доказывается чистота или фальсификація коровьяго масла.

Число Köttstorfer'а, т. е. омыленія, обозначаетъ расходъ (въ миллиграммахъ) ѣдкаго кали, которое необходимо для нейтрализаціи 1 грамма жира.

Köttstorfer [4]) нашелъ, что для омыленія одного грамма масла требуется 221,5—232,4 миллиграмма ѣдкаго кали и поэтому среднимъ числомъ опредѣлилъ 227, для другихъ жировъ 195,5—196,8. Того-же числа для коровьяго масла придерживаются и Benedickt [5]) A. Hansen [6]), Koenig [7]) и

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chemie, 1890 г., стр. 697.
[2]) Forschr-Berichte ueber Lebensm., 1895 г., стр. 283.
[3]) Dto. стр. 290—299.
[4]) Zeitschrift. f. analyt. Chemie, 18, стр. 199.
[5]) Benedickt. op. cit.
[6]) Bestimmung fremder Fette in der Butter. Erlangen, 1884 г. A. Hansen.
[7]) Koenig. op. cit.

Кречевъ [1]). Поліенко [2]) находитъ его между 224,8 и 229,5. Никитинъ [3])—225,0. Seyda и Woy [4]) считаютъ масла съ омыляемостью 221—225 подозрительными и за самое нисшее допустимое число 221, изъ 184 пробъ они нашли въ 33-хъ омыляемость свыше 233,0.

Fischer [5]) нашелъ при изслѣдованіи 123 пробъ масла, на омыляемость, самую нисшую цифру 220 и наивысшую 245. Sammelson [6]) нашелъ въ одномъ только случаѣ 216.

Число Reicherdt-Meissl'я показываетъ количество летучихъ кислотъ въ маслѣ. При кормѣ коровъ жмыхами льняного сѣмени, дробиной (Träber), что, кстати сказать, въ Юрьевѣ въ особенности практикуется, число летучихъ кислотъ въ маслѣ значительно понижается. Въ началѣ лактаціоннаго періода масло содержитъ бо̀льшія количества летучихъ кислотъ; число Reicherdt'a зависитъ также отъ индивидуальности, породы скота, корма и отъ способа приготовленія масла и отъ прогорклости его. Такъ, масло, полученное посредствомъ центрофуга по Spallanzani содержитъ большее количество летучихъ кислотъ. Для сливочнаго масла количество летучихъ кислотъ, числомъ Reicherdt-Meisl'я. Sendtner [7]) считаетъ въ среднемъ 24,25, Birnbaum [8])—24,9.

H. Allen [9]) нашелъ въ 4 пробахъ масла 22,05—22,69. P. Vieth [10]) въ 3 пробахъ изъ 97—20,4—21,4, а вообще отъ 25.0—до 32,0; въ образчикѣ масла, сбитаго 10 сен-

---

[1]) Кречевъ. О сравненіи нѣкоторыхъ способовъ опредѣл. подмѣсей постороннихъ жировъ къ коровьему маслу. Спб., 1890 г., стр. 34, дис.

[2]) Поліенко. О способахъ опредѣл. подмѣсей постороннихъ жировъ къ коровьему маслу. Спб. 1888 г., стр. 35.

[3]) Никитинъ, op. cit.

[4]) Chem. Ztg. 1894 г., стр. 906.

[5]) Chem. Ztg. 1895 г., стр. 284.

[6]) Chem. Ztg. 1895 г., стр. 1626.

[7] и [8]) Koenig. l. c., стр. 317—318.

[9]) Chem. Centralbl., 1889 г., T. I, стр. 489.

[10]) Milchzeitg. 1889 г., стр. 483—544.

тября, онъ нашелъ въ моментъ приготовленія число Meissl'я равнымъ 20,74; 15 сентября таже проба давала—26,14, 24 сентября—28,86, а 1 октября уже 30,6. Во все время опыта масло было герметически закрыто въ стеклянномъ сосудѣ и хранилось при t° отъ 12 до 15° при доступѣ солнечныхъ лучей. Въ одномъ образчикѣ масла своего приготовленія найдено было имъ число, равное 14,7. Рядомъ изслѣдованій, произведенныхъ въ Италіи Sartori, Vigna, Longi, Meissen и Rossi [1]) выяснено, что для нейтрализаціи летучихъ кислотъ 5 грам. масла требуется отъ 20,63 до 31,79 куб. сант. щелочи; въ Амстердамѣ оно колебалось между 23,0—32,0 [2]).

Meissl [3]) въ среднемъ считаетъ 28,8, Reicherdt [4]) между 27,6—29,4, Benedickt [5]) считаетъ 28,0, Hilger нисшимъ предѣломъ считаетъ 26,0, Вахтель [6]) въ среднемъ 28,0, Кречевъ [7]) 28,1, Поліенко [8])—27,94, Kreis [9]) въ чистомъ коровьемъ маслѣ 21,1—26,0, а Никитинъ [11])—26,5; Spallanzani [10]) для итальянскаго масла въ 70 пробахъ наименьшее число Meissl'я нашелъ 20,6.

Въ Москвѣ Орловымъ [12]) найдено, что число Meissl'я въ коровьемъ маслѣ колеблется отъ 21,24—32,15.

Nilson [13]) при изслѣдованіи 797 пробъ масла (беря 2,5 масла) нашелъ 32 пробы съ 12—12,48 и 12 пробъ съ

---

[1]) Landwirts. Versuchst. 1891 г. H. 5, стр. 353.
[2]) Milchztg., 1889 г., стр. 541.
[3]) König (l. c.).
[4] и [5]) Benedickt. Op. cit., стр. 317—110.
[6]) Вахтель. Руководство къ техническому анализу, стр. 260.
[7]) Op. cit., стр. 14.
[8]) Op. cit., стр. 13.
[9]) Forschungsberichte ueber Lebensm. etc., 1894 г., стр. 445.
[10]) Milchzeitg., 1889 г., стр. 462.
[11]) Op. cit., стр. 40.
[12]) IV годов. отчетъ Моск. Санит. ст., стр. 86—87.
[13]) Zeitschr. f. analyt. Chem., 1889 г., стр. 175.

11,45 — 11,93 числа Meissl'я. Besena [1]), изслѣдовавшій 114 пробъ масла изъ разныхъ провинцій Италіи, нашелъ число Meissl'я колеблющимся отъ 21,8—30,19. Roux [2]) изслѣдовалъ 35 пробъ масла на количество летучихъ кислотъ и нашелъ среднимъ 26,48 (maximum 28,0 minimum 24,2); въ поддѣльномъ маслѣ въ 50%—13,5 и въ 25%—19,2.

Sammelson [3]) нашелъ, какъ исключеніе, въ одномъ случаѣ у чистаго масла число Reicherdt-Meissl'я—21,6, также низкими нашли Seyda и Woy [4])—18; Morse [5]) и другія. E. Meissl [6]) находитъ практичнѣе число 26 считать за нисшую границу чистаго масла.

Delaite [7]) и другіе признаютъ масло съ меньшимъ числомъ, чѣмъ 26 — подозрительнымъ. A. Swaving [8]) въ 179 пробахъ масла отъ различныхъ коровъ изъ 9 разныхъ мѣстностей Голландіи нашелъ наинизшее—t9.

D. Martelly [9]), изслѣдуя 7 пробъ масла въ Гарфагнанѣ (Италія) нашелъ слѣдующія колебанія чиселъ: удѣльный вѣсъ при 100° C. 0,863—0,869, число Reicherdt-Meissl'я 21,89—27,3. Soxhlet [10]) и von Hammel-Roos [11]) считаютъ масло съ числомъ Meissl'я меньшимъ 24 и 25 поддѣльнымъ; Soxhlet впослѣдствіи сталъ изъ этого допускать исключенія, такъ какъ ему удалось найти въ чистомъ маслѣ число 15,5.

---

[1]) Vierteljahrschrift über die Fortschritte auf d. Gebiete der Chemie d. Nahr. u. Genussm. 1888 г., стр. 128.

[2]) La Laiterie, 1897 г., стр. 28.

[3]) Chem. Ztg., 1895 г., XIX, стр. 1626.

[4]) Chem. Ztg., 1894 г., XVIII, стр. 906.

[5]) Chem. Ztg., 1893 г., стр. 79.

[6]) Chemisch. Rundschau, 1897 г., стр. 127.

[7]) Chem. Ztg., 1895 г., XIX, стр. 57.

[8]) Landwirtsch. Versuchst., 1891 г. Bd. 39, стр. 127.

[9]) Staz. sperim. Agr. Jtal. 1899 г., 22, стр. 5—14, цит. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genus., 1900 г., H. 2.

[10]) Ueber Margarine. München, 1895 г., стр. 92.

[11]) Milchztg, 1889 г., стр. 661.

Ad. Meyer [1]), опытомъ на одной коровѣ при кисломъ кормѣ и кормѣ льняными отбоинами, нашелъ, какъ минимальное число — 20,2, при другомъ опытѣ, также на одной коровѣ, но при разномъ кормѣ— 13,3 — 24,9. Между тѣмъ, въ Мюнхенѣ [2]) было найдено въ маслѣ, полученномъ отъ коровъ, кормленныхъ масляными отбоинами число—18.

Hans Kreis [3]) бралъ молоко съ Базельской молочной фермы, гдѣ скотъ кормился, кромѣ сѣна зимой и травы лѣтомъ, еще отбросками кукурузы. Въ хлѣву стояли 40 коровъ, между которыми круглый годъ были стельныя. При началѣ опыта масло, приготовленное въ ноябрѣ 1898 года при лабораторіи, было нормально. Къ концу же января число Reichert-Meissl'я, омыляемость и удѣльный вѣсъ—всѣ постепенно понижались, между тѣмъ рефракціонное число повышалось. Такимъ образомъ масло, приготовленное изъ имъ самимъ взятаго молока, дало: удѣльный вѣсъ 0,864, число Reichert-Meissl'я 18,2, рефрактометръ—46. На основаніи этого Kreis приходитъ къ тому выводу, что играетъ роль здѣсь не кормъ, а время года, такъ какъ въ кормъ входили отброски кукурузы круглый годъ.

Schrodt и Herzold [4]), съ цѣлью выяснить вліяніе различныхъ фазисовъ удойнаго періода коровы на колебаніе числа Meissl'я, подвергали изслѣдованію масло, ежедневно получаемое изъ молока одной и той же коровы, и пришли къ тѣмъ результатамъ, что въ среднемъ требуется для насыщенія 5 грам. масла—27,35 куб. сант. щелочи, съ колебаніемъ отъ 21,7—34,23 (при изслѣдованіи масла отъ 10 другихъ коровъ—отъ 23,6—34,02), и, что во время лактаціоннаго періода оно сильно падаетъ.

---

[1]) Landw. Versuchst., 1888 г. Bd. 35, стр. 261, 1892 г. Bd. 41, стр. 15.

[2]) Forschungsbericht. über Lebensmittel etc. 1895 г., стр. 339.

[3]) Verhandl. d. naturforschenden Gesellschaft für Basel, 1899 г., 12 стр. 108—125.

[4]) Milchztg, 1891 г., стр. 263. Landw. Versuchst. 1891 г. Bd. 38, стр. 349.

Количество молочн. врем.	Жира.	Число R. Meissl.	Число Hübl'я.
100 дней	87,45	32,35	33,53
150 „	87,95	29,02	36,07
211 „	88,83	26,88	39,54

По Virchow'y [1]), Schweissinger'y [2]), P. Corbetta [3]), Fischer'y [4]), S. Cantani и S. Carcano [5]), Allen'y и Moor'y [6]), при увеличеніи прогорклости жировъ, уменьшается количество летучихъ кислотъ.

Corbetta нашелъ, что пониженіе числа Meissl'я очень незначительно: оно въ 2 мѣсяца спустилось съ 28,0 до 26,3; между тѣмъ какъ Besana [7]), Raumer [8]) такого отношенія не нашли; напротивъ Spaeth [9]) доказалъ несомнѣнное увеличеніе количества летучихъ кислотъ при прогорканіи жира.

Vieth [10]) и Hehner нашли, что число Reicherdt-Meissl'я у масла, приготовленнаго за періодъ времени съ іюня по ноябрь, ниже, чѣмъ у приготовленнаго въ прочее время года.

A. Swaving [11]) изслѣдовалъ масло, какъ топленое, такъ и обыкновенное, сохранившееся 5 лѣтъ, какъ въ открытыхъ

---

[1]) Repert. f. anal. Chemie, 1886 г. Bd. 6, стр. 489.
[2]) Pharmac. CH., 1887 г., стр. 244.
[3]) Chem. Ztg., 1890 г., стр. 406.
[4]) Chem. Ztg., 1894 г., стр. 704.
[5]) Vierteljahresschrift, 1894 г., стр. 199.
[6]) Chem. Centralblatt, 1894 г., II, стр. 121.
[7]) Chem. Centralblatt, 1890 г., II, стр. 566.
[8]) Forschungsberichte, B. II, 1894 г., стр. 22.
[9]) Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1896 г., стр. 471—493.
[10]) Chem. Ztg., 1892 г., XVI, стр. 318.
[11]) Ueber ranzige Butter. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genuss., 1898 г., H. II, стр. 758—762.

сосудахъ при доступѣ и безъ доступа свѣта, такъ и въ закрытыхъ и пришелъ къ слѣдующимъ результатамъ, относительно числа Reicherdt-Meissl'я:

Въ открытомъ сосудѣ.		Въ закрытомъ сосудѣ.	
При доступѣ свѣта.	Безъ доступа свѣта.	При доступѣ свѣта.	Безъ доступа свѣта.
Въ топленомъ маслѣ.			
+ 1,18	+ 1,7	+ 2,2	+ 2,3
Въ нетопленомъ маслѣ.			
— 8,7	— 11,8	— 2,9	— 3,7

Изъ этой таблицы видно, что количество летучихъ кислотъ въ нетопленомъ маслѣ, содержащемъ слѣдовательно, бѣлки, молочный сахаръ и воду, со временемъ, уменьшается, при чемъ въ открытомъ сосудѣ въ нѣсколько разъ болѣе; въ топленомъ—наоборотъ, увеличивается, притомъ сильнѣе въ закрытомъ сосудѣ.

Van Rijn [1]) бралъ въ 1899 г. отъ Сентября до Декабря изъ 24 разныхъ мѣстъ Нидерландіи еженедѣльно пробы масла, которое приготовлялось особо для этой цѣли назначеннымъ чиновникомъ такимъ образомъ, чтобы одна половина молока взята была отъ одной коровы, другая же изъ смѣси 500—1000 коровъ; при этомъ Rijn могъ констатировать постепенное убываніе летучихъ кислотъ. Самыя низкія числа были получены отъ конца октября до средины ноября. Съ этого времени уже замѣтно было постепенное увеличеніе ихъ. На основаніи этихъ опытовъ онъ пришелъ къ тому заключенію, что число Reicherdt-Meissl'я зависитъ не

[1]) Hygien. Rundschau, 1900 г., стр. 239.

только отъ лактаціоннаго періода, корма, но даже и отъ теплоты хлѣва и чистоты его.

W. Karsch [1]) нашелъ для 4 коровъ съ пастбища 19,8—22,6; при кормѣ ихъ же въ хлѣвѣ, число поднялось до 25,7.

Іоднымъ числомъ или числомъ Hübl'я обозначаются количества іода, которыя соединяются съ непредѣльными жирными кислотами, ряда акриловой и тетроловой кислотъ, содержащимися въ 100 грм. масла; представителями этихъ кислотъ служатъ олеиновая и льняная кислоты.

По Hübl'ю [2]) масло коровье имѣетъ іодное число между 26—35,1, въ среднемъ 31. Morawsky и Demski [3]) считаютъ за среднее 35,31. Benedickt [4])—30, Moor [5]) считаетъ колеблющимся между 32,8 — 38,0. Woll [6]) нашелъ между 25,7—37,9 и въ среднемъ изъ 56 пробъ—33,32; Thörner [7]) между 28—32; Morse [8]) между 24,2—44,8; Willams [9]) между 23,5—40,36; Кречевъ [10]) между 29,95—41,38; Поліенко [11])—40,29; Курбатовъ [12]) — 42,75 и Никитинъ [13]) въ среднемъ для сливочнаго масла нашелъ 41,57.

Іодное число измѣняется въ зависимости отъ различныхъ фазисовъ удойнаго періода коровы, что видно изъ таблицы, полученной Schrodt'омъ и Herzold'омъ [14]), и показываетъ, что во время лактаціоннаго періода числа Reicherdt-Meissl'я падаютъ, а Hübl'я увеличиваются.

---

[1]) Milchztg., 1896 г., № 52.
[2]) Zeitschrift. f. anal. Chem. 1886 г. Bd. 25, стр. 431.
[3]) Dingler's Polytechn.—Journ., 258, стр. 4.
[4] и [5]) Benedickt loc. cit. 318—390.
[6]) Zeitschr. f. analyt. chemie, 1888 г., стр. 532.
[7]) Chem. Ztg., 1894 г., стр. 1154.
[8]) Chem. Ztg., 1893 г., стр. 79.
[9]) Fresenius. Chemisch. Centralbl., 1888 г., стр. 205.
[10]) Op. cit. 64.
[11]) Op. cit., стр. 58.
[12]) Курбатовъ. Изслѣд. животн. жировъ, 1892 г., стр. 38.
[13]) Op. cit., стр. 34.
[14]) Op. cit. 15.

E. Spaeth [1]) нашелъ, что послѣ сильнаго нагрѣванія у топленаго масла числа омыленія и преломляемость по рефрактометру повышаются; число же Reicherdt - Meissl'я уменьшается, или остается безъ измѣненія; іодное число не измѣняется. Такимъ образомъ послѣ сильнаго нагрѣванія жиры обнаруживаютъ тѣ же свойства, что и жиры прогорклыя. Въ сильно прогорклыхъ жирахъ послѣ нагрѣванія омыляемость будетъ ниже, чѣмъ въ ненагрѣтыхъ прогорклыхъ и выше, чѣмъ въ нормальномъ жирѣ.

По отношенію къ числу Reicherdt-Meissl'я въ прогорклomъ топленомъ маслѣ измѣненія незамѣчались.

При чемъ E. Spaeth приводитъ слѣдующую, составленную имъ на основаніи результатовъ изслѣдованія, таблицу:

Топленое масло.					
	Рефрактометръ.	Омыляемость.	Число Reicherdt-Meissl'я.	Іодное число.	Кислотность.
До нагрѣванія.					
1) свѣжее		227,4	27,0	—	—
2) свѣжее . . .		223,5	23,7	—	—
Послѣ нагрѣванія.					
1) } тоже масло . .		229,2	26,9	—	—
2) }		225,0	24,0	—	—
1) Топлен. свѣжее взятое 1895 г. .	51,5	221,35	20,2	—	—
тоже прогорклое съ 1898 г.	52,85	239,0	20,4	19,4	40,2
тоже послѣ нагрѣванія, 1898 г. .	53,65	235,5	20,2	18,4	25,8
2) топленое прогорклое	47,85	230.9	25,5	20,8	12,8
тоже послѣ нагрѣванія	48,25	231,9	25,5	19,9	7,6

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm., 1898 г. H. 6.

По мнѣнію Spaeth'а [1]) уменьшеніе способности прогорклыхъ жировъ присоединять іодъ зависитъ отчасти еще и отъ полимеризаціи непредѣльныхъ кислотъ.

J. Zink [2]) нашелъ, что чѣмъ больше жиръ прогоркаетъ, тѣмъ менѣе іодное число, увеличеніе при этомъ свободныхъ кислотъ идетъ рука объ руку съ паденіемъ іоднаго числа, т. е. уменьшается способность жира поглощать іодъ.

H. Beckurts и H. Heiler [3]) считаютъ, что число омыленія Köttstorfer'а служитъ лучшимъ указателемъ чистоты масла, нежели число Reicherdt-Meissl'я и іодное число, такъ какъ, по ихъ мнѣнію, колебанія перваго менѣе колебаній послѣднихъ; къ тому же первый пріемъ отнимаетъ не много времени. Въ русскихъ же санитарныхъ лабораторіяхъ, напротивъ, считаются числа Meissl'я и Hübl'я болѣе раціональными нежели числа Köttstorfer'а.

Какъ наиболѣе точный способъ опредѣленія фальсификаціи масла подмѣсью постороннихъ жировъ есть изслѣдованіе рефрактометромъ, предложеннымъ Al. Müller'омъ [4]) и Hefelmann'омъ [5]) и нѣкоторыми другими. По мнѣнію Anpacker'а, посредствомъ рефрактометра можно въ часъ изслѣдовать отъ 20 до 30 пробъ коровьяго масла и сейчасъ же легко отличитъ подозрительное отъ хорошаго.

По J. Delaite [6]) масло, дающее число по рефрактометру при 40° С. высшее, чѣмъ при 44° С.—подозрительно.

Не менѣе важно и опредѣленіе удѣльнаго вѣса маслянаго жира, который обыкновенно принято опредѣлять при 100° С., онъ по E. Königs'у [7]) колеблется между 0,865 — 0,868, обыкновенно бываетъ 0,867.

---

[1]) Forsch. Bericht., 1894 г., стр. 344.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie, 31, стр. 534.
[3]) Apoth. Ztg., 1896 г., стр. 447.
[4]) Arch. f. Pharmac., 1886 г., стр. 210.
[5]) Pharmac. CH., 35, стр. 469.
[6]) Chem. Ztg., 1895 г., 19, стр. 57.
[7]) Zeitschr. f. anal. Chemie, 18, стр. 619.

Ad. Meyer [1]), изслѣдуя 20 пробъ маслянаго жира, нашелъ, что удѣльный вѣсъ его колебался отъ 0,8616 до 0,8641. Gutzeit [2]) нашелъ, что масло, приготовленное изъ молока старотельныхъ коровъ, имѣетъ уд. вѣсъ 0,8624. Ch. Violette [3]) нашелъ для чистаго масла уд. вѣсъ 0,86320—0,86425, для маргарина 0,85766—0,85865.

Sell [4]), провѣряя способы Königs'a, нашелъ для коровьяго масла уд. вѣсъ 0,866 — 0,868, для бычачьяго 0,859—0,86, свинаго—0,860—0,861.

Температура плавленія коровьяго масла также не постоянна и колеблется по Lehmann'y [5]) между 34 — 36° С., для бычачьяго жира 43 — 44°, бараньяго 50 — 51° С., а свинаго—45—46° С.

По Strohmann'y [6]) точка плавленія для маслянаго жира большей частью колеблется отъ 31 — 37° и рѣже 41—44° С.

Такъ какъ можно искусственно составить смѣсь, изъ различныхъ жировъ, имѣющую температуру плавленія тождественную съ чистымъ маслянымъ жиромъ, то по точкѣ плавленія нельзя судить о чистотѣ коровьяго масла.

Если мы вернемся къ вышеприведенной таблицѣ Deap'a [7]) и станемъ разсматривать въ отдѣльности каждую группу наблюденій, то увидимъ во второй и третьей группѣ—обратное отношеніе между содержаніемъ въ маслѣ воды и его точкою плавленія, значитъ, чѣмъ тверже масляный жиръ, тѣмъ выше температура его плавленія и меньше содержится въ немъ воды. Точно такое же соотношеніе

---

[1]) Die landw. Versuchstat., 1888 г., **35**, стр. 270.
[2]) Landw. Jahresber., 1895 г., **24**, стр. 655.
[3]) Berlin. Molkerei Ztg., 1894 г., стр. 233.
[4]) Arb. d. kais. Gesundh. Bd. I, стр. 529.
[5]) Die Methoden der practisch. Hygien., стр. 358.
[6]) Die Milch u Molkereiprod., 1898 г., Braunschweig, стр. 675.
[7]) Op. cit.

можно замѣтить и въ I группѣ этой таблицы въ №№ 2-мъ и 3-мъ, только въ № 1-мъ, наоборотъ, при низкой температурѣ плавленія, было и меньшее количество воды.

J. Speir [1]) бралъ для опыта 4 — 6 коровъ, которыя отелились черезъ 4 — 6 недѣль одна послѣ другой и нашелъ слѣдующіе результаты при кормѣ:

I. Кукурузной мукой съ примѣсью 1 части крахмальной муки.

II. Овсомъ.

III. Льнянымъ жмыхомъ.

IV. Жмыхомъ хлопчатника.

Кормъ.	Вѣсъ животнаго.	Количество молока.	Свойство масла.	Содержаніе жира.	Температура плавл. по С. масл. жира.
I	Немного увеличился.	Обыкновенное.	Мягкое, рыхлое III сортъ	81,75	87°C.
II	Тоже.	Тоже.	Плотное, хорошій вкусъ I сортъ.	83,80	90.75
III	Немного уменьшился.	Тоже.	Мягкое, прогорклое, худое.	82,62	95
IV	Значительно увеличился.	Увеличилось.	Плотное, хорошій вкусъ I сортъ.	84,50	104.5

[1]) Transactions of the Highland and Agricult. Society of Scotland Fifth Series vol. VIII. Edinburgh, 1896 г., стр. 269, цит. Zeitufu. Unt. Nahr u Genussm. 1900 г.

И здѣсь попадаются два опыта, выходящія изъ правила, а именно II-й и III-й, причемъ при I и IV кормѣ, чѣмъ меньше воды, тѣмъ выше температура плавленія маслянаго жира, между тѣмъ какъ при II и III кормѣ наоборотъ.

Содержаніе бѣлковъ и безъазотистыхъ веществъ (молочнаго сахара, молочной кислоты и пр.) въ коровьемъ маслѣ зависитъ почти исключительно отъ способа приготовленія и промыванія масла: чѣмъ болѣе промыто масло, тѣмъ содержаніе ихъ меньше въ немъ.

Воды въ нефальсифицированномъ маслѣ не должно быть ни въ какомъ случаѣ больше 18%.

W. Fleischmann [1]), O. Henzold [2]) и Rob. Eichloff [3]) нашли, что невыжатое масло содержитъ около 30% воды, но послѣ перваго выжиманія отъ воды остается самое большее — 18%, а потому масло съ содержаніемъ воды отъ 20 — 30% считаютъ небрежно приготовленнымъ: или оно медленно сбито при теплой температурѣ, или же къ нему намѣренно прибавлена вода для фальсификаціи.

Но количество воды въ продажномъ маслѣ весьма часто превышаетъ вышеупомянутую норму, напримѣръ: найдено воды было въ Бреславлѣ [4]) въ 1889 году въ 5 пробахъ продажнаго масла отъ 43,37 до 46,20%; въ $18^{91}/_{92}$ г. въ 2 пробахъ — 51,76 — 54,32%; въ $18^{95}/_{96}$ гг. въ 7 пробахъ отъ 23,3—до 48,5% и въ $18^{96}/_{97}$ г. въ 8 пробахъ съ содержаніемъ отъ 23,6—до 44,2% воды.

Въ 1893 году въ Дартмундѣ найдено было масло съ содержаніемъ воды свыше 56%, въ Альтанѣ, Вестфаленѣ съ 47 и 53% [5]).

---

[1]) Das Molkereiwesen Braunschweig, 1875 г., стр. 573.

[2]) Milchztg, XXIII, 1894 г., стр. 685.

[3]) Milchztg, XXVI, 1897 г., стр. 83.

[4]) Fischer. Jahresber. Breslau f., $18^{95}/_{96}$ г., стр. $^{24}/_{25}$, $18^{96}/_{97}$ г.; 1898 г., стр. 29.

[5]) Molkereiztg. III. Berlin. 1893 г., стр. 232—244.

При изслѣдованіи въ Гамбургѣ коровьяго масла, взятаго изъ мелочныхъ лавокъ, почти въ половинѣ пробъ, содержаніе воды колебалось отъ 7 до 21%, въ остальныхъ болѣе между 25—35%, а въ одномъ случаѣ достигало даже до 65% [1]).

Въ Кельнѣ была изслѣдована одна проба продажнаго коровьяго масла Dr. Нескампомъ [2]), при чемъ, онъ нашелъ въ ней воды 65%, жира 31% и соли 3,3%; жиръ состоялъ на половину изъ маргарина.

Beppo Martiny [3]) раздѣлилъ продажное масло по содержанію воды въ немъ на 3 группы, при чемъ среднее количество воды онъ вычислилъ изъ болѣе 100 анализовъ масла каждой страны:

Содержаніе воды въ %	Масло въ Германіи.					Лучшее масло, соленое, другихъ странъ.						
	Несоленое.		Соленое.									
	Мызное масло.	Крестьянское масло.	Мызное.	Крестьянское.	Packbutter (прочное).	Германіи.	Франціи.	Англіи.	Даніи.	Швеціи.	Соединен. Штаты.	Канада.
до 15,99	84,16	84,03	92,28	79,36	42,50	92,28	98,93	90,61	88,28	96,90	98,30	98,54
16—19,99	14,46	12,69	7,41	12,93	24,60	7,41	0,52	8,93	11,71	3,10	0,85	1,45
свыше 19,99	1,39	3,29	0,29	7,71	32,90	0,29	0,52	0,47	—	0,10	0,85	—

(Цифры показываютъ процентное отношеніе къ анализамъ каждой группы).

Поваренная соль встрѣчается въ произвольныхъ количествахъ и содержаніе ея въ коровьемъ маслѣ зависитъ

---

[1]) T. Wibel. Berich. f. das Jahr. 1891, 1892 г., стр. 9, 17, 21; 1893 г. стр. 11/12. Hamburg. Chem. Staats-Laboratorium.

[2]) Milchztg., 1900 г., № 13, стр. 200.

[3]) Das Wassergehalt der Butter. Landw. Jahresb., 1898 г., 27, ст. 773—963.

отъ искусственнаго прибавленія ея мастеромъ для придачи маслу большей прочности, а также для лучшего выдѣленія при промываніи бѣлковъ и безъазотистыхъ веществъ.

Для нормальнаго коровьяго масла по E. Schmidt'y [1]), Koenig'y [2]) и C. Browne [3]), дозволяются слѣдующія колебанія въ свойствахъ.

	по Shmidt'y.	по Koenig'y.	по Browne
Удѣльный вѣсъ при 100° C.	0,866—68	0,865—0,868	при 15,5° C. 0,9050—0,9102
t. плавленія.	—	28—34,7	31,6—34,6
Числа. Kottstorfer'a . .	221,5—232,4	220,5—232,0	224,0—234,5
Числа. Reichcrdt-Meissl'я	28	(19) 24,0—34,0	22,86—32,1
Числа. Hübl'я	26—35,0	25,7—38	29,36—37,0
Степень кислотности .	8°	—	0,2—0,66

Soxhlet [4]) на основаніи своихъ изслѣдованій пришелъ къ тому заключенію, что жиръ пищи самъ не переходитъ въ молоко, а только косвенно увеличивается содержаніе жира въ молокѣ.

G. Baumert и Fr. Falke [5]), желая провѣрить слова Soxhlet'a, произвели опыты съ двумя коровами: одной швицерской, другой голландской породы; во все время опыта былъ одинъ кормъ, состоящій изъ лугового сѣна и обезжиреннаго, рѣпнаго жмыха; въ извѣстные періоды они прибавляли различныя количества разныхъ жировъ, а именно:

---

[1]) E. Schmidt. loc. cit.
[2]) Koenig. Untersuch landw. u. gewerbl. Stoffe, 1898 г., стр. 404—405.
[3]) Wochenbl. d. Landw. Verein in Bayern, 1896, № 40.
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc., 1899 г., 21, стр. 612—683.
[5]) Zeitchr. f. Unters. Nahr. d. Genussm, 1898 г., стр. 665.

кунжутнаго, кокосоваго и миндальнаго; какъ въ началѣ, такъ и въ концѣ опыта кормленіе производилось съ прибавленіемъ нормальнаго маслянаго жира.

Анализы этихъ жировъ въ чистомъ видѣ слѣдующіе:

Жиры.	Рефракція.	Числа.		
		Köttstorf.	R. Meissl.	Hübl'я.
Масляный	—	227	28	31
Кунжутный	+	190	0,4	116
Кокосовый	—	257	8	9
Миндальный . . .	+	195	0	98

Полученное масло послѣ каждаго періода корма дало слѣдующее:

Кормъ.	Рефракція		Числа.					
			Köttstorf.		R. Meissl.		Hübl я.	
	Шв.	Г.	Шв.	Г.	Шв	Г.	Шв.	Г.
Основной кормъ .	+ 1,7	+ 2,4	224	223	31,0	29.5	44.3	45,0
Съ кунжутн. м. .	+ 5,6	+ 5,4	204	206	16.9	15,7	53,9	52,9
» кокосовымъ м.	— 0,5	— 0,6	237	230	20,0	18,6	37,2	35,2
» миндальнымъ м.	+ 3,6	+ 4,3	210	207	19,7	15,3	50.9	53,9
Основной кормъ .	+ 3,0	+ 3,6	218	216	22,0	24,4	41,2	44.5

Такимъ образомъ, они получили, какъ разъ противоположные результаты съ Soxhlet'омъ. Интересно еще то, что молоко послѣ корма кунжутнымъ масломъ измѣнялось и при-

нимало желтое окрашиваніе, горькій вкусъ; полученныя же изъ него сливки имѣли масляныя свойства. Въ приготовленномъ изъ нихъ маслѣ, они не могли доказать присутствія кунжутнаго масла (фурфуроловой реакціей). Масло, полученное послѣ кормленія кокосовымъ жиромъ, имѣло нормальный видъ, хотя обладало вкусомъ кокосоваго жира. Въ концѣ концовъ, они пришли къ тому заключенію, что при кормѣ кунжутнымъ, кокосовымъ и миндальнымъ маслами получается въ молокѣ жиръ, который при анализѣ представлялъ какъ бы искуственную смѣсь маслянаго жира съ вышеозначенными жирами.

A. Ruffin [1]) сообщаетъ результаты своихъ изслѣдованій для ознакомленія въ какой степени дѣйствуетъ кормъ на составъ масла.

Кормъ.	Рефракція.	Числа.	
		Köttstorfer'a.	Reich. Meissl'я.
Сѣно (Luzerne)	30,0 — 33,0	224 — 232	27,6 — 34,9
Жмыхи хлопчатника . .	28,5 — 30,0	222 — 228	26,4 — 29,0
Тоже и обыкнов. кормъ .	29,5 — 30,0	221 — 229	28,4 — 30,0
Жмыхи землян. орѣха .	30,0 — 31,0	225 — 228	26,9 — 29,0
Тоже и обыкнов. корм.	28,0 — 30,0	221,9 — 229	28,0 — 32,0
Жмыхи кокосов. орѣха	32,0 — 33,0	231 — 240	28,5 — 31,0

A. Scheibe [2]) констатировалъ въ молокѣ и маслѣ отъ одной коровы, кормленной ежедневно 2 киллогр. кунжутныхъ жмыховъ, черезъ 8 дней реакцію на кунжутное масло;

[1]) Annal. Chem. anal., 1899 г., 4, стр. 383—385.
[2]) Milchztg. 1897 г., стр. 745.

G. Spampani и L. Daddi [1]) дѣлали опыты съ козами и пришли къ тому же результату, а потому полагаютъ, что молочный жиръ составляетъ часть пищевого; но позднѣйшія изслѣдованія противорѣчатъ этому мнѣнію.

Такъ, E. Ramm и M. Mintrop [2]) кормили коровъ кунжутными жмыхами и масломъ, но ни въ одномъ случаѣ не могли открыть въ молокѣ и полученномъ изъ него маслѣ посредствомъ фурфуроловой реакціи присутствія кунжутнаго масла.

H. Weigmann [3]), въ Килѣ съ этой же цѣлью прибавлялъ къ корму каждой коровы по 6 фунтовъ кунжутныхъ жмыховъ и изслѣдовалъ послѣ того какъ молоко, такъ и масло, при чемъ молоко давало отрицательныя реакціи, хотя по прошествіи 30 минутъ появлялось измѣненіе въ окраскѣ.

Окраска эта также появлялась и у масла, полученнаго изъ молока коровъ не кормленныхъ жмыхами; оно появляется отъ прибавленія большаго количества фурфурола и послѣдовательнаго помѣшиванія смѣси.

Того же мнѣнія, что кунжутное масло въ видѣ корма не переходитъ въ молоко, придерживаются K. B. Sohn [4]) и T. E. Thorpe [5]).

Послѣдній указываетъ еще на то, что при кормѣ коровъ кунжутными жмыхами даже въ теченіе 2 мѣсяцевъ, масло, полученное изъ молока этихъ коровъ, не давало никакой реакціи на кунжутное масло, между тѣмъ при кормѣ жмыхами хлопчатника можно было уже черезъ 24 часа въ молокѣ опредѣлитъ присутствіе хлопчатнаго масла.

---

[1]) Chem. Centralbl., 1896 г., стр. 446.
[2]) Milchztg., 1898 г., стр. 257.
[3]) Milchztg., 1898 г., стр. 529.
[4]) Milchztg., 1998 г., стр. 498.
[5]) Milchztg., 1898 г., стр. 721.

Jos. Hanus [1]), опредѣляя качество коровьяго масла въ г. Прагѣ, на основаніи произведенныхъ имъ 25 анализовъ пришелъ къ слѣдующимъ даннымъ:

		Среднее.
Удѣльный вѣсъ при 100°С	0,867—0,868	—
Кислотность въ нетопл. м.	2,56 —20,82	—
„ „ топлен. „	2,57 —20,18	—
Воды	11,02 —29,71%	—
Жира	64,66 —85,34%	—
Золы	0,09 — 0,18%	—
Зола съ солью	1,82%	—
Молочн. сах. и казеина	1,94 — 6,39%	—
Число омыленія . . .	223,0 —235,3	227,4
„ Reicherdt-Meissl'я	24,03 —31,57	26,69
„ Іодное	29,6 —43,36	36,05
„ Hehner'a . .	85,26 —92,34	87,9

Онъ нашелъ также, что отъ дѣйствія воздуха и свѣта на масло, въ немъ увеличивается число омыляемости и кислотности, уменьшается іодное число и, что безъ пзмѣненія остается число Reicherdt-Meissl'я. Почему онъ и полагаетъ, что отъ дѣйствія свѣта не насыщенныя кислоты даютъ лактоны. Отъ дѣйствія свѣта и воздуха масло те-

[3]) Chem. Ztg., 1899 г., 23, Rep. 257. Zeitschr.'f. Unters. d. Nahr. u. Genussm., 1900 г. H. 6, стр. 432.

ряетъ постепенно свойственное ему желтое окрашиваніе. бѣлѣетъ, принимаетъ сальный вкусъ и сильно прогорклый запахъ; а при омыленіи даетъ желто-коричневое мыло.

Для провѣрки, не имѣютъ ли какое-нибудь дѣйствіе плѣсневые грибки на составъ масла, онъ оставлялъ масло въ жестяной коробкѣ въ сыромъ мѣстѣ въ теченіе 4 мѣсяцевъ. Послѣ этого времени оно покрылось слоемъ плѣсени и приняло грязно-желтую окраску, сырный, прогорклый запахъ и сальный вкусъ, а при омыленіи дало студенистое, краснокоричневое мыло.

Этотъ опытъ доказываетъ, что отъ дѣйствія плѣсневыхъ грибковъ получается совсѣмъ другое измѣненіе въ маслѣ, чѣмъ отъ дѣйствія воздуха и свѣта. По его мнѣнію въ этомъ случаѣ разлагаются глицериды насыщенныхъ кислотъ, ненасыщенныя кислоты измѣняются незначительно, глицериды же насыщенныхъ жирныхъ кислотъ, особенно съ малымъ молекулярнымъ вѣсомъ совсѣмъ окислились. При этомъ процессѣ образовались также альдегиды, должно быть вслѣдствіе окисленія олеиновой кислоты.

Недавно вышло дополнительное изслѣдованіе надъ пробой только что описаннаго масла Jos. Hanus'a и Alb. Stocky [1]).

Они изслѣдовали его въ свѣжемъ видѣ и въ заплѣснѣвшемъ.

	Свѣжее.	Заплѣсн.
Кислотность	2,6	100,8
Число омыленія	224,0	218,0
„ Reicherdt-Meissl'я . . .	27,0	24,48
„ Іодное	37,6	36,90
Свободн. летуч. кисл .(к. снт. $^1/_{10}$ норм. р.NaOH).	5,6	16,30
Отношеніе кислотности къ количеству свободн. лет. кисл. . .	4,6	61,6

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm., 1900 г. H. 9. стр. 606.

Изъ этой таблицы видно, что всѣ числа въ масляномъ жирѣ сильно измѣнились, кромѣ іоднаго. Это доказываетъ, что количество глицеридовъ уменьшилось, но количество непредѣльныхъ кислотъ осталось почти не измѣненнымъ.

Надо полагать, что отъ дѣйствія плѣсневыхъ грибковъ, распадаются глицериды съ бо́льшимъ молекулярнымъ вѣсомъ раньше, нежели съ меньшимъ, т. е. глицериды летучихъ кислотъ.

По полученію такихъ результатовъ Hanus и Stocky стали опредѣлять періодъ, въ теченіе котораго масло дѣлается отъ дѣйствія плѣсневыхъ грибковъ не пригоднымъ къ употребленію въ пищу, а также и самую причину порчи его.

Для этой цѣли они прививали различные плѣсневые грибки къ завѣдомо свѣжему маслу. На основаніи своихъ опытовъ они пришли къ тому заключенію, что масло пригодно къ употребленію въ пищу еще при дѣйствіи плѣсневыхъ грибковъ въ теченіе 3 мѣсяцевъ, такъ какъ во все это время замѣтно было только увеличеніе кислотности, но не образовалось прогорклости.

Кислотность эта удалялась перетапливаніемъ масла. При дальнѣйшемъ періодѣ храненія получаются значительныя измѣненія состава масла.

По ихъ мнѣнію плѣсневые грибки сперва поглощаютъ питательныя вещества масла, которыя состоятъ изъ углеводовъ и азотистыхъ веществъ, а когда появляется въ нихъ недостатокъ, то они выдѣляютъ въ большихъ количествахъ энзимы, разлагающія мясляный жиръ на глицеринъ и жирныя кислоты.

Выдѣленный такимъ образомъ глицеринъ служитъ для дальнѣйшаго питанія грибковъ; изъ свободныхъ же жирныхъ кислотъ ассимилируются только кислоты съ малымъ

молекуллярнымъ вѣсомъ. Образованіе альдегидовъ они считаютъ явленіемъ второстепеннымъ.

Что масло въ зависимости отъ разнаго корма при изслѣдованіи даетъ низкія числа, мы уже выше видѣли, но на это теперь указываетъ также и Sendtner [1]).

Онъ, изслѣдуя масло, приготовленное изъ смѣшаннаго молока отъ 135 коровъ голландской породы нашелъ для него число Köttstorfer'a—214,0; Meissl'я—17,6, Hübl'я—45,7, иричемъ „хлѣвная проба" дала тѣ же результаты; какъ оказалось, коровы кормились отбросами съ кукурузокрахмальной фабрики и, вѣроятно, кукурузный жиръ перешелъ въ молоко.

Также и Sammelson [2]) въ Байернѣ нашелъ для масла числа Köttstorfer'a 216,0; Reicherdt-Meissl'я 21,6 и Hübl'я 42,5; Soxhlet, желая провѣрить его, бралъ для этого масло, приготовленное подъ его непосредственнымъ наблюденіемъ изъ молока, взятаго сейчасъ же за удоемъ, и получилъ тотъ же результатъ.

Проф. Th. Pfeiffer [3]) приводитъ слѣдующіе результаты изслѣдованія масла въ Іенѣ, полученные на земледѣльческой испытательной станціи (Landw. Versuchstation.).

Рефракція при 40° C . .	45,8	46,2	46,3
Число Köttstorfer'a	219,6	219,4	218,9
„ Reicherdt-Meissl'я . .	19,85	19,4	19,5

[1]) Pharm. CH., XXXVI, 1895 г., стр. 479.
[2]) Chem. Ztg., 1895 г., стр. 1626.
[3]) Chem. Ztg., 1899 г. 23, стр. 39.

Считая это масло подозрительнымъ, онъ взялъ 2 новыя пробы, но онѣ дали такіе же результаты. Оказалось, что масло было приготовлено изъ молока 3-хъ коровъ; двѣ изъ нихъ были на 6-мъ мѣсяцѣ беременности, а одна на 2-мъ мѣсяцѣ. Онѣ были хорошо кормлены сѣномъ, клеверомъ, листьями свеклы, отрубями ржаной муки и употреблялись еще для легкой работы.

Онъ лично взялъ пробу молока въ 4 литра отъ этихъ коровъ и самъ приготовилъ масло; при изслѣдованіи послѣдняго онъ получилъ слѣдующія числа: рефракціонное число при 40^0 С.=46,4, число—Köttstorfer'a—216,2, Reichert-Meissl'я—19,3.

По наблюденіямъ A. Swaving'a листья свеклы понижаютъ число Meissl'я, но причину этого пониженія онъ не указываетъ; Pfeiffer пониженіе въ полученныхъ имъ числахъ тоже приписываетъ вліянію листьевъ свеклы.

E. Ramm и E. Möller [1]) дѣлали опыты изслѣдованія масла при кормѣ пивной гущей.

Для опыта были взяты 8 коровъ, которыхъ кормили 14 дней гущей, а до и послѣ этого корма—отбоинами земляныхъ орѣховъ, и именно на каждые 100 киллограммъ вѣса животнаго по 6 киллограм.; кромѣ того, давали 14 киллогр. сѣна, 4,5 киллогр. соломы, 50 киллогр. свеклы и 4 киллогр. требера (пивной дробины). Все время коровы хорошо ѣли пивную гущу и нельзя было констатировать никакого различія въ калѣ, который ни сколько не отличался отъ такового за періодъ кормленія отбоинами земляныхъ орѣховъ.

Масло, приготовленное послѣ такого корма, дало слѣдующіе результаты при изслѣдованіи:

---

[2]) Milchztg., 1899 г., 28, стр. 97—99.

Прикормъ.	Избоинами земл. орѣха.	Пивной гущи.
Точка плавленія . . .	33,4—33,9° С.	33,2—33,7° С.
„ застыванія. . .	20,2° С.	19,25° С.
Рефрактометръ при 25°С.	50,25—50,50	50,25
Кислотность	5	5
Число Köttstorfer'a . .	223	233
„ Reicherdt-Meissl'я	26,5	26,3
„ Hübl'я	34,24	33,83

Изъ этого видно, что масло, полученное послѣ корма пивной гущей, было нормально и по вкусу не отличалось отъ масла, прпготовленнаго послѣ корма отбоинами земляного орѣха.

Масло, приготовленное изъ молока давнодоящихся коровъ, даетъ очень низкія числа, на что указываетъ работа Farnsteiner'a [1]) и Karsch'a: они изслѣдовали одну пробу такого масла въ Гамбургскомъ гигіеническомъ институтѣ и нашли, что число рефракціонное при 25° С. равнялось 55,0, Köttstorfer'a 219,3; Reicherdt-Meissl'я — 24,23. Для провѣрки была взята „хлѣвная проба“; послѣдняя дала аналогичные результаты, только число Reicherdt-Meissl'я опустилось на 2°, а именно: число рефракціонное было

[1]) Zeitschrift. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm., 1898 г. H. 1.

53,0, Köttstorfer'a—220,4; Reicherdt-Meissl'я—22,16. Здѣсь замѣтно уменьшеніе рефракціоннаго числа, но это произошло вслѣдствіе перемѣны корма предъ контрольнымъ анализомъ.

Интересный опытъ E. Clayton'a [1]), изслѣдовавшаго масло, хранившееся 18 лѣтъ въ герметически закупоренной бутылкѣ, далъ слѣдующіе результаты:

Точка плавленія 33° C.
Удѣльн. вѣсъ 0,8742.
Число Köttstorfer'a 239,0.
„ Reicherdt.-Meissl'я 22,36.
„ Hübl'я—25,65 (1895 г.) и 25,09 (1897 г.).

Кислотности на 100 гр. масла пошло 160,3 куб. сант. раствора нормальнаго ѣдкаго кали, т. е. 160,3 градуса.

Изслѣдованіями Ad. Meyer'a [2]), Klien'a и Heinrich'a [3]), Dean'a [4]), Weigmann'a [5]) и J. Speir'a [6]) доказано, что при кормленіи скота подсолнечными, кунжутными и рѣпными избоинами, масло не только дѣлается мягкимъ, но даже измѣняется его удѣльный вѣсъ и температура плавленія.

Ароматъ масла зависитъ не только отъ корма, но и отъ образованія бациллами молочной кислоты, фруктовыхъ сложныхъ эфировъ [7]), составъ которыхъ, въ свою очередь зависитъ исключительно отъ вида бактерій, но не отъ интенсивности броженія.

---

[1]) Analyst., 1898 г., **23**, стр. 36.

[2]) Die Landw. Versuchst., XXXV, Berlin. 1888 г., стр. 261, XLI, 1892 г. стр. 15.

[3]) Milchztg., XX, Bremen., 1891 г., стр. 911.

[4]) Loco cit.

[5]) Jahresbericht. d. milchwirtsch. u bacteriol. des landw. Versuchst. etc. in Kiel, 1894 г., стр. 3 и 1895 г., стр. 3.

[6]) Loco cit.

[7]) Weigmann. Milczhtg., 1896 г., **25**, стр. 793.

Кромѣ бактерій молочной кислоты въ образованіи ароматическихъ продуктовъ въ маслѣ, участвуютъ и другіе микроорганизмы, такъ что продукты эти слѣдуетъ считать результатомъ совмѣстнаго дѣйствія, живущихъ въ маслѣ микроорганизмовъ, а не одного какого-либо въ отдѣльности. Перемѣна аромата масла зависитъ отъ нарушенія равенства жизнедѣятельности его микроорганизмовъ; обыкновенно неблагопріятно въ этомъ отношеніи дѣйствуютъ пептонизирующія бактеріи.

Въ коровьемъ маслѣ также встрѣчаются слѣды эфирныхъ маслъ, перешедшія въ него изъ корма.

Пороки масла.—Туберкулезныя бациллы въ маслѣ. — Фальсификація.—Способы консервированія.

Пороки коровьяго масла, а также измѣненія его свойствъ могутъ произойти, кромѣ вышеуказанныхъ причинъ, еще отъ дѣйствія микроорганизмовъ. Количество ихъ въ коровьемъ маслѣ довольно различно, что доказываютъ не только пробы различныхъ маслъ, но даже пробы, взятыя изъ одного и того же масла.

Такъ, Lafar [1]) нашелъ въ одномъ случаѣ, (опытъ XXXVII), въ пробѣ, взятой изъ середины куска масла, 2.465.555 колоній въ 1 граммѣ, а съ наружной стороны того же масла число колоній доходило до 47.250.000, т. е. снаружи находится въ маслѣ въ 20 разъ больше бактерій, чѣмъ внутри. Для свѣжаго масла онъ нашелъ въ среднемъ число, колеблющееся отъ 10—20 милліоновъ колоній въ 1 граммѣ.

Въ виду того, что за коровье масло на рынкѣ часто выдается маргаринъ, считаемъ не лишнимъ замѣтить, что по изслѣдованію того же автора въ 1 грм. маргарина находится около 747,059 колоній.

---

[2]) Arch. f. Hygien., XIII, стр. 1.

Онъ справедливо говоритъ, что мы съѣдаемъ съ кускомъ хлѣба, намазаннаго масломъ, болѣе живыхъ существъ, чѣмъ Европа имѣетъ жителей.

Холодъ, по Lafar'y, на микроорганизмы масла мало дѣйствуетъ и при—9° количество ихъ уменьшилось только на 1/3 всего числа, между тѣмъ какъ хлористый натръ сильно дѣйствовалъ на нихъ, тѣмъ не менѣе и при 10% его въ маслѣ не всѣ микроорганизмы погибали.

Никитинъ [1]) нашелъ въ сливочномъ маслѣ въ 1 куб. сант. его 120 колоній, а по истеченіи 5 мѣсяцевъ въ томъ же маслѣ только 60.

Онъ полагаетъ, что въ прогорклыхъ жирахъ находится большое количество свободныхъ жирныхъ кислотъ, дѣлающихъ среду болѣе кислой и въ тоже время, вѣроятно, мало благопріятною для жизни и развитія микроорганизмовъ.

Пороки коровьяго масла большею частью зависятъ отъ опредѣленныхъ бактерій: такъ сладкогнилостный запахъ по Jensen'y [2]) вызывается „Bacillus foetidus lactis"; затхлость масла зависитъ отъ присутствія въ немъ грибка „Micrococcus Conn [3])"; v. Klecki [4]) выдѣлилъ 5 различныхъ аэробныхъ бактерій изъ прогорклаго масла.

Скверный запахъ и скорое разложеніе масла вызываетъ „Bacillus lactis viscosus Adametz" [5]), Krüger [6]) нашелъ, что въ сырномъ маслѣ (имѣющемъ запахъ сыра) находится много различныхъ бактерій и дрожжей, и что скверный запахъ въ желтомъ пахучемъ маслѣ вызывается—грибкомъ „Saccharomyces flavus lactis".

---

[1]) Никитинъ loc. cit., стр. 60.
[2]) A. Koch's Jahresber. über Gährungsorgan., 1892 г., стр. 181.
[3]) Centralblat. f. Bacter. IX, стр. 653.
[4]) Centralblatt. f. Bacter. XV, стр. 354.
[5]) Landw. Jahresb. XX, стр. 195.
[6]) Centralbl. f. Bacter., VII, стр. 496.

Синеватость, красноватость, желтоватость, слизистость, слизетягучесть, солоноватость масла происходятъ отъ присутствія бактерій, перешедшихъ изъ молока.

Творожистый видъ, вкусъ постнаго масла, запахъ ворвани, плѣсени или бочечный, все это вызывается въ маслѣ микроорганизмами.

Нѣкоторыя бактеріи, напротивъ, способствуютъ улучшенію качества масла, какъ то указываютъ Storch [1]) и Weigmann [2]).

Изъ вредныхъ бактерій были найдены въ маслѣ: холерныя, тифозныя и туберкулезныя Heim'омъ [3]), Gasperini [4]) и др.

Scala и Alessi [5]) сообщаютъ, что въ маргаринѣ были найдены ими еще болѣе вредныя бактеріи: сибирская язва, сапъ и гноекокки.

H. Bolley и Merton Field [6]) нашли, что тифозныя бациллы прекрасно живутъ въ водѣ, молокѣ, маслѣ и въ особенности масляномъ жирѣ; при болѣе же тщательномъ изслѣдованіи они нашли, что въ чистомъ коровьемъ маслѣ, т. е. не содержащемъ молока, бациллы не способны жить. Въ маслѣ, приготовленномъ изъ свѣжихъ нифицированныхъ тифозными бациллами сливокъ, послѣднія были еще вирулентны спустя 5 дней; по истеченіи 2 мѣсяцевъ вирулентность совершенно отсутствовала. Въ свѣжихъ сливкахъ, какъ и въ стерелизованномъ молокѣ, по истеченіи 4-хъ мѣсяцевъ, тифозныя бактеріи были еще живы.

E. Erankel и J. Kister [7]) нашли, что тифозныя бациллы способны жить въ пахтаньѣ въ продолженіе 48 часовъ и

---

[1]) Milchztg., 1890 г., стр. 304.

[2]) Milchztg., 1896 г., **25**, стр. 793.

[3]) Arb. d. kais Ges-Amt. V, 1889 г., стр. 294.

[4]) Gionale della K. Soc. ct. d'Jgiene Milano, 1890 г., цит. Centralbl, f. Bact. VII, стр. 641.

[5]) Deutsche Molker. Ztg., 1892 г., стр. 1.

[6]) Centralbl. f. Bact., 1898 г., **4**, стр. 881—887.

[7]) Münch. med. Wochenschr. 1898 г., стр. 197, Pharmac. CH. 1898 г. **39**, стр. 138.

что онѣ теряютъ вирулентность только съ увеличеніемъ кислотности и еще скорѣе при нагрѣваніи молока до 37°С. Въ виду того, что при стояніи молока при 37° С., около 3-хъ часовъ, оно скисаетъ, этотъ способъ не примѣнимъ на практикѣ для обезвреживанія молока, содержащаго тифозныя бациллы.

По изслѣдованіямъ Hetse [1]), тифозныя бациллы сохраняютъ свои вирулентныя свойства въ молокѣ около 40 дней, а по Heim'у—около 21 дня; холерныя же 32 дня.

По Laser'у [2]) онѣ погибаютъ по истеченіи 5 — 7 дней, холерныя же еще нѣсколько раньше.

M. Wilkens [3]) считаетъ, что въ Гамбургѣ тифозная эпидемія была вызвана молочной инфекціей.

Встрѣчаются въ коровьемъ маслѣ туберкулезныя и въ недавнее время открытыя, псевдотуберкулезныя бациллы.

По мнѣнію Gasperini [4]) туберкулезныя бациллы могутъ сохранять свои вирулентныя свойства въ теченіе 120 дней, Heim же нашелъ, что они сохранили еще свои свойства въ прогорклом мѣсячномъ маслѣ.

Того же мнѣнія держится и проф. Гаппихъ [5]): такъ, онъ дѣлалъ прививки туберкулезнаго молока и нашелъ, что въ совсѣмъ скисшемъ молокѣ туберкулезныя бациллы вполнѣ сохраняли свои вирулентныя свойства; между тѣмъ, распространено мнѣніе, что микроорганизмы въ кисломъ молокѣ и въ молочныхъ продуктахъ теряютъ свои вредныя свойства.

---

[1]) Bendix. Niels. Die Microorganismen im Molkereibetrieb. Berlin, 1897 г.

[2]) Zeitschr. f. Hygien., X, стр. 513.

[3]) Zeitschr. f. Hygien., 1898 г., 27, стр. 264—271.

[4]) Gasperini loc. cit., стр. 641.

[5]) Гаппихъ. Бактеріи полезныя и вредныя въ молочн. хозяйствѣ, 1899 г., стр. 43.

Bang [1]) нашелъ, что масло, приготовленное изъ молока коровъ съ туберкулезнымъ вымянемъ (въ высшей степени развитымъ) заразительно.

Roth [2]) нашелъ между 20 пробами рыночнаго масла 2 пробы съ вирулентными туберкулезными бациллами.

Brusaferro [3]), изслѣдуя степень распространенности туберкулезныхъ бациллъ въ коровьемъ маслѣ, впрыснулъ 9 пробъ его въ 22 свинки, по 0,5 куб. сант. каждой, въ брюшную полость; у двухъ, инъекцированныхъ однимъ и тѣмъ же масломъ, оказался настоящій туберкулезъ.

Schuchardt [4]) нашелъ изъ 42 пробъ рыночнаго масла, впрыснутаго морскимъ свинкамъ, въ одномъ случаѣ туберкулезъ, но онъ сомнѣвается произошла ли инфекція отъ масла или отъ другой какой-либо причины.

Baumgarten [5]) при своихъ многократныхъ изслѣдованіяхъ масла въ Тюбингенѣ — ни разу не могъ найти въ немъ туберкулезныхъ бациллъ.

Gröning [6]) въ Гамбургѣ впрыскивалъ коровье масло въ количествѣ 1 — 3 куб. сант. морскимъ свинкамъ, и изъ 17 пробъ масла въ 8 нашелъ туберкулезъ.

Obermüller [7]), изслѣдуя масло въ количествѣ 14 пробъ, взятыхъ изъ одного мѣста, во всѣхъ случаяхъ нашелъ туберкулезныя бациллы.

---

[1]) Deutsch. Zeitschr. f. Thiermedicin, 1885 г., стр. 562.

[2]) Roth. Ueber das Vorkomen von Tuberkelbacillen in der Butter. Corresp. f. Schweiz. Aerzte, 1894 г., стр. 521.

[3]) Aecune esperienze di inoculazione col burro del commerrio etc. Torino 1890 $^2/_3$ г., стр. 271. цит. Baumgartens Jahresbericht, 1890 г. стр. 271.

[4]) Schuchardt Einige Untersuchungen über d. Vorkomen von Tubercelbac. in der Butter. Jnang. Dis. Marburg. 1896 г.

[5]) Baumgarten Jahresbericht, 1896 г.

[6]) Gröning. Tuberculos der Butter. Centr. Ztg. f. Veter.—Viehanarkt u Schlachtlof Angel., 1897 г., № 14—15.

[7]) Obermüller. Ueber Tübercelbacillen befunde in der Marktbutter. Hygien. Rundsch., 1897 г., стр. 712.

Въ работѣ Л. Рабиновичъ [1]) мы впервые встрѣчаемъ указанія на нахожденіе въ коровьемъ маслѣ туберкулезо-подобныхъ бациллъ; при этомъ она отрицаетъ нахожденіе въ маслѣ настоящихъ туберкулезныхъ бациллъ. Изслѣдуя 30 пробъ масла въ Берлинѣ и 50—въ Филадельфіи, Рабиновичъ ни въ одной не нашла настоящихъ туберкулезныхъ бациллъ; 23 пробы хотя и вызывали у морскихъ свинокъ, какъ макроскопически, такъ и микроскопически картину болѣзни, сходную съ таковою отъ туберкулезныхъ бациллъ, но при болѣе точныхъ изслѣдованіяхъ, легко было констатировать разницу и присутствіе въ нихъ не туберкулезныхъ, а туберкулезо-подобныхъ бациллъ (псевдо-туберкулезныхъ).

Она для своихъ экспериментовъ нагрѣвала масло до 34° С. и, смѣшавъ его, впрыскивала двумъ морскимъ свинкамъ въ брюшную полость по 5 куб. сант.

Большинство свинокъ, было убито въ періодъ отъ 3 недѣль до 3 мѣсяцевъ, со дня впрыскиванія, и только тѣ немногія, которыя по окончаніи второй недѣли теряли значительно въ вѣсѣ, тотчасъ же изслѣдовались.

Туберкулезо-подобныя бациллы, найденныя ею, имѣли форму очень схожую съ туберкулезными и были тоже неподвижны. Обыкновенно онѣ встрѣчались по одиночкѣ и только были немного изогнуты. При быстромъ ростѣ онѣ образуютъ въ ткани закрученныя полоски, состоящія изъ параллельно лежащихъ бациллъ, или выростаютъ въ длинныя нити; иногда они выказывали склонность къ распаду на неравныя части. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ онѣ немного толще туберкулезныхъ и имѣютъ на концѣ клинообразные отростки. Споръ не обнаружено, но внутри бациллы замѣчались иногда интензивно-окрашенныя зерна. Кислую окраску, по Ziehl-Ne-

---

[1]) L. Rabinowitsch. Zur Frage des Vorkommens von Tubercelbacillen in d. Marktbutter. Zeitschr. f. Hygien. u Infect. 1897 г. Bd. XXVI, стр. 90—9[illegible].

elsen'y или Ehrlich'y, въ намазныхъ препаратахъ принимаютъ хорошо, не отличаясь почти отъ настоящихъ туберкулезныхъ.

Для выясненія различія свойствъ туберкулезо-подобныхъ или такъ называемыхъ псевдотуберкулезныхъ отъ настоящихъ туберкулезныхъ бациллъ, Рабиновичъ брала отъ людей туберкулезныя бациллы и псевдотуберкулезныя; препараты обоихъ видовъ бациллъ, при окрашиваніи карболо-фуксиномъ, не представляли никакой разницы; но, при окрашиваніи сильно разбавленнымъ воднымъ растворомъ метиленевой синьки, разница рѣзко бросалась въ глаза: туберкулезныя бациллы оставались не окрашенными, но хорошо видны были ихъ окрашенныя зерна; псевдотуберкулезныя палочки, напротивъ, показывали довольно равномѣрное окрашиваніе, иногда даже замѣчались въ нихъ немного темнѣе окрашенныя зерна.

Отъ крѣпкаго воднаго раствора метиленовой синьки окрашивались какъ тѣ, такъ и другія бациллы.

Разводка псевдобациллъ удавалась легче, когда свинка сама погибала спустя нѣсколько недѣль, нежели, если ее убивали.

Часто встрѣчались совмѣстно съ ними еще кокки и другія бактеріи, загрязнявшія чистую культуру.

Прививки дѣлались прямо съ животнаго на различныя питательныя среды; загрязненныя культуры разростались на 3-й и 4-й день; чистыя же—на второй.

При прививкѣ непосредственно съ животнаго, на агарѣ сначала образуется толстый, сырой, сливкообразный налетъ: со временемъ („въ старыхъ культурахъ“) поверхность его покрывается сильно сморщенной кожицею, принимающей очень часто желтую и мѣдно-красную окраску.

По проведеніи этой культуры черезъ животное, получались на агарѣ или глицеринъ-агарѣ культуры, имѣвшія часто сморщенную кожицу, схожую съ таковой культурой настоящаго туберкулеза.

На пластинкахъ псевдотуберкулезныя бациллы давали глубоколежащія колоніи, круглой или овальной формы, и были сѣры и равномѣрно зернисты.

На поверхности колоніи развивались значительно лучше и состояли изъ однообразнаго зернистаго сѣраго ядра со свѣтлой каймой, состоящей, въ свою очередь, изъ многообразно запутанныхъ или просто изъ волнообразно изогнутыхъ полосъ.

Поверхность колоній часто была сухая и поднималась куполообразно.

На масляномъ агарѣ видны были сначала маленькія бѣлыя, сухія колоніи, покрывающія понемногу всю поверхность и принимающія оранжевое или мѣдно-желтое окрашиваніе, а бактеріи, культивируемыя на этой средѣ были очень маленькія.

На картофелѣ появлялся обильный, сырой, сѣрый налетъ.

На желатинѣ при посѣвѣ штрихомъ и *при комнатной температурѣ*—тихій ростъ, на третій день виднѣлись маленькія, отдѣльныя колоніи вдоль проведенной черты. Желатина не разжижалась.

Въ глицеринъ-бульонѣ росли очень быстро: на 2—3 день поверхность уже покрывалась обильной сильно сморщенной кожицею, самъ же бульонъ оставался прозрачнымъ, схожимъ съ туберкулезнымъ; разница была только та, что послѣдній имѣетъ запахъ цвѣтовъ, а первый имѣлъ непріятный амміачный и въ то же время онъ давалъ не большое количество индола, чего у настоящихъ туберкулезныхъ бациллъ не встрѣчается.

Молоко отъ псевдобациллъ приходитъ въ броженіе; на поверхности его образуется обильная желто-красная пленка по краю пробирки.

Какъ псевдо, такъ и настоящія туберкулезныя бациллы содержатъ жиръ.

Одновременно почти съ Л. Рабиновичъ производилъ работу надъ коровьимъ масломъ и Petri [1]); онъ тоже впрыскивалъ нагрѣтое до 37° С. масло въ брюшную полость морскимъ свинкамъ и нашелъ изъ изслѣдованныхъ имъ 102 пробы—въ 33-хъ настоящія туберкулезныя бациллы и въ 54 псевдотуберкулезныя.

Нѣкоторыя изъ инъекцированныхъ имъ свинокъ погибали на 9, 11, 12, 14 и 15 день послѣ впрыскиванія, причемъ, части масла можно было найти между кишечными изгибами и почти вездѣ были узелки съ бациллами, которыя большей частью, рѣзко отличались отъ туберкулезныхъ, нѣкоторыя были вмѣстѣ съ кокками, но встрѣчались и короткія, гладкія палочки.

Псевдо-туберкулезныя палочки можно узнать, по мнѣнію Petri, уже по скорости смерти свинокъ послѣ впрыскиванія; послѣ же впрыскиванія масла съ туберкулезными бациллами смерть свинокъ наступала приблизительно черезъ 4 недѣли.

Картина вскрытія отличалась отъ туберкулезной.

Ему удалось сдѣлать прививки на питательныя среды и тѣ въ свою очередь тоже отличались отъ туберкулезныхъ; при чемъ онѣ также хорошо принимали кислую окраску.

Имъ было найдено, что свинки, поколѣвшія черезъ 30—40 и 60 дней послѣ инъекціи,—по виду казались туберкулезными, микроскопическое же изслѣдованіе указало на присутствіе псевдо-туберкулезныхъ палочекъ, которыя окрашивались карболъ-фуксиномъ не одинаково: отъ краснаго до синяго цвѣта. Расположеніе ихъ было такое же, какъ бываетъ у туберкулезныхъ. Въ такомъ случаѣ вопросъ могъ быть рѣшенъ только культурою, либо впрыскиваніемъ животнымъ.

[1]) Petri. Zum Nachweis der Tuberculbacillen in der Butter u. Milch, Arb. d. kais. Ges-Amt, 1898 г. Bd. 14, стр. 1.

Культуры, полученныя имъ, были похожи на культуры Л. Рабиновичъ.

Кромѣ того, по изслѣдованіямъ Petri еще характерно для псевдо-бациллъ то, что онѣ въ срѣзахъ, будучи окрашены по Ziehl'ю, не давали картины настоящаго туберкулеза, но окрашивались въ синій цвѣтъ, хотя изрѣдка подходили подъ красный; палочки находились всегда кучками и никогда не были включены въ гигантскія клѣтки.

Въ 1898 году вышла работа д-ра Hormann'а и д-ра Morgenroth'а [1]): изслѣдуя 10 пробъ коровьяго масла изъ 3 лавокъ, они нашли въ 3 пробахъ настоящія туберкулезныя бациллы, въ 4-хъ же туберкулезо-подобныя.

Въ одномъ опытѣ они могли изолировать какъ тѣ, такъ и другія.

Впрыскиванія производились какъ растопленнымъ при 37° С. масломъ, такъ и сывороткой, полученной послѣ центрифугированія.

Въ 1899 году появилась новая работа Obermüller'а [2]), въ которой онъ совѣтуетъ впрыскивать не растопленное масло, а жидкость съ бактеріями, полученную послѣ центрифугированія масла въ аппаратѣ „Lauttenschläger'а".

Для этого кладутъ масло въ стерелизованную фарфоровую чашечку, нагрѣваютъ до 38° С. и переливаютъ въ трубки. которыя послѣ нагрѣванія до 40° С., вставляются въ центрифугъ и центрифугируются 10 минутъ. Послѣ того ихъ клали въ воду при t 38—40° С. на 10 минутъ и опять центрифугировали 10 минутъ; тогда замѣчался въ трубкѣ большой слой жира золотисто-желтаго цвѣта, подъ которымъ находилась жидкость—эмульсія.

---

[2]) Dr. Hormann u Dr. Morgenroth. Ueber Bacterienbefunde in der Butter. Hygien. Rundschau, 1898 г., VIII, стр. 217.

[1]) Obermüller. Weitere Mittheilung ueber Tubercelbacillenbefunde in der Marktbutter. Hygien. Rundschau, 1899 г., стр. 57.

Слой жира сливался, и трубки опять ставились въ воду при t° 37—38° С. на 5—6 минутъ и центрифугировались еще одну минуту. Затѣмъ трубки помѣщались въ стаканъ со льдомъ, при чемъ на поверхности жидкости появлялись капельки жира, которыя и снимались стерелизованнымъ крючкомъ. Такимъ только образомъ, по мнѣнію Obermüller'a, можно получить обезжиренную жидкость съ бактеріями.

Взболтавъ такимъ образомъ приготовленную жидкость, онъ впрыскивалъ ее, отъ 0,5 до 20 куб. сант. (что соотвѣтствуетъ 4—16 куб. сант. масла), морскимъ свинкамъ.

Изъ взятыхъ имъ 10 пробъ коровьяго масла, въ 7 найденъ былъ настоящій туберкулезъ; культуры же ему удалось получить только изъ четырехъ.

Препараты намазные и срѣзы онъ приготовлялъ по Гюнтеру, окрашивалъ карболъ-фуксиномъ и обезцвѣчивалъ спиртомъ, содержащимъ 3% соляной кислоты.

Культуры разводилъ на 5% глицериновой сывороткѣ.

Въ томъ же году появилась вторая работа Л. Рабиновичъ [1]), въ которой она соглашается, что дѣйствительно туберкулезныя бациллы способны жить въ коровьемъ маслѣ.

Она брала въ первый разъ 15 пробъ масла изъ 14 различныхъ мѣстъ Берлина; 2 пробы были взяты изъ одного мѣста; въ нихъ ей удалось найти туберкулезныя бациллы. въ остальныхъ 13 пробахъ были найдены также и псевдобациллы.

Во второй разъ, пробы взятыя ею въ октябрѣ изъ того же мѣста, гдѣ масло ранѣе оказалось туберкулезнымъ, вновь всѣ были найдены туберкулезными.

---

[2]) L. Rabinowitsch. Weitere Untersuchung zur Frage des Vorkommens von Tuberkelbacillen in d. Marktbutter. Deutsch. med. Wochenschrift., 1899 г., XXV, стр. 5.

При третьемъ же опытѣ пробы, взятыя изъ другихъ мѣстъ—всѣ были безъ бациллъ.

Ascher [1]) изслѣдовалъ 27 пробъ масла различныхъ мѣстъ Кенигсберга; въ 2-хъ нашелъ туберкулезныя палочки.

Otto Korn [2]), изслѣдуя въ Фрейбергѣ 17 пробъ рыночнаго масла, нашелъ въ 4-хъ впрулентныя палочки бугорчатки.

Dr. Jäger [3]) изслѣдовалъ молоко и масло одной большой больницы въ Кенигсбергѣ на туберкулезъ впрыскиваніемъ его морскимъ свинкамъ и нашелъ, что изъ 6 впрыснутыхъ имъ пробъ, двѣ оказались съ туберкулезными бациллами. Микроскопическими изслѣдованіями удалось ему найти только въ 7-ми пробахъ изъ 100 туберкулезныя палочки.

Coggi [4]) пашелъ изъ 100 пробъ масла, впрыснутыхъ въ брюшную полость морскимъ свинкамъ, только въ 2-хъ случаяхъ настоящій туберкулезъ; въ 17-ти же пробахъ оказались псевдотуберкулезныя бациллы, сходныя съ описанными Petri, принимавшія также кислую окраску. Для морскихъ свинокъ онѣ были патогенны, на кроликовъ же не дѣйствовали.

Weissenfeld [5]) центрифугировалъ масло по способу Oberшüller'a и впрыскивалъ въ количествѣ 0,5—2,0 куб. с. жидкости подъ кожу морскимъ свинкамъ, при чемъ изъ 32 пробъ (64 свинокъ) въ 3-хъ оказались настоящія туберкулезныя бациллы, въ 7-ми же такъ называемыя псевдотуберкулезныя. Послѣднія были въ видѣ неуклюжихъ палочекъ съ утолщеніемъ на одномъ концѣ и не окрашивались по Gramm'y. Во всѣхъ произведенныхъ имъ опытахъ ему ни разу не удалось обнаружить въ маслѣ присутствія псевдо-

---

[1]) Zeitschr. f. Hyg. u. Infect. Krankheiten, 1899 г., Bd. XXXII.

[2]) Arch. f. Hygien. Bd. 37. H. 1, стр. 57—65.

[3]) Hygiensche Rundsch., 1899 г., стр. 168.

[4]) Girgnale della reale societa italiana d'igiene, 1899 г., № 7, p. 289, цит. Centr. f. Bacter. 1900 г.

[5]) Berlin. Klin. Wochenschrift, 1899 г., **36**, p. 1053—1055.

туберкулезныхъ палочекъ, найденныхъ Кохомъ и принимающихъ кислую окраску.

A. Herbert'y [1]) изъ 126 пробъ масла, изъ которыхъ 100 пробъ было взято изъ Вюртенберга, не удалось ни въ одной найти настоящихъ туберкулезныхъ бациллъ, хотя жемчужная болѣзнь между скотомъ тамъ была сильно распространена; впрочемъ въ 5 пробахъ онъ могъ констатировать псевдотуберкулезныя бациллы; принимающія кислую окраску.

Въ 20 пробахъ масла, изъ разныхъ лавокъ Берлина, онъ нашелъ въ 8 случаяхъ псевдотуберкулезныя бациллы, а въ 5 пробахъ изъ Мюнхена—4 раза, и еще нашелъ ихъ въ одной пробѣ изъ небольшого городка.

Бациллы удалось ему получить только посредствомъ опытовъ надъ животными, но ни разу при микроскопическомъ изслѣдованіи центрифугированнаго масла или прямой культурой.

Выдѣленныя бациллы были схожи съ описанными Л. Рабиновичъ и Petri; ихъ культуры, полученныя съ животныхъ, отъ времени принимали оранжевую окраску, хотя въ началѣ были схожи съ настоящими.

Herbert на основаніи прививокъ самому себѣ масляныхъ бациллъ съ большою увѣренностью считаетъ ихъ безвредными для человѣка.

Мнѣ самому пришлось въ теченіе цѣлаго мѣсяца съѣсть около 2 фунтовъ столоваго масла, содержавшаго псевдо-туберкулезныя палочки, безъ всякихъ вредныхъ для меня послѣдствій.

Маргаринъ также содержитъ туберкулезныя бациллы, на что указываетъ работа H. E. Annett'a [2]) и Morgenroth'a [3]).

---

[1]) Centralblatt f. Bacter. Bd., XXVII, стр. 390, 1900 г.

[2]) Lancet. 1900 г., p. 159.

[3]) Hygien. Rundsch., 1899 г., H. 10.

Первый нашелъ въ маргаринѣ какъ настоящій, такъ и псевдо-туберкулезъ. Имъ было впрыснуто въ Берлинѣ 36 пробъ маргарина въ брюшную полость морскихъ свинокъ. 21 опытъ не удался, такъ какъ эти свинки скоро пали, въ остальныхъ 15 — не оказалось настоящихъ туберкулезныхъ палочекъ и въ 2-хъ оказались псевдотуберкулезныя бациллы.

Изъ 13 пробъ, впрыснутыхъ подъ кожу свинкамъ въ Ливерпулѣ, онъ нашелъ только въ одной настоящій туберкулезъ, между тѣмъ Morgenroth въ 20 пробахъ маргарина г. Берлина нашелъ въ девяти.

Разсмотрѣвъ литературу относительно туберкулеза въ маслѣ, мы сопоставимъ въ слѣдующей таблицѣ данныя отдѣльныхъ изслѣдователей:

Авторы.	Число пробъ.	Число пробъ съ туберкулезной бациллой.	%	Авторы.	Число пробъ.	Число пробъ съ туберкулезной бациллой.	%
Brusaferro.	9	1	11,1	Rabinowitsch въ 1899 г.			
Roth	20	2	10	при I опытѣ . .	15	2	13,3
Schuchardt	42	0	0	» II » .	во всѣхъ		100
Baumgarten . . .	многочислен.	0	0	» III » . .	не въ одной.		0
Obermüller въ 1897 г.	14	14	100	Obermüller въ 1899 г.	10	8	80
Groning	17	8	47	Ascher	27	2	7,4
Petri	102	33	32,3	Korn	17	4	23,5
Rabinowitsch въ 1898 г.	80	0	0	Jäger	6	2	33,3
Hormann и Morgenroth	10	3	30	Coggi	100	2	2
				Weissenfeld . . .	32	3	9,3
				Herbert	126	0	0
				Лоренцъ	30	0	0

Послѣ ознакомленія съ вышеописанной литературой относительно состава и свойства коровьяго масла, становится возможнымъ, по химико-санитарному изслѣдованію масла, судить о его доброкачественности, а равно и фальсификаціи.

Фальсификація масла производится какъ безвредными для здоровья веществами, какъ-то: прибавленіемъ воды для увеличенія вѣса продукта, тертаго картофеля, большого количества сметаны, соли и др. веществъ, такъ и вредными для здоровья: попортившимся саломъ, ядовитыми красками, маргариномъ, борной и салициловой кислотами.

Нами было указано, что отъ времени года, т. е. болѣе отъ корма, зависитъ цвѣтъ масла, а такъ какъ спросъ на желтое масло всегда больше, то и производится подкрашиваніе его.

Чаще всего употребляется для этого Орлеанъ (Bixa Orellana) и Куркума (Rad. Curcumae longae), также морковный сокъ и шафранъ; эти краски безвредны и потому дозволительны съ гигіенической точки зрѣнія; воспрещены окраски ядовитыми красками, какъ-то: хромокислымъ свинцемъ, динитрокрезолъ-каліемъ (Victoria gelb, Goldgelb) и т. д.

Самая распространенная краска — Орлеанъ отъ дерева Bixa Orellana сем. Bixaceae, растущаго въ тропической Америкѣ и культивируемаго въ разныхъ областяхъ Остъ-Индіи. Красящее вещество выдѣляется изъ кашицевидной плодовой мякоти при помощи воды, выпаривается и завертывается въ банановые листья; оно имѣетъ темнокрасный цвѣтъ и обладаетъ изрѣдка запахомъ похожимъ на запахъ роснаго ладона; но оно не должно имѣть запаха мочи, которая прибавляется иногда торговцами, а также на мѣстѣ его добыванія для придачи ему лучшей консистенціи.

Polenske [1]), пзслѣдуя 3 пробы краски для масла, нашелъ въ двухъ—орлеанъ, а въ третьей динитрокрезолъ.

---

[1]) Arb. d. kais. Gesund.-Amt. VI, стр. 123; IX, стр. 138; XII, стр. 548

Мы изслѣдовали тоже 2 пробы масляной краски, продаваемой въ г. Юрьевѣ и нашли, что онѣ состоятъ изъ раствора орлеана въ вареномъ льняномъ маслѣ.

Для приданія *прочности* сливкамъ и молоку слѣдуетъ сейчасъ же послѣ центрифугированія ихъ охлаждать, а для уничтоженія микроорганизмовъ пастеризировать ихъ, т. е. нагрѣвать нѣсколько часовъ при 70° С.

Для этого K. Lehmann [1]) совѣтуетъ сначала нагрѣвать сливки при 85° въ особомъ аппаратѣ въ теченіе 10 минутъ и изъ пастеризированныхъ такимъ образомъ сливокъ приготовлять масло, при чемъ число колоній микроорганизмовъ въ маслѣ уменьшалось съ 10 милліоновъ до 7,000.

E. Farington и H. Russell [2]) нагрѣвали молоко до 150° F. и отдѣленныя и охлажденныя сливки смѣшивали съ 5—15% бостонской масляной культурой [3]), держали при 70—75° F. въ продолженіе 5—6 часовъ и на слѣдующее утро сбивали въ масло.

При повѣрочномъ опытѣ съ безпрерывнымъ пастеризаціоннымъ аппаратомъ „Reid'a“ и аппаратомъ „Russell'я“ оказалось, что. при послѣднемъ, число колоній уменьшалось съ 10—35 милліоновъ до 5—6,000; отъ перваго же съ 3 милліоновъ на 600,000.

Вкусъ масла изъ пастеризированнаго молока мало отличался отъ вкуса обыкновеннаго масла.

---

[1]) Arch. f. Hygien., 1899 г., **34**, стр. 261—271.

[2]) Bull. Univers. of. Wisconsin Agric. Exper. Stat. Madison. 1898 г., **40**. цит. Centralbl. f. Bact., 1899 г., V, стр. 108—109.

[3]) Въ настоящее время имѣются въ продажѣ слѣдующія возбудители скисанія молока и сливокъ: «Säure Entwickler in Pulverform», приготовляемый въ техническо-химической лабораторіи Chr. Hausen'a въ Копенгагенѣ, затѣмъ «S. Barneckow's Normal Säure Entwickler», продается въ стклянкахъ, въ видѣ порошка или табличекъ. Онъ приготовляется въ бактеріологическомъ отдѣленіи лабораторіи Барнекова въ Мальмѣ (Швеціи), и «Mischung bestimmter Bäcterien-Culturen für die Rahmsäuerung zur Gewinnung einer aromatischen Säurerahmbutter» продается въ жидкомъ и порошко-образномъ видѣ, приготовляется докторомъ Weigmann въ молочно-хозяйственной бактеріологической опытной станціи въ Килѣ.

Для полученія не достающаго аромата H. Weigmann [1]) совѣтуетъ прививать къ маслу свою смѣшанную культуру.

По G. Abati [2]) прочность масла, полученнаго изъ пастеризированныхъ и подкисленныхъ чистою культурою сливокъ, предпочитается предъ другимъ приготовленіемъ.

Для прочности масла H. Dean [3]) совѣтуетъ не промывать его, хотя при этомъ теряется его пріятный вкусъ, но— прибавлять 25% воды къ пахтанью.

Для исправленія же вкуса масла средняго достоинства по Piderit'у [4]) берется 1 фунтъ масла, растворяется въ 15 литрахъ снятого молока и нагрѣвается на водяной банѣ до 70° для удаленія непріятнаго запаха жирныхъ маслъ. Потомъ посредствомъ центрифугированія отдѣляютъ сливки, которыя подкисляютъ чистой культурой, и при сбиваніи получаютъ вкусное масло.

Равнымъ образомъ и Eichler-Allenstein [5]) сообщаетъ, что этимъ путемъ удалось ему устранить сальный вкусъ, которымъ обладаетъ масло изъ пастеризированныхъ сливокъ, но не удалось получить тотъ хорошій ароматъ, который свойственъ хорошему маслу. Масло, полученное такимъ путемъ, очень прочное.

Для прочности масла Schoch и Backhaus [6]) совѣтуютъ консервировать его прибавленіемъ 10% поваренной соли, потомъ растапливаніемъ его и сохраненіемъ въ безвоздушномъ пространствѣ, а для превращенія этого маслянаго жира опять въ рыночное масло совѣтуютъ эмульсировать его со снятымъ молокомъ и сбивать опять въ масло.

На практикѣ для консервированія масла употребляютъ хлористый натръ, салициловую кислоту, буру, борную кислоту,

---

[1]) Centralbl. f. Bacter. Bd. 3, стр. 497.
[2]) Milchztg., 1897 г., стр. 779.
[3]) Ann. Rep. Agric. Ontario f., 1893 г., XIV.
[4]) Milchztg., 1897 г., стр. 151.
[5]) Molkereiztg., 1896 г., № 18, стр. 217.
[6]) Milchztg., 1896 г., стр. 138.

росно-ладонную кислоту; изъ новѣйшихъ средствъ формалдегидъ, хромокаліевую соль, и др.

Всѣ эти средства, кромѣ хлористаго натра, вредны для организма и потому не должны быть допускаемы въ маслѣ.

Очень часто въ коровье масло прибавляется маргаринъ, по наружному виду и вкусу трудно отличимый отъ настоящаго масла. Онъ приготовляется изъ бычачьяго сала и самъ по себѣ безвреденъ, но примѣсь его къ маслу не всегда желательна, въ виду того, что онъ часто приготовляется съ ненадлежащею опрятностью и въ дѣло идетъ не всегда только свѣжее бычачье сало изъ органовъ, и не всегда удаляются бѣлковыя вещества, легко подвергающіяся гнилостному разложенію; а при такихъ условіяхъ продукты получаются далеко не безукоризненные въ санитарномъ отношеніи.

Понятно, что въ случаѣ примѣненія органовъ животныхъ, страдавшихъ заразными болѣзнями: бугорчаткой, сибирской язвою, актиномикозомъ и т. д., переходъ свойственныхъ этимъ болѣзнямъ бактерій въ готовый продуктъ является неизбѣжнымъ и этимъ дана возможность зараженія потребителя.

Самое приготовленіе масла требуетъ большой опрятности и чистоты, такъ какъ масло очень легко принимаетъ посторонній запахъ и вкусъ, и потому лучшее масло можетъ быть легко испорчено, если оно находится возлѣ испорченнаго масла.

Въ виду этого и строятъ особенные молочные подвалы или ледники, находящіеся отчасти въ землѣ въ сторонѣ отъ другихъ хозяйственныхъ зданій, фронтомъ къ сѣверу и окружаютъ ихъ еще деревьями для защиты отъ солнца.

Стѣны дѣлаютъ изъ цемента, а полъ изъ асфальта.

Нагрѣваніе производится снаружи равномѣрно, и двойными дверями и окнами задерживается холодъ.

II.

Собственныя изслѣдованія.

Методика химическихъ и бактеріологическихъ изслѣдованій.— Результаты и ихъ оцѣнка.

Какъ было сказано, мы производили изслѣдованіе коровьяго масла, встрѣчающагося въ продажѣ въ городѣ Юрьевѣ.

Изъ существующихъ сортовъ коровьяго масла здѣсь можно найти въ продажѣ масла: сливочное, приготовленное изъ кипяченыхъ сливокъ (въ Петербургѣ такое масло называется „Парижскимъ", а за-границею „Петербургскимъ") и изъ окисшихъ сливокъ, такъ называемое „Сливочно-голштейнское" (послѣднее всегда немного подсоленое), сметанное или чухонское масло въ двухъ видахъ: столовое, приготовленное изъ свѣжей сметаны и кухонное — большей частью изъ кислой сметаны; для приготовленія этого послѣдняго сорта масла, крестьяне собираютъ сметану въ продолженіе нѣсколькихъ недѣль и кладутъ её въ открытые сосуды; скопивъ достаточное количество, сбиваютъ ложкой до образованія изъ него масла. Вслѣдствіе небрежности въ приготовленіи, въ кухонномъ маслѣ часто попадается много грязи—волосъ, таракановъ, лыко, и т. под.

Русское масло, т. е. топленое, здѣсь не приготовляется, но привозится и продается на масляной недѣлѣ.

Сливочное масло продается только въ молочныхъ и нѣкоторыхъ колбасныхъ; столовое—на рынкѣ, на возахъ и въ колоніальныхъ лавкахъ, а кухонное преимущественно во всѣхъ мелочныхъ лавкахъ и на рынкѣ.

Молочныя лавки содержатся довольно опрятно, къ сожаленію есть въ этомъ отношеніи исключенія.

Въ колбасныхъ масло находится возлѣ копченыхъ съѣстныхъ припасовъ, почему тоже можетъ легко принять посторонній запахъ и привкусъ.

Столовое масло, пріобрѣтается жителями обыкновенно на рынкѣ, здѣсь его можно найти всегда въ кадкахъ на возахъ ничѣмъ не прикрытымъ для предохраненія отъ грязи и дорожной пыли. Имъ торгуютъ крестьяне; они при покупателѣ укладываютъ масло въ формы, емкостью около фунта; нѣкоторые завертываютъ масло въ бѣлую бумагу, но большинство для этого берутъ старую газетную и даже бываетъ, что и этого не дѣлаютъ, а только покрываютъ его капустнымъ листомъ. При такихъ условіяхъ продажи не удивительно, если въ маслѣ встрѣчается бактеріальное загрязненіе.

Мелочныя лавки содержатся очень грязно и надо считать рѣдкостью, если встрѣтится какая-нибудь почище. Многія находятся въ подвалахъ, у нѣкоторыхъ даже нѣтъ вывѣсокъ, а для рекламы выставлено въ окнахъ нѣсколько коробокъ изъ подъ папиросъ, да ламповыя стекла.

Въ этихъ лавкахъ рядомъ съ коровьимъ масломъ, лежатъ сельди, хлѣбъ, сало, керосинъ, табакъ и все, что можно, рѣжется однимъ и тѣмъ же ножемъ и вѣсится на однихъ вѣсахъ. Проданное завертывается въ старую грязную газетную или писчую бумагу. Масло хранится въ кадушкахъ съ

водой, но часто оставляется открытымъ, доступнымъ дѣйствію свѣта, пыли и грязи.

Не лишнимъ считаю здѣсь упомянуть, что крестьяне Прибалтійскаго края лечатъ скотъ своими средствами, изъ которыхъ главныя: Sem. Phemi Graeci, Gummi Asae foetidae, Rad. Valerian. и т д. Все это дается внутрь, а потому не удивительно, что тогда молоко и приготовленное изъ него масло, имѣютъ специфическіе вкусъ и запахъ этихъ веществъ. также они кормятъ коровъ, мало дающихъ масла „Hexenbutter“, (волшебнымъ масломъ), средствомъ, покупаемымъ въ аптекахъ и, состоящимъ изъ воска, сала, Sem. Phemi Graeci, и корпя куркумы; поэтому ясно, что такое масло даетъ также реакцію на куркуму.

Самое лучшее коровье масло окрестностей города Юрьева отсылается въ Англію и Петербургъ, и только среднее остается для обывателей города, и то въ послѣднемъ ощущается часто недостатокъ, отчего въ настоящее время поднялись цѣны на коровье масло и доходили въ 1899 и 1900 г. за фунтъ:

Сливочнаго	масла	отъ	35	к.	до	50	к.
Столоваго	„	„	29	„	„	48	„
Кухоннаго	„	„	28	„	„	40	„
Русскаго	„	„	35	„	„	36	„

Нами изслѣдовано 86 пробъ разныхъ сортовъ коровьяго масла.

Кромѣ химическаго изслѣдованія, въ 40 изъ нихъ опредѣлялось количество микроорганизмовъ, а 30—были изслѣдованы на туберкулезъ впрыскиваніемъ морскимъ свинкамъ.

Въ числѣ изслѣдованныхъ нами пробъ есть двѣ №№ VII и XXXIX, которыя не встрѣчаются въ городѣ въ продажѣ, тѣмъ не менѣе потребляются горожанами въ большомъ количествѣ.

Масло № VII взято было нами лично изъ булочной на Р—ой ул. Масло это сибирское, находилось у продавцевъ въ бочкѣ, вѣсомъ около 58 пудовъ; на бочкѣ была надпись „сибирское масло изъ Яшимы".

Второе № XXXIX—изъ нервной клиники Университета.

Способы изслѣдованія[1]: *Удѣльный вѣсъ* опредѣлялся въ профильтрованномъ маслѣ, т. е. масляномъ жирѣ при 100° С. приборомъ Königs'a. Приборъ этотъ состоитъ изъ водяной бани, нагрѣваемой спиртовой лампочкой, и вставленныхъ въ нее 2-хъ стеклянныхъ трубокъ (8″—9″ длины и $1^1/_4$ ширины).

Трубки наполнялись профильтрованнымъ масломъ; въ одну вставлялся провѣренный термометръ Цельс., въ другую—ареометръ Königs'a съ дѣленіями отъ 0,855—0,870.

Измѣненіе этого прибора, предложенное М. Коцинымъ[2], нами также было принято во вниманіе. Оно состоитъ въ слѣдующемъ: водяная баня замѣняется параффиновой, при нагрѣваніи которой до 80° С. огонь убавляется, а при 90° С. его уже убираютъ и пропускаютъ все время струю воздуха, чтобы дать температурѣ медленно подняться до 100° С. и распространиться во всѣхъ слояхъ масла равномѣрно, тогда только производится отсчетъ на ареометрѣ.

Въ виду того, что данныя о температурѣ плавленія болѣе относятся къ растопленному и фильтрованному маслу, для удобства сравненія результатовъ своихъ изслѣдованій съ прежними изслѣдованіями, для опредѣленія *точки плавленія* мы также брали топленое масло, при чемъ опредѣляли конечный моментъ плавленія, за исключеніемъ пробъ №№ 2, 3 и 4, гдѣ была опредѣлена температура начала плавленія.

---

[1]) Способы изслѣдованія изложены возможно кратко вслѣдствіе того, что они описаны въ дисс. Рогенгагена «Мыла ихъ химическій составъ и дезинфецирующія свойства», вышедшей изъ Гиг. Лабор. И. Ю. Унив. въ 1900 г.

[2]) I год. отчетъ Моск. санит. лабораторіи Эрисманъ, 1892 г., стр. 151.

Для этого мы брали тонкія стеклянныя капилярныя трубки, всасывали въ нихъ профильтрованное растопленное масло, охлаждали до затвердѣнія и прикрѣпляли къ термометру посредствомъ резиноваго кольца; все это опускали въ стаканъ съ холодной водой и медленно нагрѣвали. Моментъ всплыванія масла отмѣчался нами, какъ точка его плавленія, вѣрнѣе сказать конецъ плавленія.

Для каждаго анализа брались чистыя сухія капилярныя трубки, чтобы случайное присутствіе воды не повліяло на температуру плавленія.

Для опредѣленія *воды* въ коровьемъ маслѣ, мы брали стеклянные довольно плоскіе стаканчики, обкладывали ихъ внутри станіолью и до половины объема наполняли ирокаленнымъ, предварительно промытымъ крупнымъ пескомъ.

Отвѣсивъ 5 грам. коровьяго масла изъ разпыхъ мѣстъ пробы, мы при частомъ помѣшиваніи высушивали его при 100—105° С. въ продолженіе 6 часовъ; затѣмъ клали въ эксикаторъ и по охлажденіи взвѣшивали.

Убыль вѣса показывала количество испарившейся воды и % вычислялся на первоначальный вѣсъ масла.

Для опредѣленія количества *жира* въ коровьемъ маслѣ бралась навѣска, служившая для опредѣленія процентнаго содержанія воды.

Станіоль съ пескомъ и высушеннымъ масломъ осторожно вынимали и вносили въ бумажную гильзу экстракціоннаго аппарата Soxhlet'a и извлекали жиръ петролейнымъ эфиромъ въ продолженіе 4—5 часовъ, т. е. до тѣхъ поръ, пока капля эфира, стекающая въ пріемникъ, не переставала оставлять жирныя пятна на фильтровальной бумагѣ.

Эфирно-жирная вытяжка выпаривалась медленно на водяной банѣ и жиръ высушивался въ шкафу при температурѣ 100° С. въ продолженіе 15 минутъ, послѣ чего взвѣшивался, и полученная разность отъ вѣса пустого пріемника

и его же съ маслянымъ жиромъ высчитывалась въ процентахъ.

Мы пробовали опредѣлять жиръ въ коровьемъ маслѣ также и по сбособу Gerber'a центрифугированіемъ, но получались очень большія колебанія, почему и вынуждены были отказаться отъ употребленія этого прибора.

Опредѣленіе числа омыленія. Всѣ жиры разлагаются ѣдкимъ кали на глицеринъ и каліевую соль жирной кислоты.

$$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3\,KOH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_{18}H_{35}O.OK.$$

стеаринъ — глицеринъ — стеариновокаліев. соль.

Такъ какъ при этомъ каждая частица жира требуетъ 3 частицы ѣдкаго кали, то для омыленія опредѣленнаго количества жира требуется, относительно, тѣмъ менѣе ѣдкаго кали, чѣмъ выше частичный вѣсъ жира.

Количество ѣдкаго кали, выраженное въ миллиграммахъ и потребное для омыленія 1 грм. жира, называется *числомъ Köttstorfer'a*

Число омыленія опредѣлялось нами по Köttstorfer'у [1]) съ видоизмѣненіемъ Палієнко [2]): для опредѣленія требуются два раствора: $^1/_4$ нормальнаго раствора соляной кислоты и $^1/_2$ нормально-спиртоваго раствора ѣдкаго кали.

Растворъ ѣдкаго кали приготовляли растворенiемъ около 29 грм. ѣдкаго кали въ литрѣ чистаго крѣпкаго спирта. Отношеніе раствора ѣдкаго кали къ раствору соляной кислоты опредѣляется при тѣхъ же условіяхъ, которыя имѣютъ мѣсто при самомъ анализѣ.

Съ этой цѣлью мы кипятили 15 куб. сант. раствора ѣдкаго кали въ покрытомъ крышкою стаканчикѣ на водяной банѣ въ продолженіи 15 минутъ и титровали, послѣ прибавленія фенолъ-фталеина, растворомъ соляной кислоты до исчезновенія краснаго окрашиванія.

---

[1]) Zeitschrift. f. analyt. Chem. 1879 г., 18, стр. 199 и 431.

[2]) Палієвко loc. cit, стр. 22.

Изъ израсходованнаго количества соляной кислоты, крѣпость, которой предварительно была опредѣлена, вычисляется крѣпость спиртоваго раствора ѣдкаго кали.

Для произведенія опыта мы отвѣшивали на химическихъ вѣсахъ отъ 1—2 грм. фильтрованнаго масла и помѣщали въ эрленмейерскую колбу, емкостью около 100 куб. сант., обливали жиръ 25 куб. с. спиртоваго раствора $^1/_2$ нормальнаго ѣдкаго кали и соединяли колбу съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Все это ставили на кипящую водяную баню до растворенія жира и слабаго кипѣнія въ продолженіе 15 минутъ, послѣ чего можно было быть увѣреннымъ, что весь жиръ омылился, и обратно титровали $^1/_4$ нормальнымъ растворомъ соляной кислоты, послѣ прибавки въ видѣ индикатора 1 куб. сант. спиртоваго раствора фенолъ-фталеина.

Разница между количествомъ миллиграммовъ ѣдкаго кали содержащагося въ 25 куб. сант. спиртоваго раствора, прибавленнаго въ началѣ, и количествомъ миллиграммовъ его, оставшихся свободными при вторичномъ титрованіи, составляла расходъ ѣдкаго кали, ушедшаго на омыленіе взятаго количества масла; цифра эта высчитывалась на 1 грм. жира, что и давало намъ число Köttstorfer'а.

Формула, предложенная Köttstorfer'омъ для опредѣленія подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу, слѣдующая:

$X = 3{,}17\ (227 - n)$, причемъ X обозначаетъ % подмѣси постороннихъ жировъ, а n найденное анализомъ число.

Число Reicherdt-Meissl'я [1]) состоитъ въ опредѣленіи количества децинормальнаго раствора NaOH, идущаго на насыщеніе летучихъ жирныхъ кислотъ, получаемыхъ при извѣстной обстановкѣ опыта изъ 5 грм. испытуемаго жира.

---

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1879 г., 18. стр. 68. Polyt. Journal, 223 стр. 229.

Опредѣленіе производилось по видоизмѣненіямъ Sendtner'a и Wollny [1]): мы отвѣшивали точно 5 грам. профильтрованнаго и высушеннаго масла въ колбу, обливали 10 куб. сант. спиртоваго раствора ѣдкаго кали (20 грм KOH. и 100 куб. сант. 70% C_2H_5OH) и немедленно соединяли съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ.

Все это ставили на водяную баню и нагрѣвали при частомъ взбалтываніи, до полнаго омыленія жира; тогда снимали холодильникъ и выпаривали жидкость почти до суха, до полнаго изчезновенія запаха спирта. Затѣмъ, остатокъ растворяли въ 100 куб. сант. кипящей дестиллированной воды.

По охлажденіи мыльнаго раствора до 50 — 60° С., разлагали 40 куб. сант. разведенной (1 : 10) сѣрной кислоты и, прибавивъ нѣсколько кусочковъ пемзы, для равномѣрнаго кипѣнія, соединяли съ холодильникомъ Либиха и перегоняли. Послѣ смѣшенія съ кислотой получалась бѣлая, мутная жидкость съ плавающими на поверхности комками твердыхъ кислотъ, которую подвергали сперва медленному нагрѣванію до просвѣтлѣнія, а потомъ уже болѣе усиленному—съ такимъ расчетомъ, чтобы 110 куб. сант. дестиллата получилось втеченіе одного часа.

Перегонъ взбалтывали, отфильтровывали его ровно 100 куб. сант. и титровали децинормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра, при индикаторѣ фенолъ-фталеинѣ, до полученія постояннаго фіолето-краснаго окрашиванія; израсходованное для нейтрализаціи 100 куб. с. перегона количество ѣдкаго натра пересчитывалось на весь перегонъ (110 куб. сант.) и такимъ образомъ, умноженіемъ на 1,1, получали число Reichert-Meissl'я.

---

[1]) Milchztg., 1887 г., стр. 609, 630, 651, 669.

Meissl составилъ для опредѣленія процентнаго количества подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу слѣдующую формулу:

$$X = 3{,}468\ (29{,}45 - n).$$

Reicherdt для нейтрализаціи 2,5 гр. масла

$$X = 7{,}236\ (14{,}12 - n).$$

Кречевъ [1]) нашелъ для 5 грм. нашего масла (въ Россіи), что $X = 3{,}626\ (28{,}1 - n)$, гдѣ X — обозначаетъ % подмѣси къ коровьему маслу, а n найденное анализомъ число.

Sendtner [2]) составилъ формулу $X = 3{,}7\ (n - 0{,}7)$ причемъ X обозначаетъ % содержанія чистаго масла.

Іодное число. Такъ какъ жиры представляютъ смѣси глицеридовъ разныхъ предѣльныхъ и непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ и послѣднія легко превращаются въ иредѣльныя кислоты, при введеніи въ нихъ соотвѣтствующаго количества галоидныхъ атомовъ, то этимъ свойствомъ пользуются для распознанія и опредѣленія составныхъ частей различныхъ жировъ и на этомъ основанъ *Hübl'омъ* [3]) *важный способъ* изслѣдованія жировъ.

Іодное число обозначаетъ количество іода, которое трѣбуется для превращенія 100 частей жира въ предѣльное соединеніе.

Превращеніе непредѣльныхъ кислотъ удается легче всего при помощи спиртоваго раствора іода, содержащаго на 2 атома іода, 1 частицу хлорной ртути; такой растворъ реагируетъ уже на холоду и превращаетъ напр. олеиновую кислоту $C_{18}H_{34}O_2$ въ хлоро-іодо-стеариновую кислоту $C_{17}H_{33}ClJCOOH$.

---

[1]) Кречевъ loco cit., стр. 15.

[2]) Arch. f. Hygiene Bd. VIII, стр. 442.

[3]) Dingler's Polyt. Journ., 1884 г., Bd., 253, стр. 281. Repert. f. analyt Chemie, 1884 г., стр. 301, 1886 г, стр. 431.

Растворъ іода въ свѣжемъ видѣ мало постояненъ, вслѣдствіе чего титръ его долженъ быть онредѣляемъ передъ каждымъ опытомъ.

Для производства опыта требуются слѣдующіе реактивы:

1) Растворъ іода. Растворяютъ отдѣльно 25 грм. іода и 30 грм. хлорной ртути, каждый въ 500 куб. сант. 95° спирта, не содержащаго сивушнаго масла и смѣшиваютъ оба раствора. Этотъ растворъ долженъ быть приготовленъ, по крайней мѣрѣ, за 12 часовъ передъ его употребленіемъ.

2) Растворъ сѣрноватисто-натріевой соли, содержащій 24 грм. кристаллической соли въ 1 литрѣ воды.

3) Чистый хлороформъ, который передъ употребленіемъ изслѣдуется на чистоту, при чемъ 10 куб. сант. его смѣшиваютъ съ 10 куб. с. раствора іода и черезъ 2—3 часа опредѣляютъ титръ. При чистомъ хлороформѣ титръ раствора іода не долженъ измѣняться.

4) Растворъ іодистаго калія въ дестиллированной водѣ 1 : 10.

5) Растворъ крахмала, или свѣжеприготовленный 1% крахмальный клейстеръ.

Титръ сѣрноватистонатріевой соли устанавливался по способу, предложенному Vollhardt'омъ: 3,874 химически чистаго хромпика растворяли въ 1 литрѣ воды, и къ 20 куб. сант. этого раствора прибавляли 10 куб. сант. 10% раствора іодистаго кали и 5 куб. сант. соляной кислоты, при чемъ выдѣляется 0,2 чистаго іода. Реакція между іодистымъ каліемъ, соляной кислотой и хромпикомъ идетъ слѣдующимъ образомъ:

$K_2 Cr_2 O_7 + 6 KJ + 14 HCl = 2 Cr Cl_3 + 8 KCl + 7 H_2O + 6J$. Это значитъ, что 1 молекула $K_2 Cr_2 O_7 = 294{,}8$ грм. соотвѣтствуютъ 6 атомамъ іода $\times 127 =$

=762 грм. Титрованіе производилось съ прибавленіемъ 1% крахмальнаго раствора до свѣтлозеленаго цвѣта.

Для опредѣленія *іоднаго числа Hübl'я:* мы брали отъ 0,8 — 1,0 грм. фильтрованнаго топленаго масла помѣщали въ стеклянную съ притертой пробкой колбу, обливали его 10—15 куб. сант. хлороформа до растворенія и затѣмъ 30 куб. сант. іоднаго раствора.

Смѣсь эта не должна была обезцвѣтиться въ продолженіе 2 часовъ; если же обезцвѣчивалась, то прибавляли еще 10 куб сант. раствора. Смѣсь оставляли въ свѣтломъ помѣщеніи на $2^1/_2$ часа. По окончаніи этой реакціи мы прибавляли 10—15 куб. сант. раствора іодистаго калія и приливали 100 куб. сант. дестиллированной воды: взболтавъ это, мы титровали воднымъ растворомъ сѣрноватисто-натріевой соли, до полученія слабо-желтаго окрашиванія; тогда прибавляли крахмальнаго раствора и продолжали титровать до уничтоженія фіолетоваго оттѣнка.

Разность между количествомъ іода, прибавленнаго вначалѣ къ изслѣдуемому маслу, и количествомъ іода, найденнаго свободнымъ при обратномъ титрованіи, даетъ количество іода, поглащеннаго масломъ. Высчитавъ это на проценты, мы находимъ число Hübl'я.

Передъ каждымъ опредѣленіемъ провѣрялись растворы іода, сѣрноватистонатріевой соли и чистота хлороформа.

Степень кислотности опредѣляли по Burstyn'у [1]) градусами кислотности, т. е. количествомъ куб. сант. нормальнаго раствора ѣдкой щелочи, необходимымъ для нейтрализаціи 100 грам. масла, и коэффиціентомъ кислотности по Benedickt'у [2]), т. е. количествомъ миллгрм. ѣдкаго кали, ушедшаго для нейтрализаціи 1 грам. масла.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, стр. 358.

[2]) Benedickt. op. cit.

Опредѣленіе состоитъ въ слѣдующемъ: около 5 грам. масла растворяли въ нейтральной смѣси спирта и эфира (20 част. спирта и 5 част. эфира); полученный прозрачный растворъ титровали децинормальнымъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали при индикаторѣ (1 : 1000) фенолъ-фталеинѣ, до полученія неисчезающаго въ теченіе 5 минутъ розоваго окрашиванія. Для полученія градусовъ кислотности умножали израсходованный объемъ ѣдкаго кали на 10 и дѣлили на навѣску масла.

Возьмемъ для примѣра анализъ LXXXIV.

Израсходовано на 4,024 грам. масла 11,5 куб. сант. децинормальнаго раствора ѣдкаго кали, слѣдовательно, масло будетъ содержать $\frac{11,5 \times 10}{4,024} = 28,5$ *градусовъ* кислотности.

Для опредѣленія же *коэффиціента кислотности*, титръ раствора умножали на израсходованное количество титра, дѣлили на вѣсъ взятаго масла и все умножали на 1000.

$$К. = \frac{0,00561 \times 1,45}{4,024} \cdot 1000 = 15,1$$ —есть количество ѣдкаго кали, выраженное въ миллиграммахъ и ушедшее для нейтрализціи 1 грам. масла.

Бѣлковыя вещества вычисляли по количеству азота умножая его на *6,25*, а нуклеинъ и казеинъ, умножая на *6,37*.

Для опредѣленія азота отвѣшивали 30 грам. коровьяго масла въ колбѣ Kjeldal'я, растапливали его при 110° С. и, наполнивъ колбу до горлышка эфиромъ, взбалтывали; давъ бѣлкамъ отстояться, сливали осторожно прозрачный растворъ черезъ фильтръ Schleicher'a; вторично обливали эфиромъ, опять фильтровали; остатокъ эфира въ колбѣ отгоняли. Впослѣдствіи мы не отфильтровывали эфпръ, а прямо сливали; промываніе же бѣлковъ увеличили до четырехъ разъ; это облегчаетъ дальнѣйшую работу при окисленіи и разложеніи органическихъ веществъ.

Оставшійся не растворенным въ эфирѣ остатокъ обрабатывался растворомъ Кулиша (100,0 P_2O_5 на 1 литръ H_2SO_4 сопс.) при прибавленіи 0.1 ртути. Смѣси Кулиша прибавляли 20 куб. сант. и давали стоять 12 часовъ при обыкновенной температурѣ; потомъ подогрѣвали на очень медленномъ огнѣ, при чемъ если замѣчали сильное вспѣниваніе и пѣна поднималась въ горлышко, прибавляли 2—3 капли воды, отъ чего пѣна сейчасъ же опускалась. Когда вспѣниваніе массы окончательно прекращалось. огонь увеличивали и масса кипятилась до обезцвѣчиванія, на что требовалось около 4—5 часовъ.

Но охлажденіи, содержимое переливалось въ эрленмейеровскую колбу, вмѣстимостью около 800 куб. сант.; колбу доливали до половины водою и, прибавивъ еще 10 куб. сант. раствора сѣрнистаго кали (1 : 1), кипятили до прекращенія выдѣленія сѣроводорода, что узнавалось по запаху или бумажкою, пропитанною растворомъ уксуснокислаго свинца. Затѣмъ жидкость нейтрализировали крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали до слабощелочной реакціи и сейчасъ же соединяли съ холодильникомъ, а для уничтоженія толчковъ при кипѣніи прибавляли около 2 грам. парафиновой стружки или талька. Перегонъ улавливался децинормальнымъ растворомъ сѣрной кислоты, котораго 1 куб. сант. соотвѣтствовалъ 0,00128 *азота*. Какъ индикаторъ употребляли настой кошенили (3,0 грам. кошенили настаивали на 250 куб. сант. спирта, разбавленнаго 3—4 частями дестиллированной воды въ продолженіе недѣли при 20^0). Перегонку производили до тѣхъ поръ, пока перегонъ переставалъ окрашивать красную лакмусовую бумагу въ синій цвѣтъ.

Безъ-азотистыя вещества (молочный сахаръ, молочная кислота и проч.) опредѣлялись нами вычитаніемъ жира, воды, золы и бѣлковъ изъ 100.

Для опредѣленія *золы* отвѣшивали около 10 грам. масла въ платиновую чашку, медленно высушивали въ сушильномъ шкафу, потомъ масло сжигали на бунзенской горѣлкѣ до постепеннаго обугливанія, а затѣмъ остатокъ прокаливали на слабомъ огнѣ.

Охлаждали чашку въ эксикаторѣ, и по охлажденіи взвѣшивали; остатокъ высчитывали на проценты.

Хлористый натръ извлекался изъ остатка (золы) горячею водою и количественно опредѣлялся по Mohr'y [1]): нейтрализовавъ точно извлеченный водою растворъ слабой HNO_3, титровали децинормальнымъ растворомъ азотнокислаго серебра при индикаторѣ хромокислымъ кали.

Способы открытія примѣси къ маслу маргарина.

1) Способъ M. Vogtherr'a [2]): брали 5,0 грм. масла растирали съ сѣрной кислотой уд. вѣс. 1,835 и нагрѣвали до прекращенія выдѣленія SO_2 при чемъ вспѣнившаяся масса при маргаринѣ окрасится въ свѣтло-коричневый цвѣтъ (чистое масло даетъ розово-красную пѣну).

Черезъ часъ смѣшивали все съ 20 куб. сант. воды, при чемъ изъ смѣси отъ присутствія маргарина выдѣлялось свѣтлокоричневое жирное вещество, тогда какъ чистое масло даетъ въ такомъ случаѣ зеленое вещество.

2) По способу A. Zega [3]) брали двѣ пробы масла одно испытуемое, другое завѣдомо чистое; профильтровавъ по 5,0 грм. пробъ въ пробирки, ставили на 2 минуты въ кипящую воду. Потомъ, въ стеклянный цилиндръ съ притертой пробкой, емкостью въ 50 куб. сант. вливали 20 куб. сант. раствора смѣси 6 част. эфира, 2 част. спирта и 1 часть уксусной кислоты. Къ этому прибавляли 1 куб. с. масла, взбалтывали и ставили въ воду t^0—15—18° C.

[1]) Fr. Mohr's Lehrb. d. chem. analyt. Titrirmeth., 1896 г., стр. 425.
[2]) Pharmac. CH. XXXVII, стр. 560, 1896 г.
[3]) Chem. Ztg., 1899 г., 23, стр. 312.

Натуральное масло при этомъ остается прозрачнымъ, подозрительное же черезъ 2—3 минуты выдѣляетъ иголчатые кристаллы, которые можно было хорошо разсмотрѣть подъ микроскопомъ.

Для доказательства присутствія въ маслѣ маргарина мы примѣнили также способъ, предложенный Б. Оржеховскимъ [1]).

По его мнѣнію онъ долженъ давать возможность одновременно опредѣлять количественно поваренную соль и качественно обнаружить примѣсь маргарина въ коровьемъ маслѣ.

Принципъ этого способа основанъ на растворимости 1,0 гр. коровьяго масла въ 3 куб. с. смѣси абсолютнаго алкоголя и эфира (3 : 7), въ то время какъ другіе жиры растворяются только въ 6 до 150 куб. с. ея.

Смѣсь эта немного подщелачивается съ цѣлью удержать въ растворѣ казеинъ, который, по его мнѣнію, находится въ коровьемъ маслѣ въ незначительномъ количествѣ около 0,6%).

Одновременно съ растворенiемъ масла въ этой смѣси осаждаются соль и молочный сахаръ.

Для этого способа существуютъ особыя пробирки съ дѣленіями, по которымъ и опредѣляется количество поваренной соли въ маслѣ.

Верхняя часть раствора въ пробиркѣ остается прозрачной, если коровье масло было чисто, а въ противномъ случаѣ мутнѣетъ и степень помутнѣнія указываетъ на бо́льшую или меньшую примѣсь постороннихъ жировъ (маргарина, свинаго сала и пр.).

Какъ видно, способъ Оржеховскаго — тождественъ со способомъ Zëga, съ той только разницей, что изъ смѣси, растворяющей жиры, выкинута уксусная кислота.

---

[1]) Русскій архивъ патологіи и пр., 1900 г., Сентябрь стр. 272.

Провѣрял этотъ способъ, мы нашли его пригоднымъ для опредѣленія чистоты только топленаго коровьяго масла, а другіе сорта масла должны предварительно быть растоплены и профильтрованы, такъ какъ наши здѣшнія масла содержатъ очень большое количество казеина—свыше 2%, воды до 23% и соли до 6%.

Для этой цѣли брали мы чистое коровье масло, топленое и фильтрованное масло, маргаринъ, свиное и бычачье сало. Отъ каждаго брали по 1,0 гр. и растворяли въ отдѣльности въ 3 куб. с. предложенной смѣси, а потомъ ихъ сравнивали.

Результаты были слѣдующіе: коровье масло дало мутноватый растворъ съ большимъ волокнистымъ осадкомъ, тоже масло фильтрованное дало прозрачный растворъ; маргаринъ далъ значительный осадокъ, но растворъ былъ прозрачный; свиное сало дало мутный растворъ съ небольшимъ осадкомъ; а бычачье—образовало массу средней консистенціи.

Количественное опредѣленіе поваренной соли по его способу намъ не удалось произвести, такъ какъ пробирки съ дѣленіями еще не вышли въ продажу; но надо полагать, что для нашего края онѣ будутъ непригодны.

Фальсификація масла и консервирующія вещества. Масло качественно испытывалось на салициловую и борную кислоты. Для этого брали около 20 — 30 грам. коровьяго масла, нагрѣвали съ водой, сливали воду и промывали масло такимъ способомъ нѣсколько разъ.

Водный растворъ дѣлили на 2 части: въ одной опредѣляли *салициловую кислоту*, прибавленіемъ къ ней капли разбавленнаго раствора хлорнаго желѣза, отчего въ присутствіи салициловой кислоты должно образоваться фіолетовое окрашиваніе; въ другой—*борную кислоту* выпариваніемъ и сжиганіемъ въ платиновомъ тиглѣ. Золу растворяли въ небольшомъ количествѣ крѣпкой соляной кислоты и, отфиль-

тровавъ уголь, фильтратъ выпаривали до суха, прибавляли небольшое количество сильно разбавленной соляной кислоты и нѣсколько капель настоя куркумы, все это опять высушивали на водяной банѣ; въ присутствіи борной кислоты появлялось красное окрашиваніе.

Красящія вещества опредѣлялись въ коровьемъ маслѣ по König'у [1]), т. е. брали около 30 грам. масла, подогрѣвали съ двойнымъ количествомъ воды, взбалтывали и отфильтровывали. Когда появлялась окраска фильтрата то одну часть изслѣдовали на *куркуму* прибавленіемъ къ ней амміака, отъ котораго въ присутствіи куркумы жидкость бурѣла. При отсутствіи послѣдней краски мы переходили къ открытію *орлеана*: прибавляли къ другой части крѣпкую сѣрную кислоту и, если фильтратъ синѣлъ, прбавляли еще небольшое количество воды, причемъ выдѣлялись грязно-зеленыя хлопья отъ присутствія орлеана.

Эти обѣ краски были нами найдены въ Юрьевскомъ коровьемъ маслѣ.

Открытіе другихъ красокъ въ маслѣ по König'у таково: если часть фильтрата, взятая для открытія орлеана, мѣняетъ свой синій цвѣтъ въ лиловый или фіолетовый, а отдѣльная проба фильтрата съ лимонной кислотой образуетъ зеленое окрашиваніе, то это указываетъ на присутствіе *саффлора;* если отъ прибавленія соляной кислоты образуется кристаллическій осадокъ и послѣдній обезцвѣчивается, то—*динитокрезола*, а если отъ $FeCl_3$ получаются хлопья—темнокорнчневаго или красноватаго цвѣта, то — *шафрана.*

Кромѣ того мы тоже изслѣдовали 2 пробы красокъ для коровьяго масла, купленныхъ въ аптекарскихъ магазинахъ на Р-ой улицѣ у Ш. и Ф. обѣ пробы содержали *орлеанъ*, растворенный въ вареномъ льняномъ маслѣ (олифѣ).

---

[1]) König. Die Unters. d. landw. u. gewerbl. Stoffe, стр. 394.

Методы бактеріологическихъ изслѣдованій.

Счетъ бактерій. Счетъ бактерій мы производили по способу, предложенному Lafar'омъ [1]), т. е. опредѣляли количество микроорганизмовъ въ 1 грам. коровьяго масла.

Масло разрѣзывалось стерелизованнымъ ножемъ и небольшое количество, приблизительно 0,1—0,3 грам. масла вносилось платиновой петлей въ предварительно стерелизованную стеклянную не большую баночку съ притертой пробкой и все это взвѣшивалось.

Въ тоже время брали также 2 тонкостѣнныя колбы, емкостью по 300 куб. сант. каждая и, заткнувъ ихъ ватою, стерелизировалп при 160 ^{0} С. полчаса. Потомъ наливали въ одну изъ нихъ 100 куб. сант., а въ другую 99 или 90 куб. сант. дестиллпрованной воды и снова обеззараживали ихъ въ коховскомъ аппаратѣ тоже полчаса и воду охлаждали немедленно подъ краномъ.

Для соленаго масла дѣлали разбавленіе $^1/_{100}$, а для несоленаго $^1/_{1,000}$ и $^1/_{10,000}$.

Изъ отвѣшенной баночки вынимали масло стерелпзованной петлей и вносили въ колбу № I, баночку вторично взвѣшивали и изъ разности опредѣляли количество взятаго масла. Колбу № I ставили въ теплую воду, имѣющую температуру 38—40^0 С., до растопленія масла, и когда все содержимое въ колбѣ принимало одну температуру, взбалтывали до образованіи тонкой эмульсіи.

При изслѣдованіи соленаго масла мы брали изъ колбы № I — 0,5 куб. сант. этой эмульсіи и смѣшивали съ молочно-пептоно-желатиновой питательной средой, предложенной М. Расскиной [2]); несоленаго масла брали 1 или 10 куб. сант. и прибавляли къ колбѣ № II, а оттуда уже брали 0,5 куб. сант. для посѣва. Для приготовленія вышеука-

[1]) Arch f. Hygien, XIII стр. 1.

[2]) St. Petersb. med. Wochenschr., 1887 г., стр. 357.

занной питательной среды мы брали 1 литръ молока, вливали его въ фарфоровую чашку и нагрѣвали до 60—70 ° С., потомъ прибавляли 100 грам. желатины, опять варили до свертыванія казеина; послѣдній отдѣляли слабымъ отжиманіемъ чрезъ вчетверо сложенный кусокъ холста.

Жидкость ставили на нѣкоторое время въ термостатъ для выдѣленія изъ нея еще содержащагося жира, который осторожно снимали, и тогда жидкость нагрѣвали до кипѣнія.

По прибавленіи къ нему 1% пептона и 0,5% хлористаго натра, нейтрализировали ѣдкой щелочью и фильтровали до тѣхъ поръ, пока фильтратъ, какъ при застываніи, такъ и при киняченіи не мутнѣлъ.

Простерелизовавши среду въ коховскомъ котлѣ по 15 минутъ въ теченіе трехъ дней, разливали по 10 куб. сант въ стерелизованныя чашечки Petri и засѣвали.

Подсчетъ производили на четвертый, и иногда даже на седьмой день; встрѣчались случаи, что уже на пятый день невозможно было производить подсчета вслѣдствіе обилія разжижающихъ желатину колоній.

Если число колоній на чашечкѣ не превышало 200, то подсчетъ производился со всей чашечки, въ противномъ же случаѣ — при помощи счетнаго аппарата Wolffhügel'я, отъ котораго брали среднее арифметическое число отъ 12 квадр. сант., а потомъ высчитывали всю площадь по слѣдующей геометрической формулѣ:

$$x = \pi r^2,$$

гдѣ площадь чашечки $= x$

радіусъ $= r$,

а отношеніе окружности къ діаметру $= 3,14. = \pi$.

Посѣвъ производили всегда на 3 чашечкахъ съ діаметромъ въ 9 сант. и изъ полученныхъ на нихъ колоній брали среднее.

Возьмемъ для наглядности пробу масла № 52, отъ которой было взято 0,5 куб. с. эмульсіи колбы № II для посѣва. На первой чашечкѣ въ 12-ти квадр. сант. было 41 колонія, на второй тоже 41 кол., а на третьей 42, въ среднемъ 41,3 колоній, на навѣску 0,1595 гр. масла 1/10,000 разжиженія, а на каждый квадр. сант. приходилось по 3,4 колоніи.

Такъ какъ діаметръ нашихъ чашечекъ 9 сант., то подставляя въ формулу $x = \pi r^2$ соотвѣтствующія числа, получаемъ, что площадь

$$x = 3{,}14 \cdot 4{,}5^2 = 63{,}585 \text{ кв. сант.}$$

Умноживъ это число на 3,4, т. е. на число колоній, находящихся въ 1 квадратн. сант., получаемъ количество колоній микроорганизмовъ на всей чашечкѣ отъ 0,5 куб. с. раствора колбы № II. Умножпвъ это число колоній на 20,000 мы получимъ число микроорганизмовъ во взятой пробѣ масла 0,1595 грм., а отсюда уже высчитывали на 1 грм. масла, т. е. оказалось, что проба № 52 содержитъ въ 1 грм. масла 26,940,000 колоній.

Изслѣдованія на присутствіе туберкулезныхъ бациллъ.

Однимъ изъ наивѣрнѣйшихъ способовъ распознанія, не содержитъ ли коровье масло туберкулезныхъ бациллъ, являются опыты надъ животными посредствомъ впрыскиванія изслѣдуемаго вещества въ брюшную полость.

Намъ для экспериментовъ служили морскія свинки вѣсомъ отъ 264,0 грм. до 673,0 грм.

Всѣхъ свинокъ экспериментальному изслѣдованію было подвергнуто 36 штукъ.

Впрыскиваніе производилось по способамъ Petri и Рабиновичъ растопленнымъ масломъ t^0 34—36° С. въ брюшную полость въ количествѣ 4—5 куб. сант.

Передъ впрыскиваніемъ принимали всѣ мѣры предосторожности и всѣ инструменты стерелизировали при 100° С. Шерсть у морскихъ свинокъ на животѣ коротко выстригали, обмывали растворомъ сулемы (2:1000) и только тогда дѣлали впрыскиваніе; послѣднее производилось такъ: захвативъ 2-мя пальцами лѣвой руки плотно стѣнки живота свинки, оттягивали ее въ видѣ складки, правой втыкали стерелизованную иглу правацевскаго шприца и впрыскивали масло въ перитонеальную полость; мѣсто прокола вновь обмывали растворомъ сулемы и заливали рану коллодіумомъ.

Свинокъ взвѣшивали до и послѣ опыта и взвѣшиваніе производили черезъ каждыя 5 дней, а при замѣтномъ похуданіи и чаще.

Кормъ и уходъ за ними былъ тотъ же, что и до операціи и за контрольными свинками.

Свинки содержались въ отдѣльныхъ ящикахъ подъ нумерами, и находились подъ постояннымъ наблюденіемъ; всѣ измѣненія заносились въ книжку.

Павшихъ свинокъ вскрывали въ тотъ же день, сильно исхудавшія предварительно убивались хлороформированіемъ, а также и тѣ, которыя оставались живы по прошествіи 1—$1^1/_2$ мѣсяца со дня впрыскиванія.

При вскрытіи также употребляли всѣ предосторожности: инструменты, бумага, вата, посуда—все передъ употребленіемъ въ дѣло стерелизировалось.

Мертвую свинку прикалывали на спеціальный станокъ кнопками; грудь и брюшко ея выстригали и обмывали растворомъ сулемы; вскрытіе производилось обычнымъ способомъ.

Начинали разрѣзомъ кожи отъ manubrium sterni до symphysis ossium pubis, края отпрепарованной кожи прикалывали тоже кнопками къ станку; потомъ вскрывали брюшную и грудную

полости, при чемъ тщательно наблюдали не видно ли гдѣ бугорковъ.

Кровь изъ сердца, брюшной и грудной эксудаты, почечная, селезеночная и легочная ткани служили для посѣва на различныя питательныя среды, какъ-то: глицериновую сыворотку, агаръ, глицеринъ-агаръ, желатину, глицеринъ-бульонъ, а также для приготовленія препаратовъ мазковъ.

Если были найдены бугорки, препараты готовились и изъ нихъ.

Кромѣ того вынутыя органы, послѣ тщательнаго осмотра снаружи и на разрѣзахъ простымъ глазомъ, на 2—3 дня клались въ абсолютный алкоголь и употреблялись для приготовленія срѣзовъ; приготовленіе послѣднихъ производилось по К. Леману и Гюнтеру и окрашиваніе по Ziehl'ю и Löffler'y.

Препараты мазки окрашивались по Ziehl'ю и обезцвѣчивались слабой сѣрной кислотой.

Ростъ культуръ наблюдался какъ въ термостатѣ, такъ и при комнатной температурѣ.

Результаты

собственныхъ изслѣдованій изложены въ слѣдующихъ 6 таблицахъ.

I. топленое масло.
II. сливочное „
III. столовое „
IV. кухонное „
V. количество микроорганизмовъ въ маслѣ.
VI. туберкулезъ въ маслѣ.

Русское топленое масло.

Таблица № 1.

Общій порядокъ анализа.	Число анализа.	Гдѣ куплено масло.	Число, когда куплено.	Цѣна за ф.	Цвѣтъ.	Запахъ.	Удѣльный вѣсъ.	Точка плавленія.	Воды.	Золы.	Хлористаго натра.	Нитра.	Бѣлокъ.	N—несодерж. вещ.	Числа. Kötstorfer'a.	Числа. Reichert Meiss'a.	Числа. Hübl'a.	Коэффиц. кислотн.	Градусы кислотн.	Консерв. вещества.	Красящ. вещества.	Примѣчаніе.
I	1	Б. рыночн. колон. л. К. № 15 . .	1899 15/XI	36	желтоват.	норм.	0,8655	25	0,31	слѣды		99,69	нѣтъ		220,6	25,6	36,6	4,7	8,3	нѣтъ		При растапливаніи осѣло немного грязи.
II	2	Рыцарская № 4 колон. В. . . .	1900 3/II	36	желтое.	горьк.	0,866	25	0,019	0,042	слѣды.	99,93	—	—	223,5	28,6	34,5	6,4	11,4	—	Орлеанъ.	Масло снаружи содержитъ грязныя пятна и соръ.
III	3	Рыцарская № 12 колон. Ф. . . .	9/II	35	норма	льное.	0,864	26	0,095	0,064	—	99,58	—	—	221,4	25,8	34,2	6.4	11,4	нѣтъ		При растапливаніи въ осадкѣ манн. крупа.
IV	4	Больш. рыночн. колон. Г. № 16 .	10/II	35	оранж.	норм.	0,866	25	0,024	0,018	—	99,95	—	—	224,0	29,5	38,1	6,1	10,8	—	Орлеанъ.	
V	5	Больш. рыночн. колон. Б. К. № 10	10/II	35	оранж.	норм.	0,866	28	0,124	0,021	—	99,85	—	—	224,0	29,8	38,5	9,3	16,5	—	Орлеанъ.	
VI	6	Александр. у. кол. Карла Ф. . . .	10/II	35	желтоват.	норм.	0,865	26	0,024	0,007	—	99,96	—	—	220,1	27,1	33,6	5,0	8,9	нѣтъ		
VII	7	Рыцарск. булочн. Фр. Сибирское .	1899 17/XI	—	—	—	0,865	25	0,517	0,005	—	99,41	небольш. количест. бѣлковъ.		229,8	27,06	36,2	4.0	7,1	—	—	Содержитъ незначительное количество бѣлковъ.
		Среднее . .	—	—	—	—	0,8653	25,7	0,159	0,027	—	99,76	—	—	223,3	27,63	35,5	5,98	10,63	—	—	
		Minimum	—	—	—	—	0,864	25	0,019	—	—	99,41	—	—	220,1	25,6	33,6	4,0	7,1	—	—	
		Maximum	—	—	—	—	0,866	28	0,517	0,064	—	99,96	—	—	229,8	29,8	38,5	9,3	16,5	—	—	
VIII	8	Б. Рыночн. № 15 колон. К. II сорт.	1899 15/XI	32	нормальн.	сальный.	0,862	41	0,080	0,026	—	99,89	—	—	208,3	7.48	55,2	3,6	6,4	—	—	Содержитъ щепки и грязинки. Маргаринъ.

Масло

Общій порядокъ анализовъ.	Число анализовъ.	Гдѣ куплено масло.	Число, когда куплено.	Цѣна за ф.	Цвѣтъ.	Запахъ.	Удѣльный вѣсъ.	Точка плавленія.	Вода.	Золы.	Хлористаго натра.
IX	1	Широкая ул. № 30 молочн. несол. (Rathshof) . .	1899 20/III	40	норм	альн.	—	35	14,10	0,14	—
X	2	Гильд. ул. № 3 мол.	3/IX	40	норм	альн.	0,868	30	15,30	0,08	—
X	3	Гильд. ул. № 3 мол. изъ подкисл. сл.	3/IX	40	желт.	норм.	0.867	31,5	15.50	0,67	0,52
XII	4	Новорын. ул. 21 молочн. сол. . .	23/IX	45	желт.	норм.	0,8665	31	8,70	1,85	1,388
XIII	5	Рыцар. ул. колб. J.	27/IX	42	норм	альн.	0,8656	34	17,40	0,52	0,297
XIV	6	Новорин. ул. 21 молоч. несол. .	3/X	50	норм	альн.	0,867	35	13,29	0,15	слѣд.
XV	7	Рыцар. ул. 18 изъ им. барон. Н. .	13/X	46	норм	альн.	0,867	36	13,37	0,53	0,302
XVI	8	Рыцар. ул. 18 съ фер. От. . . .	14/X	46	норм.	смет.	0,867	36	11,21	0,67	0,441
XVII	9	Рыцар. ул. колб. J.	16/X	50	норм	альн.	0,865	35.5	11,63	0,14	слѣд.
XVIII	10	Петерб. ул. 7 мол.	1/XI	50	норм.	затхл.	0,867	34,5	11,76	0,10	—
XIX	11	Рижск. ул. 47 мол.	6/XI	48	норм	альн.	0,866	35	16,05	0,15	—
XX	12	Бончарн. ул. молоч.	29/XI	44	бѣлый.	затхл.	0,866	32	10,39	0,50	0,341
XXI	13	Съ фермы Фауре .	1900 8/V	35	норм	альн.	0,8675	33	22,91	0,07	—
XXII	14	Кюнов. ул. 6 колб. Р.	8/V	40	норм	альн.	0,866	32,5	16,41	0,11	слѣд.
XXIII	15	Рыцар. ул. колб. J	8/V	40	норм	альн.	0,866	35	15,13	0,16	0,033

сливочное.

Таблица № 2:

Жиръ.	Бѣлокъ.	Нуклеинъ и казеинъ.	N—несодерж. вещ.	Числа. Kirchstorfer.	Reichert Meissl'я.	Hehl'я.	Коэффиц. кислотн.	Градусы кислотн.	Консерв вещества.	Красящ. вещества.	Примѣчаніе.
84,50	0,516	0,525	0,741	226,8	28,1	33,88	2,9	5,1		—	
83,74	0,433	0,440	0,448	230,5	26,8	35,2	2,7	4,8	—	—	
82,20	0,534	0,544	1,096	229,8	28,2	38,6	2,9	5,1	—	Орлеанъ.	
87,83	0,867	0,879	0,757	229,8	29,0	29,4	2,6	4,6	—	—	
80,61	0,669	0,689	0,802	217,3	25,7	32,83	4,8	8,5	—	—	
85,26	0,364	0,370	0,939	231,5	24,0	33,75	3,3	5, 8	—	—	
83,14	1,035	1,051	1,923	226,8	26,9	39,9	7,4	13,1	—	—	Масло содержитъ много черн. небольш. волосъ.
86,38	1,156	1,172	0,596	227,3	26.8	38,51	6,5	11,5	—	—	
86,67	0,689	0,701	0,868	225,7	24,3	34,48	2,6	4,6	—	—	
86,64	0,520	0,539	0,977	230,2	25,26	35,65	2,7	4,8	—	—	Масло съ нижн. стороны сильно запачкано.
82,87	0,486	0,494	0,449	231,5	24,56	39,0	2,6	4,6	—	—	
87,05	0,944	0,962	1,119	230,9	29,1	26,8	5,9	10,5	—	—	Нижн. стор. грязнов., лавка содерж. грязно.
75,85	0,440	0,446	0,729	226,0	28,9	36,6	1,3	2,3	—	—	Въ маслѣ найдены нѣсколько металлич. крупинокъ.
82,27	0,573	0,583	0,638	229,6	26,9	40,6	1,5	2,6	—	—	
83,58	0,508	0,515	0,622	217,5	24,7	41,6	1.2	2,1	—	—	

Общій порядокъ анализовъ.	Число анализовъ.	Гдѣ куплено масло.	Число, когда куплено.	Цѣна за ф.	Цвѣтъ.	Запахъ.	Удѣльный вѣсъ.	Точка плавленія.	Воды.	Золы.	Хлористаго натра.	Жира.	Бѣлковъ.	Нуклеина и казеина.	N несодерж. вещ.	Числа. Kottstorfer'a.	Числа. Reichert Meissl'я.	Числа. Hübl'я.	Коэффиц. кислотн.	Градусы кислотн.	Консерв. вещества.	Красящ. вещества.	Примѣчаніе.
XXIV	16	Петерб. ул. № 4 Мясн. л. О. . .	8/v	40	норм	альн.	0,866	35	15,19	0,111	0,016	83,45	0,536	0,545	0,711	229,9	29,1	33,1	1,1	1,9	—	—	
XXV	17	Обводн. ул. № 3 молочн. съ имѣн. Яма	8/v	40	норм	альн.	0,867	34	18,47	0,13	0,009	80,41	0,485	0,489	0,508	220,4	26,0	37,2	2,4	4,1	—	—	
XXVI	18	Рижск. ул. 8 мол. съ имѣн. Яма .	8/v	40	норм	альн.	0,867	34	18,59	0,15	0,009	80,32	0,498	0,507	0,443	221,4	26,9	37,0	2,5	4,3	—	—	
XXVII	19	Рыцарск. ул. 18 изъ Рапина отъ Сиверса	8/v	40	желтоват.	норм.	0,866	33,5	16,60	0,20	0,009	82,30	0,496	0,501	0,409	224,0	28,3	35,1	1,0	1,7	—	—	
XXVIII	20	Оттуда же солен.	8/v	38	желтоват.	норм.	0,866	34	13,78	0,97	0,813	84,05	0,664	0,671	0,538	224,3	30,8	34,5	1,2	2,1	—	—	
XXIX	21	Новорын. ул. 21 молочн.	10/v	40	норм	альн.	0,868	33	17,51	0,07	0,008	81,19	0,370	0,375	0,864	227,6	26,9	31,8	1,1	1,9	—	—	
XXX	22	Тамъ-же солен. .	10/v	38	желтоват.	норм.	0,867	33,5	11,94	1,31	1,070	85,83	0,434	0,443	0,485	232,2	29,9	31,7	1,6	2,8	—	Орлеанъ.	
XXXI	23	Широк. ул. 30 мол.	10/v	40	норм	альн.	0,8665	34	16,45	0,14	0,009	82,21	0,608	0,620	0,595	224,4	27,5	33,0	2,1	3,7	—	—	
XXXII	24	Тамъ-же сол. . .	10/v	36	желт.	норм.	0,866	34	12,98	1,56	1,402	84,45	0,533	0,543	0,479	222,9	32,3	32,0	1,3	2,3	—	Орлеанъ.	
XXXIII	25	Гильдейск. ул. № 3 молочн.	10/v	40	норм	альн.	0,8665	34	16,45	0,00	слѣд.	82,36	0,473	0,481	0,622	219,6	29,0	32,3	1,1	1,9	—	—	
XXXIV	26	Тамъ-же изъ подкисл. слив. . .	10/v	38	желтоват.	норм.	0,8665	33,5	14,00	1,58	1,424	83,43	0,483	0,491	0,507	218,8	28,1	32,1	1,1	1,9	—	—	
		Средній выводъ .	—	—	—	—	0,8668	34,1	14,82	0,44	0,311	83,41	0,599	0,610	0,733	226,0	27,5	34,4	2,6	4,6	—	—	
		Minimum	—	—	—	—	0,865	32	8,7	0,07	—	75,85	0,370	0,375	0,409	217,3	24,0	26,8	1,0	1,7	—	—	
		Maximum	—	—	—	—	0,868	36	22,91	1,85	1,388	87,83	1,156	1,172	1,923	232,2	32,3	41,6	7,4	13,1	—	—	

Столовое масло.

Общій порядокъ анализовъ.	Число анализовъ.	Гдѣ куплено масло.	Число когда куплено.	Цѣна за ф.	Цвѣтъ.	Запахъ.	Удѣльный вѣсъ.	Точка плавленія.	Воды.	Золы.	Хлористаго натра.
XXXV	1	Рижск. ул. 47. мол.	1899 1/xi	40	желт.	рус. масл.	0.865	35	7,34	2,08	1,726
XXXVI	2	Техельф. ул. 2 молочн. лавка.	10/xi	48	норм	альн.	0,8665	34	10,67	0,64	0,457
XXXVII	3	Рыночное.	29/xi	42	желтоват.	кисл.	0,866	32	14,87	0,43	0,312
XXXVIII	4	Горохов. ул. 12 колон. лавки.	30/xi	36	блѣдн.	горьк	0,864	34	11,92	2,26	2,047
XXXIX	5	Изъ нервн. клиник.	1/xii	—	желт.	норм.	0,8655	34	8,34	1,71	1,567
XL	6	Новорын. ул. 21 мол.	3/xii	44	желтоват.	норм.	0,866	35	9,94	0,48	0,464
XLI	7	Широк. ул. 30 мол.	1900 10/i	38	желт.	норм.	0,8675	34	13,72	1,63	1.454
XLII	8	Рыночное. . . .	20/i	34	норм	альн.	0,868	34	11,25	0,70	0,600
XLIII	9	Рыночное. . . .	21/i	33	желтоват.	норм	0,867	32	12,56	0,31	0,295
XLIV	10	Рыночное. . . .	24/i	33	норм	альн.	0,867	34	17,30	0,09	слѣд.
XLV	11	Рыночное. . . .	17/iv	30	норм	альн.	0,867	33	15,09	0,52	0,361
XLVI	12	Рыночное. . . .	17/iv	30	норм	альн.	0,867	33	14,18	0,43	0,267
XLVII	13	Рыночное. . . .	17/iv	30	норм.	кисловат	0,866	32	12,28	0,36	0,192
XLVIII	14	Рыночное. . . .	17/iv	30	норм	альн.	0,867	33	13,04	0,39	0,222
XLIX	15	Рыночное. . . .	17/iv	30	желт.	норм.	0,865	34	12,45	0,67	0,455

масло.

Таблица № 3.

Жира.	Бѣлковъ.	Нуклеина и казеина.	N—несодерж. вещ.	Числа. Köttstorfer'a.	Reichert Meissl'я.	Hehl'я.	Коэффиціен. кислотн.	Градусы кислотн.	Консерв. вещества.	Красящ. вещества.	Примѣчаніе.
89,51	0,654	0,666	0,414	218,1	22,74	43,84	3,7	6,5	—	Орлеанъ.	При растапливаніи выпалъ соръ, изъ грязи и зеренъ масло зернистое.
87,34	0,625	0,640	0,729	223,9	26,95	35,89	1,5	2,6	—	—	
82,26	1,289	1,318	1,155	234,3	31,5	28,6	3,6	6,4	—	Орлеанъ.	
83,89	1,025	1,044	0,909	217,7	25,5	41,2	9,5	16,9	—	—	Съ бѣлыми пятнами.
88,52	0,560	0,570	0,868	226,8	29,7	30,6	2,3	4,0	—	—	
87,67	0,877	0,891	1,034	212,4	25,3	33,6	1,1	1,9	—	—	
83,15	0,638	0,649	0,866	228,1	26,6	33,3	3,1	5,5	—	Орлеанъ.	
86,84	0,591	0,601	0,619	233,5	28,6	36,6	1,2	2,1	—	—	Съ одного боку запачкано.
84,52	0,607	0,618	2,004	229,3	28,3	29,2	7,1	12,6	—	Орлеанъ.	Очень грязное какъ внутри, такъ и снаружи.
80,19	1,094	1,114	1,321	225,9	27,4	25,1	7,1	12,6	—	—	Снаружи соръ сѣна и сѣнныхъ сѣмянъ.
82,57	0,850	0,866	0,969	227,4	28,3	35,7	4,4	7,8	—	—	
83,86	0,702	0,715	0,826	234,0	30,8	32,9	3,2	5,6	—	—	
85,41	0,889	0,904	1,043	225,3	28,8	33.4	8,4	14,9	—	—	Съ нижней стороны довольно толстый бѣлый налетъ.
84,75	0,850	0,866	0,964	230,1	29,2	33,5	4,9	8,7	—	—	
85,03	1,206	1,231	0,642	228,2	28,9	33,6	3,5	6,2	—	Орлеанъ.	

Общій порядокъ анализовъ.	Число анализовъ.	Гдѣ куплено масло.	Число когда куплено.	Цѣна за ф.	Цвѣтъ.	Запахъ.	Удѣльный вѣсъ.	Точка плавленія.	Воды.	Золы.	Хлористаго натра.	Жира.	Бѣлковъ.	Нуклеина и казеина.	N — несодерж. вещ.	Числа. Kottstorfer'a.	Числа. Reichert Meisl'я.	Числа. Hübl'я.	Коэффиц. кислотн.	Градусы кислотн.	Консерв. вещества.	Красящ. вещества.	Примѣчаніе
L	16	Рыночное. . .	17/IV	30	желт.	норм.	0,866	33	15,80	0,27	0,145	81,51	0,670	0,681	0,754	223,1	25,8	41.8	6,2	11,0	—	Орлеанъ.	Очень мягкое.
LI	17	Рыночное. . . .	19/IV	29	норм	альн.	0,867	32	10,56	1,90	1,753	85,37	0,912	0,923	1,255	229,5	26,9	32,3	4,3	7,6	—	—	
LII	18	Рыночное. . . .	19/IV	29	желтоват.	норм.	0,8665	33	13,05	0,54	0·367	84,71	0,770	0,783	0,931	228,1	29,0	35.6	3,1	5,5	—	Орлеанъ.	
LIII	19	Колон. Пеплерск. ул. 10.	22/IV	36	желтоват.	норм.	0,866	33	9,37	1,39	1,205	87,60	0,705	0,717	0,936	236,4	31,6	34,2	0,9	1,6	—	Орлеанъ.	
LIV	20	Прудов. ул. 52 кол.	22/IV	38	норм	альн.	0,867	33	14,14	0,98	0,845	83,93	0,348	0,354	0,604	230,2	29,7	29,2	1,1	1,9	—	—	
LV	21	Богарн. ул. 8 мел.	22/IV	32	норм	альн.	0,866	35	14,89	0,84	0,528	82,70	0,918	0,936	0,656	226,8	25,3	36,6	5,6	9,9	—	—	
LVI	22	Яковл. ул. 11 кол.	22/IV	36	норм.	затхл.	0,867	33	37,34	1,14	0,940	79,82	0,815	0,832	0,882	234,7	30,7	34,9	2,3	4,0	—	куркума.	Снизу около 2 золотниковъ было прилипшаго совсѣмъ испорченнаго масла.
LVII	23	Аллейн. 54 мел. .	1/V	36	норм	альн.	0,867	33	13,98	0,39	0,199	84,25	0,749	0,762	0,627	227,3	29,5	34,5	6,5	11,5	—	—	
LVIII	24	Уг. Ямск. и Петерб. ул. колон.	1/V	40	норм	альн.	0,867	34	9,26	0,64	0,399	88,35	0,672	0,683	1,080	228,7	28,0	34,5	5,0	8,9	—	—	При разрѣзѣ масла были видны большія бѣлыя пятна изъ бѣлковъ.
LIX	25	Съ фермы Фауре.	1/V	35	норм	альн.	0,8655	33,5	13,93	1,13	0,908	83,21	0,858	0,874	0,872	230.3	25,9	34,1	5,7	10,1	—	—	
LX	26	Рыночное. . . .	10/V	30	норм	альн.	0,866	33	14,53	0,65	0,387	83,13	0,815	0,828	0,875	227,8	27,9	34,5	5 1	9,0	—	—	
		Среднее.	—	—	—	—	0,8663	33,4	12,78	0,89	0,696	84,67	0,805	0,810	0,857	227,6	28,0	34,2	4,2	7,5	—	—	
		Minimum.	—	—	—	—	0,864	32	8,34	0,27	0,145	79,82	0,348	0,354	0,414	212,4	22,77	25,1	0,9	1,6	—	—	
		Maximum.	—	—	—	—	0,686	35	17,34	2,26	2,047	88,59	1,289	1,318	2,004	236,4	31,6	43,84	8,4	14,9	—	—	

Кухонное масло.

Таблица № 4.

Общій порядокъ анализовъ.	Число анализовъ.	Гдѣ куплено масло.	Число, когда куплено.	Цѣна за ф.	Цвѣтъ.	Запахъ.	Удѣльный вѣсъ.	Точка плавленія.	Воды.	Золы.	Хлористаго натра.	Жира.	Бѣлковъ.	Нуклеина и казеина.	N—несодерж. нещ.	Числа. Köttstorfer'a.	Числа. Reichert Meissl'я.	Числа. Нѣтъ.	Коэффиц. кислотн.	Градусы кислоти.	Консерв. вещества.	Красящ. вещества.	Примѣчаніе.
LXI	1	Яковл. ул. 11 кол.	1899 8/XI	36	желтоват.	сырн.	0,8655	34	16,84	4,50	3,873	76,75	1,121	1,140	0,789	220,6	22,0	45,22	9,2	16,3	—	—	Масло съ бѣлыми пятнами и содержитъ крупинки угля и волоконъ.
LXII	2	Замков. ул. 13 мел. I сортъ	16/XI	35	норм	альн.	0,8655	33	10,22	2.41	2,038	84,98	1,071	1,089	1,321	216,7	23,94	38,8	3,6	6,4	—	—	Содержитъ порядочно грязи и находилось въ одной посудѣ со II сортомъ.
LXIII	3	Тамъ-же II сортъ.	16/XI	34	съ бѣл. пяти.	прогорк.	0,865	31	11,03	3,11	2,656	84,67	1,166	1,184	0,627	232,8	24,53	38,9	18,6	33,1	—	—	Продано не охотно.
LXIV	4	Рыночное	17/XI	36	желтоват.	норм.	0,8655	32	12,12	2,15	2,029	83,37	1,272	1,293	1,089	223,4	23,3	40,5	8,1	14,4	—	—	Снаружи содержитъ грязь.
LXV	5	Рыночное	17/XI	32	желтоват.	кисл.	0,865	32,5	8,30	0,87	0,629	88,94	0,972	0,987	1,018	213,5	23,0	41,7	12,9	22,9	—	—	Съ бѣлымъ налетомъ.
LXVI	6	Солян. ул. 5 мел.	22/XI	36	желт.	норм.	0,866	33	9,03	3,13	2,803	85,86	1,020	1,038	0,961	224,7	26,41	38,2	10,1	18,0	—	Орлеанъ.	Съ бѣлыми пятнами.
LXVII	7	Рыночн. ул. мел.	22/XI	36	бѣлый	кисл.	0,8645	32	15,36	3,12	2,887	79,61	1,088	1,108	0,821	227,0	26,07	34,8	11,3	20,0	—	—	Содержитъ соръ.
LXVIII	8	Техел. ул. 22 мел.	23/XI	36	желтоват.	прогорк.	0,866	32	8,87	1,14	0,960	87,88	1,324	1,356	0,783	218,6	27,6	36,0	11,6	20,6	—	—	Съ толстымъ бѣлымъ налетомъ.
LXIX	9	Иванов. ул. прот. универ. мелочн.	23/XI	36	желтоват.	норм.	0,866	32	9,09	6,54	6,354	81,62	1,048	1,063	1,699	225,5	30,69	35,5	3,6	6,4	—	Орлеанъ.	Съ бѣлымъ сальнымъ налетомъ и кусками соли.
LXX	10	Бонч. ул. молочн.	23/XI	36	желтоват.	кисл.	0,866	33	7,55	3,05	3,008	85,57	1,070	1,089	2,760	212,5	25,85	39,5	11,2	19,9	—	—	Испещрено бѣлыми пятнами.
LXXI	11	Мельн. ул. 27 мел.	24/XI	32	желтоват.	кисл.	0,865	33	11,27	2,21	1,629	84,66	0,887	0,898	0,975	215,4	24,75	45,3	12,1	21,5	—	—	Съ бѣлымъ налетомъ.
LXXII	12	Гильд. ул. 3 мол.	29/XI	40	оранж.	норм.	0,8655	31,5	11,79	1,08	0,965	85,50	0,590	0,601	1,038	224,2	28,4	40,8	2,6	4,6	—	Орлеанъ.	
LXXIII	13	Ратушн. ул. 18 мел.	30/XI	36	желтоват.	норм.	0,864	34	8,73	4,08	3,746	85,76	0,767	0,770	0,659	218,5	26,9	40,4	8,4	14,9	—	—	
LXXIV	14	Петерб. ул. 5 мел.	40/X	36	желтоват.	норм.	0,8655	33	8,31	3,83	3,753	85,25	1,258	1,270	1,355	225,0	29,1	37,0	10,3	18,3	—	—	

Общій порядокъ анализовъ.	Число анализовъ.	Гдѣ куплено масло.	Число, когда куплено.	Цѣна за ф.	Цвѣтъ.	Запахъ.	Удѣльный вѣсъ.	Точка плавленія.	Воды.	Золы.	Хлористаго натра.	Жиръ.	Бѣлковъ.	Нуклеина и казеина.	N—несодерж. вещ.	Числа. Kottstorfer'a.	Reichert Meissl'я.	Hehner'a.	Коэффиц. кислоты.	Градусы кислоты.	Консерв. вещества.	Красящ. вещества.	Примѣчаніе.
LXXV	15	Рыночное	1900 24/I	30	желтоват.	кисл.	0,865	33	11,26	2,17	2,005	4,24	0,978	0,993	1,355	230,0	25,4	33,7	6,1	10,8	—	—	Содержитъ грязь и покрыто бѣлымъ налетомъ.
LXXVI	16	Тоже	24/I	30	желтоват.	горьк	0,8655	33	13,87	2,39	2,203	2,93	0,571	0,581	1,237	219,9	23,1	39,5	17,5	31,1	—	—	При растапливаніи осѣли ножки таракана.
LXXVII	17	Алекс. ул. 62 мел.	24/IV	32	норм	альн.	0,8665	34	12,56	1,82	1,583	3,78	0,639	0,649	1,202	223,7	27,9	32,8	2,8	4,9	—	—	
LXXVIII	18	Складоч. ул. 5 мел.	24/IV	30	желт.	кисл.	0,867	33	14,11	4,51	4,210	2,26	1,186	1,208	0,836	217,2	26,7	33,0	8,7	15,5	—	орлеан	Содержитъ мочало, волосъ и куски соли.
LXXIX	19	Уг. Амбар. и Алекс. ул. мел.	24/IV	32	норм	альн.	0,866	32,5	11,68	5,28	4,910	0,53	0,826	0,840	0,786	222,9	28,3	30,0	8,2	14,6	—	—	Съ бѣлымъ налетомъ.
LXXX	20	Карловск. ул. 9 мел.	24/IV	34	желт.	кисл.	0,8655	33	10,73	1,52	1,253	4,12	2,103	2,140	1,526	229,3	31,5	29,9	13,5	24,0	—	орлеан	
LXXXI	21	Рыночное	28/IV	32	желтоват.	кисл.	0,866	33	12,83	2,67	2,392	2,14	1,203	1,223	1,154	226,5	27,1	33,5	11,3	20,0	—	—	
LXXXII	22	Петерб. ул. 135 мел.	1/V	28	норм.	кисл.	0,867	34	11,87	2,92	2,336	4,00	0,618	0,629	0,596	232,5	30,5	33,3	2,7	4,8	—	—	
LXXXIII	23	Песочн. ул. 38 мел.	1/V	28	желтоват.	норм.	0,865	32	7,50	4,34	3,962	25,42	0,773	0,787	1,968	233,4	33,5	34,6	4,1	7,3	—	—	
LXXXIV	24	Горная ул. 22 мел.	1/V	36	желтоват.	кисл.	0,8655	32,5	12,02	2,46	2,175	3,69	0,864	0,879	0,968	229,3	26,2	36,6	15,1	28,51	—	—	Съ бѣлымъ налетомъ, лавка содержится очень грязно.
LXXXV	25	Петров. ул. 42 мел.	1/V	32	желтоват.	кисл.	0,866	33	7,81	3,60	3,225	16,34	1,053	1,072	1,201	233,3	27,6	37,2	9,4	16,7	—	—	Съ бѣлымъ налетомъ, масло находится въ лавкѣ открытымъ.
LXXXVI	26	Солодомельнич. ул. 1 колон. 1ог. .	1/V	36	норм	альн.	0,866	33	12,04	2,49	2,186	2,34	1,058	1,078	1,077	218,2	25,6	39,5	1,1	1,9	—	—	
		Среднее . .	—	—	—	—	0,8653	32,7	11,03	2,96	2,685	5,84	1,021	1,037	1,148	223,6	26,8	35,5	9,0	15,8	—	—	
		Minimum	—	—	—	—	0,864	32	7,55	0,87	0,629	16,75	0,571	0,571	0,569	212,5	22,0	29,9	1,1	1,9	—	—	
		Maximum	—	—	—	—	0,867	34	16,84	6,54	6,554	28,94	2,103	2,140	2,760	233,4	33,5	45,3	18,6	38,1	—	—	

Таблица V.

Количество микроорганизмовъ въ маслѣ.

Общій порядокъ.	Число анализовъ.	Какое масло.	Градусы кислотности.	Соли.	Въ 1 гр. масла количество колоній.	Гдѣ покупали.
I	1	Русское .	8,3	—	486,600	Колоніальн.
VIII	2	Маргарин.	6,4	—	495,800	»
XVIII	3	Сливочное	4,8	—	49,280,000	Молочная.
XIX	4	»	4,6	—	38,702.000	»
XXI	5	»	2,3	—	32,456,000	Съ фермы.
XXII	6	»	2,6	—	2,331,000	Колбасная.
XXIII	7	»	2,1	0,033	2,896.000	»
XXIV	8	»	1,9	0,016	2,337,600	Мясная.
XXV	9	»	4,1	0,009	6,848.000	Молочная.
XXVI	10	»	4.3	0,009	10,170,000	»
XXVII	11	»	1,7	0,009	3,681,000	Торг. масл.
XXVIII	12	»	2,1	0,813	3,374,000	Тоже.
XXXV	13	Столовое .	6,5	1.726	675,000	Молочная.
XXXVI	14	»	2,6	0,457	28,990.000	»
XXXIX	15	»	4,0	1,567	384,000	Привозное.
XLI	16	»	5,5	1,454	587,000	Молочная.
XLII	17	»	2,1	0,600	21,721,000	Рынокъ.
LII	18	»	5,5	0,367	18,635.100	»
XLV	19	»	7,8	0,361	20,154,000	»
XLVI	20	»	6	0,267	5,687,000	»

Общій порядокъ.	Число анализовъ.	Какое масло	Градусы кислотности.	Соли.	Въ 1 гр. маслаколичество колоній.	Гдѣ покупали.
XLVII	21	Столовое .	14.9	0,192	12,823,000	Рынокъ.
XLVIII	22	»	8,7	0,222	15,775,000	»
XLIX	23	»	6,2	0,455	9,015,000	»
L	24	»	11,0	0,145	26,940,000	»
LII	25	»	1,6	1,205	1,073,000	Колоніальн.
LIV	26	»	1,9	0,845	8,295,000	»
LV	27	»	9,9	0,528	3,680,000	Мелочная.
LVI	28	»	4,0	0,940	14,183,000	Колоніальн.
LVII	29	»	11,5	0,199	7,643,000	Мелочная.
LVIII	30	»	8,9	0,399	13,435,000	Колоніальн.
LIX	31	»	10,1	0.908	1,088,000	Съ фермы.
LXI	32	Кухонное .	16,3	3,873	731.700	Колоніальн.
LXII	33	»	6,4	2.038	535.100	Мелочная.
LXXVII	34	»	4,9	1,533	726,000	»
LXXVIII	35	»	15,5	4.210	284,000	»
LXXIX	36	»	14,5	4,910	153,000	»
LXXX	37	»	24,0	1,253	634,000	»
LXXXII	38	»	4,8	2,366	314,000	»
LXXXIII	39	»	7,3	3,962	214,000	»
LXXXIV	40	»	28,8	2.175	83,000	»
		Средній.	—	—	9,212,870	

Таблица VI.

Изслѣдованіе на туберкулезныя бациллы.

Общій порядокъ.	Количество анализовъ.	Время впрыскив.	Вѣсъ свинки.	Поколѣла.	Захлороформирован.	Вѣсъ мертвой.	Примѣчаніе.
		1899		1899			
IX	1	20/III	388.0	5/IV	—	295,0	Peritonitis.
	2	20/III	450,0	5/IV	—	285,0	»
X	3	3/IX	350,0		30/X	470,0	Нормально.
	4	3/IX	395,0		30/X	493,0	»
XI	5	3/IX	360,0		30/X	420,0	13/X показалась плотная мышечная опухоль. При вскрытіи на мѣстѣ опухоли оказался Abscess.
	6	3/IX	420,0		30/X	480,0	Нормально.
XII	7	23/IX	425,0		15/XI	490,0	»
	8	23/IX	550,0		15/XI	610,0	»
XIII	9	27/IX	450,0		5/XI	580,0	»
XIV	10	3/X	475,0		30/XI	450,0	»
XV	11	3/X	300,0		25/XI	390,0	»
XVI	12	14/X	490,0		30/XI	630,0	»
XXXV	13	1/XI	572,0	3/IX			Peritonitis.
XXXIX	14	1/XII	455,0		1900 10/I	560,0	Нормально.
XLI	15	1900 19/I	435,0		26/II	475,0	»
XLII	16	20/I	527,0		14/II	420,0	Серьезный перитонитъ, селезенка срослась съ лѣвой почкой, грудо-

Общій порядокъ.	Количество анализовъ.	Время впрыскив.	Вѣсъ свинки.	Поколѣв.	Захлороформирован.	Вѣсъ мертвой.	Примѣчаніе.
							брюшная преграда воспалена, на печени и брюшинѣ замѣтны маленькія чечевицы. Смазные препараты съ селезенки дали туберкулезъ и получены культуры псевдотуберкулеза.
XLIII	17	21/I	435,0	5/II	—	350,0	Сильно развитъ серезный поританитъ, съ лѣвой стороны атхезивное воспаленіе. Сростаніе что и у № 15. Легкіе, сердце, и почки переполнены кровью. Остатки масла находились между кишечниками. Намазныя препараты, какъ и серезная жидкость дала *кислоокрашивающія бациллы* Культуры чистой не получили, она заросла коккоми но изолировали. Bac. coli. communis.
XLIV	18	24/I	485,0	25/I	—	—	Peritonitis.
	19	25/I	450,0	—	28/III	480,0	Нормально.
LXXV	20	24/I	362,0	—	10/III	480,0	»
LXXVI	21	24/I	675,0	25/I	—	—	Peritonit.
	22	25/I	440,0	27/I	—	—	Тоже и Bac. vulgatus.
XLV	23	17/IV	330,0	—	20/V	390,0	Нормально, но у мѣста впрыскиванія сростанія.
XLVI	24	17/IV	390,0	—	20/V	410,0	Нормально.
XLVII	25	17/IV	310,0	—	20/V	370,0	»

Общій порядокъ.	Количество анализовъ.	Время впрыскив.	Вѣсъ свинки.	Покоѣла.	Захлороформирован.	Вѣсъ мертвой.	Примѣчаніе.
XLVIII	26	17IIv	307,0		10/v	320,0	»
XLIX	27	17/IV	264,0		20/v	305,0	»
XLX	28	17/IV	511,0		20/v	520,0	Abscess.
LIII	29	22/IV	295,0		22/v	325,0	Нормальная.
LVI	30	22/IV	315,0		22/v	345,0	»
LV	31	22/IV	290,0		22/v	300,0	»
LVI	32	24/IV	355,0	7/v		220,0	Картина вскрытія, что и при № 15 и № 16 но кислоокрашивающихъ палочекъ не найдено.
LXXVII	33	24/IV	400,0		22/v	395,0	Нормально.
LXXVIII	34	24/IV	335,0	28/IV			Peritonit.
LIX	35	1/v	410,0	6/v		315,0	Peritonit, на намазныхъ препаратахъ много кокковъ.
LVIII	36	1/v	470,0		22/v	450,0	Нормально.

Въ таблицѣ I приведены результаты изслѣдованія **русскихъ топленыхъ маслъ;** изъ нихъ исключеніе составляетъ масло № VIII, которое оказалось чистымъ маргариномъ и потому въ таблицѣ выдѣлено особо.

Въ пробѣ № VIII бросается въ глаза его низкій удѣльный вѣсъ—0,862, повышенная точка плавленія—41° С., и числа: Köttstorfer'a—208,3; Reicherdt-Meissl'я—7,48 и Hübl'я—55,2.

Сдѣлавъ соотвѣтственное вычисленіе по формуламъ, мы нашли въ этой пробѣ слѣдующее количество маргарина:

По Köttstorfer'y . . 69,19%
„ Reicherdt'y . . 75,09 „
„ Meissl'ю . . . 76,19 „
„ Sendtner'y . . . 74,92 „
„ Кречеву . . . 74,76 „

Для большаго убѣжденія мы продѣлали съ этой пробой еще нѣсколько спеціальныхъ реакцій на маргаринъ, которыя дали также утвердительные результаты.

Изъ первыхъ 7 пробъ масла этой таблицы всѣ оказались чистымъ коровьимъ масломъ, но градусы кислотности у всѣхъ превышали норму, принятую нашими гигіенистами (6°).

Если для топленаго масла считать за предѣлъ кислотности 8°, такъ какъ оно только употребляется для печенія и жаренія, то удовлетворительными слѣдуетъ признать сибирское № 7 (7,1°), а также 2 пробы № 1 (8,3°) и № 6 (8,9°); остальныя же дали свыше 10° кислотности и даже 16,5°.

Подкрашенными *орлеаномъ* оказались пробы №№ 2, 4 и 5; №№ 1, 2 и 3 содержали небольшое количество сора, послѣдняя проба № 3 содержала нѣкоторое количество манной крупы, которая попала въ нее вѣроятно случайно. Маргаринъ тоже былъ загрязненъ,

Въ таблицѣ II помѣщены только результаты изслѣдованій **Сливочнаго масла:**

Воды свыше нормы 15%—содержали №№ 2, 3, 5, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 23 и 25 maximum проба № 13—22,91%, т. е. 53,84% всѣхъ пробъ сливочнаго масла.

Подозрительными въ фальсификаціи можно считать пробу № 15, давшую числа Köttstorfer'а 217,5, Reicherdt-Meissl'я 24,7 и Hübl'я 41,6, но, какъ мы выше видѣли, эти числа могутъ измѣняться и отъ корма требромъ и отъ лактаціоннаго періода.

Проба № 13, какъ нами уже указано, содержала большое количество воды и слѣдовательно и—малое количество жира 75,85%. Хотя пробы №№ 7 и 8 проданы были намъ за сливочное масло, онѣ оказались сметаннымъ, судя по содержанію большого количества бѣлковъ.

Плохо промытыми надо считать №№ 3, 7 и 12, а грязными и сорными пробы №№ 10, 12 и 13; *орлеаномъ* же подкрашены—№№ 3, 22 и 24; проба масла № 12 имѣла совершенно бѣлый сальный цвѣтъ и запахъ, но при изслѣдованіи оказалось чистымъ сливочнымъ коровьимъ масломъ; должно быть произошло это вслѣдствіе корма коровъ соломой.

Пробы, *превышающія 6° кислотности*, суть слѣдующія: №№ 5, 7, 8 и 12, т. е. 15,38% всего количества изслѣдованныхъ пробъ сливочнаго масла.

Анализы **столоваго масла** помѣщены въ таблицѣ III:

Воды свыше 15% содержатъ №№ 10, 11, 16 и 22, т. е. всего 15,38% пробъ. *Подозрительными* въ фальсификаціи, т. е давшими низкія числа Köttstorfer'а, Reicherdt-Meissl'я и высокія Hübl'я, можно считать пробы №№ 1 и 4.

Плохо приготовленными—пробу № 24, при разрѣзѣ которой видны бѣлыя пятна, состоящія изъ бѣлковъ.

Орлеаномъ подкрашены №№ 1, 3, 7, 9, 15, 16, 18 и 19; *куркумой*—№ 22.

Грязными были №№ 1, 8, 9 и 10, а содержащими бѣлый налетъ на поверхности №№ 4, 13 и 22.

Норму кислотности превышали пробы №№ 1, 3, 4, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 21, 23, 24, 25, 26, т. е. 61,53% всего количества пробъ этой таблицы.

Въ таблицѣ IV приведены анализы пробъ **кухоннаго масла** Масло это, какъ было выше сказано, проготовляется изъ лежалой смѣтаны, а потому имѣетъ большую кислотность.

Воды свыше—15% содержали только 2 пробы № 1 и № 7; содержаніе *соли* доходило свыше 6%, такъ, у пробы № 9—6,36%.

Подозрительными относительно фальсификаціи, слѣдуетъ считать №№ 1, 3, 5, 11, 13, 16 и 26.

Грязь и *соръ* содержали пробы №№ 1, 2, 4, 7, 15, 16, 18, а №№ 11 и 18 содержали кромѣ того еще кусочки соли.

Бѣлый налетъ оказался у №№ 1, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 15, 20, 24 и 25, подкрашенными же *орлеаномъ*—пробы №№ 6, 9, 12, 18 и 20, а *превышающими норму кислотности*—№№ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 23, 24 и 25, т. е. 84,61% всего количества пробъ кухоннаго масла, изслѣдованнаго на кислотность.

Обратимся теперь къ таблицѣ V, т. е. **къ количеству микроорганизмовъ въ маслѣ**. Оказывается, что бактеріальное загрязненіе Юрьевскаго масла, сравнительно, очень незначительно, хотя содержаніе бактерій колеблется отъ 83,000 до 49,280,000 въ 1 грм. масла.

Колебанія, какъ видно, зависятъ отъ количества соли въ маслѣ и отъ степени кислотности: такъ, въ пробѣ № 40, содержащей 2,18% поваренной соли и 28,8° кислотности, въ 1 грм. масла нашли мы только 83,000 колоній; напротивъ, въ № 3, при кислотности 4,8° и не содержащей соли—49,280,000, а въ № 35, при кислотности 14,5° и соли 4,91%,—153,000 колоній. Русское масло (проба № 1) содержало 486,000 ко-

лоній, а маргаринъ (проба № 2)— 495,000 колоній въ 1 грм.

Въ среднемъ, изъ 40 пробъ масла, въ 1 грм. находится 9,212,870 колоній микроорганизмовъ.

Въ таблицѣ VI, гдѣ изложены наши результаты **изслѣдованія коровьяго масла на туберкулезъ**, видно, что для опытовъ взято было 36 морскихъ свинокъ, а изслѣдовано на туберкулезныя палочки 30 пробъ различнаго масла: 8 пробъ сливочнаго, 18—столоваго и 4—кухоннаго.

Первые 4 опыта мы дѣлали съ контрольными впрыскиваніями, а для послѣдующихъ опытовъ брали по одной свинкѣ и только въ двухъ случаяхъ, при пробахъ № 18 и № 21, были впрыснуты еще по второй свинкѣ для контроля того же масла.

По вскрытію туберкулезный видъ макроскопически дали свинки № 16, 17 и 32; микроскопически схожими съ туберкулезными были свинки № 16 и № 17, но бациллы отличались отъ настоящихъ по окраскѣ и культурѣ; въ № 32 кислоокрашивающихся бациллъ не было найдено.

Отъ свинки № 6 получили на глицеринъ-агарѣ изъ селезенки и печени культуры. Послѣ посѣва на третій день появились въ термостатѣ на поверхности агара колоніи съ желтоватой пленкой, которая на 6-ой день приняла мѣдно-красную окраску. Подъ микроскопомъ видны были маленькія палочки, съ одного края немного утолщенныя, а по формѣ и расположенію принадлежащія къ роду *микробактерій*.

Окраску генціанъ-фіолетомъ принимали прекрасно, равно какъ и карболъ-фуксинъ, хотя по окрашиваніи послѣднимъ попадались между красными, розоватыя и даже синія палочки.

Съ этой культуры мы сдѣлали новые посѣвы на 5% глицеринъ-агаръ, желатину чертой и уколомъ и на 3% глицеринъ-бульонъ.

На 5% глицеринъ-агарѣ въ термостатѣ уже на 3-й день появился обильный ростъ и культура приняла мѣдно-красное окрашиваніе. Колоніи на ней были схожи съ туберкулезными, но отличались отъ послѣднихъ окраской и болѣе быстрымъ ростомъ.

На глицеринъ-бульонѣ, также въ термостатѣ, ростъ былъ очень обиленъ, образуя на поверхности ломкую розоватую пленку.

Бульонъ не мутнѣлъ.

На желатинѣ, уколомъ, при комнатной температурѣ—ростъ довольно медленный и то только въ верхней части укола. Желатина не разжижается.

Посѣвъ на желатинѣ чертой далъ ростъ тоже медленный, появлялись маленькія колоніи, принимающія также со временемъ окраску все темнѣе и темнѣе.

Въ срѣзахъ изъ органовъ свинки мы нашли бациллы, окрашивающіяся по Ziehl-Nielsen'у, но окраска эта скоро исчезала.

Культуры,—полученныя нами, какъ видно, очень близки къ культурамъ, описаннымъ Рабиновичъ, почему эту пробу масла мы и причислили къ содержащимъ псевдотуберкулезныя бациллы.

Для сравненія ихъ съ настоящими туберкулезными бациллами, мы пользовались старыми туберкулезными культурами, изъ коллекціи гигіепич. лабораторіи и свѣжими, полученными прививкою свинкѣ мокроты отъ человѣка съ сильно развитымъ туберкулезомъ; послѣ впрыскиванія мокроты свинка стала худѣть, на 23-й день была захлороформирована и вскрыта и изъ туберкуловъ были сдѣланы посѣвы на питательныя среды, которыя и послужили намъ контролемъ при сравненіи съ псевдотуберкулезными культурами.

Отъ свинки № 17 не удалось получить чистой культуры, такъ какъ послѣдняя сильно обросла кокками и Bac. coli com-

munis; послѣдній мы выдѣлили и получили его чистую культуру. Въ срѣзахъ мы открыли бациллы схожія, какъ по окраскѣ, такъ и по формѣ съ бациллами свинки № 16, а потому, судя и по скорой смерти свинки, т. е. на 15-й день, мы причисляемъ и этотъ случай къ псевдотуберкулезу.

Картина вскрытія свинки № 32 была очень похожа съ № 16 и № 17, но намъ не удалось найти бациллъ, принимающихъ кислую окраску, а потому считаемъ этотъ случай за предполагаемый псевдотуберкулезъ.

Свинка № 21 околѣла на другой день отъ Peritonit'a и масло впрыснутое ей имѣло 31,1° кислотности; для контроля было въ тотъ же день сдѣлано еще одно впрыскиваніе свинкѣ № 22, которая также околѣла на другой день. Смерть этихъ свинокъ можно приписать сильной кислотности масла. При вскрытіи было найдено сильное воспаленіе брюшины безъ выпота; изъ сдѣланнаго со стѣнки брюшины посѣва получили культуру съ нитеобразно-расположенными спороносными подвижными бациллами, которыя дали въ термостатѣ на глицеринъ-агарѣ обильный ростъ; разжижали желатину и на другихъ средахъ давали колоніи очень похожія на колоніи картофельной бациллы—Bac. mesenter. vulgat. Flügge.

Свинка № 35 пала на 5-ый день отъ гноеродныхъ кокковъ, которыя были нами выдѣлены изъ ея органовъ, но не опредѣлены ближе.

Кудиновъ [1]), изслѣдуя юрьевское молоко, нашелъ изъ 40 пробъ снятого молока—2,5% съ бугорчаткою, а для лавочнаго 5,5%. Мы изъ 30 пробъ изслѣдованнаго масла ни въ одной не нашли настоящихъ туберкулезныхъ бациллъ, но, въ 7,7%, а если считать и пробу № 32, то въ 11,5% нашли

---

[1]) Кудиновъ loc. cit. стр. 54.

псевдотуберкулезныхъ бациллъ, причемъ, главнымъ образомъ, въ рыночномъ маслѣ.

Насколько наши выводы, относительно туберкулеза, сдѣланные на основаніи изслѣдованія только 30 пробъ масла, можно распространить на все Юрьевское масло, должны показать дальнѣйшія изслѣдованія, которыя надѣемся въ виду интереса затронутаго нами вопроса, не заставятъ себя долго ждать.

ВЫВОДЫ.

Изъ всей нашей работы можно сдѣлать слѣдующіе выводы:

1) Среднія числа для продаваемаго въ г. Юрьевѣ коровьяго масла.

	Изъ 7 анализовъ.	Изъ 26 анализовъ.		
	Топленое.	Сливочное.	Столовое.	Кухонное.
Удѣльный вѣсъ . .	0,8653	0,8868	0,8663	0,8653
Точка плавленія .	25,7	34,1	33,4	32,7
Вода	0,16	14,82	12,78	11,03
Зола	0,027	0,44	0,89	2,96
Хлорист. натръ . .	—	0,31	0,60	2,685
Жиръ	99,76	83,41	84,67	83,84
Бѣлки	—	0,599	0,805	1,021
Нуклеинъ и казеинъ	—	0,610	0,810	1,037
N—несод. вещества	—	0,733	0,857	1,148
Числа. Köttstorfer'a . .	223,3	226,0	227,6	223,6
Reicherdt-Meissl'я	27,63	27,5	28,0	26,8
Hübl'я	35,5	34,4	34,2	35,5
Коэф. кислотн. . .	5,98	2,6	4,2	9,0
Градус. кислотн. .	10,63	4,6	7,5	15,8

2) Подъ вторымъ сортомъ топленаго масла въ г. Юрьевѣ продается маргаринъ.

3) Масла, фальсифицированнаго подмѣсью постороннихъ жировъ, найдено нами 1,1%, подозрительнаго же—11,6%, а масла съ превышающимъ норму содержаніемъ воды—14,28%.

4) Непригоднымъ къ употребленію, т. е. содержащимъ свыше 10° кислотности, было 38,38% всѣхъ пробъ коровьяго масла, а превышающими норму (6°) — 61,63%.

5) Недоброкачественности рыночнаго коровьяго масла много способствуетъ слабость санитарнаго надзора за содержаніемъ лавокъ, въ особенности мелочныхъ.

6) Туберкулезныхъ бациллъ масло не содержало, но въ 7,7% (11,5%) его были найдены туберкулезо-подобныя бациллы (псевдо-туберкулезныя).

7) Содержаніе микроорганизмовъ въ коровьемъ маслѣ небольше, чѣмъ въ маслѣ, изслѣдованномъ въ другихъ мѣстахъ, т. е. въ среднемъ 9,212,870 кол. въ 1 грам. масла.

8) Наибольшая кислотность масла падаетъ на кухонное масло — 84,61% всѣхъ пробъ.

9) Нисшія числа Reicherdt - Meissl'я приходятся на Октябрь и Ноябрь.

10) Юрьевское масло не содержитъ консервирующихъ веществъ и подкрашивается исключительно орлеаномъ и куркумой.

11) По степени кислотности масло можно раздѣлить на слѣдующія 6 группъ.

	Число пробъ.	
Отъ 1° — 4° . . .	20	23,25%
„ 4° — 6° . . .	16	18,61%
„ 6° — 10° . . .	17	19,77%
„ 10° — 20° . . .	26	30,23%
„ 20° — 30° . . .	5	5,81%
свыше 30° . . .	2	2,33%

12) Для доказательства чистоты коровьяго масла не достаточно опредѣленія одной составной части его, а необходимо, если нельзя произвести подробнаго анализа, совмѣстно опредѣлить по крайней мѣрѣ числа омыленія, іодное и количество летучихъ кислотъ (Meissl'я).

ОГЛАВЛЕНІЕ.

стр.

Предисловіе III

1) Литературныя данныя. Способы приготовленіямасла и его составъ 6

2) Пороки масла. Туберкулезныя бациллы въ маслѣ. Фальсификація. Способы консервированія . . . 54

3) Способы изслѣдованія. Методика химическихъ и бактеріологическихъ изслѣдованій. Результаты п ихъ оцѣнка 72

4) Выводы 121

5) Положенія 124

ВАЖНѢЙШІЯ ОПЕЧАТКИ.

Напечатано:	Слѣдуетъ читать:	Стран.	Строка.
тор—овль	*тор—говль*	3	14 сверху
Fleischmanu	Fleischmann	14	22 —
Jahresbericht	[1]) Jahresbericht	18	1 снизу
масла	масла,	21	6 —
воздуха	воздуха,	22	15 сверху
центрофуга	центрифуга	30	18 —
— Meisl'я	— Meissl'я	30	20 —
напнизшее	напнисшее	32	15 —
служать	служатъ	39	9 —
Zeitufn	Zeit. für	40	2 снизу
1998 г.	1898 г.	46	2 —
не насыщенныя	ненасыщенныя	47	4 —
[2]) Arch.	[1]) Arch.	54	1 —
Milczhtg.	Milchztg.	53	1 —
20 куб.	2,0 куб.	64	10 сверху
Hygiensche	Hygienische	65	4 снизу
1,45	11,5	83	17 сверху
послѣдній	жидкость	88	9 снизу
прбавляли	прибавляли	—	14 сверху
№ 52	№ Ł	91	1 и 18 —
0,1595	0,1605	—	5 и 17 —
ну—мерами	но—мерами	92	17 —
X	XI	98	3 —
зеренъ	зеренъ,	103	5 —
37,34	17,34	104	7 —
Hübl'я	Hübl'я	107	1 —
ГХІХ	LXIX	106	9 —
н	и	109	7 —
вспрыскиваніе	впрыскиваніе	112	1 —
мѣтѣ	мѣстѣ	112	6 —
Поколѣла.	Околѣла.	112, 113, 114	1 —
серьезный	серозный	112	3 снизу
серезный поританитъ	серозный перитонитъ	113	11 сверху
№ 15	№ 16	—	18 —
кишечниками	кишечникомъ	—	22 —
серезная	серозная	—	23 —
коккоми	кокками,	—	27 —
№ 15 и № 16	№ 16 и № 17	114	8 —
№ 6	№ 16	118	13 снизу
микробактерій	*микобактерии*	—	7 —
порядомъ	порядокъ	110	4 сверху

Изъ Гигіенической лабораторіи ИМПЕРАТОРСКАГО
Юрьевскаго Университета.

Матеріалы

къ

изученію почвеннаго воздуха подъ жилыми помѣщеніями.

ДИССЕРТАЦІЯ

на степень

МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

І. І. Треймана.

ОППОНЕНТЫ:

Проф. **К. К. Дегіо.** — Проф. **В. Г. Цёге фонъ Мантейфель.** — Проф. **Г. В. Хлопинъ.**

Юрьевъ.
Типографія Шнакенбурга.
1901.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Г. Юрьевъ, 12 мая 1901 года.

№ 661. За декана: **Рауберъ.**

I.

Литература вопроса.

Важное значеніе почвы въ гигіеническомъ отношеніи было извѣстно уже въ древности; научно-же этотъ вопросъ поставленъ лишь въ новѣйшее время Петтенкоферомъ; наблюденіями надъ почвеннымъ воздухомъ, производимыми имъ въ Мюнхенѣ въ 1870—73 г., онъ положилъ первое основаніе гигіеническимъ изслѣдованіямъ почвы и почвенныхъ газовъ.

Петтенкоферъ нашелъ, что появленіе и эпидемическое распространеніе холеры и брюшного тифа въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ зависитъ отъ высоты стоянія почвенной воды; при этомъ, считая доказаннымъ, что употребленіе воды, извлеченной изъ почвы, само по себѣ не оказываетъ вліянія на распространеніе этихъ болѣзней, онъ обратилъ вниманіе на почвенные газы и особенно на содержаніе угольной кислоты въ почвенномъ воздухѣ и надѣялся установить зависимость между качествомъ почвы и количествомъ угольной кислоты въ почвенномъ воздухѣ.

Далѣе Петтенкоферъ указалъ, что этотъ воздухъ, проникая въ подвалы и особенно въ отопляемыя жилыя помѣщенія, распространяется оттуда по всему дому, такъ что

химическимъ составомъ почвеннаго воздуха опредѣляются въ значительной степени санитарныя качества всего воздуха въ жилыхъ помѣщеніяхъ.

Что воздухъ изъ подваловъ дѣйствительно распространяется по всѣмъ верхнимъ помѣщеніямъ, обращая воздухъ всего дома въ однородный по составу воздушный столбъ, это экспериментально доказалъ J. Forster[1]) путемъ измѣреній содержанія угольной кислоты въ одномъ домѣ, въ подвалѣ котораго находилось бродившее вино. Въ подвальномъ воздухѣ, вслѣдствіе броженія вина, онъ нашелъ 43‰ угольной кислоты. Черезъ 6 часовъ онъ опредѣлилъ количество угольной кислоты въ одной изъ комнатъ нижняго (Par-terre) и 1-го этажа. Въ воздухѣ первой комнаты оказалось 1,63‰ угольной кислоты, второй — 1,08‰ —, что составляетъ 4—7 % и 2 % примѣси подвальнаго воздуха къ комнатному воздуху. Результаты получаются еще болѣе разительные, если верхнія помѣщенія отапливаются, а подвалъ остается холоднымъ. Въ этомъ случаѣ Forster обнаружилъ въ комнатѣ нижняго этажа (Par-terre) 54 %, второго (1-го) — 38 % подвальнаго воздуха.

Проф. Эрисманъ[2]) объясняетъ большую смертность среди обитателей подвальныхъ квартиръ, особенно во время эпидемій, въ значительной мѣрѣ прониканіемъ почвеннаго воздуха въ эти помѣщенія. Онъ изслѣдовалъ содержаніе угольной кислоты въ воздухѣ нѣсколькихъ подвальныхъ жилищъ въ Петербургѣ и находилъ обыкновенно по утрамъ 4—5‰ этого газа, тогда какъ въ теченіе дня, когда большинство квартирантовъ бывало внѣ дома, воздухъ содержалъ 2,5—3,0‰ угольной кислоты и болѣе. Тотъ фактъ, что почвенный воздухъ Петербурга сильно загрязненъ, онъ

---

1) J. Forster. Untersuchungen über den Zusammenhang der Luft im Boden u. Wohnung. Zeitschrift f. Biologie. Bd. XI, pag. 392.

2) Ф. Эрисманъ. Санитарное состояніе подвальныхъ жилищъ въ Петербургѣ 1879. Отд. отт.

объясняетъ большимъ количествомъ примѣсей органическихъ веществъ въ почвѣ. Вообще проф. Эрисманъ принциніально отрицаетъ пригодность подвальныхъ помѣщеній для жилищъ, но такъ какъ полное уничтоженіе ихъ, особенно въ большихъ городахъ, до поры до времени не представляется возможнымъ. то онъ требуетъ особыхъ мѣръ предосторожности при ихъ устройствѣ, съ цѣлью воспрепятствовать проникапію въ нихъ почвенной воды и почвеннаго воздуха. Такъ, онъ считаетъ необходимымъ отдѣлять отъ грунта полы и стѣны подвальныхъ жилищъ изолирующимъ, не пропускающимъ влажности слоемъ; предлагаетъ оставлять между стѣнами и окружающей ихъ почвой такъ называемое изолирующее пространство, возводя въ 1—1½ фута отъ фундамента вторую стѣну и оставляя промежутокъ пустымъ. Полъ въ подвальномъ жилищѣ долженъ быть поднятъ на нѣсколько дюймовъ надъ основаніемъ этого пустого пространства.

Dr. J. Fekete de Nagyiwány[1]) изслѣдовалъ санитарное состояніе подвальныхъ жилищъ въ Будапештѣ и нашелъ, что воздухъ въ нихъ всюду совершенно испорченъ вслѣдствіе накопленія грязи въ квартирахъ. Это обстоятельство онъ объясняетъ большой сыростью въ подвалахъ, отчего пыль и грязь такъ пристаютъ къ стѣнамъ и полу, что ихъ трудно удалить. Чтобы хоть отчасти устранить оба эти недостатка (грязь и сырость) онъ предлагаетъ усиленное провѣтриваніе.

Женщина-врачъ М. Покровская[2]) посѣтила въ Петербургѣ 101 подвальную квартиру, въ которыхъ жило

1.) Dr J. Fekete de Nagyiwány. Des logements de la population pauvre dans les grandes villes et des habitations ouvrières dans les centres industriels. Comptes-Rendus du XII. Congrès International de Médecine, Moscou 1897.

2.) Dr. M. Pokrowskaia. Des habitations ouvrières à St. Pétersbourg. Ibidem.

1121 чел. 7,5 % обитателей этихъ помѣщеній жили въ комнатахъ безъ оконъ. Всѣ эти жилища оказались въ крайне вредномъ для здоровья состояніи, какъ и слѣдовало ожидать, такъ какъ почва Петербурга по большей части болотистая, загрязнена органическими веществами и имѣетъ очень высокое стояніе почвенной воды. Въ виду этого Dr. Покровская требуетъ совершеннаго упраздненія подвальныхъ квартиръ въ низкихъ мѣстностяхъ, считая въ крайности возможнымъ допустить ихъ существованіе только въ болѣе сухихъ мѣстностяхъ города.

Въ городѣ Юрьевѣ санитарное состояніе подвальныхъ помѣщеній изслѣдовалъ Д-ръ Кубли[1]); онъ опредѣлялъ влажность въ воздухѣ квартиръ бѣднаго населенія и нашелъ, въ среднемъ изъ 223 наблюденій, 83 % относительной влажности.

По Петтенкоферу[2]) прониканіе почвеннаго воздуха въ дома обусловливается, главнымъ образомъ, присасывающимъ дѣйствіемъ натопленныхъ помѣщеній. Онъ описываетъ случай, когда свѣтильный газъ проникъ въ натопленную комнату на растояніи 20ти футовъ отъ трещины въ газовой трубѣ и вызвалъ отравленіе. Когда потомъ, по удаленіи паціента, оставили комнату нетопленной и открыли окна, такъ что она наполнилась холоднымъ воздухомъ, между тѣмъ какъ сосѣдняя комната еще топилась, притокъ газа въ первую комнату прекратился, а въ сосѣднюю теплую газъ проникъ, и жилецъ ея заболѣлъ при тѣхъ же симптомахъ отравленія, какъ и обитатель перваго помѣщенія. Въ самомъ домѣ газопроводовъ не было, а когда открыли газовую трубу на улицѣ, въ ней оказалась трещина въ

1) Untersuchungen über die Wohnungsverhältnisse der ärmeren Bevölkerungsklasse. Dorpat 1867.

2) M. v. Pettenkofer. Beziehungen der Luft zur Kleidung, Wohnung und Boden. Populäre Vorträge, I. Heft, pag. 87.

растояніи 20 футовъ отъ дома, черезъ которую обнаружились вредныя послѣдствія выдѣленія газа.

Величковскій[1]) подвердилъ, на основаніи наблюденій, предположеніе Петтенкофера о присасывающемъ дѣйствіи домовъ на свѣтильный газъ. По предложенію Петтенкофера, онъ произвелъ рядъ опытовъ для выясненія различныхъ путей распространенія свѣтильнаго газа подъ землею въ лѣтнее и зимнее время. По трубѣ, заложенной на 1 метръ въ глубину, онъ проводилъ подъ землю свѣтильный газъ. Вокругъ этой трубы, но на глубину 2 метровъ, было вставлено 8 такихъ-же трубъ на растояніи 1 метра одна отъ другой. Изъ этихъ трубъ Величковскій бралъ для изслѣдованія почвенный воздухъ, опредѣляя въ немъ количество свѣтильнаго газа. При лѣтней температурѣ онъ нашелъ во всѣхъ пробахъ воздуха приблизительно одинаковое количество газа; зимою же (при температурѣ 0^0 на открытомъ воздухѣ и 16^0 въ ближайшемъ домѣ) оказалось, что распространеніе газа совершается въ опредѣленномъ направленіи: въ воздухѣ трубъ, находящихся ближе къ дому, обнаружено значительное количесто газа, тогда какъ воздухъ въ трубахъ болѣе отдаленныхъ вовсе не содержалъ его или лишь въ ничтожныхъ количествахъ. На основаніи этихъ опытовъ Величковскій считалъ возможнымъ высказать слѣдующее положеніе: зимою, вслѣдствіе разницы въ температурахъ внѣшняго воздуха, подваловъ и жилищъ, — несмотря на сильную вентиляцію почвы въ это время года, — существуетъ всегда болѣе или менѣе значительное теченіе газа въ сторону отопляемыхъ помѣщеній.

---

1) Welitschkowsky. Experimentelle Untersuchungen über die Verbreitung des Leuchtgases und des Kohlenoxydes im Boden. Archiv f. Hygienie I, pag. 216.

Delbrück[1]) и Pfeiffer[2]) показали, что зимою температура почвеннаго воздуха подъ домами бываетъ выше температуры внѣшняго почвеннаго воздуха. Delbrück измѣрялъ температуру на глубинѣ одного фута подъ поломъ неотопляемаго лазаретнаго подвала и температуру почвы подъ открытымъ небомъ въ десяти шагахъ отъ лазарета на глубинѣ 8 футовъ. Онъ нашелъ разницу въ 2,5° — 3,0° R. Подъ домами, гдѣ всѣ помѣщенія, не исключая и подвальныхъ, отапливаются, разница должна быть еще гораздо больше. Вслѣдствіе такой разницы въ температурѣ, внѣшній, болѣе холодный воздухъ въ глубинѣ почвы оказываетъ давленіе на внутренній, болѣе теплый, вслѣдствіе чего первый и проникаетъ въ подвалы; лѣтомъ же должно происходить обратное явленіе, такъ какъ почвенный воздухъ бываетъ тогда теплѣе подъ открытомъ небомъ, чѣмъ подъ домами.

Прониканіе почвеннаго воздуха въ подвалы Renk[3]) доказываетъ посредствомъ измѣреній воздушнаго давленія въ подвалѣ и въ почвѣ дифференціальнымъ манометромъ Рекнагеля. При этихъ измѣреніхъ явно обнаружилось, что зимою давленіе почвеннаго воздуха сильнѣе подвальнаго, между тѣмъ какъ лѣтомъ инструментъ давалъ едва замѣтную разницу. Болѣе сильное давленіе обраруживалось особенно рѣзко въ вѣтренную погоду. Ренкъ объясняетъ это явленіе слѣдующимъ образомъ: вѣтеръ, встрѣчая на пути домъ, задерживается стѣнами, проникаетъ въ почву — предполагается,что почва менѣе плотна чѣмъ стѣна — и обусловливаетъ такимъ образомъ болѣе сильное давленіе почвеннаго воздуха.

---

1) Delhrück. Mittheilungen über die Cholera in Halle. Zeitschrift f. Biologie. IV, pag. 240.

2) Pfeiffer. Einfluss der Bodenwärme auf die Verbreitung u. den Verlauf der Cholera. Zeitschrift f. Biologie. VII, pag. 295.

3) Renk. Ueber das Eindringen der Bodenluft in die Häuser. Tageblatt d. 54. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte in Salzburg 1881. pag. 193.

Доказать вліяніе вѣтра на усиленіе давленія онъ пытается слѣдующимъ образомъ. Онъ отворялъ при опытахъ дверь или окно въ подвалѣ, — и замѣчалъ обратное описанному явленіе: проникая черезъ отверстіе въ подвалъ, вѣтеръ отражался отъ стѣнъ, сила движенія воздуха обращалась въ давленіе, которое и становилось въ самомъ помѣщеніи значительнѣе чѣмъ въ почвѣ.

Fodor[1]) подтвердилъ фактъ проникапія почвеннаго воздуха въ подвалы измѣреніями угольной кислоты въ комнатѣ, помѣщавшейся на $^2/_3$ высоты въ землѣ. Онъ нашелъ въ комнатномъ воздухѣ (вообще) больше угольной кислоты, чѣмъ во внѣшнемъ, но въ верхнихъ слояхъ комнатнаго воздуха приблизительно столько-же, какъ на уровнѣ пола.

Нѣкоторое вліяніе на прониканіе почвеннаго воздуха оказываетъ выпадающій на землю дождь. Отъ дождя закупориваются отверстія на поверхности почвы, что затрудняетъ выдѣленіе воздуха изъ почвы въ атмосферу; поэтому почвенный воздухъ сильнѣе проникаетъ въ подвалы, гдѣ находитъ болѣе свободный выходъ наружу.

Boussingault и Lévy[2]) первые указали въ 1852 году на большое содержаніе угольной кислоты и малое содержаніе кислорода въ почвенномъ воздухѣ, но первыя систематическія наблюденія надъ составомъ почвеннаго воздуха, главнымъ образомъ надъ содержаніемъ въ немъ угольной кислоты, производилъ Петтенкоферъ; за его трудомъ слѣдовали работы Fleck'a, Fodor'a, Lewis'a и Cunningham'a, Nichols'a, Wolffhügel'a, Смоленскаго и др.

Петтенкоферъ[3]) изслѣдовалъ воздухъ въ каменистой почвѣ г. Мюнхена въ 1870—73 г. г. на различной глубинѣ. Для своихъ изслѣдованій онъ раскапывалъ почву и опускалъ въ нее трубы на глубину 4, 2, $1^1/_2$ и $^2/_3$ метровъ.

1) Fodor. Untersuchungen über Luft, Boden u. Wasser. 1881.
2) Referat von Fodor. Hygienie des Bodens, pag. 107.
3) Zeitschrift f. Biologie. Band VII, pag. 395 u. Band IX, pag. 250.

Затѣмъ ямы засыпались выкопанной землей, которая плотно утаптывалась. Изслѣдуя почвенный воздухъ на содержаніе въ немъ угольной кислоты, онъ проводилъ его черезъ трубки, наполенныя баритовой водой. — Онъ нашелъ, что содержаніе угольной кислоты увеличивается по направленію сверху внизъ и только въ Іюнѣ и Іюлѣ мѣсяцахъ въ верхнихъ слояхъ почвеннаго воздуха ея оказывалось больше, чѣмъ въ нижнихъ. Такому накопленію угольной кислоты въ верхнихъ слояхъ соотвѣтствовало увеличеніе содержанія ея и въ нижнихъ, которое достигало наибольшей степени въ Августѣ. Maximum и minimum содержанія угольной кислоты на различныхъ глубинахъ падали на одно и то же время: на 4 метра въ глубинѣ Петтенкоферъ нашелъ наибольшее содержаніе угольной кислоты (18,38‰) — 7. августа, наименьшее (3,01‰) — 8. февраля; на $1^1/_2$ м. — 31. іюля (14,147‰) и 28. февраля (1,58‰). Въ такомъ же отношеніи находятся среднія мѣсячныя всѣхъ анализовъ. Наибольшая средняя величина для глубины 4 метровъ за Августъ мѣсяцъ равняется 16,138‰ угольной кислоты, для $1^1/_2$ м. также за Августъ — 10,387‰. Нѣсколько въ иномъ родѣ представляются колебаніа minimum'овъ содержанія угольной кислоты: на глубинѣ 4 метровъ среднее мѣсячное въ 4,106‰ угольной кислоты являлось минимальнымъ въ январѣ, на $1^1/_2$ м. mmimum обнаружился только въ февралѣ въ 2,432‰. Наибольшее и наименьшее содержаніе угольной кислоты Петтенкоферъ во всѣ три года своихъ изслѣдованій находилъ всегда въ одно и то-же время: наибольшее въ августѣ, наименьшее въ февралѣ. Среднее количество углекислоты въ почвенномъ воздухѣ оказалось въ 1871 г. значительно выше, чѣмъ въ предидущемъ.

Dr. Fleck[1]) для своихъ анализовъ тоже раскапывалъ поч-

1) 2., 3., 4. Jahresherioht d. chemischen Centralstelle für öffentlich Gesundheitspflege zu Dresden, pag. 15, 35.

ву. Онъ изслѣдовалъ почвенный воздухъ на содержаніе въ немъ угольной кислоты и кислорода. Почва на мѣстѣ изслѣдованій, на правомъ и лѣвомъ берегахъ Эльбы въ Дрезденѣ, состояла на правомъ берегу изъ мелкаго песка съ малой примѣсью органическихъ веществъ; здѣсь почвенныя воды стояли отъ поверхности низко (18 метр.); на лѣвомъ — изъ значительно болѣе загрязненнаго гравія съ высокимъ стояніемъ почвенной воды (7 м.). Онъ изслѣдовалъ воздухъ на глубинѣ 2, 4 и 6 метровъ На лѣвомъ берегу содержаніе углекислоты по направленію отъ поверхности вглубь увеличивалось, какъ и въ изслѣдованіяхъ Петтенкофера, но на правомъ уменьшалось. Только въ зимніе мѣсяцы болѣе высокіе слои почвы обнаруживали меньшее содержаніе углекислоты чѣмъ низкіе. Къ тому-же въ почвенномъ воздухѣ на правомъ берегу рѣки содержалось значительно меньше углекислоты, чѣмъ на лѣвомъ. Кромѣ опредѣленій углекислоты, Fleck сдѣлалъ также нѣсколько опредѣленій въ почвенномъ воздухѣ кислорода и нашелъ, что количество кислорода находится въ обратномъ отношеніи съ угольной кислотою: съ увеличеніемъ количества углекислоты уменьшалось количество кислорода. Изъ этого Fleck заключилъ, что углекислота въ почвенномъ воздухѣ образуется вслѣдствіе процессовъ окисленія, а не гніенія или броженія, почему и проницаемость почвы должна имѣть большое вліяніе на образованіе углекислоты, т. е. чѣмъ свободнѣе притокъ атмосфернаго воздуха въ почву, тѣмъ энергичнѣе происходятъ тамъ процессы разложенія органическихъ веществъ. Важное значеніе при образованіи этого газа приписываетъ онъ и болѣе или менѣе высокому стоянію почвенной воды; колебанія же углекислоты зависятъ по его мнѣнію главнымъ образомъ отъ атмосферныхъ осадковъ, вліяніе же температуры незначительно.

Fodor[1]) изслѣдовалъ въ Клаузенбургѣ почвенный воздухъ въ четырехъ различныхъ мѣстахъ на содержаніе въ немъ углекислоты, а иногда и кислорода. Углекислоту онъ опредѣлялъ преимущественно по методу Петтенкофера, но также и по Либиху въ эвдіометрѣ. При опредѣленіяхъ по послѣднему методу онъ находилъ слишкомъ незначительное количество углекислоты; содержаніе кислорода онъ опредѣлилъ по Либиху-Бунзену въ эвдіометрѣ. Для наблюденія онъ не раскапывалъ почвы, какъ Fleck и Петтенкоферъ, а просто вставлялъ въ землю желѣзныя трубы на опредѣленную глубину. Почва во всѣхъ четырехъ мѣстахъ изслѣдованія была загрязнена примѣсью органическихъ веществъ, но между количествомъ углекислоты и загрязненіемъ не наблюдалось какихъ-либо соотношеній, напротивъ, пробы воздуха изъ мѣстъ наиболѣе загрязненныхъ содержали наименьшее количество углекислоты; наблюдалось увеличеніе углекислоты съ поверхности въ глубину, хотя загрязненіе въ этомъ направленіи уменьшалось. Содержаніе кислорода находилось въ обратномъ отношеніи съ углекислотой. Fodor утверждалъ, что количество углекислоты въ почвѣ зависитъ, главнымъ образомъ, отъ проницаемости ея для воздуха, поэтому можетъ служить мѣриломъ послѣдней т. е. чѣмъ обильнѣе угольной кислотой воздухъ, тѣмъ слабѣе проницаемость почвы; онъ предполагаетъ далѣе, что почва тѣмъ здоровѣе, чѣмъ больше углекислоты въ почвенномъ воздухѣ, потому что незначительное количество ея служитъ доказательствомъ большой скважности и, слѣдовательно, большей доступности для органическихъ веществъ вообще и въ частности для веществъ заразныхъ. Наибольшее вліяніе на колебанія углекислоты онъ приписываетъ вѣтру, значеніе же барометрическаго давленія считаетъ въ

1) Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege. Band VII 1875, pag. 205.

этомъ отношеніи неважнымъ. Fodor опредѣлялъ и количество амміака въ почвенномъ воздухѣ и всюду приходилъ къ положительнымъ результатамъ. Онъ проводилъ почвенный воздухъ черезъ подкисленную соляной кислотой воду и колориметрически опредѣлялъ въ ней амміакъ съ помощью реагента Несслера и раствора хлористаго аммонія. Изслѣдованія почвеннаго воздуха на сѣрнистый водородъ дали отрицательные результаты.

Lewis и Cuningham[1]) изслѣдовали почвенный воздухъ около Калкутты на глубинѣ 3-хъ и 6-ти футовъ на содержаніе угольной кислоты. Они нашли, что на количество углекислоты особенно сильное вліяніе оказываютъ дожди, особенно въ верхнихъ слояхъ, тогда какъ для нижнихъ важнѣе стояніе почвенной воды. Больше всего углекислоты оказалось во время дождей, меньше всего въ сухое время года. Они объясняютъ это тѣмъ, что отъ дождя поры въ самыхъ верхнихъ слояхъ почвы засоряются, вслѣдствіе чего затрудняется обмѣнъ почвеннаго воздуха съ атмосфернымъ.

Ту-же цѣль преслѣдовалъ Nichols[2]) при наблюденіяхъ надъ почвеннымъ воздухомъ въ Бостонѣ. Мѣстомъ его работъ служила низкая мѣстность съ илистымъ грунтомъ, поднятая надъ водой насыпью изъ крупнаго песка. Авторъ полагаетъ, что колебанія въ количествѣ содержащейся въ почвенномъ воздухѣ углекислоты зависятъ отъ степени провѣтриванія почвы, обусловленнаго измѣненіями въ температурѣ воздуха; далѣе, что найденное количество углекислоты не служитъ показателемъ силы процессовъ окисленія въ почвѣ, но зависитъ главнымъ образомъ отъ диффузіи почвенныхъ газовъ въ атмосферу.

---

1) Referat von Dr. Renk. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1876, pag 691.

2) Referat von Dr. Renk. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1876, pag. 695.

Wolffhügel[1]) продолжалъ изслѣдованія Петтенкофера надъ углекислотой въ 1873—76 г. въ Мюнхенѣ. Съ 1876 г. изслѣдованія эти взялъ на себя Dr. Ренкъ.

Dr. Смоленскій[2]) изслѣдовалъ почвенный воздухъ въ Мюнхенѣ въ разныхъ мѣстахъ съ почвой одинаковаго геогностическаго состава, но съ различной степенью загрязненія органическими веществами. На основаніи своихъ наблюденій онъ пришелъ къ заключенію, что проницаемости почвы нельзя придавать слишкомъ большого значенія, какъ думали Fleck и Fodor; что, напротивъ, гораздо большее вліяніе на количество углекислоты оказываетъ загрязненіе ея органическими веществами. Онъ сомнѣвается также въ значительномъ движеніи почвеннаго воздуха въ горизонтальномъ направленіи, о которыхъ говоритъ Fodor, потому что въ этомъ случаѣ не замѣчалось бы такой разницы въ количествѣ углекислоты (въ 10 разъ больше) въ мѣстахъ, удаленныхъ одно отъ другого на 15—20 метровъ.

Въ г. Юрьевѣ до сихъ поръ появилось 3 работы по изслѣдованіямъ почвеннаго воздуха.

Въ 1890 г. Kapp и Frey отъ Іюля до Октября т. е. въ теченіи всего 3 мѣсяцевъ производили анализы почвеннаго воздуха. Первый опредѣлялъ количество угольной кислоты, второй количество кислорода и влажность. Эти работы продолжалъ Graumann съ Октября 1890 до Іюня 1891. Послѣдній опредѣлялъ въ почвенномъ воздухѣ одновременно углекислоту, влажность и кислородъ. Мѣстомъ ихъ работъ служила мѣстность на правомъ берегу р. Эмбаха, на растояніи 74,4 m. отъ нея въ югозападномъ направленіи.

Frey[3]) раскапывалъ для своихъ опытовъ почву и

1) Zeitschrift für Biologie. Band XV, 1879, pag. 98.
2) Zeitschrift für Biologie. Band XIII, 1877, pag. 383.
3) Frey: Untersuchnngen von Bodenluft, Juli bis September 1890. Inauguraldissertation, Dorpat.

вставлялъ трубы на 75 и 125 cm. глубины. Ямы онъ засыпалъ по Петтенкоферу вырытой землею, наблюдая при этомъ, чтобы земля принимала, по возможности, прежнее положеніе. Почва состояла по большей части изъ чернозема, богатаго гумусомъ. При опредѣленіи кислорода Frey пользовался методомъ Либиха, усовершенствованнымъ Hempel'емъ. Онъ пытался опредѣлить въ почвенномъ воздухѣ и содержаніе амміака, а также и сѣроводорода, но получилъ при этихъ изслѣдованіяхъ отрицательные результаты. Отсутствіе амміака, — въ противорѣчіи съ результатами анализовъ Fodor'a, — онъ объясняетъ обильнымъ содержаніемъ гумуса въ почвѣ, который имѣетъ свойство поглощать амміакъ.

Kapp[1]) опредѣлялъ угольную кислоту по способу Петтенкофера съ бутылями. Онъ наполнялъ бутылки въ 500—600 ccm. емкости изслѣдуемымъ воздухомъ и поглощалъ изъ него углекислоту съ помощью баритовой воды. Послѣ осажденія образовавшагося углекислаго барита онъ бралъ пипеткой часть стоящей сверху прозрачной жидкости и титровалъ ее растворомъ щавелевой кислоты. Колебанія углекислоты отъ ставитъ въ зависимость главнымъ образомъ отъ дождя и отъ почвенной воды. Онъ нашелъ, что дождь уменьшаетъ количество углекислоты въ почвенномъ воздухѣ, а у Lewis'a и Cuningham'a[2]) при наблюденіяхъ надъ почвеннымъ воздухомъ въ Индіи, въ періодъ дождей оказалось ея больше. По мнѣнію Kapp'a это кажущееся противорѣчіе объясняется тѣмъ, что Lewis и Cuningham имѣли дѣло съ очень высохшей почвой, способной поглощать большое количество воды, такъ что, несмотря

---

1) Walter Kapp. Untersuchungen über den Kohlensäuregebalt der Bodenluft, ausgeführt in Dorpat von Mitte Juli bis Mitte October 1890 — Inauguraldissertation.

2) Opus Cit. .

на продолжительные дожди, только верхніе слои ея были пропитаны водою; это затруднило обмѣнъ атмосфернаго и почвеннаго воздуха, такъ какъ скважины почвы были закрыты. Самъ же Kapp дѣлалъ наблюденія надъ почвой, отъ дождей довольно влажной, отсырѣвшей даже на той глубинѣ, со которой онъ бралъ пробы воздуха. Вслѣдствіе этого значительное количество воздуха было вытѣснено дождемъ изъ скважинъ почвы, влѣдствіе чего образованіе углекислоты уменьшилось. Вліяніе вѣтра онъ признаетъ менѣе существеннымъ; впрочемъ дѣйствіе этого фактора онъ не могъ въ достаточной мѣрѣ прослѣдить, такъ какъ производилъ изслѣдованія въ мѣстѣ, открытомъ для вѣтра не со всѣхъ сторонъ.

Graumann[1]) опредѣлялъ углекислоту, кислородъ, влажность почвеннаго воздуха и высоту стоянія почвенной воды, при чемъ бралъ пробы воздуха изъ тѣхъ-же трубокъ, которыми пользовались Kapp и Frey и примѣнялъ при изслѣдованіяхъ углекислоты и кислорода тѣ-же методы. Амміака онъ не опредѣлялъ, такъ какъ уже Frey получилъ отрицательные результаты при своихъ изслѣдованіяхъ. Сопоставляя наблюденія, онъ дѣлаетъ обзоръ результатовъ Фрея и Каппа и приходитъ къ заключенію, что количество углекислоты въ почвенномъ воздухѣ зависитъ отъ высоты стоянія почвенной воды и отъ проницаемости почвы.

Подводя итогъ всѣмъ изслѣдованіямъ, находимъ, что по количеству углекислоты въ почвенномъ воздухѣ нельзя выводить прямого заключенія о большей или меньшей загрязненности почвы органическими веществами, такъ какъ найденное количество ея зависитъ какъ отъ образованія ея въ почвѣ, такъ и отъ обстоятелствъ, затрудняющихъ или облегчающихъ обмѣнъ почвеннаго воздуха съ атмосфер-

1) Graumann. Untersuchungen von Bodenluft in Dorpat October 1890 — Juni 91. — Inauguraldissertation.

нымъ и обусловливающихъ такимъ образомъ большее или меньшее накопленіе этого газа въ почвѣ.

Сопоставимъ теперь наиболѣе существеные факторы, оказывающіе, по имѣщимся до сихъ поръ изслѣдованіямъ и опытамъ, наибольшее вліяніе на образованіе и накопленіе углекислоты въ почвенномъ воздухѣ.

Петтенкоферъ[1]) показалъ, что угольная кислота въ почвенномъ воздухѣ не можетъ происходить отъ почвенной воды, а что, наоборотъ, присутствіе ея въ самой водѣ зависитъ отъ того, что она содержится въ почвенномъ воздухѣ; во вторыхъ, что газъ этотъ не поглощается изъ атмосферы, но возникаетъ главнымъ образомъ вслѣдствіе окисленія веществъ органическаго происхожденія. Онъ[2]) изслѣдовалъ безплодную почву Ливійской пустыни и нашелъ въ ней углекислоту въ томъ же количествѣ, какъ и въ атмосферномъ воздухѣ, между тѣмъ какъ воздухъ въ почвѣ одного оазиса содержалъ ея гораздо больше.

Wollny[3]) опытно доказалъ что органическія вещества безусловно необходимы для обильнаго образованія углекислоты въ почвѣ. Онъ составлялъ смѣси изъ торфяной и кварцевой почвъ (послѣдняя была почти совершенно свободна отъ органическихъ веществъ) и опредѣлялъ углекислоту воздуха какъ въ этой смѣси, такъ и въ чистомъ торфѣ и въ чистомъ кварцевомъ пескѣ. Онъ нашелъ, что содержаніе углекислоты увеличивается по мѣрѣ прибавленія органическихъ веществъ, хотя не вполнѣ пропорціонально прибавляемому количеству. Воздухъ чистаго кварцеваго песка заключалъ приблизительно столько же углекислоты, какъ атмосферный,

---

1) Ueber den Kohlensäuregehalt der Grundluft im Geröllboden zu München. Zeitschrift f. Biologie. Band VII.

2) Ueber den Kolensäuregehalt d. Luft der Libyschen Wüste. Jbidem. Band XI.

3) Untersuchungen über den Kohlensäuregebalt der Bodenluft. Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen XXV, pag. 378.

а въ воздухѣ почвы изъ одного торфа оказалось ея менѣе, чѣмъ въ смѣси изъ $^1/_4$ кварцеваго песка и $^3/_4$ торфа. Далѣе, онъ[1]) установилъ, что угольная кислота въ почвѣ можетъ образоваться и безъ участія атмосфернаго воздуха, слѣдовательно, не составляетъ исключительно продукта окисленія. Онъ взялъ двѣ пробы почвы, которыя, при одинаковыхъ условіяхъ, заключали почти равное количество углекислоты, и подвергъ одну изъ нихъ дѣйствію атмосфернаго воздуха, другую — дѣйствію водорода, предварительно удаливъ изъ нея воздухъ посредствомъ продолжительнаго пропусканія черезъ нее водорода; оказалось, что въ этой послѣдней пробѣ образовалось гораздо меньше угольной кислоты, чѣмъ въ первой, но количество ея было все-же довольно значительно: значитъ, рядомъ съ процессомъ окисленія въ почвѣ совершается и другой, результатомъ котораго является образованіе углекислоты.

Далѣе Wollny установилъ вліяніе температуры на образованіе углекислоты. Онъ изслѣдовалъ съ этой цѣлью воздухъ изъ искуственной смѣси почвъ, пропитанной водой, при различныхъ температурахъ. Оказалось, что съ возвышеніемъ температуры увеличивается количество углекислоты, но только до извѣстныхъ предѣловъ.

Möller[2]) пришелъ къ тѣмъ же результатамъ относительно вліянія органическихъ веществъ и температуры, какъ Wollny. Онъ нашелъ, что при 0^0 образованіе углекислоты почти совсѣмъ прекращается.

Вліяніе температуры почвы на образованіе углекислоты видно также изъ таблицъ Fleck'a[3]). Fleck объясняетъ это вліяніе тѣмъ, что при высокой температурѣ какъ условія для развитія и роста микроорганизмовъ гораздо болѣе

1) Ibidem.

2) Ueber die freie Kohlensäure im Boden. Mittheilungen aus dem forstl. Versuchswesen in Oesterreich 1878, 2. Heft.

3) l. c.

благопріятны, такъ и химическіе процессы разложенія совершаются энергичнѣе.

Что микроорганизмы играютъ довольно важную роль въ процессѣ образованія угольной кислоты, это доказалъ Wollny[1]). Въ почвѣ, подвергнутой дѣйствію хлороформа, образованіе углекислоты прекратилось хотя и не совершенно, но почти во всѣхъ случаяхъ больше, чѣмъ на половину. Онъ опредѣлялъ количество углекислоты въ воздухѣ искусственно приготовленной, смѣшанной почвы и нашелъ въ немъ 26,69—41,88 ‰ (въ среднемъ 38,1‰) углекислоты. Затѣмъ онъ прибавилъ въ эту почву хлороформа и нашелъ всего 11,29—24,85 ‰ (въ среднемъ 16,8‰) — т. е. меньше чѣмъ въ половину противъ прежняго. Подъ вліяніемъ же сулемы, такъ-же какъ и отъ нагрѣванія почвы до 115° въ теченіе 6 часовъ, образованіе углекислоты почти совершенно прекратилось. На основаніи этихъ результатовъ Wollny полагаетъ, что образованіе углекислоты зависитъ отъ химико-біологическихъ процессовъ.

Далѣе, Wollny[2]) изслѣдовалъ пять одинаковыхъ по составу, но различныхъ по физическимъ свойствамъ пробъ почвы и нашелъ, что углекислота образуется тѣмъ обильнѣе, чѣмъ мелче зерно почвы. Онъ объясняетъ это болѣе равномѣрнымъ распредѣленіемъ температуры, влажности, вслѣдствіе одинаковой величины отдѣльныхъ почвенныхъ частицъ, и условіями проницаемости почвы.

При накопленіи углекислоты важное значеніе имѣетъ проницаемость почвы, далѣе, отношеніе температуры почвы къ температурѣ атмосфернаго воздуха, количество воды въ верхнихъ слояхъ почвы, покровы почвъ и вѣтеръ.

---

1) Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen Band XXV u. XXXVI.

2) Untersuchungen über den Einfluss der physiologischen Eigenschaften den Bodens auf den Gehalt an freier Kohlensäure. Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik IV.

Wollny[1]) нашелъ, что углекислоты въ воздухѣ почвы бываетъ тѣмъ больше, чѣмъ менѣе проницаемость послѣдней. Это зависитъ, по всей вѣроятности, отъ того, что при незначительной проницаемости обмѣнъ почвеннаго и атмосфернаго воздуха затрудняется, что должно имѣть слѣдствіемъ обильное накопленіе углекислоты.

Ammon[2]) изслѣдовалъ проницаемость на различныхъ сортахъ почвы и нашелъ, что наибольшей проницаемостью обладаетъ песокъ, наименьшею глина, такъ что даже незначительная примѣсь ея къ песку значительно уменьшаетъ проницаемость послѣдняго. Кромѣ того, онъ изслѣдовалъ вліяніе влажности на проницаемость почвы и убѣдился, что очень слабая степень ея усиливаетъ проницаемость почвы, тогда какъ большое количество влаги имѣетъ совершенно противоположное дѣйствіе. Усиленіе проницаемости онъ объясняетъ тѣмъ, что при незначительной влажности въ мелкой землѣ образуются комки, между которыми возникаютъ неодинаковые по величинѣ, сравнительно большіе промежутки, облегчающіе доступъ воздуха внутрь почвы. Наоборотъ, при сильномъ увлажненіи почвы, ея поры закупориваются и проницаемость уменьшается или совершенно уничтожается. Уменьшеніе проницаемости становится еще болѣе замѣтнымъ при замерзаніи почвы; это происходитъ отъ того, что вода по замерзаніи увеличивается въ объемѣ, а отчасти и отъ того, что ледъ, какъ твердое тѣло, не вытѣсняется, какъ вода, изъ скважинъ воздушнымъ давленіемъ при прониканіи воздуха въ почву.

Растительные покровы также уменьшаютъ по наблюденіямъ Ренка проницаемость почвы для воздуха вслѣдствіе закупорки поръ корнями растеній. Въ кажущемся противо-

---

1) l. c.

2) Untersuchungen über die Permeabilität des Bodens für Luft. Forschungen auf d. Gebiete der Agrikulturphysik III, pag. 209.

рѣчіи съ послѣднимъ выводомъ находятся наблюденія Wollny[1]) надъ вліяніемъ растительнаго покрова на содержаніе углекислоты въ почвенномъ воздухѣ. Wollny доказываетъ, что почвенный воздухъ тѣмъ бѣднѣе углекислотой, чѣмъ гуще растительный покровъ и что лѣтомъ въ почвѣ, покрытой растеніями, угольной кислоты меньше, чѣмъ въ обнаженной или покрытой соломой. Зимою — наоборотъ. Онъ объясняетъ это тѣмъ, что почва, покрытая растеніями, какъ показываютъ его изслѣдованія, менѣе влажна и обладаетъ болѣе низкой температурою, чѣмъ лишенная покрова.

Барометрическое давленіе — по наблюденіямъ Wolffhügel'a[2]) и Fodor'a[3]) — не имѣютъ замѣтнаго вліянія на обмѣнъ атмосфернаго и почвеннаго воздуха. Wolffhügel приписываетъ большее вліяніе на провѣтриваніе почвы вѣтру, потому что движеніямъ атмосфернаго воздуха соотвѣтствуютъ подобныя же движенія воздуха въ почвѣ.

На обмѣнъ почвеннаго и атмосфернаго воздуха не остается безъ нѣкотораго вліянія и разница въ температурѣ. Такъ напримѣръ, днемъ, когда атмосферный воздухъ нагрѣвается быстрѣе и сильнѣе почвеннаго, уменьшается и его плотность, и вслѣдствіе неодинаковаго давленія становится замѣтнымъ теченіе почвеннаго воздуха въ атмосферный, пока не установится равновѣсіе въ плотности; ночью, наоборотъ, должно происходить усиленное прониканіе атмосфернаго воздуха въ почву.

---

1) Untersuchungen über den Einfluss der Pflanzendecke und der Beschattung auf den Kohlensäuregehalt der Bodenluft. Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik III.

2) Ueber den Einfluss der Barometerschwankungen auf die Bodengase. Amtl. Bericht der 50. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte. München 1877.

3) Hygienische Untersuchungen über Luft, Boden u. Wasser. Braunschweig 1881.

Ежедневныя колебанія углекислоты зависятъ по литературнымъ даннымъ главнымъ, образомъ, отъ вѣтра и атмосферныхъ осадковъ, вліяніе же температуры почвы можетъ быть только весьма слабымъ, такъ какъ колебанія температуры въ теченіе сутокъ слишкомъ незначительны. Но въ теченіе болѣе продолжительнаго времени этому фактору, — вмѣстѣ съ причинами, обусловливающими ту или другую степень проницаемости почвы для воздуха, слѣдуетъ приписать громадное вліяніе на колебанія углекислоты въ почвѣ; это явствуетъ уже изъ того, что въ болѣе глубокихъ слояхъ почвы разница между зимними и лѣтними измѣреніями углекислоты бываетъ гораздо меньше, чѣмъ въ верхнихъ слояхъ почвы, потому что температура въ глубинѣ гораздо постояннѣе и разница между зимою и лѣтомъ не такъ значительна, какъ вблизи поверхности почвы. Изъ причинъ, обусловливающихъ большее провѣтриваніе почвы зимою, оказываетъ большое вліяніе разница температуры почвеннаго и атмосфернаго воздуха. Зимою болѣе теплый и болѣе легкій почвенный воздухъ вытѣсняется холоднымъ и плотнымъ атмосфернымъ; лѣтомъ, наоборотъ, почвенный воздухъ имѣетъ большее напряженіе, выдѣляется изъ почвы въ атмосферу и замѣняется притокомъ изъ болѣе глубокихъ слоевъ почвы.

Что почва зимою дѣйствительно подлежитъ большему провѣтриванію чѣмъ лѣтомъ, обнаружилось при наблюденіяхъ Величковскаго [1]) надъ распространеніемъ свѣтильнаго газа въ почвѣ. Вводя зимою и лѣтомъ равное количество свѣтильнаго газа въ почву, онъ находилъ черезъ нѣкоторое время неодинаковое его количество въ почвенномъ воздухѣ въ разныя времена года. Лѣтомъ, на третій день послѣ введенія газа въ почву онъ нашелъ его въ почвенномъ воз-

1) l. c.

духѣ въ количествѣ 2,66‰, осенью же, также на третій день послѣ введенія такого же количества, — только 0,69‰, а зимою даже на 2-ой день послѣ начала опыта — всего только 0,28‰. Изъ этого онъ заключилъ, что лѣтомъ всѣ газы, а слѣдовательно и углекислота, держатся въ почвѣ дольше, чѣмъ зимою.

II.

Собственныя изслѣдованія.

Постановка опытовъ и методика.

Какъ видно изъ приведеннаго выше очерка литературы вопроса, изслѣдованій почвеннаго воздуха подъ домами, насколько намъ извѣстно, до настоящего времени сдѣлано не было.

Наша задача состояла въ пополненіи указаннаго пробѣла. Съ этой цѣлью мы произвели рядъ параллельныхъ систематическихъ наблюденій надъ химическимъ составомъ воздуха подъ поломъ подвала гигіенической лабораторіи и воздуха въ почвѣ не застроенной вблизи зданія этой лабораторіи. Почвенный воздухъ изслѣдовался на четырехъмѣстахъ: двѣ трубы, изъ которыхъ брались пробы воздуха для изслѣдованія, находились на улицѣ передъ однимъ изъ оконъ подвала гигіенической лабораторіи, около 75 cm. отъ стѣны, на глубинѣ $^1/_2$ и 1 метра; двѣ другія были помѣщены въ подвалѣ гигіенической лабораторіи на той-же глубинѣ ($^1/_2$ и 1 метръ) отъ поверхности пола подвала; полъ подвала покрытъ цементомъ и лежитъ на 115 cm. ниже уровня почвы. При своихъ собственныхъ изслѣдованіяхъ почвеннаго воздуха мы опредѣляли въ немъ количество углекислоты, кислорода и амміака. Сѣроводорода въ немъ не оказалось.

Для высасыванія воздуха изъ почвы были вставлены въ землю на опредѣленную глубину металлическія газопровод-

ныя трубы, концы которыхъ были устроены, какъ конецъ у бурава Френкеля. По окончаніи наблюденій земля, гдѣ находились трубы, была разрыта и взята проба для обстоятельнаго химическаго анализа почвы. Произвести таковой для почвы погреба было, къ сожалѣнію, неудобно, такъ какъ для этого пришлось бы ломать цементный полъ. Часть взятой для анализа почвы была употреблена для анализа въ первоначальномъ видѣ, другая часть была высушена на воздухѣ и просѣяна черезъ систему ситъ Кноппа.

Съ воздушно-сухой почвой былъ продѣланъ химическій анализъ, а также опредѣленъ объемъ поръ и водоемкость ея.

Опредѣленіе сѣроводорода. При опредѣленіи сѣроводорода мы примѣняли способъ Mohr'a, пропуская значительное количество воздуха черезъ растворъ мышьяковистой кислоты и обратно титр. по окончаніи пропусканія этотъ растворъ растворомъ іода.

Опредѣленіе амміака. Чтобы обнаружить въ почвенномъ воздухѣ амміакъ, мы пропускали воздухъ въ количествѣ 100—200 литровъ черезъ Петтенкоферовскія трубки, въ которыхъ находилась сильно разведенная, свободная отъ амміака сѣрная кислота. Затѣмъ мы нейтрализовали растворъ натровой щелочью и опредѣляли амміакъ качественно реагентомъ Несслера, а количественно колориметрически съ помощью реагента Несслера и раствора хлористаго аммонія, какъ опредѣляется содержаніе амміака въ водѣ.

Опредѣленіе углекислоты. Углекислоту мы опредѣляли по методу Петтенкофера, пропуская 5 — 10 Ltr. воздуха черезъ трубки, Петтенкофера, въ которыхъ находилось 100 cm. баритовой воды, титръ которой былъ установленъ по раствору щавелевой кислоты, содержащему въ литрѣ 2,8636 grm. чистой перекристализованной щавелевой кислоты. Одинъ кубическій сантиметръ такого раствора соотвѣтствуетъ 1 mgr. угольной кислоты. Послѣ осажденія образовавшагося углекислаго барита брали

пипеткой 50 ccm. стоящей сверху прозрачной жидкости и обратно титровали растворомъ щавелевой кислоты, употребляя въ качествѣ индикатора розоловую кислоту. Изъ разницы между кубическими сантиметрами, употребляемыми для насыщенія 50 ccm. баритовой воды до и послѣ пропусканія почвеннаго воздуха, умноженной на два, вычисляется количество угольной кислоты, находившейся въ изслѣдуемомъ объемѣ воздуха.

Опредѣленіе кислорода. Кислородъ въ почвенномъ воздухѣ мы опредѣляли по вновь предложенному, простому и быстро выполнимому способу проф. Хлопина относительно котораго проф. Dr. K. Lehmann въ своемъ учебникѣ «Methoden der practischen Hygiene» 1901[1]) отзывается слѣдующимъ образомъ: „Великую будущность имѣетъ, безъ сомнѣнія, предложенный Проф. Хлопинымъ іодометрическій методъ опредѣленія кислорода въ воздухѣ.“

Въ Маѣ мѣсяцѣ 1898 года проф. Г. В. Хлопинъ сдѣлалъ сообщеніе Русскому физико-химическому обществу въ С.-Петербургѣ о новомъ способѣ опредѣленія кислорода въ газовыхъ смѣсяхъ посредствомъ титрованія[2]). Для опредѣленій кислорода въ воздухѣ по своему способу онъ пользовался обыкновенными стклянками въ 150 кб. с. съ каучуковыми пробками. Впослѣдствіи, въ 1899 году проф. Хлопинъ[3]) построилъ два спеціальныхъ аппарата для опредѣленія кислорода и сравнилъ результаты, полученные по его способу въ этихъ аппаратахъ, съ результатами, полученными по способу Бунзена, причемъ онъ пришелъ къ заключенію, что результаты, полученные съ приборомъ съ термометромъ весьма постоянны и точны, такъ что этотъ способъ можно рекомендовать не только для гигіеническихъ, но даже для физіологи-

1) l. c. 133.
2) Въ засѣданіи 7. Мая 1898 г. Archiv. f. Hygiene. Band XXXIV
3) Вѣстникъ гигіены.

ческихъ изслѣдованій. Результаты, полученные съ приборомъ безъ термометра и съ аппаратами съ каучуковой пробкой и каучуковыми трубками, хотя и не отличаются такой точностью, но все-таки не уступаютъ результатамъ, полученнымъ по другимъ болѣе сложнымъ способамъ, употребляемымъ для опредѣленія кислорода при гигіеническихъ и техническихъ изслѣдованіяхъ.

Устройство простыхъ аппаратовъ слѣдующее: въ склянкѣ емкостью въ 150 ccm. съ притертой пробкой замѣняютъ стеклянную пробку каучуковой съ двумя отверстіями. Въ эти отверстія вставляютъ 2 стеклянныя трубки, изъ которыхъ одна доходитъ почти до дна стклянки, а другая кончается тотчасъ подъ пробкой. На наружные концы этихъ трубокъ плотно надѣваютъ каучуковыя трубки длиной 10—15 ccm., предварительно прокипяченныя съ саломъ. На нижнемъ концѣ каучуковыя трубки крѣпко привязываютъ къ стеклянной трубкѣ и заливаютъ Сѣченовской замазкой. Пробка также заливается этой замазкой. На шейкѣ стклянки дѣлается мѣтка, до которой втыкается пробка, а на обѣ каучуковыя трубки накладываются Моровскіе зажимы на опредѣленныя мѣста, отмѣчаемыя чернилами.

Для устраненія вреднаго вліянія каучука проф. Хлопинъ построилъ 2 прибора, которые по его рисунку приготовили Ритингъ въ С.-Петербургѣ и Altmann въ Берлинѣ. Въ приготовленномъ Риттингомъ приборѣ каучуковая пробка замѣнена притертой стеклянной, въ которую впаяны 2 стеклянныя трубки, одна длинная, доходящая до дна склянки, другая — кончающаяся тотчасъ подъ пробкой. Къ наружному концу длинной трубки пришлифована калиброванная трубка. Концы трубокъ кромѣ того снабжены кранами. Приготовленный Altmann'омъ приборъ отличается отъ описаннаго прибора тѣмъ, что онъ имѣетъ вмѣсто одного большого отверстія три узкихъ: къ первому пришлифована длинная трубка съ краномъ, въ среднюю вставленъ гермети-

чески запирающій отверстіе термометръ съ дѣленіями на 0,2° С. и показывающій температуру отъ — 10° до + 25° С. Третье отверстіе кончается трубкой съ краномъ.

Для производства анализа необходимы слѣдующіе реактивы:

1) Водный растворъ хлористаго марганца $MnCl^2 + 4H^2o$), содержащій въ 100 ccm. 40 grm. соли. Хлористый марганецъ не долженъ содержать желѣза.

2) Смѣсь растворовъ ѣдкаго натра и іодистаго калія: 30 grm. KJ + 32 grm. NaOHвъ 100 ccm. раствора. При приготовленіи этого раствора растворяютъ каждую соль отдѣльно, смѣшиваютъ оба раствора и разбавляютъ водой до 100 ccm. Ѣдкій натръ не долженъ содержать азотисто-кислаго калія, а іодистый калій не долженъ выдѣлять отъ прибавленія соляной кислоты іода.

3. Концентрированная соляная кислота, не содержащая свободнаго хлора.

4. $^1/_{10}$ — нормальный растворъ сѣрноватисто-кислаго натрія; 1 ccm. такого раствора соотвѣтствуетъ 0,5592 ccm. кислорода при 0° и 760 mm. барометрическаго давленія.

5. Чистый іодъ и 10% растворъ іодистаго калія или, для удобства, растворъ двухромокаліевой соли, содержащій 3,874 grm. соли въ литрѣ. Соль эту приготовляютъ по Фольгарту перекристализаціей и высушиваніемъ при 120° до постояннаго вѣса. Для установки титра сѣрноватисто-кислаго натрія берутъ 20 ccm. раствора двухромокислаго калія, соотвѣтствующіе 0,2 grm. чистаго іода, 10 ccm. 10% раствора іодистаго калія и 5 ccm. крѣпкой соляной кислоты.

6. 1% крахмальный клейстеръ, насыщенный до фильтрованія поваренной солью.

Растворъ хлористаго марганца и смѣсь KJ + NaOH приготовляются на прокипяченной дестилированной водѣ; смѣсь KJ + NaOH приготовляется ex tempore. Стоявшій нѣсколько времени растворъ хлористаго марганца для удаленія раство-

ривщагося въ немъ кислорода воздуха нужно прокипятить и быстро охладить. Титръ сѣрноватисто-кислаго натрія нужно провѣрять передъ каждымъ опытомъ.

Принципъ способа, примѣненный Винклеромъ для опредѣленія кислорода, растворенпаго въ водѣ, состоитъ въ окисленіи кислородомъ воздуха закиси марганца въ окись въ присутствіи іодистаго калія. Послѣ окончанія окисленія растворяютъ окись марганца въ соляной кислотѣ, причемъ сначала образуется хлористая соль окиси марганца, но такъ какъ окисныя соли марганца весьма непостоянны, то она сейчасъ же распадается на хлористую соль закиси марганца и свободный хлоръ, который изъ іодистаго калія вытѣсняетъ эквивалентное ему количество іода, который опредѣляется титрованіемъ сѣрноватисто-натріевой солью. Реакція, по Винклеру, протекаетъ слѣдующимъ образомъ:

1. $2\ MnCl_2 + 4\ NaOH = 4NaCl + 2\ Mn(OH)_2$
2. $2\ Mn(OH)_2 + O + H_2O = Mn(OH)_3$
3. $2\ Mn(OH)_3 + 6\ HCl = 2\ MnCl_3 + 6H_2O$
4. $2\ MnCl_3 + 2\ KJ = 2\ MnCl_2 + 2\ KCl + 2\ J.$

Какъ видно изъ формулы, 2 атома іода соотвѣтствуютъ одному атому кислорода. Такъ какъ при реакціи имѣется большой избытокъ закиси марганца, то конечнымъ продуктомъ окисленія является не окись, а закись-окись марганца.

Приборы калибровались слѣдующимъ образомъ: склянки сухія и пустыя съ пробками и зажимами, или спеціальные приборы взвѣшиваютъ на вѣсахъ съ точностью до 0,01 grm., затѣмъ наполняютъ ихъ при снятыхъ зажимахъ, resp. открытыхъ кранахъ, черезъ длинную трубку дестилированной водой комнатной температуры, затѣмъ накладываютъ зажимы на мѣста, отмѣчаемыя чернилами, или закрываютъ краны. Воду, оставшуюся въ открытыхъ концахъ трубокъ, удаляютъ фильтровальной бумагой и склянки опять взвѣшиваютъ. Разница между первымъ и вторымъ взвѣшиваніемъ, выраженная въ граммахъ, непосредственно даетъ

объемъ склянокъ въ кубическихъ сантиметрахъ. При своихъ опредѣленіяхъ мы пользовались какъ спеціальными приборами, такъ и обыкновенными склянками съ каучуковыми пробками и трубками.

Ходъ опредѣленія: Конецъ длинной трубки соединяютъ съ трубками, содержащими натристую известь и хлористый кальцій для удаленія угольной кислоты и влажности изъ воздуха. Трубки эти соединяютъ посредствомъ каучуковой трубки съ трубкой, изъ которой получается почвенный воздухъ. Соединяя теперь узкую трубку съ водянымъ насосомъ, всасываютъ въ стклянку черезъ длинную трубку почвенный воздухъ, освобожденный отъ угольной кислоты и влажности. На время наполненія воздухомъ приборы ставятъ въ стаканъ съ водой. Послѣ наполненія прибора воздухомъ вливаютъ въ приборъ 15 ccm. раствора хлористаго марганца черезъ длинную трубку, не вынимая прибора изъ воды и открывая на мгновеніе конецъ короткой трубки, чтобы выпустить вытѣняемый изъ прибора реактивомъ воздухъ. Вливаніе реактивовъ производится у простыхъ приборовъ, соединяя конецъ длинной трубки съ бюреткой, а у спеціальныхъ приборовъ вливаніе производится черезъ калиброванную, пришлифованную къ длинной трубкѣ бюретку. Потомъ оставляютъ приборъ въ томъ-же стаканѣ съ водой на нѣсколько часовъ, чтобы воздухъ насыщался парами раствора хлористаго марганца, такъ, что воздухъ изслѣдуется при полномъ насыщеніи парами этого раствора. (Напряженіе паровъ воднаго раствора хлористаго марганца указанной концентраціи, согласно изслѣдованіямъ проф. Г. А. Таммана, будетъ равняться для всякой температуры напряженію водяныхъ паровъ, насыщающихъ пространство при той-же температурѣ, умноженному на постоянный коэффиціентъ 0,857). Потомъ отмѣчаютъ температуру изслѣдуемаго воздуха при спеціальныхъ приборахъ по термометру, имѣющемуся внутри прибора, а при приборахъ безъ тер-

мометра по термометру, поставленному въ воду, въ которую погруженъ приборъ.

Отмѣтивши такимъ образомъ температуру газа, быстро вливаютъ въ приборъ черезъ длинную трубку 15 ccm. смѣси растворовъ KJ + NaOH, открывая на нѣсколько мгновеній кранъ на короткой трубкѣ. Закрывъ краны, а у простыхъ приборовъ, кромѣ того, еще заткнувши концы каучуковыхъ трубокъ стеклянными палочками, приборы сильно встряхиваютъ въ рукахъ, при чѣмъ получается довольно подвижная смѣсь. Взбалтываніе приборовъ продолжается въ теченіе 4—5 часовъ, пока не наступитъ окончаніе реакціи. Окончаніе реакціи узнается по переходу черно-бураго окрашиванія въ желто-бурое, напоминающее цвѣтъ шоколада и уже не измѣняющееся при дальнѣйшемъ взбалтываніи. Когда наступитъ этотъ моментъ, оставляютъ приборы на ночь и на другой день утромъ вливаютъ черезъ длинную трубку 20 ccm. крѣпкой соляной кислоты. Вслѣдствіе уменьшеннаго давленія соляная кислота быстро всасывается въ приборъ при открытіи крана или зажима. Послѣ всасыванія соляной кислоты закрываютъ скоро кранъ, чтобы не вошли пузырьки воздуха, слегка стряхиваютъ приборъ и оставляютъ его на нѣсколько минутъ въ покоѣ. Послѣ растворенія осадка титруютъ полученный растворъ іода въ іодистомъ каліи, прибавляя крахмальный клейстеръ, $^1/_{10}$ нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли до исчезновенія синяго окрашиванія, не переливая изъ прибора.

Вычисленіе результатовъ опредѣленія: Чтобы привезти объемъ изслѣдуемаго воздуха къ 0^0 и 760 mm. барометрическаго давленія, необходимы слѣдующія данныя:

1. Высота барометра во время взятія пробы, сведенная къ 0^0 — обозначимъ ее черезъ B.

2. Температура изслѣдуемаго воздуха — t^0.

3. Объемъ воздуха при t^0 и B, т. е. емкость прибора, въ которомъ ведется опредѣленіе — V_t.

4. Абсолютная влажность въ mm ртутнаго столба — h (Величину эту нужно умножить на 0,857, такъ какъ мы имѣемъ дѣло съ парами раствора хлористаго марганца.)

5. Коэффиціентъ расширенія газовъ.

6. Количество влитыхъ при опытѣ реактивовъ — 30 ccm.

Искомый объемъ изслѣдуемаго воздуха при 0^0 и нормальномъ давленіи назовемъ V^0.

Вычисленіе производится по формулѣ:

$$V^0 = \frac{(Vt-30).\ (B-h.\ 0{,}857)}{(1+a\ t^0).\ 760.}$$

Такимъ образомъ узнаютъ объемъ изслѣдуемаго воздуха при 0^0 и 760 mm барометрическаго давленія (V^0). Зная далѣе число ccm. $^1/_{10}$ нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли, употребленныхъ на титрованіе выдѣлившагося іода (обозначимъ его n), количество кислорода въ процентахъ опредѣлимъ по слѣдующей формулѣ, т. к. каждый кубическій сантиметръ такого раствора соотвѣтствуетъ 0,5592 ccm кислорода при 0^0 и 760 mm барометрическаго давленія:

$$X = \frac{0{,}5592.\ n.\ 100.}{V^0}$$

Результаты собственныхъ изслѣдованій и ихъ оцѣнка. Изслѣдованіе почвы. Механическій анализъ почвы далъ слѣдующіе результаты.

При просѣиваніи почвы, взятой съ $^1/_2$ метра глубины, черезъ сито Кноппа 707 grm. воздушно сухой почвы распредѣлилось такимъ образомъ:

На ситѣ съ отверстіями въ	2	mm.	6 grm.
„	1,95	„	2,5 „
„	1,25	„	5,0 „
„	1,0	„	3,5 „
„	0,95	„	20,0 „
„	0,925	„	200,0 „

450,0 grm. прошло черезъ сито съ отверстіями въ 0,925 mm.

Изъ земли съ глубины 1 метра осталось изъ770 grm. воздушно-сухого вещества

на ситѣ съ отверстіями въ	2,0	mm.	40,0 grm.
„	1,95	„	4,0 „
„	1,25	„	7,0 „
„	1,0	„	6,0 „
„	0,95	„	53,0 „
„	0,925	„	160,0 „

500,0 grm. прошло черезъ сито съ отверстіями въ 0,925 mm.

Химическій анализъ какъ воздушно сухой, такъ и первоначальной почвы далъ слѣдующіе результаты.:

Анализъ первоначальной почвы.

Составныя части.		Почва на глубинахъ.	
		$^1/_2$ м.	1 м.
		%	%
Вода въ первоначальной почвѣ.		11,97	12,67
NH^3 въ первонач. поч., считая на сухое вещество		0,0037	0,0028
Потеря при прокаливаніи	въ воздушно-сухой почвѣ.	1,49	4,02
Общее количество азота		0,14	0,16
Растворимыя въ водѣ вещества		0,0419	0,0419

Анализъ воздушно-сухой почвы.

Составныя части.	Почва съ $^1/_2$ метр.	Почва съ 1 метр.
	%	%
Вода	1,09	1,02
Угольный ангидридъ CO_2	0,280	4,411
Песокъ и силикаты, нераств. въ сол. кисл. и развед. NaOH.	90,32	79,06

	Почва	
	съ $^1/_2$ метр.	съ 1 метр.
Аморфная кремневая кисл. и раств. въ разв. NaOH силикаты.	% 2,53	% 4,44
Окись желѣза (Fe_2O_3)	2,474	2,114
Окись алюминія (Ai_2O_3)	0,6755	1,150
Ангидридъ фосфорной кислоты (P_2O_5) . .	0,0725	0,0580
„ азотной „ (N_2O_5) . .	Нѣтъ	Нѣтъ.
„ азотистой „ (N_2O_3) . .	Нѣтъ	Нѣтъ.
„ сѣрной „ (SO_3) . .	0,006	0,0095
Хлоръ (Cl)	0,0132	0,016
Окись магнія (MgO)	0,552	1,647
Окись кальція (CaO)	0,492	4,701
Окись калія (K_2O)	0,0031	0,0094
Окись натрія (Na_2O)	0,0118	0,0233
Окись марганца (MnO)	слѣды.	слѣды.
Органическія вещества	1,08	0,83
	99,6001	99,4892

Объемъ поръ воздушно-сухой почвы съ $^1/_2$ метра глубины оказался 31,45%, на глубинѣ 1 метра 30,82%.

Наибольшая или полная водоемкость по Шумахеру воздушно-сухой почвы съ 1 метра глубины составляла 29,70% по вѣсу, почвы съ $^1/_2$ метра глубины — 27,30%.

Изслѣдованіе почвеннаго воздуха. При опредѣленіи сѣроводорода мы всегда получали отрицательные результаты.

Качественныя изслѣдованія почвеннаго воздуха на амміакъ производились приблизительно разъ въ недѣлю и при этихъ опредѣленіяхъ мы всегда получали положительные результаты. Количественныхъ опредѣленій амміака мы произвели всего только нѣсть, изъ трубъ на глубинѣ 1 метра:

I. 200 Ltr. подпольнаго почвен. воз. содер. 0,08 mgr. NH_3
„ наружнаго „ „ 0,02 „

II. 200 Ltr. подпольнаго почвен. воз. содер. 0,03 mgr. NH_3.
„ наружнаго „ „ 0,01 „
III. „ подпольнаго „ „ 0,04 „
„ наружнаго „ „ 0,06 „

Результаты нашихъ изслѣдованій почвеннаго воздуха на содержаніе въ немъ угольной кислоты и кислорода, продолжавшихся 11 мѣсяцевъ, съ Апрѣля м. 1899 г. по Мартъ мѣс. 1900 г. сопоставляемъ въ слѣдующихъ таблицахъ.

Результаты химическаго изслѣдованія почвеннаго воздуха съ Апрѣля мѣс. 1899 г. по Мартъ мѣс. 1900 г.

Изъ приведенныхъ таблицъ можно вывести слѣдующія среднія числа содержанія угольной кислоты и кислорода изъ всѣхъ анализовъ, а также и среднія для разныхъ временъ года и для отдѣльныхъ мѣсяцевъ.

Число.	Наружный почвенный воздухъ.				Подпольный почвенный воздухъ.			
	1 метръ.		½ метра.		1 метръ.		½ метра.	
	Кислородъ %	Угольная кислота %	Кислородъ %	Угольная кислота %	Кислородъ %	Угольная кислота %	Кислородъ %	Угольная кислота %
	Среднія изъ всѣхъ анализовъ.							
	19.99	2,37	20,24	2,31	19,12	12,32	20,19	1,75
	Среднія для разныхъ временъ года.							
Мартъ Апрѣль Май	19,87	1,27	20,30	1,31	18,85	11,97	20,13	1,59
Іюль Августъ	19,60	3,86	19,81	4,52	18,76	14,97	19,73	2,86
Сентябрь Октябрь Ноябрь	20,06	3,04	20,25	2,69	19,43	11,55	20,33	1,19
Декабрь Январь Февраль	20,30	1,79	20,48	1,45	19,31	11,68	20,42	1,74
	Среднія мѣсячныя.							
Апрѣль . .	19,59	1,03	20,19	1,03	18.59	11,87	19,73	1,14
Май	19,64	1,56	20,17	2,09	19,00	15,29	20,00	2,49
Іюль . . .	19,55	3,78	19,74	4,95	18,65	14,69	19,63	3,44
Августъ .	19,66	3,95	19,88	4,09	18,87	15.25	19.83	2 28
Сентябрь .	19,67	3,85	19,93	4,08	18,94	15,56	20,09	1,80
Октябрь .	20,15	3,06	20,35	2,69	19,48	11,57	20,45	1,08
Ноябрь . .	20,38	2,22	20,47	1,30	19,88	7,52	20,46	0,71
Декабрь . .	20,37	1,75	20,50	1,53	19,96	7,00	20,42	1,01
Январь . .	20,17	1.94	20,47	1,59	19,10	13,09	20,35	1,95
Февраль .	20,36	1,70	20,48	1,25	18,88	14,97	20,51	2,26
Мартъ. . .	20,38	1,24	20,54	0,81	18,98	8,77	20,67	1,16

Наибольшее содержаніе угольной кислоты въ наружномъ почвенномъ воздухѣ на глубинѣ 1 и ½ метра было найдено 10 Августа (5,13‰) и 7 Іюля (5,83‰) — наименьшее 13 Апрѣля 0,58‰ и 21 и 29 Марта (0,55‰.)

Наименьшее содержаніе кислорода въ наружномъ почвенномъ воздухѣ на глубинѣ 1 и ½ метра было найдено 3 Мая (18,80%) и 12 Іюля (19,33%) — наибольшее 23 Марта (20,83%) и 21 Января (20,95%)

Наибольшее содержаніе угольной кислоты въ подпольномъ почвенномъ воздухѣ было найдено на обѣихъ глубинахъ 29- Февраля (21,63‰ и 9,74‰) — наименьшее 3 Декабря (3,17‰) и 19 Ноября (0,32‰).

Наименьшее содержаніе кислорода въ подпольномъ почвенномъ воздухѣ на глубинѣ 1 и ½ метра было найдено 11 Апрѣля (17,95%) и 21 Іюля (18,80%) наибольшее — 27 Ноября (20,51%) и 14 Марта (20,93%).

Какъ видно изъ приведенныхъ среднихъ чиселъ наименьшее мѣсячное среднее количество углекислоты въ наружномъ почвенномъ возухѣ на глубинѣ 1 метра было найдено въ Апрѣлѣ, а въ глубинѣ ½ метра — въ Мартѣ. У Граумана въ почвѣ Юрьева въ низменной части города приходилось наименьшее среднее мѣсячное содержаніе углекислоты на глубинѣ 1,25 и 0,75 метра на Декабрь; въ Мартѣ-же наблюдалось уже значительное прибавленіе этого газа. Послѣ лѣтняго maximum убыль углекислоты сдѣлалась замѣтной, какъ и у Граумана, съ Сентября; въ Январѣ обнаружено незначительное прибавленіе и съ Февраля по Апрѣль содержаніе углекислоты опять уменьшалось. Съ Мая м. углекислота стала снова прибывать, и въ Іюлѣ наблюдалось наибольшее среднее содержаніе ея въ почвѣ на глубинѣ ½ метра, въ почвѣ же на глубинѣ 1 метра — въ Августѣ мѣсяцѣ.

Среднее за мѣсяцъ количество кислорода почти одновременно уменьшалось съ повышеніемъ содержанія углеки-

слоты, и наоборотъ: — minimum'у углекислоты соотвѣтствуетъ maximum кислорода, чѣмъ подверждаются еще разъ наблюденія другихъ авторовъ (Флекка, Фодора и др.) Только въ Апрѣлѣ кислорода было меньше, чѣмъ можно было ожидать по незначительному количеству углекислоты. И. Граунанъ нашелъ въ Апрѣлѣ, несмотря на малое содержаніе углекислоты, также очень мало кислорода.

Колебанія среднихъ мѣсячныхъ въ анализахъ почвеннаго воздуха подъ подваломъ менѣе правильны, чѣмъ соотвѣтствующія данныя, относящіяся къ наружному воздуху.

Что касается средняго содержанія углекислоты по временамъ года, то наибольшее среднее количество ея во внѣшней почвѣ какъ на глубинѣ 1 метра, такъ и $^1/_2$ метра, найдено нами лѣтомъ, наименьшее весною; въ подпольномъ почвенномъ воздухѣ въ обѣихъ глубинахъ наибольшее также лѣтомъ, наименьшее — осенью.

Несмотря на благопріятныя условія для большого накопленія углекислоты въ почвенномъ воздухѣ, напр. на слабую проницаемость почвы, мы нашли при своихъ наблюденіяхъ во внѣшнемъ почвенномъ воздухѣ меньше углекислоты и больше кислорода, чѣмъ оказалось у Граумана, Фрея и Каппа. Это врядъ ли можно объяснить слабымъ притокомъ кислорода, такъ какъ по Schlösing'у и Wollny[1]) производство углекислоты не зависитъ отъ притока воздуха уже при содержаніи 8% кислорода, а при всѣхъ нашихъ наблюденіяхъ оказывалось весьма значительное количество послѣдняго. Малое содержаніе углекислоты съ большой вѣроятностью можно объяснить малой примѣсью органическихъ веществъ въ почвѣ, которая состояла главнымъ образомъ изъ глины.

Содержаніе кислорода, какъ мы видѣли, находится въ обратномъ отношеніи къ содержанію углекислоты, т. е. съ увеличеніемъ послѣдней уменьшалось количество кислорода.

Количество кислорода + углекислота въ % равнялось въ среднемъ — 20,35. Эта величина меньше %% содержанія кислорода въ атмосферномъ воздухѣ (20,96) и потому можно заключить, что угольная кислота въ почвѣ образовалась главнымъ образомъ на счетъ окисленія органическихъ веществъ кислородомъ воздуха.

Колебанія углекислоты и кислорода, особенно для внѣшняго почвеннаго воздуха, оказались при всѣхъ нашихъ наблюденіяхъ также очень незначительными вслѣдствіе слабаго дѣйствія всѣхъ условій, вызывающихъ обмѣнъ почвеннаго и атмосфернаго воздуха. Разница между наибольшимъ и наименьшимъ количествомъ углекислоты въ почвенномъ воздухѣ подъ открытымъ небомъ не превышала по нашимъ наблюденіямъ $5^0/_{00}$ за весь годъ, между тѣмъ какъ у Каппа она нерѣдко даже между двумя послѣдовательными наблюденіями достигала до $10^0/_{00}$ и болѣе. Отсюда можно заключить съ полнымъ правомъ, что колебанія углекислоты за короткіе періоды времени, т. е. за день за два, зависятъ главнымъ образомъ отъ измѣненій въ проницаемости почвы.

Содержаніе углекислоты въ почвенномъ воздухѣ подъ погребомъ, особенно на $^1/_2$ м. глубины подвержено уже большимъ колебаніямъ въ короткіе промежутки времени. Эти колебанія объясняются, конечно, частью колебаніями температуры въ воздухѣ погреба (отапливаніе) и въ почвѣ подъ нимъ, частью измѣнчивостью условій проницаемости на поверхности открытой внѣшней почвы. Такъ, количество углекислоты съ 27 на 28 Мая въ подпольномъ воздухѣ падаетъ на $3{,}15^0/_{00}$—$1{,}84\ ^0/_{00}$, въ то время какъ содержаніе ея во внѣшнемъ почвенномъ воздухѣ на глубинѣ 1 м. на $0{,}47^0/_{00}$ повышается. На оборотъ съ 28, на 29 февраля

---

1) Deutsche Vierteljahrschrift f. öffentliche Gesundheitspflege. Band 15. 1883, pag. 704.

количество углекислоты повысилось на 4,90‰ и 8,65‰; это колебаніе можно объяснить тѣмъ, что началъ таять снѣгъ, снѣговая вода проникнувъ въ почву сдѣлала ее мало проницаемой вслѣдствіе чего обмѣнъ между атмосфернымъ и почвеннымъ воздухомъ сильно затруднился, если не прекратился совершенно.

Сравнивая далѣе подпольный воздухъ съ воздухомъ наружной почвы необходимо указать еще на слѣдующую важную особенность: Подвергаясь въ общемъ дѣйствію тѣхъ же вліяній, какъ и воздухъ наружной почвы, воздухъ подпольный существенно отличается тѣмъ, что на значительной глубинѣ подвергается болѣе сильной вентиляціи, чѣмъ первый; такъ напримѣръ содержаніе углекислоты и кислорода въ подпольномъ воздухѣ на глубинѣ двухъ метровъ, считая отъ поверхности наружной почвы, оказалось при нашихъ наблюденіяхъ почти такимъ-же, какъ въ воздухѣ наружной почвы на глубинѣ $^1/_2$ м. Въ тоже время на глубинѣ 1 метр. подъ поломъ подвала составъ почвеннаго воздуха уже совершенно соотвѣствуетъ тому составу воздуха, который онъ имѣлъ бы на соотвѣтствующей глубинѣ въ наружной почвѣ. Иными словами, между воздухомъ подвальнымъ и подпольнымъ существуетъ чрезвычайно энергичный обмѣнъ. Можно сказать что подвальныя жилища вентилируются въ значительной степени почвеннымъ, а не воздухомъ свободной атмосферы; это и понятно, т. к. естественная вентиляція вслѣдствіе постоянной сырости стѣнъ подваловъ и малой проницаемости ихъ для воздуха вообще очень незначительна въ тѣхъ частяхъ стѣнъ, которыя выступаютъ изъ почвы. Уже по этой одной причинѣ огражденіе подвальныхъ помѣщеній отъ почвеннаго воздуха всѣми извѣстными санитарной техникѣ способами является дѣломъ первостепенной важности не только для населенія подваловъ, котораго можетъ и не быть, но и для жильцовъ вышележащихъ этажей.

Что же касается содержанія углекислоты въ наружномъ почвенномъ воздухѣ то мы должны на основаніи своихъ наблюденій присоединиться къ мнѣнію Д-ра. Смоленскаго, что загрязненіе почвы органическими веществами оказываетъ болѣе сильное вліяніе на составъ почвеннаго воздуха, чѣмъ это до сихъ поръ принималось.

Работа произведена мною въ гигіенической лабораторіи Императорскаго Юрьевскаго Университета и я считаю моимъ долгомъ выразить здѣсь мою искреннюю признательность глубоко уважаемому профессору Григорію Витальевичу Хлопину, какъ за предложенную тему, такъ и за его любезное руководство.

Оглавленіе.

I. Литература вопроса 3
II. Собственныя изслѣдованія 25
Постановка опытовъ и методика 25
Результаты изслѣдованій и ихъ оцѣнка 33
Положенія 45

Число.	Наружный почвенный воздухъ.							Подпольный почвенный воздухъ.												
	1 метръ.				½ Метра.			1 Метръ.			½ Метра			Tº почвеннаго воздуха на 1 метръ глубины.	Осадки.	Tº атмосфернаго воздуха.	Давленіе воздуха въ mm.	Скорость вѣтра.	Направленіе вѣтра.	Примѣчанія.
	№	Угольная кислота °/₀₀.	Кислородъ °/₀.	Азотъ °/₀.	Угольная кислота °/₀₀.	Кислородъ °/₀.	Азотъ °/₀.	Угольная кислота. °/₀₀.	Кислородъ °/₀.	Азотъ °/₀.	Угольная кислота °/₀₀.	Кислородъ °/₀.	Азотъ °/₀.	°C.	mm.	°C.		Килом. часъ.		
1899. Апрѣль																				
11.	1	0,65	20,14	79,86	0,71	20,71	79,29	11,08	17,95	82,05	0,81	19,82	80,18		0,9	1,0	44,0	17,7	W	Снѣгъ.
12.	2	0,68	19,22	80,78	0,94	20,21	79,79	7,83	18,29	81,71	0,86	19,80	80,20		—	2,8	56,4	16,4	NW	
13.	3	0,58	20,26	79,74	0,66	20,26	79,74	8,07	18,99	81,01	0,78	19,88	80,12		—	4,5	58,7	11,7	ESE	Снѣгъ.
14.	4	0,86	20,23	79,77	1,20	20,47	79,53	11,68	18,90	81,10	1,94	19,74	80,26		—	8,8	54,8	21,8	SSE	
21.	5	0,93	20,03	79,97	1,13	20,41	79,59	15,11	17,98	82,02	1,61	19,87	80,13		1,1	1,6	49,0	34,4	WSW	Снѣгъ.
23.	6	0,92	19,05	80,95	1,13	20,01	79,99	13,05	19,02	80,98	0,82	19,58	80,42		—	7,0	64,0	9,4	NE	
24.	7	1,30	19,05	80,95	1,29	19,50	80,50	13,78	18,64	81,36	1,01	19,06	80,94		—	9,4	66,5	11,0	W	
26.	8	1,70	19,43	80,57	0,72	20,03	79,97	12,11	18,86	81,14	1,03	19,71	80,29		—	12,1	67,0	9,4	SE	
28.	9	1,26	19,33	80,67	1,26	20,21	79,79	12,91	18,72	81,28	1,16	19,88	80,12		—	20,3	55,8	9,4	ESE	Туманъ.
30.	10	1,51	19,19	80,81	1,32	20,14	79,86	13,08	18,58	81,42	1,47	19,98	80,02		—	6,3	47,4	21,0	NW	
Май																				
1.	11	1,34	19,52	80,48	1,42	20,02	79,98	12,59	19,23	80,77	1,24	20,14	79,86		—	2,1	58,7	12,7	N	
3.	12	1,24	18,80	81,20	1,38	20,40	79,60	12,20	18,35	81,65	1,99	20,13	79,87		—	15,0	54,1	12,7	S	
4.	13	1,26	19,55	80,45	2,07	20,34	79,66	14,39	18,54	81,46	4,59	19,83	80,17		—	24,0	45,4	22,7	S	Дождь и гроза.
5.	14	1,52	19,57	80,43	2,00	20,36	79,64	15,52	19,58	80,42	2,63	19,73	80,27		—	14,9	53,7	19,4	W	
6.	15	1,42	19,61	80,39	2,02	20,24	79,76	16,02	19,57	80,43	3,32	20,11	79,89		2,5	17,9	55,6	12,7	SW	Дождь и гроза по полудни.
7.	16	1,54	20,38	79,62	1,69	20,68	79,32	16,33	19,11	80,89	2,25	20,64	79,36		—	16,2	57,7	19,4	W	Дождь.
8.	17	1,43	19,23	80,77	2,44	20,76	79,24	15,98	18,79	81,21	2,84	20,13	79,87		—	16,8	51,3	19,4	WSW	
10.	18	1,41	20,18	79,82	2,15	20,32	79,68	16,49	19,01	80,99	3,08	20,48	79,52		0,2	6,1	42,9	12,7	W	
11.	19	1,50	19,95	80,05	2,03	20,61	79,39	12,35	19,88	80,12	2,44	20,35	79,65		—	4,8	52,4	23,5	WNW	Снѣгъ и крупа по полудни.
12.	20	1,35	19,57	80,43	1,87	20,22	79,78	13,82	19,19	80,81	2,36	20,10	79,90		3,2	11,3	55,0	14,4	SSW	Дождь по полудни.
13.	21	1,50	18,98	81,02	1,77	20,10	79,90	14,20	18,95	81,05	2,15	19,93	80,07		0,3	11,0	53,6	6,0	SSE	〃
14.	22	1,53	19,91	80,09	2,05	20,38	79,62	18,17	18,84	81,16	2,77	19,62	80,38		3,0	11,6	50,2	16,0	E	〃
15.	23	1,72	19,68	80,32	2,24	20,10	79,90	17,64	18,90	81,10	3,06	19,91	80,09		2,6	16,0	45,7	20,2	E	〃
17.	24	1,62	19,06	80,94	2,52	20,37	79,63	18,30	18,60	81,40	2,93	19,31	80,69		2,5	11,1	49,1	11,0	SSE	〃
18.	25	1,45	19,84	80,16	2,55	19,91	80,09	16,64	19,00	81,00	2,17	19,81	80,19		—	8,3	49,9	11,0	NW	
19.	26	1,65	20,09	79,91	2,48	20,45	79,55	17,35	18,80	81,20	2,80	20,01	79,99		1,7	10,2	55,1	21,0	WSW	Дождь по полудни.
20.	27	1,93	19,88	80,12	2,48	20,10	79,90	17,12	18,67	81,33	2,11	19,97	80,03		1,1	7,0	53,3	7,7	W	Дождь до опыта.
21.	28	1,89	19,90	80,10	2,28	20,36	79,64	16,58	19,74	81,26	1,61	20,31	79,69		0,5	10,6	54,2	22,7	W	Крупа и снѣгъ до опыта.
22.	29	1,99	19,87	80,13	2,08	20,06	79,94	14,60	19,67	80,33	1,27	20,28	79,72		—	4,2	60,1	10,2	WNW	
24.	30	1,30	20,03	79,97	2,21	20,21	79,79	15,32	19,15	80,85	3,15	19,87	80,13		0,2	10,6	57,3	9,4	SE	Дождь утромъ и ночью.
25.	31	1,62	19,70	80,30	2,23	20,06	79,94	15,55	18,84	81,16	3,38	19,34	80,66		4,2	11,6	49,1	14,4	SW	Дождь до опыта.
26.	32	1,50	19,91	80,09	2,63	19,80	80,20	17,03	19,02	80,98	3,65	20,21	79,79		0,7	7,9	41,5	4,3	W	Дождь вечеромъ и ночью
27.	33	1,71	19,63	80,37	2,21	19,74	80,26	15,41	18,91	81,09	3,12	19,89	80,11		—	11,5	47,4	23,5	NNW	

Число.	Наружный почвенный воздухъ.						Подпольный почвенный воздухъ.						Т° почвеннаго воздуха на 1 м. глуб.	Осадки.	Т° атмосферн. воздуха.	Давленіе воздуха въ mm.	Скорость вѣтра	Направленіе вѣтра.	Примѣчанія.
	1 метръ.			½ метра.			1 метръ.			½ метра.							Килом. час.		
	№	Угольная кислота. %	Кислородъ %	Азотъ %	Угольная кислота %	Кислородъ %	Азотъ %	Угольная кислота %	Кислородъ %	Азотъ %	Угольная кислота %	Кислородъ %	Азотъ %	°C.	mm.	°C.				
1899. Май.																			
28.	34	2,18	19,48	80,52	2,09	19,70	80,30	12,26	18,78	81,22	1,28	20,02	79,98		—	6,6	53,0	13,5	N	Снѣгъ утромъ.
29.	35	1,56	19,16	80,84	1,81	19,46	80,54	12,77	18,26	81,74	1,32	20,00	80,00		—	6,3	54,4	9,4	NW.	
30.	36	1,51	19,23	80,77	1,70	19,91	80,09	13,15	18,63	81,37	1,31	19,98	80,02		35,9	7,4	47,1	26,0	SSW.	Дождь утромъ и ночью.
Іюль.																			
1.	37	3,11	18,86	81,14	5,51	19,89	80,11	13,67	18,47	81,53	2,39	19,33	80,67		—	22,8	62,2	11,9	ESE.	
2.	38	3,23	19,89	80,11	5,28	19,96	80,04	13,69	18,27	81,73	2,49	19,29	80,71		—	24,0	62,0	9,4	ESE.	
3.	39	3,13	19,31	80,69	5,40	19,87	80,13	13,71	18,45	81,55	2,61	19,43	80,57		—	23,8	61,5	6,8	ENE.	
5.	40	3,79	19,48	80,52	5,59	19,85	80,15	13,49	18,34	81,66	3,83	19,52	80,48		—	24,3	58,4	11,0	ESE.	
6.	41	3,55	19,25	80,75	5,24	19,44	80,56	14,17	18,92	81,08	3,83	19,51	80,49		—	24,3	56,7	15,2	E	Дождь и гроза вечеромъ.
7.	42	3,53	19,23	80,77	5,83	19,63	80,37	15,38	18,54	81,46	4,02	19,38	80,62		9,9	25,0	54,9	15,2	ESE.	Дождь по полудни.
8.	43	4,06	19,11	80,89	5,48	19,71	80,29	16,30	18,23	81,77	4,48	19,30	80,70		1,5	21,8	52,8	6,0	SW.	Дождь полудни и вечеромъ.
9.	44	3,70	19,93	80,07	5,24	19,78	80,22	15,11	19,21	80,79	3,83	19,86	80,14		1,1	19,0	53,7	12,7	WSW.	Дождь до опыта и ночью.
10.	45	3,66	19,65	80,35	5,41	19,70	80,30	15,26	19,01	80,99	3,90	19,80	80,20		2,3	16,4	50,5	11,9	SW.	
12.	46	3,59	19,72	80,28	5,15	19,33	80,67	16,18	18,50	81,50	3,97	19,69	80,31		0,1	16,5	51,2	10,2	SW.	Дождь утромъ.
13.	47	4,01	19,33	80,67	5,04	19,40	80,60	15,97	18,59	81,41	3,86	19,71	80,29		—	20,9	51,5	6,0	E.	
14.	48	4,23	19,21	80,79	5,54	19,35	80,65	15,91	18,63	81,37	3,90	19,60	80,40		0,9	23,2	49,5	7,7	SW.	Дождь по полудни и ночью.
15.	49	4,32	19,13	80,87	5,81	19,41	80,59	16,05	18,51	81,49	3,93	19,51	80,49		—	17,9	45,7	26,0	WSW.	
16.	50	3,68	19,33	80,67	5,04	19,89	80,11	14,27	19,11	80,89	3,66	19,63	80,37		5,1	18,0	48,9	12,7	WSW.	Гроза и дождь по полудни.
17.	51	3,70	19,60	80,40	4,77	19,71	80,29	15,18	18,89	81,11	4,12	19,63	80,37		0,2	17,0	50,1	9,4	SW.	Дождь вечеромъ и ночью.
19.	52	3,80	19,58	80,42	4,81	19,75	80,25	15,20	18,54	81,46	3,23	19,79	80,21		0,6	17,0	52,1	13,5	SW.	Дождь утромъ и ночью.
20.	53	3,91	19,35	80,65	4,76	19,48	80,52	15,27	18,52	81,48	3,60	19,14	80,86		—	19,1	56,8	17,7	WSW.	
21.	54	4,09	19,11	80,89	5,75	19,50	80,50	17,59	18,45	81,55	5,91	18,80	81,20		—	20,6	48,0	21,0	WSW.	
22.	55	3,85	19,62	80,38	4,21	19,71	80,29	11,96	18,54	81,46	2,46	20,22	79,78		—	15,4	51,3	24,4	WNW.	
23.	56	3,80	19,70	80,30	4,15	19,91	80,09	12,04	18,63	81,37	2,58	19,96	80,04		—	16,5	56,9	21,0	W.	Роса ночью.
24.	57	3,71	19,99	80,01	4,32	20,15	79,85	12,15	18,89	81,11	2,46	19,99	80,01		0,5	14,6	58,0	6,8	SW.	Дождь вечеромъ и ночью.
26.	58	3,26	19,96	80,04	4,23	19,82	80,18	13,70	18,74	81,26	2,89	19,82	80,18		—	13,0	52,4	13,5	NNW.	
27.	59	3,93	19,89	80,11	4,15	19,91	80,09	14,51	18,69	81,31	2,93	19,85	80,15		—	14,5	52,1	12,7	NNW.	
28.	60	4,02	19,97	80,03	4,08	19,96	80,04	15,05	18,81	81,19	2,95	19,92	80,08		—	14,9	54,0	12,7	W.	
29.	61	3,98	20,16	79,84	4,52	20,18	79,82	14,83	18,85	81,15	2,82	19,83	80,17		4,7	16,5	53,2	14,4	W.	Дождь по полудни.
30.	62	4,44	19,84	80,16	4,30	19,93	80,07	15,11	18,79	81,21	3,14	19,76	80,24	12,0	3,3	14,6	54,0	7,7	WNW.	Роса и дождь ночью.
31.	63	4,14	19,86	80,14	4,25	19,98	80,02	15,04	18,84	81,16	3,09	19,90	80,10	11,9	—	16,6	50,6	4,3	S.	

Числа.	Наружный почвенный воздухъ.						Подпольный почвенный воздухъ.						Т° почвеннаго воздуха на 1 метръ глубины.	Осадки.	Т° атмосфернаго воздуха.	Давление воздуха въ mm.	Скорость вѣтра.	Направление вѣтра.	Примѣчанія.
	1 метръ.			½ Метра.			1 Метръ.			½ Метра.									
	№	Угольная кислота ‰.	Кислородъ %.	Азотъ %.	Угольная кислота ‰.	Кислородъ %.	Азотъ %.	Угольная кислота ‰.	Кислородъ %.	Азотъ %.	Угольная кислота ‰.	Кислородъ %.	Азотъ %.	°C.	mm.	°C.		Килом. час.		
1899 Августъ																			
2.	64	3,71	20,01	79,99	4,75	19,83	80,17	14,26	18,90	81,10	3,04	20,06	79,94	11,9	—	14,8	54,0	12,7	WNW	
3.	65	4,28	19,69	80,31	4,85	19,75	80,25	14,14	18,65	81,35	2,77	19,70	80,30	11,8	—	17,0	56,3	19,4	WNW	Роса ночью.
4.	66	4,25	19,70	80,30	4,51	19,91	80,09	15,14	18,74	81,26	2,53	19,86	80,14	11,9	—	17,0	53,6	13,5	W	
5.	67	4,77	20,02	79,98	5,28	20,03	79,97	17,04	18,95	81,05	5,59	19,18	80,82	12,0	0,3	20,4	44,9	11,0	SSW	Дождь по полудни.
6.	68	4,80	19,44	80,56	5,52	20,06	79,94	17,14	18,84	81,16	6,55	19,27	80,73	12,1	3,5	12,0	38,9	16,9	S	Дождь до и послѣ опыта
10.	69	5,13	19,32	80,68	5,32	19,88	80,12	17,03	18,80	81,20	4,39	19,73	80,27	12,2	1,1	15,2	52,9	17,7	W	Дождь по полудни.
11.	70	4,78	19,43	80,57	4,92	19,90	80,10	16,69	18,86	81,14	4,15	19,20	80,80	12,2	1,3	14,3	53,0	12,7	W	Дождь во время опыта.
12.	71	4,25	19,73	80,27	4,90	19,84	80,16	16,02	18,90	81,10	3,41	19,91	80,09	12,2	1,0	13,0	53,5	15,2	WNW	Дождь по полудни.
13.	72	3,41	19,80	80,20	3,69	19,85	80,15	14,82	18,97	81,03	2,29	19,57	80,43	12,0	4,6	5,8	50,2	7,7	NW	Дождь утр. и во вр. опыта.
14.	73	3,34	19,83	80,17	2,98	20,27	79,73	15,01	18,89	81,11	0,79	20,46	79,54	11,6	10,2	7,5	47,2	27,7	NNE	Дождь до и послѣ опыта.
16.	74	3,41	19,80	80,20	3,25	19,96	80,04	14,45	18,90	81,10	0,80	20,19	79,81	11,4	3,1	11,6	47,9	19,4	NNW	Дождь утромъ и ночью
17.	75	3,28	19,85	80,15	3,15	20,04	79,96	14,22	18,72	81,28	0,86	19,50	80,50	11,0	1,5	10,9	47,7	12,7	NW	Тум. и дождь утр. и во вр. опыта.
18.	76	3,30	19,73	80,27	3,03	19,75	80,25	13,83	19,36	80,64	0,80	20,21	79,79	11,0	0,2	12,3	51,0	11,9	W	Дождь утромъ и ночью.
19.	77	3,42	19,96	80,04	3,40	19,87	80,13	14,10	19,19	80,81	0,92	19,97	80,03	11,1	0,3	14,5	51,0	11,0	W	Дождь ночью.
20.	78	3,66	19,26	80,74	3,71	19,70	80,30	15,57	18,61	81,39	1,80	19,04	80,96	11,0	9,6	13,2	44,5	9,4	SW	Дождь утромъ и по полудни.
21.	79	3,69	19,70	80,30	3,86	19,67	80,33	15,93	19,05	80,95	1,43	19,78	80,22	11,1	8,7	16,1	45,1	9,4	SW	Дождь вечеромъ
23.	80	4,15	19,43	80,57	4,01	19,64	80,36	15,81	18,62	81,38	1,37	20,04	79,96	11,4	0,1	10,0	50,0	17,7	WNW	Туманъ утр., ночью дождь.
24.	81	4,04	19,83	80,17	3,83	19,87	80,13	15,29	18,81	81,19	1,34	20,16	79,84	11,4	0,2	13,0	53,0	21,0	NW	Роса, дождь во время опыта.
25.	82	3,82	19,71	80,29	3,90	19,95	80,05	14,38	18,98	81,02	1,72	19,86	80,14	11,0	6,0	11,4	53,4	8,5	W	Туманъ утр., ночью дождь.
26.	83	4,21	19,12	80,88	4,57	19,64	80,36	15,50	18,71	81,29	2,61	19,34	80,66	10,9	0,9	15,0	40,8	17,7	WSW	Дождь и крупа утр. и вечер.
27,	84	3,85	19,47	80,53	3,83	19,79	80,21	15,13	18,61	81,39	1,45	20,13	79,87	10,9	0,2	13,0	45,3	17,7	WNW	Дождь по полудни
28.	85	4,13	19,32	80,68	3,67	19,97	80,03	15,14	18,61	81,39	1,24	20,19	79,81	10,9	—	8,9	47,4	14,4	WSW	
30.	86	3,39	19,98	80,02	3,05	20,01	79,99	14,82	19,10	80,90	1,48	20,30	69,70	10,7	0,1	13,8	54,9	11,0	E	Роса, ночью дождь.
31.	87	3,93	19,90	80,10	4,36	19,99	80,01	14,75	19,19	80,81	1,47	20,30	79,70	10,7	1,1	14,2	57,3	14,4	E	Дождь вечеромъ и ночью.
Сентябрь																				
1.	88	4,31	19,58	80,42	4,05	19,90	80,10	15,31	18,57	81,43	1,73	19,83	80,17	10,7	0,6	11,1	55,8	14,4	ENE	Дождь по полудни.
2.	89	4,11	19,78	80,22	4,03	19,88	80,12	15,20	18,80	81,20	1,54	19,92	80,08	10,7	0,2	10,9	54,0	16,0	E	Туманъ утромъ и дождь
3.	90	4,02	19,80	80,20	4,19	19,76	80,24	15,76	18,75	81,25	1,79	19,39	80,61	10,8	6,0	12,6	49,7	11,0	ESE	„ „
4.	91	4,08	19,73	80,27	4,30	19,87	80,13	16,06	18,91	81,09	2,63	19,87	80,13	11,0	1,3	12,4	44,5	7,7	SSW	„ „
6.	92	4,00	19,47	80,53	4,57	19,84	80,16	16,56	18,75	81,25	2,24	19,64	80,36	11,1	0,2	14,5	44,2	12,7	SSW	Дождь и тум. утр. и понол.
7.	93	4,54	19,33	80,67	4,93	19,73	80,27	15,50	18,86	81,14	2,72	19,66	80,34	11,2	2,0	14,6	42,9	14,4	SSW	Дождь утромъ и полудни.
8.	94	4,37	19,49	80,51	4,49	19,88	80,12	14,94	19,07	80,93	2,31	19,94	80,06	11,2	4,0	13,0	43,7	14,4	SSW	„ „

Число.	Наружный почвенный воздухъ.							Подпольный почвенный воздухъ.												
	1 метръ.				½ метра.			1 метръ.			½ метра.									
	№	Угольная кислота. ‰	Кислородъ %	Азотъ %	Угольная кислота ‰	Кислородъ %	Азотъ %	Угольная кислота ‰	Кислородъ %	Азотъ %	Угольная кислота ‰	Кислородъ %	Азотъ %	Tº почвеннаго воздуха на 1 м. глуб. °C.	Осадки. mm.	Tº атмосферн. воздуха. °C.	Давленіе воздуха въ mm.	Скорость вѣтра. Килом. часъ.	Направленіе вѣтра.	Примѣчанія.
1899 Сентябрь																				
9.	95	3,82	19,60	80,40	4,58	19,80	80,20	15,03	18,99	81,01	2,13	20,08	79,92	11,0	0,2	12,0	41,6	19,4	SW	Дождь утромъ и ночью.
10.	96	3,79	19,62	80,38	4,46	19,90	80,10	15,15	18,91	81,09	1,62	20,50	79,50	11,0	0,5	13,0	48,9	21,0	WSW	Дождь пополудни и ночью.
11.	97	3,68	19,84	80,16	4,17	19,93	80,07	15,20	18,91	81,09	2,19	20,15	79,85	10,8	0,9	11,0	48,8	16,0	SSW	Дождь до опыта.
13.	98	3,94	19,69	80,31	4,14	20,07	79,93	15,62	18,83	81,17	1,99	20,42	79,58	10,5	0,3	9,0	47,4	9,4	SW	Тум. утр., пополудни дождь.
14.	99	3,51	19,76	80,24	3,90	19,99	80,01	15,68	19,79	81,21	1,75	20,02	79,98	10,4	—	11,3	52,4	13,5	SSE	
15.	100	3,67	19,60	80,40	3,84	19,89	80,11	15,40	19,03	80,97	1,82	20,11	79.89	10,2	2,4	12,5	49,2	19,4	SSE	Дождь по полудни и ночью.
16.	101	3,73	19,67	80,33	4,00	19,98	80,02	15,27	19,39	80,61	1,62	20,46	79,54	10,2	—	14,0	56,6	16,0	SSE	
17.	102	3,57	19,85	80,15	3,85	20,06	79,94	16,43	19,27	80,73	1,29	20,43	79,57	10,2	—	16,8	55,0	21,0	SSE	Роса.
20.	103	3,85	19,86	80,14	3,95	20,02	79,98	16,15	19,10	80,90	1,21	20,51	79,49	10,5	0,1	14,5	56,8	9,4	S	Туманъ, ночью дождь
21.	104	4,00	19,37	80,63	4,83	19,73	80,27	17,02	18,90	81,10	1,63	20,24	79,76	10,6	2,1	15,6	48,0	14,4	SSW	Дождь во время опыта.
24.	105	3,18	19,86	80,14	3,23	20,25	79,75	13,58	19,36	80,64	1,52	19,86	80,14	10,6	1,2	10,2	49,5	10,2	W	Крупа и дождь по полудни.
27.	106	3,33	19,80	80,20	2,81	20,15	79,85	14,86	19,06	80,94	0,83	20,52	79,48	9,4	0,6	4,6	59,1	9,4	NW	Иней, ночью дождь
30.	107	3,54	19.86	80,14	3,32	20,01	79,99	16,61	18,70	81,30	1,51	20,28	79,72	8,7	—	10,4	51,8	22,7	WSW	Туманъ и дождь утр. ночью роса
Октябрь.																				
2.	108	3,29	19,57	80,43	3,29	20,41	79,59	14,90	19,04	80,96	1,56	20,40	79,60	8,8	2,0	6,5	46,7	12,7	SSE	Дождь до полудни.
5.	109	3,23	20,01	79,99	2,74	20,32	79,68	15,96	19,19	80,81	0,74	20,26	79,74	8,5	1,2	5,2	56,8	6,0	WNW	Дождь утр. и послѣ опыта.
8.	110	3.30	20,13	79,87	2,98	20,36	79,64	13,10	19,30	80,70	0,91	20,51	79,49	8,0	—	5,0	58,1	11.0	WSW	Туманъ утромъ.
11.	111	3,33	19,89	80,11	2,72	20,20	79,80	15,14	19,41	80,59	2,39	20,05	79,95	7,0	—	3,7	51,0	22,7	WSW	Дождь утромъ.
14.	112	2,88	20,34	79,66	2,19	20,45	78,55	10,76	19,59	80,41	0,87	20,49	79,51	6,4	0,2	0,2	47,7	17,7	NW	Снѣгъ утр. и послѣ опыта.
16.	113	2,44	20,31	79,69	2,31	20,14	79,86	10,03	19,12	80,88	0,96	20,36	79,64	6,5	—	7,8	47,1	9,4	WSW	Туманъ ночью.
20.	114	3,05	20,34	79,66	2,49	20,34	79,66	5,80	19,79	80,21	0,60	20,74	79,26	6,3	1,4	5,2	44,4	24,4	W	Дождь вечеромъ и ночью.
23.	115	2,96	20,29	79,71	2,42	20,41	79,59	9,20	19,69	80,31	0, 0	20,53	79,47	6,6	1,2	10,0	50,7	15,5	SSW	"
26.	116	2,99	20,40	79,60	2,68	50,42	79,58	10,13	19,94	80,06	0,82	20,71	79,29	7,1	0,1	10,2	58,1	14,4	SSW	Дождь ночью.
29.	117	3,20	20,25	79,75	3,11	20,52	79,48	10,74	19,80	80,20	1,17	20,53	79,47	7,6	1,1	6,3	48,6	11,0	SSW	Дождь утромъ и вечеромъ
Ноябрь.																				
1.	118	2,95	20,33	79,67	2,24	19,92	80,08	7,14	19,49	80,51	0,88	20,35	79,65	7,0	0,2	2,6	51,1	13,5	NNW	Дождь до утра.
4.	119	2,64	20,38	79,62	1,59	20,42	79,58	9,38	19,87	80,13	0,67	20,56	79,44	6,5	0,6	0,1	58,0	4,3	NW	Снѣгъ до опыта и ночью.
9.	120	2,29	19,88	80,12	1,56	20,26	79,74	7,69	19,36	80,64	0,96	20,06	79,94	5,0	1,4	—3,5	50,7	17,7	WNW	Снѣгъ ночью.
10.	121	2,40	19,57	80,43	1,50	20,21	79,79	7,06	19,23	80,77	1,03	20,08	79,92	4,6	—	—0,5	33,6	17,7	W	
11.	122	2,18	20,34	79,66	1,38	20,40	79,60	6.01	19,82	80,18	0,71	20,31	79,69	4,4	–	—6,0	45,2	14,4	W	
12.	123	2,65	20,20	79,80	1,71	20,32	79,68	7,16	19,88	80,12	1,40	20,30	79,70	4,2	5,1	—3,5	36,8	7,7	SE	Снѣгъ по полудни.

Число.	Наружный почвенный воздухъ.							Подпольный почвенный воздухъ.						Tº почвеннаго воздуха на 1 метръ глубины.	Осадки.	Tº атмосфернаго воздуха.	Давленіе воздуха въ пп.	Скорость вѣтра.	Направленіе вѣтра.	Примѣчанія.
	1 метръ.				½ метра.			1 метръ.			½ метра							Килом. час.		
	№	Угольная кислота ‰.	Кислородъ %.	Азотъ %.	Угольная кислота ‰.	Кислородъ %.	Азотъ %.	Угольная кислота. ‰.	Кислородъ %.	Азотъ %.	Угольная кислота ‰.	Кислородъ %.	Азотъ %.	ºC.	mm.	ºC.				
1899. Ноябрь																				
13.	124	2,11	20,62	79,38	1,05	20,70	79.30	6,35	20,21	79,79	0,54	20,51	79,49	4,0	—	—6,9	37,8	32,7	NW	Снѣгъ утромъ.
15.	125	2,16	20,25	79,75	1,05	20,50	79,50	6,61	20,00	80,00	0,95	20,31	79,69	3,7	1,3	0,61	32,0	22,7	WSW	Дождь до опыта.
16.	126	2,00	20,47	79,53	1,28	20,53	79,47	8,59	19,91	80,09	0,44	20,55	79,45	3,5	0,3	4,9	40,1	21,0	WNW	Дождь вечер иночью.
17.	127	1,88	20,28	79,72	1,12	20,45	79,55	10,71	19,49	80,51	0,61	20,36	79,64	3,4	0,5	2,0	42,7	21,0	NW	Крупа утромъ, снѣгъ по пол
18.	128	3,93	20,53	79,47	1,14	20,54	79,46	10,28	19.84	80.16	0,54	20,61	79,39	3,4	0,2	—1,1	46,0	6,0	SW	Снѣгъ утромъ и по пол.
19.	129	1,90	20,48	79,52	1,15	20,59	79,41	11,23	19,73	80,27	0,32	20,68	79,32	3,4	8,3	—3,8	49.8	3.5	W	Снѣгъ по пол., дождь.
20.	130	2,26	20,53	79,47	1,29	20,67	79,33	10,51	19,62	80,38	0,66	20,61	79,39	3,4	—	3,8	34.3	11,0	WSW	Туманъ, по пол. дождь.
24.	131	1,76	20,55	79,45	1,11	20,39	79,61	4.60	20,04	79,96	0,72	20,71	79,29	3,2	2,5	—5,8	39,2	17,7	N	Снѣгъ.
25.	132	1,75	20,70	79,30	1,02	20,71	79,29	6,10	20,29	79.71	0,51	20,57	79,43	3,2	0,1	—5,4	51,3	19,4	NE	Снѣгъ по полудни.
26.	133	1,84	20,55	79,45	1,18	20,65	79,35	6,10	20,34	79,66	0,52	20,51	79,49	3,1	—	—7,8	56,7	19,4	NNE	Снѣгъ
27.	134	1,69	20,65	79,35	1,01	20,79	79,21	4,64	20,51	79,49	0,51	20,68	79,32	3,0	—	—12,1	63,9	10,2	ENE	
29.	135	1,82	20,57	79,43	1,07	20,49	79,51	6,12	20,24	79,76	0,69	20,56	79,44	3,0	—	—14,6	70,7	2,7	E	Иней.
30.	136	2,05	20,37	79,63	1,35	20,44	79,56	6,67	20,09	79,91	0,95	20,44	79,56	2,9	0,2	—10,6	69,9	7,7	E	Снѣгъ.
Декабрь																				
1.	137	1,89	20,48	79,52	1,48	20,73	79,27	5,78	20,16	79,84	0,83	20,55	79,45	2,9	0,4	—12,0	61,9	6,0	E	Снѣгъ во время опыта.
2.	138	1,82	20,46	79,54	1,41	20,49	79,51	6,29	20,23	79,77	0,85	20,57	79,43	2,8	1,0	—15,8	59,1	15,2	E	Снѣгъ вечеромъ.
3.	139	1,79	20,60	79,40	1,40	20,57	79,43	3,17	20,43	79,57	0,69	20,63	79,37	2,8	0,2	—2,2	56,9	24,4	ESE	Снѣгъ утромъ.
4.	140	1,97	20,33	79,67	1,35	20,38	79,62	6,04	20,07	79,93	0,78	20,44	79,56	2,7	0,4	1,1	58,4	10,2	SE	Туманъ, веч. дождь.
6.	141	1,75	20,43	79,57	1,44	20,51	79,49	6,97	20,20	79,80	0,72	20,51	79,49	2,6	—	—10,0	75,6	17,7	SE	
7.	142	1,83	20,42	79,58	1,55	20.74	79,26	9,04	20,14	79,86	0,68	30,61	79,39	2,6	—	—7,0	79,7	13,5	SE	
8.	143	1,76	20,21	79,79	1,35	20,63	79,37	9,44	19,57	80,43	0,66	20,29	79,71	2,5	—	—13,5	83,2	6,0	S	
9.	144	1,64	20,37	79,63	1,44	20,54	79,46	9,42	19,82	80,18	0,87	20,37	79,63	2,4	—	—14,8	81,3	1,0	—	Туманъ утромъ.
10.	145	1,87	20,43	79,57	1,68	20,51	79,49	6,51	19,92	80,08	1,27	20,47	79,53	2,4	—	—5,8	77,0	9,4	NNW	
11.	146	1,85	20,42	79,58	1,50	20,37	79,63	6,45	20,00	80,00	1,30	20,35	79,65	2,3	0,4	—7,3	73,1	7.7	W	Снѣъ по полудни.
14.	147	1,66	20,26	79,74	1,65	20,53	79,47	9,15	19,76	80,24	1,09	20,48	79,52	2,1	1,8	—14,3	60,5	26,0	ESE	Снѣгъ ночью.
16.	148	1,70	20,31	79,69	1,63	20,55	79,45	9,63	19,58	80,42	1,31	20,12	78,88	1,9	0,4	—10,7	58,8	17,7	SE	Снѣгъ во время опыта.
17.	149	1,21	20,27	79,73	1,65	20,36	79,64	7,22	19,98	80,02	0,84	20,27	79,73	1,8	—	—10,4	53,7	18,5	SE	
18.	150	1,49	20,31	79,69	1,55	20,35	79,65	8,85	20,03	79,97	2,06	20,05	79,95	1,8	8,2	—2,6	49,4	9,4	SE	Снѣгъ пополудни.
20.	151	1,90	20,40	79,60	1,73	20,42	79,58	4,12	19,80	80,20	1,76	20,50	79,50	1,8	1,9	1,8	52,5	26,0	WSW	Дождь во время опыта.
21.	152	1,96	20,31	79,69	1,75	20,37	79,63	4,02	19,82	80,18	1,50	20,57	79,43	1,7	—	0,4	52,0	10,2	WNW	Туманъ.

Число.	Наружный почвенный воздухъ.							Подпольный почвенный воздухъ.						Т° почвеннаго воздуха на 1 м. глуб. °C.	Осадки. mm.	Т° атмосферн. воздуха. °C.	Давление воздуха въ mm.	Скорость вѣтра Километ. часъ.	Направление вѣтра.	Примѣчанія.
	1 метръ.				½ метра.			1 метръ.			½ метра.									
	№	Угольная кислота. °/₀₀.	Кислородъ °/₀.	Азотъ °/₀.	Угольная кислота °/₀₀.	Кислородъ °/₀.	Азотъ °/₀.	Угольная кислота °/₀₀.	Кислородъ °/₀.	Азотъ °/₀.	Угольная кислота °/₀₀.	Кислородъ °/₀.	Азотъ °/₀.							
1900. Январь																				
12.	153	2,00	20,17	79,83	1,77	20,37	79,63	3,83	20,40	79,60	1,80	20,65	79,35	0,6	0,1	0,5	32,0	24,4	WNW	Снѣгъ утромъ.
13.	154	1,94	20,09	79,91	1,64	20,50	79,50	4,53	20,37	79,63	1,37	20,38	79,62	0,6	0,2	—4,3	42,6	8,5	WSW	Туманъ, иней, снѣгъ по пол.
14.	155	2,07	19,97	80,03	1,95	20,21	79,79	4,53	20,14	79,86	1,54	19,98	80,02	0,6	0,3	—1,7	48,1	9,4	S	Снѣгъ ночью.
15.	156	2,53	19,67	80,33	2,00	20,31	79,69	10 91	19,24	80,76	1,45	20,19	79,81	0,6	—	—2,2	47,5	11,9	ESE	
17.	157	1,86	20,38	79,62	2,34	20,57	79,43	13,21	19,35	80,65	1,14	20,43	79,57	0,7	1,3	—1,6	57,2	5,2	E	Снѣгъ вечеромъ.
18.	158	1,76	20,40	79,60	1,45	20,66	79,34	13,91	19,42	80,58	1,57	20,50	79,50	0,7	5,3	—3,1	55,7	11,9	E	Снѣгъ во время опыта.
19.	159	1,70	20,31	79.69	1,24	20,60	79,40	14,30	18.81	81,19	1,23	20,66	79,34	0,7	7,3	—5,4	52,7	26,0	ENE	Снѣгъ.
20.	160	1,82	20,17	79,83	1,52	20,70	79,30	16,18	18,63	81,37	2,45	20,29	79,71	0.7	1,5	—1,5	43,6	7,7	E	Снѣгъ.
21.	161	1,87	20,42	79,58	1,39	20,95	79,05	14,81	18,82	81,18	1,19	20,42	79,58	0,7	0,2	—4,2	55,4	11,9	WSW	Снѣгъ до опыта.
22.	162	1,68	20,39	79,61	1,56	20,44	79,56	16,29	18,73	81,27	0,70	20,80	79,20	0,7	—	—7,3	61,9	5,2	W	
24.	163	2,14	20,15	79,85	1,81	20,34	79,66	18,16	18,60	81,40	3,75	20,09	79,91	0.8	6,6	—2,4	46,3	4,3	E	Иней, снѣгъ и дождь по пол.
25.	164	1,81	20,23	78,77	1,51	20.34	79,66	16,04	18,95	81,05	4,36	19,98	80,02	0,9	4,4	0,5	41,7	11,2	S	Снѣгъ, вечеромъ дождь
26.	165	1,96	20,05	79,95	1,25	20,76	79,24	12,63	18,65	81,35	1,40	20,28	79,72	0,9	3,6	—8,3	46,6	16,0	NNE	Снѣгъ.
27.	166	1,65	20 44	79,56	1,43	20,34	79,66	14,24	18,79	81,21	0,84	20,55	79,45	0,9	3,5	—11,6	54,3	11,9	NE	Снѣгъ.
28.	167	2,13	20,03	79,97	1,54	20,23	79,77	17,34	18,69	81,31	1,96	20,64	79,36	0,9	0,3	—9,8	47.5	19,4	W	Снѣгъ.
29.	168	2,03	20,05	79,95	1,29	20,40	79,60	17,30	18,66	81,34	3,07	20,14	79,86	0,9	0,1	—3,8	54,8	26,0	SW	Снѣгъ по полудни.
31.	169	2,05	20,07	79,93	1,39	20,26	79,74	13,62	18,53	81,47	3,41	20,09	79,91	0,9	11.5	—5,8	48,7	24,4	ENE	Снѣгъ.
Февраль.																				
1.	170	1,84	19,91	80,09	1.40	20,12	79,88	16,54	18,41	81,59	3,06	20,29	79,71	1,0	1,2	—1,2	43,3	11,0	SW	Снѣгъ до опыта.
2.	171	1,93	20,07	79,93	1,51	20,27	78,73	16,69	18,70	81,30	1,51	20,18	79,82	1,0	0,1	—6,2	42,6	17,7	NW	Снѣгъ до опыта.
3.	172	1.72	20,41	79,59	1,17	20,44	79,56	15,22	18,87	81,13	0,54	20,53	79,47	1,0	—	—18,0	59,0	9,4	W	Иней.
4.	173	1,63	20,32	79,68	1,04	20,53	79,47	14,52	18,92	81,08	0,90	20,53	79,47	1,0	—	—19,2	60,9	6,0	E	Иней.
5.	174	1,74	20,37	79,63	1,24	20,34	79,66	15,61	18,78	81,22	1,20	20,54	79,46	1,0	—	—25,8	57,2	8,5	E	Иней.
7.	175	1,70	20.45	79,55	1,43	20,52	79,48	15,24	18,99	81,01	1,82	20,55	79,45	0,9	3,5	—14,6	47,2	24,4	ESE	Снѣгъ.
8.	176	1,78	20,24	79,76	1,34	20,57	79,43	10,57	18,86	81,14	3,33	20,11	79,89	0,9	1,8	0,2	39,5	24,4	SSE	Снѣгъ.
9.	177	1,60	20,31	79,69	1,26	20,50	79,50	16,42	18,73	81,27	2,76	20,60	79,40	0,9	4,0	—4 2	40,8	26.0	SSE	Снѣгъ.
10.	178	1,89	20,52	79,48	1,50	20,70	79,30	12,11	18,77	81,23	1,56	20,70	79,30	0,9	1,8	—2,9	47,4	11,0	SE	Снѣгъ.
11.	179	1,57	20,52	79,48	0,87	20,71	79,29	13,08	18,98	81,02	1,19	20,78	79,22	0,9	0,5	0,0	51,9	12,7	SW	Снѣгъ.
15.	180	1,56	20,24	79,76	1,35	20,26	79,74	16,68	18,83	81,17	1 97	20,43	79,57	0,9	—	—6,2	58,6	15;2	NE	Снѣгъ.
16.	181	1,77	19,97	80,03	1,26	20,21	79,79	17,24	18,79	81,21	9,10	19,50	80,50	0,9	3,3	—8,2	39,4	15,2	E	Иней, снѣгъ,
17.	182	1,68	20,48	79,52	0,99	20,74	79,26	15,08	19,68	80,32	1,90	20,74	79,26	0,9	1,9	—8,5	38,3	18,3	ENE	Снѣгъ.
18.	183	1,70	20,46	79,54	1,34	20,54	79,46	17,46	18,44	81,56	1,45	20,82	79,18	1,0	7,3	—10,3	48,5	9,8	NNE	Снѣгъ.

Число.	Наружный почвенный воздухъ.							Подпольный почвенный воздухъ.						Т° почвеннаго воздуха на 1 м. глуб.	Осадки.	Т° атмосферн. воздуха.	Давленіе воздуха въ mm.	Скорость вѣтра.	Направленіе вѣтра.	Примѣчанія.
	1 метръ.				½ метра.			1 метръ.			½ метра.							Килом. час.		
	№	Угольная кислота. ‰	Кислородъ ‰	Азотъ ‰	Угольная кислота ‰	Кислородъ ‰	Азотъ ‰	Угольная кислота ‰	Кислородъ ‰	Азотъ ‰	Угольная кислота ‰	Кислородъ ‰	Азотъ ‰	°C.	mm.	°C.				
1900. Февраль.																				
19.	184	1,65	20,57	79,43	1,30	20,57	79,43	11,54	19,06	80,94	2,01	20,71	79,29	1,0	—	—13,7	58,2	4,2	E.	Иней утромъ.
21.	185	1,92	20,33	79,67	1,22	20,49	79,51	12,46	18,80	81,20	2,17	20,76	79,24	0,9	—	—6,8	45,8	12,3	NNW.	
22.	186	1,82	20,39	79,61	1,15	20,57	79,43	17,94	18,88	81,12	1,01	20,73	79,27	0,9	0,1	—13,0	48,9	15,1	NW.	Снѣгъ утромъ и ночью.
23.	187	1,69	20,32	79,68	1,27	20,55	79,45	13,06	18,78	81,22	0,89	20,82	79,18	0,9	—	—18,6	48,6	8,2	NW.	Иней утромъ.
24.	188	1,71	20,50	79,50	1,08	20,59	79,41	13,21	19,05	80,95	0,75	20,84	79,16	0,9	—	—17,6	56,8	11,0	WNW.	
25.	189	1,82	20,33	79,67	1,10	20,61	79,39	12,73	19,04	80,96	0,80	20,81	79,19	0,9	0,1	—6,2	54,9	8,2	WSW.	Снѣгъ утромъ.
26.	190	1,35	20,70	79,30	1,13	20,71	79,29	12,62	19,04	80,96	1,30	20,64	79,36	0,8	—	—1,2	53,9	21,2	WNW.	Иней утромъ.
28.	191	1,52	20,77	79,23	1,13	20,69	79,31	16,73	19,00	81,00	1,09	20,57	79,43	0,6	0,3	0,0	56,9	20,8	W.	Ночью дождь.
29.	192	1,57	20,16	79,84	1,80	19,91	80,09	21,63	18,90	81.10	9,74	19,56	80,44	0,5	0,6	2,1	35,6	16,3	S.	Дождь, снѣгъ и метель.
Мартъ.																				
3.	193	1,75	20,29	79,71	1,20	20,55	79,45	11,83	18,66	81,34	1,84	20,78	79,22	0,4	—	0,1	42,6	15,5	S.	
4.	194	1,39	20,20	79,80	1,19	20,40	79,60	11,36	18,74	81,26	3,02	20,64	79,36	0,5	0,2	1,5	45,8	28,4	ESE.	Снѣгъ по полудни.
6.	195	1,14	20,44	79,56	0,88	20,49	79,51	11,39	19,15	80,85	0,76	20,65	79,35	0,5	—	0,0	67,7	23,6	ESE.	
7.	196	1,18	20,41	79,59	1,13	20,55	79,45	7,55	19,43	80,57	0,97	20,63	79,37	0,5	—	—4,4	70,3	17,9	ESE.	
8.	197	1,25	20,56	79,44	0,69	20,55	79,45	9,92	19,11	80,89	0,51	20,85	79,15	0,5	—	—5,8	71,0	6,6	ESE.	Иней утромъ.
9.	198	1,17	20,56	79,44	0,64	20,74	79,26	6,00	19,07	80,93	0,75	20,72	79,28	0,6	—	—4,8	70,6	4,6	ESE.	
10.	199	1,18	20,61	79,39	0,74	20,52	79,48	8,76	18,89	81,11	0,76	20,70	79,30	0,6	—	—4,2	66,2	5,0	E.	
11.	200	1,02	20,30	79,70	0,88	20,51	79,49	6,77	18,96	81,04	1,43	20,53	79,47	0,6	—	—3,2	59,0	1,0	—	
13.	201	1,67	20,14	79,86	0,86	20,73	79,27	5,11	18,94	81,06	1,33	20,56	79,44	0,6	—	—4,0	49,0	1,0	SSE.	
14.	202	0,94	20,61	79,39	0,67	20,78	79,22	7,14	18,92	81,08	0,51	20,93	79,07	0,6	0,3	—3,6	52,3	2,5	N.	Снѣгъ ночью.
15.	203	1,17	20,51	79,49	0,72	20,64	79,36	9,29	19,10	80,90	0,94	20,69	79,31	0,7	2,5	—1,3	51,1	10,6	E.	Снѣгъ утр. и во вр. опыта.
16.	204	1,07	19,74	80,26	0,82	20,16	79,84	11,28	18,66	81,34	2,61	20,12	79,88	0,7	0,6	1,1	44,6	17,9	SSE.	Снѣгъ до опыта.
17.	205	1,24	20,53	79,47	0,89	20,64	79,36	9,16	18,82	81,18	0,68	20,77	79,23	0,8	—	—3,5	57,1	5,4	WSW.	
18.	206	1,06	20,54	79,46	0,77	20,83	79,17	8,97	19,31	80,69	0,81	20,79	79,21	1,0	—	0,2	56,8	8,2	NE.	
20.	207	1,03	20,41	79,59	0,66	20,47	79,53	7,57	19,13	80,87	0,71	20,80	79,20	1,0	0,6	—2,5	51,1	7,8	S.	Снѣгъ утромъ и ночью.
21.	208	1,11	20,76	79,24	0,55	20,68	79,32	7,87	19,07	80,93	0,55	20,80	79,20	1,1	0,0	1,2	59,2	12,3	NE.	Дождь.
22.	209	1,34	20,80	79,20	0,70	20,82	79,18	8,29	19,05	80,95	0,64	20,85	79,15	1,3	0,0	0,9	60,9	13,5	ENE.	Снѣгъ до опыта.
23.	210	1,24	20,83	79,17	0,81	20,67	79,33	7,84	19,10	80,90	0,46	20,87	79,13	1,5	—	1,7	58,9	12,3	ENE.	
24.	211	1,15	20,59	79,41	1,05	20,61	79,39	10,41	18,85	81,15	0,62	20,75	79,25	1,5	—	1,6	60,1	10,6	ENE.	Туманъ утромъ.
27.	212	1,40	20,35	79,65	0,81	20,29	79,71	7,80	18,85	81,15	0,75	20,65	79,35	1,7	—	3,2	59,8	17,1	E.	
28.	213	1,35	20,44	79,56	0,80	20,65	79,35	6,43	19,14	80,86	0,50	20,89	79,11	1,7	—	4,4	57,7	13,9	SE.	Иней утромъ.
29.	214	1,38	20,11	79,89	0,55	20,53	79,47	6,56	19,01	80,99	1,29	20,65	79,35	1,7	—	5,1	54,6	14,7	SSE.	
30.	215	1,22	19,66	80,34	0,74	20,22	79,78	11,00	18,84	81,16	2,84	20,19	79,81	1,8	0,6	2,8	48,0	14,7	SSE.	Дождь до опыта и ночью.
31.	216	1,38	19,79	80,21	0,88	20,08	79,92	12,29	18,92	81,08	2,68	20,41	79,59	1,8	0,8	5,6	42,5	13,1	SSE.	Дождь ночью.

ИЗЪ ГИГІЕНИЧЕСКОЙ ЛАВОРАТОРІИ ПРОФ. Г. В. ХЛОПИНА ВЪ ЮРЬЕВѢ.

ДАЛЬНѢЙШІЯ ИЗСЛѢДОВАНІЯ

ОТНОСИТЕЛЬНО ВРЕДНЫХЪ СВОЙСТВЪ

НЕФТИ И ЕЯ ПРОДУКТОВЪ

ДЛЯ РЫБЪ И ЖИВОТНЫХЪ.

Матеріалы по вопросу о необходимости огражденія Волги и другихъ русскихъ рѣкъ отъ загрязненія нефтяными продуктами съ санитарной точки зрѣнія.

Диссертація на степень магистра фармаціи

И. Д. Купциса.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія В. Демакова, Новый пер., д. № 7.
1901.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета. Юрьевъ, 8 мая 1901 г.

Деканъ В. Курчинскій.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

СТРАН.

Введеніе 1

Литературная часть.

I. Химическій составъ, физическія и біологическія свойства нефти и ея продуктовъ 3

Собственныя изслѣдованія.

II. Предварительные опыты 31

III. Опыты съ водными вытяжками изъ нефти и ея продуктовъ. 39

IV. Опыты съ нефтяными продуктами, плавающими на поверхности воды 61

V. Полученіе изъ нефти ядовитыхъ веществъ въ чистомъ видѣ. 73

VI. Вліяніе солей на растворимость нефти. 88

VII. Вліяніе нефтяныхъ кислотъ на рыбу, холоднокровныхъ и тенлокровныхъ животныхъ. 95

VIII. Дезинфецирующія свойства нафтеновыхъ кислотъ . . . 109

Выводы 118

Положенія 123

ВВЕДЕНІЕ.

Загрязненіе рѣкъ вообще и особенно Волги нефтью—одинъ изъ важныхъ вопросовъ настоящаго момента, интересующій гигіенистовъ, Министерство Земледѣлія, рыбо-и нефтепромышленниковъ. Гигіенисты опасаются за здоровье десятковъ милліоновъ жителей, употребляющихъ загрязненную нефтью воду для питья. Министерство Земледѣлія опасается за рыбные запасы—этотъ, такъ сказать, насущный хлѣбъ бѣднаго населенія. Рыбопромышленники, огорчаясь уменьшеніемъ улововъ, приписываютъ это нефтяной пленкѣ, плавающей по поверхности Волги, и ходатайствуютъ о запрещеніи перевозки нефти въ деревянныхъ баржахъ. Нефтепромышленники, не желая тратить милліоны на обзаведеніе новымъ нефтянымъ флотомъ, всѣми силами стараются доказать безвредность нефти. Въ виду столкновенія разнообразныхъ и крупныхъ интересовъ, совершенно естественно то небезпристрастное отношеніе къ этому вопросу, какое наблюдается и въ жизни, и въ литературѣ. Недостаточность научно-установленныхъ фактовъ давала полную возможность трактовать вопросъ согласно желанію и интересамъ каждаго. И дѣйствительно, вопросъ о вредѣ нефти для рыбъ, поднятый докторомъ зоологіи О. А. Гриммомъ 10 лѣтъ назадъ, подвергся экспериментальному лабораторному и систематическому изслѣдованію только въ послѣдніе годы. До послѣдняго года не была извѣстна ни природа нефтянаго яда, ни количество его въ нефти, ни та доза его, которая смертельно дѣйствуетъ на рыбу при различныхъ условіяхъ.

Когда я обратился къ глубокоуважаемому профессору Григорію Виталіевичу Хлопину за темой, онъ благосклонно предоставилъ мнѣ для разработки часть разработываемаго имъ самимъ вопроса о загрязненіи Волги нефтью. Я, конечно, дѣлалъ все, что было въ моихъ силахъ, но, если настоящая работа и имѣетъ кое-какіе положительные результаты, то этимъ я всецѣло обязанъ своему учителю и неутомимому руководителю глубоуважаемому профессору Григорію

Виталіевичу Хлопину, не жалѣвшему ни труда, ни времени на наблюденіе и руководство моими изслѣдованіями и на обученіе меня методамъ санитарвыхъ изслѣдованій, за что считаю пріятнѣйшимъ долгомъ выразить ему мою искреннюю благодарность.

Приношу также глубокую благодарность д-ру зоологіи Оскару Андреевичу Гримму и Ивану Николаевичу Арнольду за опредѣленіе видовъ нѣкоторыхъ изъ бывшихъ въ моихъ опытахъ рыбъ.

ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ.

I.

Химическій составъ, физическія и біологическія свойства нефти и ея продуктовъ.

Горючіе газы, выходящіе изъ трещинъ земли на Апшеронскомъ полуостровѣ, были извѣстны уже въ глубокой древности. Въ мѣстахъ ихъ распространенія возникъ за нѣсколько столѣтій до Р. Х. культъ огнепоклонниковъ, которые устраивали тамъ свои храмы. Не менѣе знакома была маслянистая жидкость, постоянно сопровождающая горючіе газы. Эта жидкость получила впослѣдствіи названіе нефть (отъ персидскаго «nafata»—вытекать). Смотря на нее, какъ на даръ боговъ, огнепоклонники признавали за ней чудодѣйственныя силы и поэтому употреблями ее какъ лекарство отъ разныхъ недуговъ. Употреблялась нефть, какъ внутреннее и какъ наружное средство. Высохшимъ подъ вліяніемъ солнца и воздуха масломъ они пользовались для поддерживанія священнаго огня въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ самыхъ источниковъ газовъ не было. Отсюда нефть, какъ хорошій горючій матеріалъ, нашла примѣненіе и для болѣе обыденныхъ цѣлей. Какъ таковой была она по свѣдѣніямъ Марка Паоло привезена въ 13 вѣкѣ даже въ Багдадъ, гдѣ ее, какъ и въ другихъ мѣстахъ, начали примѣнять для освѣщенія. Но сырая нефть для такихъ цѣлей не была пригодна. Чисто эмпирически былъ найденъ способъ очистки перегонкой. Перегнанную нефть въ Баку описываютъ еще въ 1735 и 1771 годахъ Лерхъ и Гмелинъ [1]).

Въ 1823 году три брата Дубинины, крестьяне, устроили въ Моздокѣ небольшой заводъ для очистки нефти по изобрѣтеннымъ ими способамъ, основаннымъ на дробной перегонкѣ. Дубинины занимались перегонкой и продажей своихъ продуктовъ въ русскихъ городахъ около 20-ти лѣтъ. Къ сожалѣнію, этотъ первый нефтяной заводъ въ мірѣ долженъ былъ окончить свое существованіе, такъ

[1]) Тумскій. Технологія нефти. I, 1891 г. стр., 9.

какъ предприниматели встрѣтили препятствія въ полученіи сырого продукта изъ казенныхъ нефтяныхъ источниковъ.

Одновременно съ Дубиниными начали въ Германіи и Англіи тоже, благодаря изслѣдованіямъ Reichenbach'a, перегонку смолистыхъ сланцевъ и горныхъ маслъ. Обработка этихъ продуктовъ совершенствовалась такъ быстро, что уже въ 50-хъ годахъ появился въ торговлѣ такимъ образомъ полученный продуктъ фотогенъ и предлагался, какъ дешевый матеріалъ для освѣщенія. Тогда начали и американцы обрабатывать свою пенсильванскую нефть, и продуктъ этой обработки—керосинъ—завоевалъ быстро себѣ всѣ рынки міра. Въ Россіи же давно забыли про заводъ Дубининыхъ и открытый въ 1837 г., но скоро закрытый заводъ Воскобойникова.

Однако въ началѣ 60-хъ годовъ русскіе капиталисты, побуждаемые успѣхами американцевъ, приступили къ обработкѣ бакинской нефти и такимъ образомъ возникъ въ 1864 году первый нефтяной заводъ. Съ тѣхъ поръ росла разработка нефти постепенно; въ особенности же послѣ 1872 года, когда вошли въ употребленіе буравы для углубленія скважинъ. До 1872 года употреблялись лишь колодцы, изъ которыхъ нефть выкачивалась лошадиной силой. Эмпирически найденная очистка нефти посредствомъ перегонки совершенствовалась эмпирически и дальше, причемъ на каждомъ заводѣ и для каждаго сорта нефти употреблялись свои пріемы, выработанные опытомъ. Наиболѣе цѣлесообразной перегонкой оказалась дробная перегонка, при которой полученныя фракціи обладаютъ тѣми или другими свойствами, необходимыми для опредѣленныхъ цѣлей.

На бакинскихъ заводахъ нефть передъ перегонкой освобождается отъ примѣшанной сопровождающей ее воды отстаиваніемъ. Затѣмъ получаются слѣдующіе продукты [1]):

1) Бензинъ, перегоняющійся при t° до 150°, уд. вѣсъ 0,795, выходъ изъ нефти 1% — 5%.

2) Керосинъ, перегоняющійся при 150° — 270° уд. вѣсъ 0,825—0,829, выходъ изъ нефти 26% — 32%.

3) Соларовое масло легкое при 0,850 — 0,873, выходъ 10%.

4) Остатки или мазутъ съ t° кипѣнія выше 270°, уд. вѣсъ 0,91—0.92, выходъ изъ нефти 50% — 54%.

Бензинъ, перегоняющійся до 100°, называется газолиномъ. Переработка этого легкаго бензина въ петролейный эфиръ и бензинъ русской фармакопеи въ Баку не дѣлается. Самымъ цѣннымъ продуктомъ является керосинъ, между тѣмъ, какъ фракціи бензина отъ

[1]) Тумскій. Обработка нефти 1891, стр. 118, 215 и слѣд.

120°—150° служатъ бременемъ для заводовъ. Такимъ же бременемъ являлся раньше и мазутъ, который теперь цѣнится не меньше другихъ нефтяныхъ продуктовъ. Мазутъ даетъ громадный тепловой эффектъ и поэтому получаетъ все большее и большее распространеніе, какъ топливо для пароходовъ, желѣзныхъ дорогъ и для заводовъ. Кромѣ того, техника сумѣла приготовить изъ мазута еще болѣе цѣнные продукты — смазочныя масла, вытѣсняющія повсюду растительные и животные жиры. Приготовленіе этихъ маселъ требуетъ особой тщательности и производится перегонкой посредствомъ перегрѣтыхъ паровъ. Мазутъ, подвергнутый перегонкѣ перегрѣтыми парами, даетъ [1]):

1) Соляровое масло тяжелое, уд. вѣса 0,885—0,90 t° водяного пара 150°—180°
2) Веретенное » 0,894—0,896 » 180°—209°
3) Машинное » 0,905—0,910 » до 290 и выше
4) Цилиндровое » 0,912— 960
5) Остатокъ—гудронъ

Цилиндровое масло получается изъ такъ называемыхъ «концовъ» всѣхъ дестиллатовъ, которые сливаются вмѣстѣ и освобождаются отъ летучихъ частей отгонкой. Соляровыми маслами называются, какъ послѣднія керосинныя, такъ и первыя мазутныя фракціи.

Одной только перегонкой еще не заканчивается очистка нефтяныхъ продуктовъ. Сырые продукты перегонки все-таки болѣе или менѣе загрязнены. Такъ, напримѣръ, керосинъ коптитъ при горѣніи, смазочныя масла разъѣдаютъ металлическія части машины и т. д. Опять эмпирически былъ найденъ методъ устранить эти неудобства. Испробовавъ различные химическіе агенты, техника выбрала для очистки дестиллатовъ нефти только два, а именно: сѣрную кислоту и ѣдкій натръ. Примѣненіе ѣдкаго натра требуетъ отъ техника особенно много опытности, такъ какъ для каждаго сорта нефти необходимо найти экспериментальнымъ путемъ не только концентрацію щелочи, но и ея t°, въ противномъ случаѣ получается эмульсія, которая трудно отстаивается. Очисткѣ сѣрной кислотой и ѣдкимъ натромъ подлежатъ бензинъ, керосинъ и смазочныя масла. Только одно соляровое масло поступаетъ въ продажу частью не промытымъ. Обыкновенно же соляровое масло подвергается еще дальнѣйшей обработкѣ. Для этой цѣли смѣшивается послѣдній погонъ керосина, т. е. легкое соляровое масло съ первымъ отгономъ мазута—тяжелымъ масломъ и подвергается вторично перегонкѣ; при этомъ получаются:

1) астралиъ, уд. в. 0,835—0,840 } очищаются сѣрной кислотой
2) пиронафтъ » » 0,857—0,862 } и ѣдкимъ натромъ,

[1]) Тумскій, Op. cit 1896, стр. 88 и слѣд.

3) въ кубѣ остается соларовый деготь.

Соларовый деготь обработывается дальше и даетъ:

1) соларовое масло для отопленія,

2) вазелиновое или гарное масло уд. в. 0,860—0,870,

3) парфюмерное масло уд. в. 0,870,

4) деготь для отопленія.

Гудронъ, т. е. тотъ остатокъ въ кубѣ, который получается при отгонкѣ смазочныхъ маселъ отъ мазута, образуетъ при дальнѣйшей перегонкѣ:

1) Легкій отгонъ, не застывающій при обыкновенной t°, изъ котораго могутъ быть получены легкія свѣтильныя масла уд. в. 0,690—0,80 съ очень высокой t° вспышки.

2) Себонафтъ — застывающій при обыкновенной t° погонъ, который перерабатывается въ вазелинъ и парафинъ.

Вышеозначенные продукты разныхъ нефтяныхъ заводовъ далеко неодинаковы и замѣтно отличаются другъ отъ друга, какъ удѣльнымъ вѣсомъ, такъ и другими свойствами.

Техническая сторона обработки нефти совершенствовалась довольно быстро, между тѣмъ, какъ ея химическая натура была мало извѣстна. Хотя въ послѣднее 20-лѣтіе появился цѣлый рядъ работъ, касающихся изслѣдованія бакинской нефти, однако изслѣдованія и этой послѣдней еще далеко не закончены. Что же касается другихъ сортовъ нефти, хранящихся въ нѣдрахъ земли Россіи, то о нихъ и говорить нечего. За исключеніемъ первыхъ изслѣдованій Девилля [1]), произведшаго элементарные анализы и опредѣлившаго нѣкоторыя физическія свойства кавказской нефти, до конца 70-хъ годовъ почти ничего не было извѣстно о химическомъ составѣ русской нефти. Изслѣдованія послѣднихъ 2-хъ десятилѣтій обнаружили въ кавказской нефти цѣлый рядъ органическихъ соединеній, между которыми первое мѣсто занимаютъ углеводороды разной структуры, потомъ кислородъ, сѣру и азотъ содержащія вещества.

Углеводороды нефти. Техниками при перегонкѣ нефти было указано, что фракцій керосина изъ бакинской нефти гораздо меньше, а остатковъ больше, чѣмъ изъ американской, поэтому они считали нашу нефть хуже пенсильванской. Какъ другой отличительный признакъ русской нефти считался высокій уд. вѣсъ отдѣльныхъ фракцій. Подвергая изслѣдованію газолинъ и бензинъ, Менделѣевъ [2]) изолировалъ изъ нихъ углеводороды метаннаго ряда. Болѣе обширныя изслѣдованія были произведены Бейльштейномъ и Курбатовымъ [3])

[1]) Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества, томъ XV, стр. 237.

[2]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. XIII, стр. 455.

[3]) Berliner Berichte, 1880, pag. 1818.

и одновременно Шюценбергеромъ и Іонинымъ. Названные авторы нашли въ низшихъ фракціяхъ, кромѣ парафиновъ и этиленовъ, еще новый рядъ углеводородовъ состава C_nH_{2n}. Бейльштейнъ и Курбатовъ признали ихъ идентичными съ открытыми Wreden'омъ гексагидробензолами и предлагали ихъ назвать парафенами. Наиболѣе подробныя изслѣдованія кавказской нефти принадлежатъ профессору Марковникову и его ученикамъ, работающимъ въ этой области химіи съ 1880 года.

Сначала Марковниковъ не признавалъ идентичности парафеновъ съ гексагидробензолами; онъ видѣлъ въ нихъ совершенно новый рядъ углеводородовъ, которымъ далъ названіе нафтены. Хотя впослѣдствіи тождество парафеновъ, нафтеновъ и гексагидробензоловъ выяснилось, однако новые углеводороды удержали названіе нафтеновъ. Такихъ нафтеновъ было изолировано Марковниковымъ и Оглоблинымъ [1]) отъ C_7H_{14}—$C_{15}H_{30}$ съ точкой кипѣнія отъ 96°—248° С. Количество нафтеновъ, содержащихся въ сырой нефти, авторы опредѣляли до 80%. Остальные 20% нефти состоятъ, кромѣ парафиновъ и олефиновъ, изъ ароматическихъ углеводородовъ, какъ то: псевдокумола, дурола, изодурола, діэтилтолуола, изоамила и углеводородовъ, принадлежащихъ къ рядамъ C_nH_{2n-10} и C_nH_{2n-12}. Точки кипѣнія послѣднихъ углеводородовъ до 300°. Углеводороды высшихъ фракцій почти что не изслѣдованы. Менделѣевъ и Кремеръ [2]) подозрѣваютъ въ нихъ присутсвіе терпеновъ. По Тумскому [2]) фракціи выше 360° содержатъ нафтилены, ацетилены, терпены, политерпены и кристаллическіе углеводороды состава C_6H_3 и $C_{14}H_2$. Изъ дѣйствія сѣрной кислоты на фракціи маселъ и остатки Тумскій заключаетъ, что въ нихъ отсутствуютъ нафтены, которые почти индифферентно относятся къ сѣрной кислотѣ. Нафтены тоже не обладаютъ вязкостью и тяжестью, что свойственно высококипящимъ углеводородамъ.

По Кремеру [3]), эти углеводороды должны быть отнесены къ той группѣ, къ которой принадлежатъ каучукъ и метатеребенъ. Однако, предположеніе названныхъ авторовъ еще ожидаетъ доказательствъ. Въ нефтяномъ дегтѣ профессоръ Любавинъ [4]) нашелъ толуолъ, ксилолъ, антраценъ, фенантренъ и нафталинъ и полагаетъ, что эти вещества не находятся въ готовомъ видѣ въ нефти, но образуются

---

[1]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. XV, Изслѣдованія Кавказской нефти. Литература по нафтенамъ собрана у D-r R. A. Wischin. Die Naphthene (Cyclische polymethylen des Erdöls), 1901, Braunschweig.

[2]) Тумскій. Технологія нефти, стр. 85.

[3]) Ibid., стр. 86.

[4]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXXI, стр. 358.

при перегонкѣ. Изъ низкихъ фракцій (49°—51°) Марковниковъ [1]) изолировалъ триметильэтильметанъ и пентаментиленъ.

Главныя свойства, отличающія нафтены отъ другихъ углеводородовъ, слѣдующія:

Нафтены неспособны присоединять сѣрную кислоту, какъ изомерные съ ними олефины. Съ бромомъ они даютъ продукты замѣщенія, а не присоединенія. Нитрирующія смѣси дѣйствуютъ на нихъ нитрирующимъ образомъ, хотя весьма трудно, чѣмъ они отличаются отъ парафиновъ. Сѣрная кислота дѣйствуетъ на нихъ весьма слабо, благодаря чему нафтены отличаются отъ бензоловъ и приближаются къ парафинамъ. По отношенію къ окислителямъ нафтены не такъ индифферентны, какъ парафины. Хромовая кислота и марганцевокислый калій превращаютъ ихъ въ разныя соединенія нейтральнаго характера, кетоны и другія, но конечнымъ продуктомъ окисленія являются вода, угольная и уксусная кислоты. Окислители не только окисляютъ ихъ, но и уплотняютъ — этимъ свойствомъ, а именно, вліяніемъ естественныхъ окислителей, окиси желѣза, гипса и воздуха — объясняется образованіе въ природѣ тяжелой нефти и горнаго дегтя. Окисленіе, предполагаетъ Марковниковъ [2]), происходитъ въ особенности на счетъ кислорода гипса, такъ какъ сопровождающая нефть вода [3]) никогда не содержитъ гипса, хотя въ окрестностяхъ гипсъ находится въ большомъ количествѣ.

Въ пользу этой теоріи говоритъ постоянное нахожденіе сѣры въ нефти. Въ настоящее время общепринято, что нафтены представляютъ собой различныя степени гидрогенизаціи бензола, и Марковниковъ [4]) видитъ въ нихъ связующее звено между долгое время отдѣльно стоявшими эфирными маслами, которыя содержатъ терпены, и нѣкоторыми алкалоидами.

Бензолъ	C_nH_{2n-6}
Терпены	C_nH_{2n-4}
Нафтилены	C_nH_{2n-2}
Нафтены	C_nH_{2n}.

Изъ терпеновъ Марковниковъ посредствомъ возстановленія получилъ нафтены и дѣйствіемъ хлористаго водорода на нафтены — нафтилены, имѣющіе запахъ мятнаго масла. Впрочемъ, и въ бакинской нефти содержатся готовые терпены и нафтилены. Возможность перехода отъ нафтеновъ къ пиридиновымъ основаніямъ, къ кото-

[1]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXXI, стр. 95, 215. B. Berichte, 1899. H. 9 и 1900. H. 12.

[2]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. XV, стр. 256.

[3]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. XIV, стр. 300.

[4]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXI, стр. 130.

рымъ принадлежатъ многіе алкалоиды, доказана Коноваловымъ [1]) превращеніемъ нононафтена въ нитросоединеніе, которое возстановляется оловомъ и соляной кислотой, причемъ получается нононафтенаминъ—изомеръ коніина. Съ другой стороны нафтены находятся въ связи съ соединеніями жирнаго ряда, что доказалъ Зелинскій [2]), получившій синтетическій гексанафтенъ изъ диметилпимелиновой кислоты.

Кислородныя соединенія нефти. Присутствіе кислорода въ бакинской нефти доказано Марковниковымъ и Оглоблинымъ посредствомъ элементарнаго анализа. Сама нефть дала слѣдующія числа: С 86,87%, И 12,19%, S 0,16% и О 0.9—0,8%. Кислородъ былъ найденъ во всѣхъ фракціяхъ, въ особенности въ керосинномъ (5,21%) и соляровомъ погонахъ.

Присутствіе кислорода объясняютъ способностью нефти поглощать кислородъ воздуха и принимать кислый характеръ. Такая кислая нефть способна растворять окиси металловъ и самые металлы. Въ золѣ профильтрованной нефти тѣ же авторы нашли 0,09% минеральныхъ частей, преимущественно окиси кальція, желѣза, алюминія и мѣди. Тумскій говоритъ, что металлорастворяющимъ свойствомъ обладаютъ всѣ неочищенные дестилляты, въ особенности же соляровое масло. Изъ кислотъ, находящихся въ нефти, Эйхлеромъ въ 1874 г. изолирована уксусная кислота. Честь открытія и изслѣдованія другихъ кислотъ принадлежитъ Марковникову, Оглоблину и Аскану. Для изолированія кислотъ Марковниковъ и Оглоблинъ [3]) обрабатывали мазутъ крѣпкимъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калія. Послѣ отгона спирта и промыванія остатка водой фильтратъ обработывался соляной кислотой и извлекался эфиромъ. Кислая эфирная вытяжка взбалтывалась затѣмъ со слабымъ растворомъ ѣдкаго натра, причемъ образовалось три слоя:

1) верхній, эфирный слой, содержащій маслянистые углеводороды,
2) средній, эфирный слой — смолистыя вещества,
3) нижній, водный слой—щелочныя соли кислотъ и феноляты.

Всѣ три слоя сливаются въ отдѣльные сосуды. Затѣмъ, при обработкѣ соляной кислотой средній слой выдѣляетъ смолу отвратительнаго запаха, растворимую отчасти въ водѣ и углекислыхъ щелочахъ. Третій слой съ солями нефтяныхъ кислотъ выпаривается досуха и разлагается сѣрной кислотой, послѣ чего эфиромъ извлекаются нефтяныя кислоты. Эфирная вытяжка взбалтывается со слабымъ раствора ѣдкаго натра, и кислоты изъ слабо щелочнаго ра-

[1]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXI, стр. 131.
[2]) B. Berichte, 1895, стр. 700.
[3]) Ж. Р. Ф. Х., т. XV, стр. 345.

створа осаждаются хлористымъ кальціемъ. Осадокъ кальціевыхъ солей кислотъ разлагаютъ сѣрной кислотой, и эфиромъ извлекаютъ свободныя кислоты. Жидкость, освобожденная отъ осадка кальціевыхъ солей кислотъ, подкисляется соляной кислотой и перегоняется. Въ перегонѣ посредствомъ бромной воды открываются фенолы. При дальнѣйшей перегонкѣ получаются маслообразныя капли, трудно растворяющіяся въ водѣ и напоминающія своимъ запахомъ этилкротоновую и валеріановую кислоты. Въ ретортѣ остаются бурыя маслообразныя кислоты, не переходящія съ парами воды. Особенно много кислотъ — нафтеновыхъ кислотъ — Марковниковъ нашелъ въ керосинномъ и соларовомъ дестиллатахъ, въ машинномъ же маслѣ — мало.

Фенолы, по сообщеніямъ Тумскаго, находятся въ нефти въ весьма маломъ количествѣ; они еще не изслѣдованы. Въ ѣдкихъ щелочахъ они растворяются легко, но не въ углекислыхъ. Свойство сырыхъ нефтяныхъ дестиллатовъ бурѣть при стояніи надо приписать феноламъ.

Смолистыхъ веществъ Марковниковымъ выдѣлено изъ мазута до $3^0/_0$, но они тоже еще не изслѣдованы.

Нужно сказать, что и нафтеновыя кислоты также недостаточно изучены. Въ работахъ Марковникова, Оглоблина, Аскана и другихъ встрѣчаются противорѣчія, какъ по отношенію свойствъ самихъ кислотъ, такъ и по отношенію ихъ солей. Причина такого противорѣчія — трудное отдѣленіе гомологовъ и изомеровъ. Единственный способъ полученія чистыхъ кислотъ, примѣняющійся по настоящее время, состоитъ въ превращеніи ихъ въ эфиры, преимущественно въ метиловый эфиръ, и въ омыленіи послѣдняго. Дробной перегонкой невозможно отдѣлить кислоты, такъ какъ онѣ при этомъ частью разлагаются. Изъ производныхъ кислотъ необходимо указать на ихъ амиды — кристаллическія вещества, легко получающіяся при нагрѣваніи кислотъ съ амміакомъ въ запаянныхъ трубкахъ до 150°. Нафтеновыя кислоты обладаютъ слабыми кислотными свойствами; онѣ вытѣсняютъ угольную кислоту изъ солей щелочныхъ земель, но сами избыткомъ угольной кислоты вытѣсняются. Въ сѣрной кислотѣ онѣ растворяются безъ измѣненія и выдѣляются водой. Соли мало характерны и для анализа непригодны; исключеніе составляетъ серебряная соль, которой иногда можно пользоваться для этой цѣли. Растворимость солей описана Харичковымъ [1]); онъ раздѣляетъ соли нафтеновыхъ кислотъ на три группы:

---

[1]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. 29, стр. 693.

1) Соли, растворимыя въ водѣ, но нерастворимыя въ углеводородахъ — соли, калія, натрія и серебра.

2) Соли, мало растворимыя въ водѣ, но растворимыя въ углеводородахъ — соли щелочныхъ земель.

3) Соли, мало или совсѣмъ не растворимыя въ водѣ, но легко растворимыя въ углеводородахъ — соли тяжелыхъ металловъ и алюминія. Изъ послѣдней группы особенно характерна мѣдная соль. Въ свѣже осажденномъ видѣ она имѣетъ слабоголубой цвѣтъ. Если послѣ осажденія къ смѣси прибавить бензинъ, то моментально происходитъ измѣненіе цвѣта, при чемъ бензинъ окрашивается въ зеленый цвѣтъ. (См. табл. на стр. 12).

Происхожденіе и конституція нафтеновыхъ кислотъ представляются спорными. Марковниковъ полагаетъ, что это — кислоты нафтеноваго ряда, происходящіе окисленіемъ нафтеновъ, и даетъ имъ формулу $C_nH_{2n-1}COH$. Для подтвержденія своего предположенія Марковниковъ приготовилъ хлоропроизводныя кислотъ, дѣйствуя пятихлористымъ фосфоромъ и амміакомъ на хлорангидриды — амидовъ. Это — все производныя, свойственныя карбоновымъ кислотамъ. Противъ этого говоритъ только ихъ слабая кислотность и то обстоятельство, что автору не удалось кислоты получить прямымъ окисленіемъ нафтеновъ лабораторными способами. Асканъ [1]) считаетъ эти кислоты происходящими отъ нафтеновъ, такъ какъ кислоты можно превратить въ нафтены, хотя нафтеновъ нельзя окислять въ нафтеновыя кислоты. Асканомъ была превращена гептанафтеновая кислота въ октонафтенъ. По мнѣнію Гелля, Мейдингера и Залозицкаго [2]), нафтеновыя кислоты — кислоты безъ карбоксильной группы и представляютъ собою лактalкоголи. Главной точкой опоры для выведенія такого заключенія опять послужила невозможность окислять нафтены въ нафтеновыя кислоты. Остается невыясненнымъ этотъ спорный вопросъ и послѣ того, какъ Гольде въ 1893 г. [3]) удалось превратить всю массу керосина, состоящую почти только изъ нафтеновъ, съ помощью щелочей и кислорода, въ нафтеновыя кислоты, такъ какъ неизвѣстно, не происходитъ-ли распадъ нафтеновъ при этомъ условіи на другіе углеводороды, могущіе окисляться. Всѣ авторы однако согласны въ томъ, что сырая нефть, хотя въ свѣжемъ состояніи можетъ и не содержать кислорода, поглощаетъ его при болѣе или менѣе продолжительномъ храненіи.

---

[1]) Berliner Berichte т. 27, стр. 2717.

[2]) Berliner Berichte, т. 29, стр. 1808.

[3]) По реферату Харичкова Ж. Р. Ф. Х. О., т. 29, стр. 691.

Свойства нафтеновыхъ кислотъ.

КИСЛОТЫ.	Консинстенція.	t° кипѣнія кислоты.	t° кипѣнія метилового эфира.	t° плавленія амида.	Кальціевыя соли.	Натріевыя соли.	Авторы.	Примѣчанія.
Гексанафтеновая [1]) . .	Жидкость.	215—217 215—216	165—167 164—165	123,5 120—123,5	Кристаллична.	—	Асканъ. Марковниковъ.	По Марковникову [2]) это α метилпентаметиленкарбоновая к.
Гептанафтеновая [3]) . .	Жидкость.	237—239	190—192	133	—	Кристаллич. пластинки.	Асканъ.	
Октонафтеновыя к. [4]). Орто-кислота .	Кристал.	241—242	190	180—181	—	Кристаллич.	Марковниковъ.	
Мета-кислота .	Жидкость.	245 239—241	196—197	155—156	Тонкая пластинка.	Аморфна.	по Wischin'у.	
Пара-кислота .	Кристал.	246—247	192—194	220—221	Иглы.	Иглы.	—	
α-кислота . .	Жидкость.	237—238	189—190	128—129	Кристаллич.	Бѣлый порошокъ.	—	
Пононафтеновая [5]). . .	Жидкость.	251—253	202—206 211—213	126—127 128—130	Аморфна.	Аморфна.	Wischin.	
Деканафтеновая к. [6]) 1	—	251—257	отъ 208 до 216	116—118	—	—	—	
2	—	257—261		121—123	—	—	—	
3	—	225—228		201—205	—	—	—	
Ундеканафтеновая [7]) . .	—	—	205—210	126—129	—	—	Марковниковъ и Оглоблинъ.	Идентична съ петролейной к. Гелля [8]).
Додеканафтеновая [9]) . .	—	265—285	226—229	—	—	—		
Тридеканафтеновая [10]) .	—	225—230	—	—	—	—	Харичковъ.	

[1]) Berliner Berichte, т. 23, стр. 867 и т. 24, стр. 1864. [2]) Ж. Р. Ф.-Х. О. т. 29, стр. 47. [3]) Berliner Berichte, т. 24, стр. 2710. [4]) Ж. Р. Ф.-Х. О. т. 25, стр. 652. [5]) Ж. Р. Ф.-Х. О. т. 27, стр. 3. [6]) Ж. Р. Ф.-Х. О. т. 27, стр. 4. [7]) Ж. Р. Ф.-Х. О. т. 15, стр. 346. [8]) Berliner Berichte, 1874, стр. 1216. [9]) Ж. Р. Ф.-Х. О. т. 15, стр. 346. [10]) Ж. Р. Ф.-Х. О. т. 29, стр. 692.

Свойствомъ нефти поглощать кислородъ попытались воспользоваться для практическихъ цѣлей. Такъ, Шаль [1]) взялъ патентъ на способъ превращенія нефти посредствомъ кислорода воздуха въ присутствіи щелочи въ жирныя (?) кислоты. По способу Шаля пропускаютъ воздухъ въ присутствіи щелочи черезъ нефть, перегоняющуюся между 150°—400°. Щелочь постоянно возобновляется, чтобы связывать кислоты. Изъ полученныхъ продуктовъ низшіе члены кислотъ гомологическаго ряда должны найти примѣненіе въ парфюмеріи, средніе — давать съ глицериномъ жироподобныя субстанціи, а высшія жирныя кислоты — хорошій матеріалъ для приготовленія мыла.

Сѣру и азотъ содержащія вещества нефти. По изслѣдованіямъ Марковникова въ бакинской нефти находится 0,064% сѣры, въ закаспійской до 0,16%; но въ какой формѣ неизвѣстно. Кремеръ [2]) полагаетъ, что сѣра находится въ видѣ тіофеноподобныхъ соединеній; по Марбэри, Смиту [3]) и Харичкову [4]) въ видѣ сѣрнистыхъ соединеній органическихъ радикаловъ и тіоэфировъ. По Харичкову [5]) азотъ содержащее вещество изолировалъ изъ нефти Бандровскій и доказалъ его принадлежность къ классу алкалоидовъ. Въ 1892 г. это вещество было получено Залозицкимъ [6]) изъ галиційской нефти. Препаратъ представляетъ маслянистую жидкость, желтоватаго цвѣта съ запахомъ пиридина. Анализы хлорплатинатовъ этого вещества показали принадлежность его къ гидрогенизированнымъ гомологамъ пиридина. Въ 1893 году выдѣлилъ азотистое вещество Тищенко изъ перегоновъ гудрона отъ 190°—265°, но за недостаткомъ матеріала не изслѣдовалъ. При изслѣдованіяхъ вліянія нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ въ 1898 [7]) и 1899 [8]) годахъ профессоръ Хлопинъ изолировалъ, какъ изъ нефти, такъ и изъ мазута при обработкѣ ихъ сѣрной кислотой азотъ содержащее вещество. Этого вещества содержится въ мазутѣ до $^5/_{1000}$%; оно представляетъ собою маслянистую бурую жидкость зеленоватаго отлива съ запахомъ пиридина; растворяется въ кислотахъ и даетъ некристаллическія соли желтаго цвѣта съ хлорной

[1]) Mussprats Technische Chemie. 1900, стр. 2232.

[2]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. 31, стр. 568.

[3]) Berliner Berichte, т. 22, стр. 3303.

[4]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. 29, ст. 415.

[5]) Ж. Р. Ф. Х. О., т. 29, стр. 158.

[6]) Monatshefte für Chemie, XIII, стр., 498.

[7]) Врачъ № 51. 1898 г., отдѣльный оттискъ.

[8]) Berliner Berichte 1900 г. № 15. Журналъ медицинскаго департамента 1899 г. Азотистыя основанія бакинской нефти, ихъ химическій составъ и физіологическія свойства.

платиной, желтой кровяной кровью, хлористымъ кадміемъ, съ растворами іода и т. п. др. реактивами, дающими осадки съ пиридиновыми основаніями. Анализы вещества дали слѣдующій составъ.

I полученные въ 1898 г. изъ мазута: C 83,59% H 9,87% N 6,54% атом. вѣсъ 215
II » » 1899 » » » C 85,12% H 9,32% N 5,56% » » 249

Почти одновременно весьма сходнаго состава вещество было получено Шестаковымъ [1]) изъ кавказской нефти Романинскаго участка. На основаніи своихъ анализовъ профессоръ Хлопинъ заключаетъ, что выдѣленное имъ вещество принадлежитъ къ производнымъ пиридиноваго или хинолиноваго ряда и не представляетъ одного тѣла, но цѣлый рядъ гомологическихъ основаній. Авторъ выдѣлилъ шесть разновидностей этихъ основаній съ частичнымъ вѣсомъ отъ 104—308 [2]).

[1]) Ж. Р. Ф.-Х. О. 1898, стр. 873, протоколъ № 8, 3-го декабря.

[2]) Присутствіе азотистыхъ основаній въ нефти проливаетъ нѣкоторый свѣтъ на происхожденіе нефти. Изъ многихъ теорій образованія нефти особеннаго вниманія заслуживаетъ теорія Engler'a (Berliner Berichte т. 21, стр. 1816), по которой нефть произошла изъ животныхъ и растительныхъ жировъ. Engler'у удалось приготовить искусственную нефть изъ жировъ и жирныхъ кислотъ при перегонкѣ ихъ при t° 300° — 400° подъ давленіемъ. Противниками этой теоріи было указано на то обстоятельство, что если бы нефть была животнаго происхожденія, то она должна была бы содержать много азота, котораго весьма много въ животныхъ и растительныхъ организмахъ. Потомъ было высказано сомнѣніе по поводу этой теоріи, такъ какъ казалось непонятнымъ скопленіе такого громаднаго количества животныхъ, дающихъ жиръ для столь большихъ и столь многочисленныхъ нефтяныхъ источниковъ.

Что касается азота, то присутствіе его констатировано въ нефти болѣе подробными изслѣдованіями. Такъ Pecham нашелъ азотъ въ американской нефти, Engler — въ эльзасской, Залозецкій въ австрійской, проф. Хлопинъ и Шестаковъ — въ русской нефти. Въ одномъ сортѣ американской нефти азота находится даже до 3%. Сравнительно малый процентъ содержанія азота можно объяснить тѣмъ, что образованіе нефти произошло въ двухъ фазахъ: 1) быстро разлагались азотъ содержащія части труповъ, 2) оставшійся жиръ при нагрѣваніи подъ давленіемъ далъ нефть. Такого рода разложеніе труповъ, гдѣ сначала исчезаетъ азотъ, мы замѣчаемъ при образованіи такъ называемаго жировоска.

Что касается такого громаднаго скопленія труповъ животныхъ, то оно и въ настоящее время встрѣчается. Если по какимъ-нибудь геологическимъ или біологическимъ причинамъ составъ воды въ моряхъ или заливахъ измѣняется, то гибнутъ и животныя и растенія, не успѣвающія привыкнуть къ новымъ жизненнымъ условіямъ. Если измѣняется составъ воды только въ какомъ нибудь заливѣ, то тамъ будутъ умирать и скопляться животныя и рыбы, входящія изъ моря. Проф. Андрусовъ (Berliner Berichte, т. 33, стр. 14) нашелъ, что въ Карабугазскомъ заливѣ погибаетъ масса рыбъ, входящихъ туда изъ Каспійскаго моря, такъ какъ вода въ заливѣ черезчуръ концентрирована. Такія кладбища морскихъ животныхъ проф. Андрусовъ нашелъ и въ Черномъ морѣ, гдѣ въ нѣкоторыхъ мѣстахъ за отсутствіемъ морскихъ теченій образуется въ водѣ сѣроводородъ. Животныя, попадающія въ эту среду, также гибнутъ и отлагаются на днѣ моря.

Вышеописанный химическій составъ свойственъ не всѣмъ сортамъ русской нефти, а лишь бакинской, которая даетъ до 95% всей даваемой въ Россіи нефти. Однако, и въ Баку мало источниковъ съ совершенно тождественнымъ составомъ. Гораздо большее разнообразіе въ составѣ имѣется въ нефти другихъ мѣстностей, разбросанныхъ по всей имперіи. Наиболѣе извѣстные нефтяные залежи находятся въ Крыму, въ Кѣлецкой, Архангельской, Уфимской губерніяхъ, въ Закаспійской, Тургайской, Уральской областяхъ, въ окрестностяхъ Байкальскаго озера, на Новой Землѣ и Сахалинѣ. Нефть всѣхъ этихъ мѣстонахожденій, насколько можно судить по произведеннымъ весьма примитивнымъ изслѣдованіямъ, можно подвести или подъ одинъ или подъ другой изъ двухъ типовъ нефти:

I типъ, представителемъ котораго является Баку, содержитъ много кислородныхъ соединеній и мало парафина.

II типъ имѣетъ, наоборотъ, много парафина и незначительныи количества кислорода. Сюда принадлежитъ главнымъ образомъ челекенская нефть.

Благодаря работамъ Engler'а и его учениковъ, стало понятно почему составъ разныхъ нефтяныхъ источниковъ такъ разлпченъ, Engler'омъ доказано, что при перегонкѣ жировъ образуются парафины, олефины, ароматическіе углеводороды и нафтены.

Вслѣдствіе полимеризаціи непредѣльныхъ углеводородовъ, образуются высококипящіе, тяжелые и вязкіе углеводороды, входящіе въ составъ смазочныхъ маселъ.

Вязкость по Kramer'у условливается числомъ метильныхъ группъ въ продуктахъ полимеризаціи. Kramer [1]) приготовилъ смазочныя масла полимеризаціей аллиловаго спирта — диметилдикумилметанъ и другихъ. Какъ извѣстно, полимеризаціи способствуютъ нѣкоторыя соли морского маточнаго разсола, въ особенности хлористый магній, на что указалъ Ochsenius [2]).

Engler [3]) доказалъ прямыми опытами, что полимеризація происходитъ даже безъ всякихъ солей. Такъ, свѣжеперегнанный керосинъ имѣлъ уд. вѣсъ 0,8105, а черезъ 9 лѣтъ 0,8221. Если мы признаемъ тапія же самыя свойства за углеводородами и внутри земли, то весьма понятно, что при разныхъ условіяхъ будутъ совершаться различныя измѣненія въ свойствахъ нефти.

---

[1]) Berliner Berichte, т. 24.

[2]) Mussprats Chemie, IV изд., стр. 2126.

[3]) Berliner Berichte, т. 30, стр. 2358.

Загрязненіе Волги нефтью.

Нефтяная промышленность развивалась весьма быстро, и ея сырые и готовые продукты столь же быстро распространялись не только по рѣкамъ Россіи, но и за границей. Самый главный путь, по которому эти продукты изъ Баку доходятъ до мѣста ихъ назначенія — это Волга. Одновременно съ ростомъ нефтянаго производства и транспорта нефти по Волгѣ стали появляться жалобы волжскихъ рыбопромышленниковъ на быстрое уменьшеніе улововъ волжской рыбы, будто бы вслѣдствіе загрязненія рѣки нефтью. Для устраненія этого зла стали поступать ходатайства передъ правительствомъ объ установленіи обязательнаго транспорта нефти въ желѣзныхъ судахъ. На первый взглядъ такое обвиненіе нефти рыбопромышленниками могло показаться довольно неосновательнымъ: вѣдь для загрязненія такой громадной рѣки, какъ Волга, необходимы слишкомъ большія количества нефти. Кромѣ того, утверждалось, что нефть не можетъ вредно вліять на рыбу вслѣдствіе своей незначительной растворимости въ водѣ и вслѣдствіе своего малаго сравнительно съ водою удѣльнаго вѣса, потому что она плаваетъ на поверхности воды, сравнительно скоро теченіемъ воды уносится въ море, и рѣка такимъ образомъ дѣлается свободной отъ этой примѣси. На указанные пункты главнымъ образомъ напираютъ нефтепромышленники, которымъ обязательный провозъ нефти въ желѣзныхъ судахъ причинилъ бы значительныя денежныя затраты. Докторъ зоологіи О. А. Гриммъ, представитель Министерства Земледѣлія, вмѣстѣ со своими сотрудниками борется противъ такого оптимистическаго взгляда на серьезный вопросъ относительно загрязненія Волги нефтью съ 1891 года, имѣя въ виду исключительно защиту рыбнаго населенія рѣки. Въ 1897 г., во время своей командировки на Волгу въ составѣ комиссіи сенатора Лихачева, проф. Хлопинъ могъ лично наблюдать, какихъ значительныхъ размѣровъ достигло загрязненіе Волги нефтью. Значительно подвинули вопросъ о вредѣ загрязненія нефтью научныя изслѣдованія относительно вліянія нефти на рыбу Н. А. Чермака и Арнольда и особенно работа проф. Г. В. Хлопина и студента Никитина, разсматривающая вопросъ о нефти не только съ точки зрѣнія вреда ея для рыбы, но и для здоровья людей. Въ послѣдніе 2—3 года интересъ къ нефтяному вопросу настолько возросъ, что Медицинскій Совѣтъ Министерства Внутреннихъ Дѣлъ, имѣя въ виду вредъ, могущій произойти вслѣдствіе загрязненія нефтью, какъ рыбнымъ промысламъ, такъ и въ санитарномъ отношеніи,

командировалъ лѣтомъ 1899 года комиссію, состоящую изъ проф.: Шидловскаго (предсѣдатель комиссіи), Діанина и Хлопина, доктора Шмидта и кандидата естественныхъ наукъ Арнольда для изслѣдованія загрязненія Волги нефтью и его послѣдствій на мѣстѣ.

Комиссія [1]) во время проѣзда въ верхней части Волги неоднократно замѣчала плавающія на поверхности воды не только радужныя пленки нефти, но и громадныя нефтяныя полосы и пятна. Особенно часто эти пятна встрѣчались ниже Нижняго-Новгорода, а еще чаще ниже Саратова. Берега мѣстами были пропитаны нефтью, а вблизи нефтяныхъ карановъ на берегахъ замѣтенъ слой нефти значительной толщины. Интересный случай накопленія большого количества нефти замѣченъ 4-го іюля 1899 г. г. Арнольдомъ у одного изъ низовыхъ рыбныхъ промысловъ, гдѣ всѣ живорыбные садки и окружающія ихъ пространства были покрыты слоемъ нефти толщиною въ нѣсколько пальцевъ, Эта нефть вылилась въ количествѣ 170.000 пудовъ изъ потерпѣвшей крушеніе нефтянки. Часть этой плававшей на водѣ нефти около 700 пудовъ была собрана для топлива. Въ упомянутомъ мѣстѣ рыбопромышленнику Комову пришлось пересадить осетровъ въ другія мѣста, такъ какъ они на первый день уже начали помирать. Другой случай массоваго загрязненія наблюдалъ г. Арнольдъ 22 іюня у села Балалеева, гдѣ слой нефти, плававшій на поверхности воды, былъ толщиной въ 1 палецъ. Аварія судна произошла около 40 верстъ выше того мѣста, гдѣ наблюденіе сдѣлано. Мѣстными жителями сообщено комиссіи, что вблизи Царицына нефть иногда скопляется надъ водой въ такихъ количествахъ, что становится выгоднымъ собирать ее. Жалоба, что волжская рыба иногда имѣетъ запахъ нефти тоже оправдалась, такъ какъ во-время путешествія комиссіи 2 раза попадала въ уху стерлядь съ запахомъ нефти. Г. Арнольдомъ сообщены случаи, гдѣ бычки и раки имѣли до того сильный запахъ, что ихъ нельзя было ѣсть. Послѣ прибытія комиссіи въ Астрахань она взялась за изслѣдованіе волжской воды. Было изслѣдовано девять пробъ воды съ разныхъ глубинъ (отъ 2 — 14 футовъ). Вода была мутна и опалесцировала; послѣ стоянія въ ней образовался бурый осадокъ. Во всѣхъ пробахъ присутствіе нефти было указано какъ извлеченіемъ эфиромъ, такъ и реакціи проф. Діанина. Эта реакція основывается на томъ, что нефть съ крѣпкой сѣрной кислотой даетъ послѣ пребыванія въ теченіе 1—12 часовъ въ эксикаторѣ красное окрашиваніе, переходящее въ фіолетовое. Эта реакція, по мнѣнію проф. Діанина, принадлежитъ не всей нефти, но только одной составной части ея, которая

[1]) «Врачъ» за 1900 г., № 5.

упорно сопровождаетъ всѣ ея фракціи. Комиссіи удалось констатировать присутствіе нефти не только въ водѣ, но и въ илѣ рѣки и въ илѣ резервуаровъ астраханскаго водопровода. Изъ 20 килограммовъ ила, взятыхъ изъ осадочныхъ бассейновъ астраханскаго водопровода извлечено 8,0 граммовъ нефтяныхъ веществъ. Труба водопровода, находится отъ берега рѣки на разстояніи 18 саженъ, и конецъ ея лежитъ на сажень подъ поверхностью воды. Если бы нефть загрязняла только поверхность воды, то никоимъ образомъ нельзя было бы найти ея въ глубокихъ слояхъ, изъ которыхъ труба водопровода беретъ воду. Комиссія объясняетъ присутствіе нефти въ илѣ тѣмъ, что взвѣшенныя въ водѣ твердыя частицы ила и песку захватываютъ механически нефть съ собою и увлекаютъ на дно. Произведенный Коммисіей въ лабораторіи опытъ съ пескомъ и мазутомъ вполнѣ подтвердилъ такое предположеніе. Заканчивая свои работы, коммиссія *пришла къ заключенію, что загрязненіе Волги нефтью не только поверхностно, но и распространяется по всей толщинѣ воды, и нефть отлагается вмѣстѣ съ иломъ на днѣ рѣки.* Вслѣдствіе такого обширнаго распространенія нефть вредно вліяетъ на растенія, насѣкомыхъ, животныхъ и человѣка и не можетъ не вызвать опасенія относительно санитарнаго благосостоянія тѣхъ мѣстностей, населеніе которыхъ вынуждено пользоваться волжской водой.

Первое мѣсто между источниками загрязненія занимаетъ утечка нефти при транспортѣ. За исключеніемъ товарищества бр. Нобель, которое обыкновенно перевозитъ свои продукты въ желѣзныхъ судахъ, почти вся остальная нефть транспортируется въ весьма примитивныхъ деревянныхъ баржахъ—нефтянкахъ. Такъ какъ продукты прямо вливаются въ баржи, то, благодаря ихъ свойству просачиваться черезъ дерево, получается значительная потеря нефти, достигающая, по расчетамъ д-ра Гримма [1]), въ новыхъ судахъ до 3%, для плохихъ вдвое больше. Эти %% разсчитаны для дороги отъ Астрахани до Нижняго-Новгорода. Тумскій [2]) допускаетъ въ среднемъ лишь 2% утечки для деревянныхъ судовъ и 1% для желѣзныхъ, причемъ потеря при перевозкѣ въ послѣднихъ обусловликается неосторожной перекачкой. Въ Астрахань, откуда почти все количество нефти и ея продуктовъ транспортируется по Волгѣ изъ Баку было привезено:

---

[1]) Вѣстникъ Рыбопромыш. за 1891 г., стр. 380.

[2]) Тумскій. Обработка нефти стр. 283.

Милліоны пудовъ [1]).

Года.	Керосина.	Смазочныхъ маселъ.	Мазута.	Нефти.	Бензина.	Остальныхъ продуктовъ.
1890	22,59	0,56	85,47	4,91	0,11	0,26
1891	25,35	0,85	99,55	10,17	0,11	0,27
1892	24,68	0,98	104,27	10,46	0,10	0,30
1893	28,56	0,92	129,22	10,08	0,20	0,13
1894	20,93	1,47	174,87	14,30	0,28	0,39
1895	22,39	1,44	164,66	11,07	0,26	0,73
1896	24,73	2,18	171,17	21,92	0,15	0,74
1897	27,78	1,85	206,33	17,55	0,17	0,84
1898	27,37	2,17	228,33	32,81	0,23	1,06
1899	26,37	2,63	226,89	11,69	0,23	1,00
Итого	250,75	14,35	1582,66	144,92	1,84	5,82

Высчитывая изъ этого количества 3% утечки, получимъ до 60 милліоновъ пудовъ нефти и ея продуктовъ, которые въ продолженіе 10 лѣтъ попали въ рѣку только этимъ путемъ. При крушеніи баржей, которыя бываютъ ежегодно, выливаются въ Волгу сразу большія, количества нефти. По Тумскому суда вмѣщаютъ въ себѣ 12—77000 куб. футовъ нефти. Не малыя количества нефти, преимущественно въ видѣ мазута и смазочныхъ маселъ, попадаютъ въ рѣку въ видѣ отбросовъ при топкѣ и смазываніи волжскихъ пароходовъ. Надо указать еще на одинъ источникъ загрязненія, на который обратила вниманіе комиссія. Это трюмная вода. По разсчетамъ Потылицына [2]), нефть, выдѣляющаяся изъ источниковъ, содержитъ, какъ примѣсь, воду до 50 — 90%. Эта вода, если она не совершенно отдѣлена отъ сырой нефти, осаждается на дно баржи и называется трюмной водой, оттуда она прямо выкачивается въ рѣку. Обыкновенно же трюмная вода состоитъ изъ просочившейся въ суда рѣчной воды, которая загрязняется уже въ баржахъ нефтью и ея продуктами. Потылицынъ анализировалъ воду, сопровождающую нефть, и нашелъ, что она имѣетъ щелочную реакцію и содержитъ

[1]) «Нефтяное Дѣло», 1900 г., № 7.
[2]) Ж. Р. Ф. Х. О. 1882 стр. 300.

замѣтное количество солей органическихъ кислотъ, принадлежащихъ, по мнѣнію автора, къ жирному ряду. Твердыхъ веществъ содержится въ водѣ: NaCl — 1,212%, Na Br—0,012%, NaJ—0,0098%, Na_2CO_3—0,486%, $CaCO_3$ 0,004%, CO_3Mg—0,099% BaO_2 — 0,01%. Проф. Хлопинъ извлекъ эфиромъ изъ одного литра трюмной воды 0,52 гр. вещества желтобураго цвѣта съ ароматическимъ запахомъ. Въ изслѣдованномъ нами образцѣ трюмной воды, полученной изъ Царицына, найдено 0,25 гр. нефтяныхъ кислотъ въ 1 литрѣ. Ядовисть этой воды для рыбъ доказана нами опытами. Очень сильно способствуютъ загрязненію Волги также неаккуратная наливка и перекачка нефти въ баржи и пароходы и выкидываніе въ рѣку остатковъ изъ пароходовъ и нефтяныхъ баковъ.

На мѣстѣ обработки нефти получается также не мало загрязняющихъ воду продуктовъ. Бензинъ, какъ уже упомянуто, служитъ бременемъ для заводовъ и, по сообщеніямъ Тумскаго, въ Баку онъ иногда спускался въ море. На заводахъ накопляются также большія количества такъ называемаго нефтяного мыла, состоящаго изъ щелочныхъ солей нафтеновыхъ кислотъ и получающагося при промываніи сырыхъ дестиллятовъ нефти ѣдкимъ натромъ. Въ недавнее время всѣ эти промывныя воды спускались въ Баку въ море. Какъ нефтяное мыло, такъ и другія промывныя воды закономъ запрещается выливать въ рѣки безъ предварительной очистки. Что эта очистка на практикѣ не совсѣмъ хорошо удается, можно видѣть изъ того, что на днѣ рѣкъ, находящихся вблизи нефтяныхъ заводовъ, можно констатировать присутствіе нефти. Такой фактъ указанъ г. Арнольдомъ [1]) на Малой Невкѣ, гдѣ стоило только весломъ тронуть дно рѣки,чтобы всплыли на поверхность рѣки пленки нефтяныхъ продуктовъ, накопившихся отъ завода минеральныхъ маселъ г. Ропса. Попытки утилизировать нефтяное мыло пока не увѣнчались успѣхомъ. Въ послѣднее время въ Баку стали регенерпровать мыло въ ѣдкій натръ, и на бакинскихъ заводахъ получается ежегодно до 125.000 пудовъ регенерированнаго ѣдкаго натра, между тѣмъ какъ для очистки керосина и смазочныхъ маселъ ежегодно употребляется до 300.000 пуд. ѣдкаго натра. Если же имѣть въ виду, что для промыванія употребляются лишь $^1/_2$ — 2% растворы, то какъ громадно должно быть количество промывныхъ водъ? Способъ регенерированія употребляется только на большихъ заводахъ; что дѣлается съ нефтяными водами на малыхъ заводахъ, неизвѣстно. Регенераціи подвергается иногда и сѣрная кислота, употреблявшаяся для промывки нефтяныхъ продуктовъ. Послѣ разбавленія ея водой выдѣ-

[1]) Вѣстникъ рыбопром. за 1897 г. стр. 193.

ляется смола, а сама кислота послѣ сгущенія опять идетъ для очистки нефти.

Нефтяная смола употребляется, какъ суррогатъ асфальта. Очистка сточныхъ водъ съ нефтяныхъ заводовъ, гдѣ она производится, даетъ очень плохіе результаты, какъ это видно изъ анализовъ проф. Пржбытка, относящихся къ двумъ петербургскимъ заводамъ. Реакція этихъ водъ была ясно щелочная, запахъ сильно нефтяной. Въ 1 литрѣ было найдено въ миллигр.

	Сухого остатка при 110°.	Сухого остатка послѣ прокалив.	Ангидр. сѣр. кисл.
Образецъ № 1	3665,2	2930,8	177,6
» № 2	686,8	408,0	215,6

Вліяніе нефти на рыбу.

Мнѣніе о вредномъ вліяніи нефти на рыбъ было высказано по чисто теоретическимъ соображеніямъ Соколовымъ [1]) въ 1878 г. въ его брошюрѣ: «О рыболовствѣ въ сѣверо-западной части Каспійскаго моря». Затѣмъ съ 1881 г. неоднократно обсуждался этотъ вопросъ рыбопромышленниками, которыхъ поддерживалъ д-ръ зоологіи Гриммъ въ Имп. Россійскомъ обществѣ рыбоводства и рыболовства. Результатомъ разныхъ обсужденій явилось ходатайство передъ правительствомъ о запрещеніи перевозить нефть въ деревянныхъ баржахъ, оставшееся безъ результатовъ. Въ защиту прежняго транспорта нефти появился докладъ Одинцова, который основывается на опытахъ доктора зоологіи Никольскаго, пришедшаго къ заключенію, что нефть для рыбъ не вредна. Г. Никольскій [2]) произвелъ свои изслѣдованія въ Астрахани надъ мальками, помѣщенными въ банки, поверхность которыхъ заливалась нефтью и мазутомъ и пришелъ къ слѣдующимъ результатамъ:

1) Нефть не содержитъ ядовитыхъ началъ, но играетъ только механическую роль, преграждая обмѣнъ газовъ между водой и воздухомъ и можетъ обусловливать задушеніе рыбъ въ садкахъ и въ стоячихъ водахъ совершенно также, какъ причиной подобной смертности бываетъ ледъ.

2) На Волгѣ, какъ во всѣхъ незамкнутыхъ бассейнахъ съ притокомъ воды, конечно не можетъ быть рѣчи о прегражденіи воздуха.

3) Тонкая пленка подвергается быстрому окисленію и разрушенію.

---

[1]) Хлопинъ и Никитинъ op. cit., стр. 3.

[2]) Вѣстникъ Рыбопром. 1894 стр., 108, цитир. по Хлопину и Никитину.

4) Рыба не отказывается отъ пищи, пропитанной нефтью.

5) Икра волжскихъ рыбъ не доступна вліянію нефти, такъ какъ она находится подъ поверхностью воды.

Для повѣрки этихъ положеній были произведены въ Самарѣ въ 1895 г. опыты проф. Чермакомъ [1]), который пришелъ къ инымъ результатамъ. Проф. Чермакъ посадилъ рыбокъ въ воду, взболтанную съ мазутомъ. Всѣ рыбы умерли быстро. То же самое получилось при наливаніи мазута на поверхность воды. Притомъ, однако, большія рыбки гораздо позже умирали, чѣмъ мальки, или только заболѣвали. Для выясненія вопроса, какъ долго мазутъ, подвергнутый вліянію солнца и атмосферныхъ осадковъ, продолжаетъ оказывать вредное дѣйствіе на рыбу, проф. Чермакъ облилъ полуведромъ мазута 1 кв. саж. дерна. Черезъ 18 дней былъ вырѣзанъ кусокъ и положенъ въ акваріи; всѣ рыбы умерли. Черезъ 24 дня пропитанный мазутомъ дернъ не оказывалъ уже никакого вреднаго дѣйствія. По мнѣнію проф. Чермака, нефть дѣйствуетъ. какъ наркотическій ядъ: разстраиваетъ сперва координацію, загѣмъ повышаетъ рефлексы и, наконецъ, вызываетъ смерть. Къ результатамъ, подтверждающимъ ядовитое ствойство нефти пришелъ и И. Н. Арнольдъ [2]) работая въ Спб. біологической лабораторіи проф. Лесгафта. Арнольдъ приписываетъ ядовитое дѣйствіе азотъ содержащимъ основаніямъ нефти, опираясь главнымъ образомъ на то, что взболтанная съ мазутомъ вода имѣла щелочную реакцію и запахъ азотистаго соединенія амина (?), а также и на томъ, что нефтяныя основанія по своему составу должны быть отдаленными родственниками алкалоидовъ.

Изучая опыты прежнихъ изслѣдователей, проф. Хлопинъ [3]) указалъ въ нихъ два существенныхъ пробѣла:

1) Никто изъ авторовъ не опредѣлялъ въ водѣ акваріевъ и банокъ, въ которыхъ производились опыты, растворенаго въ водѣ кислорода, столь необходимаго для дыханія рыбъ.

2) Никто не опредѣлялъ количества растворенныхъ въ водѣ мазута и нефти и не установилъ количества яда, необходимаго для отравленія рыбъ.

Принимая во вниманіе эти пробѣлы, по мнѣнію проф. Хлопина, нѣтъ возможности съ достовѣрностью сказать, умирали ли рыбы, употреблявшіяся для опытовъ, дѣйствительно отъ нефтянаго яда или отъ задушенія, а въ случаяхъ, гдѣ онѣ оставались живыми —

---

[1]) Вѣстникъ Рыбопромыш. за 1896 г.

[2]) Вѣстникъ Рыбопромыш. за 1897 г., № 4.

[3]) Вліяніе нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ и на качество ихъ воды. «Врачъ» 1898, № 51; и въ Revue Internationale de Pêche et de Pisciculture 1899, №№ 2 и 3.

не повліяло ли на это малое количество растворенаго нефтяного яда. Съ цѣлью выяснить истину, проф. Хлопинъ со студентомъ Никитинымъ предприняли въ 1898 г. цѣлый рядъ изслѣдованій, исключивъ вышеуказанныя возраженія. Авторы сперва установили необходимое для дыханія рыбъ количество кислорода и поддерживали избытокъ кислорода во все время опытовъ, насыщая воздухомъ воду въ опытныхъ акваріяхъ. Растворенныя въ водѣ вещества нефти опредѣлялись титрованіемъ марганцевокислымъ каліемъ. Опыты производились въ банкахъ и акваріяхъ съ нефтью, мазутомъ и керосиномъ. При взбалтываніи нефти и мазута перешли составныя части названныхъ продуктовъ въ растворъ и послѣ выпариванія его получился остатокъ въ количествѣ отъ 0,6—14,62 грамма на литръ раствора. Для окисленія растворовъ посредствомъ марганцевокаліевой соли потребовалось значительное количество кислорода (до 37 mgr. на 1 литръ). Окисляемость особенно увеличивалась при взбалтываніи нефти и мазута съ 1% растворомъ ѣдкаго натра. Ядовитое дѣйствіе нефти на рыбъ величиною 10—15 сант. начиналось отъ такого раствора, одинъ литръ котораго требовалъ для окисленія больше 5 mgr. кислорода. При взбалтываніи керосина съ водой, вода не дѣлалась ядовитой для рыбъ. Однако ядовитое дѣйствіе появлялось при лежаніи керосина на поверхности воды. Во всѣхъ опытахъ, произведенныхъ, какъ съ растворами нефти и мазута, такъ и при наливаніи названныхъ продуктовъ на поверхность воды, замѣчалось весьма быстрое исчезновеніе растворенаго въ водѣ кислорода. Въ виду того, что г. Арнольдъ предполагалъ причину умиранія рыбъ въ азотистыхъ основаніяхъ нефти, авторы попытались получить эти основанія и испытать ихъ дѣйствіе на рыбъ. Количества нефтяныхъ основаній, соотвѣтствующія 18,4 фунтамъ мазута, не оказали никакого вреднаго вліянія на рыбъ, между тѣмъ какъ на нее губительно дѣйствовали 50—100,0 нефти и мазута. На основаніи всего указаннаго проф. Хлопинъ высказалъ, что ядовитое начало нефти должно искать въ углеводородахъ нефти и ихъ ближайшихъ производныхъ. Подведя итоги своимъ работамъ, проф. Хлопинъ и г. Никитинъ пришли къ слѣдующимъ выводамъ:

1) Нефть, мазутъ и керосинъ представляютъ смертельный ядъ для рыбъ.

2) Отравляющее дѣйствіе нефтяныхъ продуктовъ соотвѣтствуетъ количеству растворяющихся изъ нефти въ водѣ веществъ.

3) Нефть и мазутъ растворяются въ водѣ въ такихъ количествахъ, что даютъ сухой остатокъ до 0,6—14,46 гр. на литръ и требуютъ для окисленія до 37,62 mgr. кислорода.

4) Русскіе нефть и мазутъ содержатъ до $^1/_{2000}\%$ органическихъ основаній.

5) Пиридинъ въ количествѣ 0,1 гр. на литръ воды не дѣйствуетъ ядовито на рыбъ.

6) Ядовитыя свойства нефти не зависятъ отъ органическихъ основаній.

7) Огражденіе Волги отъ загрязненія нефтью есть дѣло большой важности экономической и санитарной.

Позднѣе, изучая дѣйствіе азотистыхъ основаній нефти, проф. Хлопинъ [1]) констатировалъ, что они не абсолютно безвредныя, но дѣйствуютъ ядовито только въ весьма большихъ дозахъ: при содержаніи 0,721 грм. веществъ на 5 литровъ воды (что соотвѣтствуетъ 35-ти фунтамъ мазута). На основаніи этихъ изслѣдованій онъ пришелъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

1) Нефтяныя основанія, хотя и обладаютъ ядовитыми свойствами для рыбъ, но лишь въ такихъ сильныхъ концентраціяхъ, которыхъ не могло быть при нашихъ прежнихъ опытахъ надъ рыбами и которыя врядъ ли могутъ встрѣтиться въ естественныхъ условіяхъ, вслѣдствіе ничтожнаго ихъ содержанія въ нефти и нефтяныхъ остаткахъ.

2) Болѣе чувствительны къ дѣйствію азотистыхъ основаній молодыя рыбы (мальки).

3) На свинокъ, бѣлыхъ крысъ и мышей эти основанія при введеніи ихъ подъ кожу не оказываютъ никакого дѣйствія въ дозахъ отъ 10 до 55,4 мгр.

4) Кошка безъ всякихъ послѣдствій переноситъ 0,2315 гр. нефтяныхъ основаній при введеніи въ желудокъ.

5) Бактерицидными свойствами нефтяныя основанія не обладаютъ (по крайней мѣрѣ, при слабыхъ концентраціяхъ).

По этимъ причинамъ настоящее изслѣдованіе, какъ предыдущее, привело проф. Хлопина къ заключенію, что *ядовитыя для рыбъ свойства нефти не зависятъ отъ присутствія въ ней азотистыхъ основаній, а обусловливаются, по всей вѣроятности, углеводородами нефти и ихъ ближайшими химическими производными.*

Въ заграничной литературѣ вопросъ о вредномъ вліяніи нефти на рыбу поднятъ лишь въ послѣднее время. Weigelt [2]), изслѣдовавшій въ 1888 г. довольно подробно дѣйствіе разныхъ фабричныхъ

---

[1]) Вѣстникъ общ. гигіены, судебной и практическ. медицины 1900 г. Азотистыя основанія бакинск. нефти, ихъ химическій составъ и физіологическія свойства. Berliner Berichte, Bd. XXXIII, H. 15. 1900.

[2]) Archiv für Hygieni 1885, стр. 115.

отбросовъ и химическихъ веществъ на рыбъ, произвелъ только 2 опыта съ керосиномъ. Въ банки съ водой, покрытой слоемъ керосина, онъ опустилъ форель и линя. Первый опытъ продолжался четыре часа, другой—двадцать часовъ, но никакого вреднаго дѣйствія не было замѣтно. Въ Вормсѣ,[1]) въ 1897 г. на рыболовномъ съѣздѣ уже обсуждался вопросъ объ опасномъ дѣйствіи нефти на рыбу, а съѣзду, имѣющему быть въ 1900 г. въ Галиціи[2]), предстоитъ выработать мѣры противъ загрязненія Карпатскихъ рѣкъ нефтью, такъ какъ въ мѣстахъ съ развитой нефтепромышленностью рыба почти что исчезла. Изъ американскихъ рѣкъ указывается на Огайо[3]), гдѣ нефть служитъ причиной вымиранія рыбы.

Кромѣ прямого вліянія нефти на рыбу, нельзя не указать и на тотъ вредъ, который приносится нефтью косвеннымъ путемъ. König[4]) указываетъ, что для хорошаго развитія рыбнаго населенія необходимы слѣдующія условія:

Вода при достаточномъ количествѣ кислорода должна содержать достаточное количество пищи животнаго и растительнаго происхожденія. Растенія, помимо этого, еще обогащаютъ воду кислородомъ. Уничтоженіе водныхъ растеній влечетъ за собой и уничтоженіе въ ней животныхъ, въ особенности ракообразныхъ, служащихъ пищей для рыбъ. Случаи вреднаго дѣйствія нефти на растительность сообщаетъ проф. Эрисманъ[5]): около нефтяного завода въ с. Кумовѣ исчезла вся растительность. Вознагражденіе, которое потребовали себѣ крестьяне за причиненные нефтью убытки, имъ было дано. Гриммомъ[6]) описаны случаи порчи травы, когда при спадѣ водъ Волги на лугахъ осаждалась плававшая на водѣ нефть. Основываясь на опытахъ Лена и Мориса Леррюда, доказывающихъ вредъ нефти для личинокъ насѣкомыхъ, вслѣдствіе проникновенія нефти въ двигательныя трубы и послѣдующаго задушенія, Гриммъ[7]) высчитываетъ, что тонкая пленка нефти, плавающая на Волгѣ, ежегодно уничтожаетъ до 118 мил. пудовъ мошекъ. Опыты Арнольда[8]) показываютъ, что смерть личинокъ происходитъ не только отъ простого задушенія, но и вслѣдствіе отравленія растворенными въ водѣ нефтяными веществами. Особенно чувствительными къ нефти

[1]) Хлопинъ и Никитинъ р, O. cit.

[2]) Арнольдъ. Вѣстн. Рыбопром. за 1899 г., стр. 487.

[3]) Вѣстникъ Рыбопром. за 1899 г., стр. 487.

[4]) Verunreinigung der Gewässer Band. I. 1899. Anforderungen an ein Fischereiwasser.

[5]) Хлопинъ и Никитинъ, стр. 38.

[6]) Вѣстн. Рыбопром. 1895 г., стр. 377.

[7]) Вѣстникъ Рыбопром. 1892 г. № 3.

[8]) Вѣстн. Рыбопром. 1897 г., стр. 189.

оказываются изъ ракообразныхъ дафніи, служащія главной пищей для рыбъ.

Въ настоящее время керосинъ рекомендуется для истребленія комаровъ, распространяющихъ лихорадку (малярію).

Видя вредное вліяніе нефти, какъ прямое, такъ и косвенное, на рыбное населеніе ихтіологи не безъ основанія пришли къ заключенію, что уменьшеніе рыбнаго богатства Волги и Каспійскаго моря, кромѣ хищнической неправильно организованной ловли рыбы, зависитъ также и отъ загрязненія воды нефтью. Такое убѣжденіе практически выразилось въ ходатайствѣ рыбопромышленниковъ объ обязательномъ транспортѣ нефти въ желѣзныхъ судахъ. Становясь на чистоэкономическую точку зрѣнія, вполнѣ естественно можно задать себѣ вопросъ: стоитъ ли вообще ради нѣсколькихъ десятковъ тысячъ волжскихъ рыбаковъ стѣснять столь важный отдѣлъ отечественной промышленности, какъ нефтяная, регламентаціей способовъ транспорта?

Такой вопросъ имѣлъ бы, можетъ быть, значеніе, если бы можно было о доходности волжскихъ рыбныхъ промысловъ судить по доходности промысловъ на другихъ европейскихъ рѣкахъ. Нашъ Волжско-Каспійскій бассейнъ по рыбнымъ богатствамъ не имѣетъ себѣ равнаго въ Европѣ. Чтобы получить хотя приблизительное представленіе о его величинѣ, приведемъ нѣкоторыя данныя. Во время весенней путины, по д-ру Шмидту [1]), занимаются рыбной ловлей въ устьѣ Волги около 100.000 человѣкъ рабочихъ. Стоимость же годового улова рыбы въ Каспійско-Волжскомъ промыслахъ превышаетъ 20 милліоновъ рублей. По отчетамъ Астраханскаго Управленія рыбными и тюленьими промыслами, въ 1897 г. [2]) было поймано главнымъ образомъ въ нижнихъ волжскихъ и окружныхъ морскихъ промыслахъ:

Сельдей . . .	70,4	милліоновъ штукъ
Воблы. . . .	285,1	» »
Судака . . .	15,9	» »
Лещей. . . .	12,3	» »
Сазана . . .	5,8	» »
Щуки. . . .	1,9	» »
Миноги . . .	18,3	» »
Бѣлорыбицы .	10.815	штукъ
Лоха	13.398	»
Стерляди. . .	74.889	»

[1]) Н. Шмидтъ. Къ гигіенѣ рыбнаго промысла Диссерт. Москва. 1895

[2]) Вѣстникъ Рыбопром. 1898 г., стр. 492.

Севрюгъ . . . 171.555 штукъ.
Осетровъ . . 188.078 »
Бѣлугъ . . . 45.556 »
2 милліона пудовъ мелкой рыбы
20.450 пудовъ икры красной рыбы
55.978 » » частиковой рыбы.

Изъ одной Астрахани, по свѣдѣніямъ биржевого комитета, вывезено въ 1897 г. 10,2 милліоновъ пудовъ рыбы, стоимость которой оцѣнена въ 20,1 милліоновъ рублей. Что касается количества наиболѣе цѣнной красной рыбы, то въ Астраханскихъ промыслахъ въ 1898 г. оно опредѣлено въ 1.250.000 пудовъ. Свѣдѣній объ уловахъ въ другихъ мѣстностяхъ Волги, къ сожалѣнію, нѣтъ. Относительно статистики уменьшенія улововъ имѣются только данныя, касающіяся сельдей. Вотъ эти числа, составленныя Кузнецовымъ [1]) за послѣднія 19 лѣтъ:

Въ 1879 г.	поймано	на	Волж.	промысл.	166,7	милл.	шт.	сельдей.
» 1880 г.	»	»	»	»	187,0	»	»	»
» 1881 г.	»	»	»	»	197,5	»	»	»
» 1883 г.	»	»	»	»	201,3	»	»	»
» 1884 г.	»	»	»	»	227,6	»	»	»
» 1885 г.	»	»	»	»	323,4	»	»	»
» 1886 г.	»	»	»	»	300,1	»	»	»
» 1887 г.	»	»	»	»	278,0	»	»	»
» 1888 г.	»	»	»	»	210,4	»	»	»
» 1889 г.	»	»	»	»	124,3	»	»	»
» 1890 г.	»	»	»	»	145,6	»	»	»
» 1891 г.	»	»	»	»	155,0	»	»	»
» 1892 г.	»	»	»	»	131,7	»	»	»
» 1893 г.	»	»	»	»	73,0	»	»	»
» 1894 г.	»	»	»	»	44,4	»	»	»
» 1895 г.	»	»	»	»	27,5	»	»	»
» 1896 г.	»	»	»	»	50,0	»	»	»
» 1897 г.	»	»	»	»	35,6	»	»	»
» 1898 г.	»	»	»	»	21,3	»	»	»

% отношеніе	въ	верховыхъ	рѣчн.	водахъ	въ	1878	г.	было	47,8%
»	»	низовыхъ	»	»	»	»	»	»	52,2%
»	»	верховыхъ	»	»	»	1898	»	»	8,6%
»	»	низовыхъ	»	»	»	1898	»	»	91,4%

Отношеніе между морскими и рѣчными ловами

Въ 1882 г.	въ	рѣкѣ	ловлено	97,2%
» »	»	морѣ	»	2,8%
» 1898 »	»	рѣкѣ	»	36,6%
» »	»	морѣ	»	63,4%

[1]) Вѣстн. Рыбопром. 1899 г., стр. 327.

Д-ръ Гриммъ приписываетъ уменьшеніе сельди главнымъ образомъ загрязненію Волги нефтью.

Слѣдуетъ также указать, что съ развитіемъ нефтяной промышленности въ Грозномъ въ рѣкѣ Сунжѣ, загрязненной нефтяными отбросами, исчезли наиболѣе цѣнные сорта рыбы и остались только выносливые представители семействъ карповыхъ.

Какъ бы ни былъ великъ матеріальный убытокъ, происходящій отъ вымиранія волжской рыбы, однако онъ долженъ отступить на задній планъ, если будетъ доказанъ вредъ загрязненія воды нефтью для тѣхъ милліоновъ народонаселенія, которые употребляютъ для питья волжскую воду. Опасеніе вреднаго вліянія питьевой воды, содержащей въ себѣ нефть, на человѣка и животныхъ основывается не на прямыхъ, а на косвенныхъ доказательствахъ, такъ какъ непосредственныхъ опытовъ надъ вліяніемъ такой воды на человѣка пока еще не имѣется. Но зато описано достаточно много случаевъ отравленія людей нефтяными продуктами, которые собраны въ работѣ проф. Хлопина и Никитина [1]). По Тумскому, рабочіе, занимающіеся буреніемъ нефти, испытываютъ сильное возбужденіе, затѣмъ головную боль. На заводахъ, гдѣ воздухъ насыщенъ парами нефти, рабочіе часто жалуются на головокруженія, а затѣмъ при продолжительномъ пребываніи въ такомъ воздухѣ наступаетъ обморокъ. Какъ лучшее средство противъ этихъ симптомовъ отравленія рекомендуется свѣжій воздухъ. Случаи остраго отравленія керосиномъ наблюдались послѣ втиранія его съ лѣчебной цѣлью и послѣ нечаянныхъ внутреннихъ пріемовъ его. Появляющіеся при этомъ симптомы — головокруженіе, явленія легкаго опьянѣнія, тошноту и рвоту—Левинъ приписываетъ легкимъ нефтянымъ углеводородамъ. Отравленіе хлѣбомъ, печенымъ съ «патентованнымъ хлѣбнымъ масломъ», наблюдали въ Гамбургѣ въ 1895 г. По изслѣдованіямъ проф. Дунбара, это масло состоитъ изъ минеральнаго масла и, принятое внутрь въ дозѣ 1,0, вызываетъ, какъ у животныхъ, такъ и у людей тяжелые послѣдствія. По изслѣдованіямъ Феликса, принятая внутрь въ количествѣ 8—10,0 нефть раздражаетъ желудокъ и кишечникъ. Смертельные случаи отравленія нефтью описываютъ Коржинскій и Чермакъ. Первый случай наблюдался у самаго нефтяного фонтана, а другой случай произошелъ при чисткѣ вагоновъ-цистернъ двумя мальчиками. Къ сожалѣнію, въ литературѣ совершенно отсутствуютъ указанія относительно дѣйствія отдѣльныхъ нефтяныхъ продуктовъ—въ особенности минеральныхъ маселъ. Послѣднія получаютъ все большее и большее примѣненіе для фальсификаціи растительныхъ

[1]) Хлопинъ и Никитинъ Op. cit., стр. 31.

маселъ и нерѣдко случается, что въ лавкахъ не дѣлаютъ разницы между деревянными и минеральными маслами.

По сообщеніямъ Маршева [1]), одинъ крупный бакинскій заводъ изготовляетъ препаратъ безъ вкуса и запаха и отправляетъ за границу, гдѣ онъ употребляется, какъ подмѣсь къ прованскому маслу для консервированія сардинокъ.

Въ 1899 г. академикомъ Овсяниковымъ и Кулябко [2]), были произведены изслѣдованія, вызванныя работами проф. Г. В. Хлопина и Никитина, надъ дѣйствіемъ Aether Petrolei ol. Petrae album и керосина. Опыты производились надъ лягушками, морскими свинками, кроликами и кошками. Авторы пришли къ заключенію, что нефть и ея продукты дѣйствуютъ на организмъ ядовито. Такъ какъ, по ихъ мнѣнію, они при своихъ опытахъ пользовались продуктами, свободными отъ азотистыхъ примѣсей, то ядовитое дѣйствіе они приписываютъ не азотистымъ веществамъ, а, какъ и проф. Хлопинъ, углеводородамъ нефти; по ихъ мнѣнію, степень ядовитости нефтяныхъ продуктовъ зависитъ отъ разныхъ свойствъ, напр. отъ растворимости и летучести ихъ. Какъ при вдыханіи, такъ и при введеніи этихъ продуктовъ подъ кожу симптомы отравленія получились одинаковые. При введеніи черезъ ротъ дѣйствіе гораздо слабѣе, и отравленіе наступаетъ только послѣ большихъ пріемовъ. При всѣхъ способахъ введенія яда въ организмъ, но не черезъ ротъ обнаруживается сначала возбужденіе нервной системы, потомъ паденіе кровяного давленія и смерть. Кровь содержитъ метгэмоглобинъ.

Однако, сообщенные академикомъ Овсянниковымъ и Кулябко результаты страдаютъ тѣмъ недостаткомъ, что осталось неизвѣстнымъ, чему, именно, приписать ядовитое дѣйствіе: углеводородамъ ли и какимъ именно, или другимъ составнымъ частямъ употреблявшихся ими нефтяныхъ продуктовъ, такъ какъ авторы предварительно не изслѣдовали введенныхъ въ организмъ ядовитыхъ веществъ, что необходимо было сдѣлать, такъ какъ нефтяные продукты весьма различны по составу и весьма измѣнчивы. Судя по тѣмъ свойствамъ, которыми авторы характеризуютъ свои препараты, можно предполагать, что они имѣли дѣло съ совершенно другими продуктами, чѣмъ тѣ, которые обыкновенно подъ этими названіями разумѣются. Такъ, напримѣръ, Aether petrolei кипѣлъ у нихъ при t° отъ 40° — 54° и имѣлъ уд. вѣсъ 0,65 — 0,66, между тѣмъ, какъ чистый петролейный эфиръ [3]) кипитъ между 50°—60°, при

[1]) Вѣстникъ Рыбопром. за 1898 г. стр. 490.

[2]) Записки Императ. Акад. наукъ Спб. 1899.

[3]) Schmidt. Lehrbuch der pharm. Chemie II 1896 г., стр. 92. Тоже: Русская Фармакопея III изданія.

уд. в. 0,65—0,67. Керосинъ у нихъ имѣлъ t° кипѣнія 76°—90°, а на заводахъ керосинные погоны собираются при t° 150°—300°. Какія составныя части и свойства приписываютъ авторы керосину «худшаго качества», неизвѣстно. Также неизвѣстно, какой препаратъ подразумѣвается подъ названіемъ oleum petrae album. Русская фармакопея разумѣетъ подъ этимъ именемъ нефть, перегнанную съ водяными парами. По Шмидту [1]), въ медицинѣ обыкновенно употребляется естественное и перегнанное итальянское горное масло, которое состоитъ изъ углеводородовъ предѣльныхъ, ароматическихъ, гидроароматическихъ съ измѣняющимся количествомъ кислородъ содержащихъ веществъ и смолъ. Какимъ, именно, составнымъ частямъ нефтяныхъ продуктовъ принадлежатъ ядовитыя свойства, замѣченныя проф. Овсянниковымъ и Кулябко, осталось совершенно неизвѣстнымъ.

Имѣются также указанія на антисептическія свойства нефти. Древніе народы употребляли нефть противъ цынги, и еще теперь въ медицинѣ нефть примѣняется какъ средство противъ чесотки. Народная медицина употребляетъ нефть во всевозможныхъ смѣсяхъ, какъ-то: «Баклановка», «Воронежскій элекспръ» и др. противъ холеры. То обстоятельство, что на нефтяныхъ заводахъ сравнительно рѣдко появляются эпидеміи и особенно рѣдко встрѣчается чахотка, послужило поводомъ предложить нефть, какъ средство противъ чахотки. Д-ръ Потаповъ [2]) антисептическія свойства приписываетъ «нафтѣ I и II» — веществамъ, полученнымъ изъ нефти.

Однако, существуютъ наблюденія, противорѣчащія вышеприведеннымъ и, повидимому, прямо отрицающія всякое вредное дѣйствіе нефти, какъ на людей, такъ и на рыбъ. По словамъ д-ра Буренина, на Константиновскомъ заводѣ пробовали жарить мясо съ нефтянымъ масломъ; о вредныхъ послѣдствіяхъ такихъ опытовъ онъ не упоминаетъ. Кузнецовымъ [3]) сообщенъ фактъ, что въ Печорѣ находятся нефтяные источники и, несмотря на это, уменьшенія рыбнаго богатства не замѣчается.

Эти противорѣчія не выяснятся до тѣхъ поръ, пока не будутъ выдѣлены и подробно изучены ядовитыя вещества нефти, пока не будетъ извѣстно, содержатся ли они во всѣхъ сортахъ нефти и въ какихъ именно количествахъ. Также необходимо узнать, находятся ли эти ядовитыя вещества во всѣхъ нефтяныхъ препаратахъ

---

[1]) Schmidt. стр. 106.

[2]) Матеріалъ къ оцѣнкѣ обезараживающихъ свойствъ нѣкоторыхъ производствъ нефти Спб. 1894 диссертація.

[3]) Вѣстникъ рыбопром. 1898 г., стр. 492.

и, наконецъ, что самое важное, необходимо опредѣлить растворимость нефти и ея ядовитыхъ составныхъ частей въ естественныхъ водахъ. Несомнѣнно, на что указалъ проф. Хлопинъ, что воды различнаго состава будутъ растворять различныя количества составныхъ частей нефти, могущихъ въ большей или меньшей степени вредно вліять какъ на рыбное населеніе рѣкъ, такъ и на доброкачественность питьевой воды. Для выясненія нѣкоторыхъ изъ этихъ вопросовъ были предложены мнѣ проф. Г. В. Хлопинымъ слѣдующія задачи:

1) Экспериментальнымъ путемъ доказать присутствіе или отсутствіе ядовитыхъ для рыбъ веществъ въ нефти различнаго происхожденія и въ нѣкоторыхъ нефтяныхъ продуктахъ.

2) Изучить вліяніе различныхъ солей на растворимость нефти въ водѣ.

3) Изолировать нефтяной ядъ и опредѣлить его химическую натуру.

СОБСТВЕННЫЯ ИЗСЛѢДОВАНІЯ.

II.

Предварительные опыты.

Наши опыты надъ рыбами производились въ растворахъ нефти и ея продуктовъ, приготовленныхъ на водопроводной водѣ, въ стеклянныхъ банкахъ емкостью отъ 6 — 10 литровъ и въ акваріяхъ емкостью въ 120 литровъ. Чтобы убѣдиться, не вліяетъ ли губительно на рыбу какъ качество, такъ и количество водопроводной воды и не происходитъ ли смерть отъ недостатка кислорода или отъ избытка угольной кислоты, мы предварительно произвели нижеописанные опыты надъ тѣми же самыми рыбами, т. е. ершами, уклеями, гольцами, лещами и плотвами, которыя мы обыкновенно употребляли для нашихъ опытовъ, въ тѣхъ же самыхъ банкахъ и съ той же самой водою, но только безъ растворенныхъ веществъ нефти. Изученіе этихъ условій жизни нашихъ опытныхъ рыбъ было тѣмъ болѣе необходимо, что изслѣдователи, отрицающіе всякое вредное дѣйствіе нефти на рыбу, высказали сомнѣніе относительно лабораторныхъ опытовъ, какъ не соотвѣтствующихъ естественнымъ условіямъ, и указывали на то, что рыба можетъ умереть при постановкѣ такихъ опытовъ безъ всякой нефти и вообще безъ вся-

каго яда. Правда, опытныя банки и акваріи лабораторій не тождественны съ озерами или рѣками, но и въ нихъ можно судить о вредѣ для рыбъ какого-нибудь вещества, прибавленнаго къ водѣ, если рыба въ присутствіи всѣхъ необходимыхъ для ея жизни условій приэтомъ умираетъ, а безъ испытуемаго вещества въ другихъ провѣрочныхъ банкахъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, остается здоровой. (см. табл. на стр. 33).

Эти опыты показываютъ, что при извѣстныхъ условіяхъ рыбы могутъ жить довольно продолжительное время безъ особенно замѣтнаго вреда для себя въ водопроводной водѣ въ стеклянныхъ банкахъ. Самое важное условіе для жизни—это количество растворенаго въ водѣ кислорода. При содержаніи его 1,5 куб. снт. на литръ воды всѣ рыбы были здоровы даже въ весьма маломъ количествѣ воды. При уменьшеніи кислорода до 1-го и ниже 1-го куб. снт. началось уже вредное вліяніе недостатка кислорода: рыбы поднялись къ верху, плавали подъ поверхностью воды и жадно хватали воздухъ. Приэтомъ часто дѣлали сильныя движенія плавниками и выскакивали иногда надъ поверхностью воды, вслѣдствіе чего вода больше насыщалась воздухомъ.

Въ банкѣ I-й послѣ двукратнаго опредѣленія кислорода осталось только 700 куб. снт. воды и въ этомъ маломъ количествѣ воды 2 рыбки жили еще больше сутокъ, хотя имъ было затруднительно даже плавать. Въ банкахъ II-й и III-й послѣ 7 сутокъ стоянія осталось всего 1.100 и 3.000 куб. снт. воды. Здѣсь жили по двѣ рыбы даже безъ всякихъ затрудненій, такъ какъ количество кислорода не доходило до 1 куб. снт., и поверхность сосуда была достаточной величины для того, чтобы въ водѣ могъ растворяться кислородъ изъ воздуха; вслѣдствіе этого рыбы не были вынуждены подниматься къ поверхности воды. Даже такая масса рыбъ, какъ въ опытѣ IV въ 6—$4^1/_2$ литрахъ воды могла прожить четверо сутокъ, хотя уже на второй день дѣлался замѣтнымъ недостатокъ кислорода. Послѣ провѣтриванія воды на пятый день сейчасъ же прекратились всѣ дурныя явленія, и рыбы жили нормально до тѣхъ поръ, пока опять количество кислорода не достигло приблизительно 1 куб. снт. Эти опыты были произведены въ банкахъ, въ которыхъ вода не перемѣнялась. Другіе опыты производились съ 10-ю рыбами въ 10-ти литрахъ воды съ ежедневной перемѣной воды и приведеніемъ такимъ образомъ новыхъ количествъ кислорода. Рыбы прожили въ опытѣ 70 дней, послѣ чего опытъ былъ прекращенъ.

Въ акваріи, содержащіе постоянно 80—90 литровъ воды, были впущены 9-го декабря 1899 г. 92 уклейки, 14 ершей, 16 гольцовъ,

Таблица I.

I-я группа опытовъ.

Банка I содержитъ 1 литръ воды. Высота водяного столба 6 см. плоскость поверхности 254,6 □ см. число рыбъ 2
» II » 2 » » » » » 12 » » » 254,6 □ » » » 2
» III » 4 » » » » » 18 » » » 254 □ » » » 2
» VI » 6 » » » » » 24 » » » 254 □ » » » 6

Знакъ (—) обозначаетъ, повидимому, здоровое состояніе рыбы; (О) — плаваніе подъ поверхностью воды и (+) — смертность.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	I. Плотва 10 гр.	I. Уклейка 12 гр.	I. Миллиграм. своб. и полусв. CO_2.	I. Куб. с. кислорода.	I. t° воды.	I. Осталось воды куб. с.	II. Лещъ 9 гр.	II. Уклейка 11 гр.	II. Миллиграм. своб. и полусв. CO_2.	II. Куб. с. кислорода.	II. t° воды.	II. Осталось воды куб. с.	III. Ершъ 7 гр.	III. Голецъ 12 гр.	III. Миллиграм. своб. и полусв. CO_2.	III. Куб. с. кислорода.	III. t° воды.	III. Осталось воды.	IV. Плотва 11 гр.	IV. Уклейка 12 гр.	IV. Ершъ 8 гр.	IV. Окунь 10 гр.	IV. Голецъ 12 гр.	IV. Лещъ 13 гр.	IV. Куб. с. кислорода.	IV. t° воды.	IV. Миллиграм. CO_2.	IV. Осталось воды.
6/III	12 ч.			157,0	7,18	7°	1000			157,3	7,18	7°	2000			157,0	7,18	7°	4000	—	—	—	—	—	—	7,0	7°	157,1	6000
	3 ч.	—	—					—	—					—	—					—	—	—	—	—	—				
	6 ч.	—	—					—	—					—	—					—	—	—	—	—	—				
	9 ч. в.	—	—					—	—					—	—					—	—	—	—	—	—	2,53	11°		5800
7/III	9 ч. у.	—	—					—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
	12 ч.	—	—		3,97	8°	850	—	—		3,93	8°	1850	—	—		4,28	8°	3850	О	О	О	О	О	О	0,90	8°		5700
	3 ч.	—	—					—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
	6 ч.	—	—					—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
	9 ч. в	—	—					—	—					—	—					О	О	О	О	О	О	0,84	13°		5550
8/III	9 ч. у.	—	—					—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
	12 ч.	—	—		2,06	9°	700	—	—		2,19	9°	1700	—	—		1,70	9°	3700	О	О	О	О	О	О	0,86	9°		5400
	3 ч.	—	—					—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
	6 ч.	—	—					—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
	9 ч. в.	—	—					—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
9/III	9 ч. у.	О	О					—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
	12 ч.	О	О					—	—		1,99	10°	1550	—	—		1,26	10°	3550	О	О	О	О	О	О	0,81	10°		5250
	3 ч.	О	О					—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
	5 ч.	О	+	163,0	0,53	12°	450	—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
	9 ч. в.							—	—					—	—					О	О	О	О	О	О				
																								ноч.					
10/III	9 ч. у.							—	—					—	—					О	О	О	О	+	О	0,69	10°		5100
																				п	ро	вѣ	т	ре	но				
	12 ч.д.							—	—		1,5	11°	1250	—	—		1,42	11°	3400	—	—	—			—	3,06	10°		4950
11/III	12 ч.д.							—	—		1,5	11°	1250	—	—		1,35	11°	3250	—	О	О	–		—	1,03	11°		4800
12/III	12 ч.д.							—	—	150,3	1,4	11°	1100	—	—	151,0	1,38	11°	3000	—	О	О	О		—	1,0	11°	164	4500

Опытъ прекращенъ 9/III вечеромъ, такъ какъ количества воды осталось такъ мало, что плотва не могла плавать или была еле-еле покрыта водой. Окисляемость прибавилась на 7,71 миллиграм. на 1 литръ. Отъ азотистой кислоты іодъ выдѣлился изъ іодистаго калія моментально.

Окисляемость прибавилась на 3 миллигр. на 1 литръ.

Окисляемость прибавилась на 2,7 миллигр. на 1 литръ.

Окисляемость прибавилась на 4,56 миллигр. на 1 литръ.

20 окуней и 26 лещей вѣсомъ каждая отъ 8—20 грам. Вода мѣнялась тогда, когда количество кислорода спускалось до 1 куб. снт., что случалось иногда 2 раза въ день. Изъ этого акварія брались ежедневно 5—10 рыбъ по мѣрѣ надобности для предварительныхъ опытовъ. 19-го марта 1900 г., т. е. черезъ 3 мѣсяца осталось въ акваріи еще 86 рыбъ. За все время было только 1 разъ найдено мертвыми 8 уклеекъ, 4 окуня и 3 ерша. Это случилось по недосмотру, когда содержаніе кислорода упало до 0,68 куб. снт. въ литрѣ. Остальныя рыбы приэтомъ плавали частью подъ поверхностью воды и частью лежали брюшками вверхъ; однако, скоро, какъ только въ воду посредствомъ пульверизатора былъ введенъ воздухъ, выздоровѣли.

Четыре плотвы прожили въ акваріи больше 2-хъ лѣтъ, т. е. съ того времени, когда проф. Хлопинымъ были начаты опыты относительно вреднаго вліянія нефти на рыбу. Эти плотвы достигли даже замѣтной величины. Изъ другихъ рыбъ прожили въ акваріяхъ:

1 щука . . .	36 дней	1 язь	40 дней
1 сомъ . . .	24 дня	1 налимъ . .	26 дней
1 карась . .	30 дней	1 судакъ . .	18 дней
1 минога . .	62 дня	1 угорь . . .	20 дней
1 линь . . .	35 дней	1 коропъ . .	6 мѣсяцевъ

Послѣ этого времени рыбы оказались здоровыми, и опытъ былъ прекращенъ.

Чтобы установить, какія количества кислорода оказываются уже недостаточными поддержать жизнь рыбъ, мы помѣстили нѣсколько рыбъ въ банки съ 2-мя литрами воды и закрыли герметически стеклянной пластинкой. Приэтомъ изъ пяти опытовъ съ каждымъ сортомъ рыбъ получились слѣдующіе результаты (Табл. II).

Изъ приведенныхъ данныхъ видно, что чувствительнѣе другихъ къ недостатку кислорода—уклейки (умирающія при 0,58, 0,62, 0,74, 0,72 куб. снт. кислорода); лещъ и плотва, наоборотъ, могутъ жить въ водѣ съ меньшимъ содержаніемъ кислорода (умираютъ при 0,54—0,63—0,68 куб. снт.). Приведемъ здѣсь цифры относительно количества кислорода, необходимаго для дыханія рыбъ нѣкоторыхъ другихъ изслѣдователей. Такъ, Provensal и Humbold нашли, что лини умерли, когда въ водѣ было 0,4 куб. снт. кислорода. Greĥan сообщаетъ, что чебаку необходимо 0,2 куб. снт. и еще меньше кислорода. Въ опытахъ проф. Хлопина плотвы умерли при содержаніи 0,51 — 0,62 куб. снт. кислорода въ литрѣ (наши плотвы умерли при 0,54—0,68 куб. снт.).

Содержаніе угольной кислоты не могло быть больше количества

Таблица II.

Наименьшія количества растворенаго въ водѣ кислорода, необходимыя для жизни рыбъ.

	Рыбы начали плавать подъ поверхностью воды, когда содержалось кислорода въ литрѣ:												Тѣ же рыбы умерли, когда вода содержала кислорода въ литрѣ:											
	I.			II.			III.			IV.			V.			I.			II.			III.			IV.			V.		
	Вѣсъ рыбы.	t° воды.	Куб. сант. кислорода.	Вѣсъ рыбы.	t° воды.	Куб. сант. кислорода.	Вѣсъ рыбы.	t° воды.	Куб. сант. кислорода.	Вѣсъ рыбы.	t° воды.	Куб. сант. кислорода.	Вѣсъ рыбы.	t° воды.	Куб. сант. кислорода.	Вѣсъ рыбы.	t° воды.	Куб. сант. кислорода.	Вѣсъ рыбы.	t° воды.	Куб. сант. кислорода.	Вѣсъ рыбы.	t° воды.	Куб. сант. кислорода.	Вѣсъ рыбы.	t° воды.	Куб. сант. кислорода.	Вѣсъ рыбы.	t° воды.	Куб. сант. кислорода.
Уклеи .	10,0	11°	1,02	10,5	11°	0,97	11,0	10°	1,0	10,0	13°	1,2	12,0	12°	1,1	10,0	12°	0,72	10,5	12°	0,74	11,0	11°	0,8	10,0	13°	0,62	12,0	14°	0,58
Гольцы.	11,0	12°	0,9	14,0	11°	0,87	13,5	13°	0,8	10,0	13°	0,96	11,0	12°	1,0	11,0	14°	0,64	14,0	11°	0,59	13,5	11°	0,64	10,0	10°	0,7	11,0	11°	0,61
Ерши .	12,0	11°	0,98	10,0	12°	1,2	11,5	11°	0,78	10,5	10°	0,84	10,0	12°	1,0	12,0	14°	0,72	10,0	14°	0,68	11,5	13°	0,64	10,5	14°	0,75	10,0	14°	0,77
Окуни .	8,0	12°	0,92	9,5	13°	0,9	11,0	13°	0,87	12,5	13°	0,76	10,0	11°	0,93	8,0	12°	0,71	9,5	13°	0,66	11,0	12°	0,74	12,5	11°	0,71	10,0	13°	0,78
Плотва.	9,5	13°	0,85	10,0	13°	0,8	12,0	12°	0,83	11,0	11°	0,77	13,0	13°	0,97	9,5	13°	0,54	10,0	11°	0,57	12,0	12°	0,67	11,0	12°	0,68	13,0	11°	0,63
Лещи .	11,0	10°	0,74	15,5	10°	0,83	12,0	11°	0,83	11,5	12°	0,81	12,0	12°	0,89	11,0	11°	0,54	11,5	12°	0,58	12,0	12°	0,62	11,5	13°	0,66	12,0	11°	0,62

употребленнаго для дыханія кислорода и по своей незначительности не могло вредить рыбамъ.

Тѣмъ не менѣе для полнаго убѣжденія интересно было установить смертоносныя для рыбъ количества угольной кислоты. Для достиженія этой цѣли было положено 5 рыбъ въ 4 литра водопроводной воды, въ которую изъ прибора Киппа впускалась медленно струя угольной кислоты (Таблица III). Въ этой таблицѣ, какъ и въ слѣдующихъ, здоровое состояніе рыбы обозначено чертой —, подниманіе къ поверхности 0, повышеніе рефлексовъ 1, плаваніе брюшкомъ вверхъ 2, лежаніе на днѣ банокъ и замедленіе дыханія 3, смерть +.

Какъ видно, рыбы переносятъ очень большія количества свободной углекислоты. Вредное вліяніе ея наступаетъ только тогда, когда 1 литръ воды при 7,5° содержитъ больше 126 миллиграм.; чтобы рыбы умерли, необходимо было растворить свыше 280 миллигр. У гольца даже такое количество не вызвало смерти, и онъ уже на другой день былъ здоровъ, хотя еще на 3-й день содержалось углекислоты въ 1 литрѣ воды на 56 миллигр. больше, чѣмъ въ началѣ опыта. Такія высокія количества углекислоты, конечно, никогда не могутъ скопляться отъ дыханія рыбъ ни въ банкахъ, ни въ аквaріяхъ. Наоборотъ, при стояніи воды въ акваріяхъ иногда углекислота уменьшается черезъ нѣсколько дней, потому что водопроводная вода въ началѣ опыта имѣетъ 6°—8° и содержитъ больше углекислоты, чѣмъ послѣ нагрѣванія до комнатной t° 12—14°.

Относительно органическихъ веществъ, происходящихъ отъ выдѣленія рыбъ, мы можемъ констатировать, что даже довольно значительное количество ихъ не оказывало вреднаго вліянія; былъ сдѣланъ такой опытъ: послѣ того, какъ 6 рыбъ прожило въ 6 литрахъ воды 7 дней, и окисляемость воды увеличилась до 4,56 миллигр., туда была впущена уклейка, которая прожила еще 7 дней и была вынута здоровой. Такимъ образомъ эта уклейка могла жить въ водѣ въ 5 разъ больше загрязненной, чѣмъ она могла бы загрязнить ее сама въ тотъ же періодъ времени.

Чтобы нельзя было приписать нашей водопроводной водѣ какой-нибудь особенно благопріятный для жизни рыбъ составъ, мы приведемъ результатъ ея изслѣдованія, сдѣланнаго нами въ октябрѣ 1900 г.

Въ 1 литрѣ воды содержалось въ миллиграммахъ:

K	1,354	KCl	2,58
Na	11,154	NaCl	36,0
SO_3	9,0	$CaCl_2$	3,19
Cl	26,91	$CaSO_4$	15,3

Таблица III.

Количества растворенной въ водѣ углекислоты, смертельныя для рыбъ.

Время.	Миллигр. свободной и полусвязанной CO_2 въ 1 литрѣ.	Прибавилось миллигр. свободной CO_2 въ 1 литрѣ.	Кислорода въ 1 литрѣ.	t° воды.	Давленіе воздуха.	Плотва 9,0 гр.	Голецъ 14 гр.	Уклейка 12 гр.	Окунь 8,5 гр.	Ершъ 8 гр.	Лещъ 10 гр.	Замѣчанія.
Въ началѣ опыта .	150		7,0	6°	770 мм.	—	—	—	—	—	—	
Черезъ $^1/_2$ ч. . .	222	72		7°		—	—	—	—	—	—	
» $^3/_4$ » . .	276	126,0		7,5°		—	—	—	—	—	—	
» 1 » . .	296,1	146,1		8,0°		2	—	2	2	2	O	
» $1^1/_2$ » . .	342,0	192,0		8,5°		2	2	2	2	2	2	
» 2 » . .	437,0	287,0		10°		2	2	2	2	2	2	
» $2^1/_2$ » . .	438,6	288,6		10,5°		2	2	+	+	+	2	
» $3^1/_2$ » . .	447,0	297,0		11°		+	2				2	
» 4 » . .	413,0	263,0	4,1	12°	772 мм.		2				+	Прекращено пускать CO_2
» 6 » . .							2					
» 10 » . .							O					
» 24 » . .							—					
» 48 » . .	20,6	56,0					—					Опытъ прекращенъ.

MgO 38,2	$CaCO_3$ 237,66
CaO 141,3	$MgCO_3$ 79,8
CO_2 306,17	CO_2 свобод-ной и полу-связанной 160,0
Fe_2O_3, SiO_2 следы	Fe_2O_3, SiO_2 следы
Кислорода при 8° 7,1 снт.	Кислорода при 8° 7,1 снт.

На основаніи этихъ опытовъ приходимъ къ заключенію, что наши обыкновенныя опытныя рыбы: плотвы, лещи, гольцы, уклеи, ерши и окуни могутъ жить въ водопроводной водѣ безъ особеннаго вреда гораздо болѣе продолжительное время, чѣмъ то, которое они жили въ нижеописанныхъ опытахъ съ нефтью, если въ опытныхъ сосудахъ имѣется воды около 1 литра на 2 рыбки величиною 8—15,0 грм.; при этомъ не имѣетъ значенія ни количество выдѣленныхъ рыбами органическихъ веществъ, ни количество выдѣленной ихъ дыханіемъ углекислоты за такое короткое время, а важно только содержаніе растворенаго въ водѣ кислорода. На основаніи нашихъ опытовъ слѣдуетъ признать, что приблизительно при 1 к. снт. кислорода въ литрѣ рыбки начинаютъ себя чувствовать плохо, а при 0,5—0,8 к. снт. на литръ, смотря по индивидуальности и роду рыбы умираютъ.

Всѣ эти предварительныя изслѣдованія, какъ и позднѣйшія, произведены при t° не ниже 6° и не выше 14°, обыкновенно между 10° — 12° С.

Въ нижеописанныхъ опытахъ съ нефтью рыбы были поставлены всегда въ гораздо лучшія условія, чѣмъ въ предварительныхъ опытахъ. Такъ при опытахъ въ банкахъ приходилось воды на каждыхъ 2-хъ рыбъ отъ 5 — 10 литровъ и около 80 литровъ для рыбъ въ акваріяхъ. Кислорода обыкновенно содержалось не менѣе 1,5 к. снт. на литръ. и опыты продолжались не мѣсяцы, а отъ нѣсколькихъ часовъ до 6 дней. Опредѣленіе растворенаго въ водѣ кислорода производилось по способу Винклера [1]), а полусвязанная и свободная углекислота опредѣлялась по способу Петтенкофера [2]).

---

[1]) Г. В. Хлопинъ. Къ методикѣ опредѣленія растворенаго въ водѣ кислорода. Диссертація. Москва. 1896 г.

[2]) Lehmann. Die Methoden der practischen Hygiene. 1901, стр. 206.

III.

Опыты съ водными вытяжками нефти и ея продуктовъ.

При изслѣдованіи вліянія нефтяныхъ продуктовъ на рыбъ нами употреблялась какъ бакинская нефть съ ея продуктами, такъ и грозненская, а именно:

	Уд. вѣсъ.				
Нефть сырая балаханская.	0,861				
» » биби-эйбатск.	0,872				
» » грозненская .	0,893				
Петролейный эфиръ . . .	0,663	съ точкой кипѣнія	между		50°— 60°
Бензинъ	0,681	»	»	»	61°— 80°
Лигроинъ	0,716	»	»	»	81°—120°
Тяжелый бензинъ	0,763	»	»	»	121°—150°
Керосинъ бакинскій . . .	0,825	»	»	»	145°—305°
» изъ грозн. нефти	0,830	»	»	»	151°—270°
Соларовое масло	0,891				
Пиронафтъ »	0,858				
Веретенное »	0,896				
Машинное »	0,905				
Цилиндровое »	0,911				
Мазутъ бакинскій	0,916				
» грозненскій	0,920				

Бакинская нефть и ея продукты, по просьбѣ проф. Хлопина, были присланы безплатно товариществомъ бр. Нобель изъ Петербурга, а грозненскіе нефтяные препараты частью собраны нами лично въ Грозномъ, частью приготовлены въ гигіеническомъ институтѣ изъ сырой нефти. Для приготовленія растворовъ и производства опытовъ надъ рыбами мы воспользовались тѣми же методами, которые примѣнялъ проф. Хлопинъ въ своихъ прежнихъ работахъ о вредномъ вліяніи нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ. Нефть и ея продукты взбалтывались съ водопроводной водой. Послѣдняя послѣ кратковременнаго отстаиванія профильтровывалась черезъ тщательно промытый плотный двойной бумажный фильтръ, причемъ наблюдалось, чтобы нефтяные продукты не оставались на фильтрѣ безъ воды. Убѣдившись въ микроскопъ, что фильтратъ не содержитъ механически примѣшанныхъ частицъ нефти, мы опредѣляли количество растворенныхъ въ водѣ органическихъ веществъ посредствомъ марганцеваго калія въ кисломъ растворѣ по

способу Кубеля. Взбалтываніе нефти и ея продуктовъ продолжалось короткое время — обыкновенно 5 минутъ, а отстаиваніе 1 часъ, такъ какъ предварительными опытами было найдено, что продолжительное взбалтываніе весьма незначительно увеличиваетъ количество растворенныхъ веществъ и все, что растворяется изъ нефти въ водѣ, растворяется довольно быстро, какъ это видно изъ слѣдующихъ опытовъ. Взбалтывались 50 к. снт. мазута съ 5-ю литрами водопроводной воды 5 минутъ, и черезъ часъ вода отфильтровывалась. На окисленіе органическихъ веществъ, растворявшихся въ 1 литрѣ воды, требовалось, 4,47 миллигр. кислорода. При такихъ же условіяхъ взбалтывались другіе 50 к. снт. мазута въ продолженіе 3-хъ дней, каждый день 5 разъ по 10 минутъ, и еще третья проба въ продолженіе 10-ти дней ежедневно 5 разъ по 10 минутъ. Для окисленія перваго раствора нужно было на 1 литръ 4,62 миллигр. кислорода, а для второго — 5,06 миллигр. кислорода.

Рыбы брались каждый разъ новыя, прожившія, по крайней мѣрѣ, недѣлю въ акваріяхъ лабораторіи, гдѣ онѣ кормились червями, хлѣбомъ, сушеной печенью и маленькими рыбешками. Во время опытовъ растворенный въ водѣ кислородъ тщательно контролировался и въ случаѣ недостатка его посредствомъ воздушнаго насоса устанавливалась норма, необходимая для дыханія рыбъ. Рядомъ съ опытными банками были поставлены контрольныя, не содержащія нефтяныхъ продуктовъ. Опыты съ растворами нефти прекращались по истеченіи 6 сутокъ. Въ акваріяхъ и контрольныхъ банкахъ уклейки обыкновенно бодро плавали приблизительно на половинѣ глубины, плотва и лещи большею частью держались на днѣ сосуда, хотя иногда и поднимались кверху. Окуни, ерши и гольцы исключительно жили только на днѣ банокъ или акварія. Образъ жизни рыбъ однако рѣзко измѣнялся, какъ только нефтяные продукты содержали ядовитыя вещества. Сначала замѣчается какое-то возбужденіе, рыбы поднимаются къ поверхности воды и жадно хватаютъ воздухъ, хотя въ водѣ растворенаго кислорода въ изобиліи. Потомъ слѣдуютъ сильно повышенные рефлексы и плаваніе брюхомъ вверхъ, послѣ чего рыбы лежатъ спокойно брюхомъ вверхъ на днѣ банокъ. Дыханіе дѣлается все медленнѣе и медленнѣе, судя по движеніямъ жабръ, пока не наступаетъ смерть. Повышеніе рефлексовъ вызывается не всѣми ядовитыми растворами. Для краткости въ нижеприведенныхъ таблицахъ (съ IV по XXX) отдѣльныя стадіи отравленія рыбъ обозначены одними и тѣми же знаками.

Таблица IV.

Водная вытяжка изъ петролейнаго эфира.

Здоровое состояніе обозначается чертой . . . . . —
Подыманіе къ поверхности воды. 0
Повышеніе рефлексовъ. 1
Плаваніе брюхомъ вверхъ 2
Лежаніе на днѣ и замедленное дыханіе 3
Смерть . . . . . +

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и																			
	I. 0,5 куб. с. петролейнаго эфира.						II. 1 куб. с. петролейнаго эфира.					III. 2 куб. с. петролейнаго эфира.					IV. Провѣрочная.				
	Время дня.	Плотва 8 грм.	Окунь 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Голецъ 12 грм.	Ершъ 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 12 грм.	Окунь 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 13 грм.	Ершъ 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
12/XI	12 ч.			0,6	7,0	8°			0,58	7,0	8°			0,68	7,0	8°			0,3	7,0	8°
	1/2 1 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	1 ч.	—	—				1	1				1	1				—	—			
	2 ч.	—	—				1	1				2	2				—	—			
	3 ч.	—	—				1	1				2	3				—	—			
	4 ч.	—	—				1	1				3	+				—	—			
	5 ч,	—	—		5,4	10°	1	1		6,0	10°	+			5,9	10°	—	—		5,2	10°
	7 ч.	—	—				1	1									—	—			
	9 ч. в.	—	—				1	1									—	—			
13/XI	9 ч. у.	—	—				1	1									—	—			
	12 ч.	—	—				1	1									—	—			
	6 ч.	—	—				—	—									—	—			
	9 ч. в.	—	—				—	—									—	—			
14/XI	9 ч. у.	—	—				—	—									—	—			
	12 ч.	—	—				—	—									—	—			
	6 ч.	—	—				—	—									—	—			
	9 ч. в.	—	—				—	—									—	—			
15/XI	9 ч. у.	—	—		2,2	11°	—	—		2,4	11°						—	—		2,3	11°

Замѣчаніе. Растворы совершенно прозрачны, такъ какъ, повидимому, такія малыя количества петролейнаго эфира въ 5 литрахъ воды растворяются вполнѣ.

Таблица V.

Водная вытяжка изъ бензина.

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и															IV. Провѣрочная.				
	I. 0,5 куб. с. бензина.						II. 1,0 куб. с. бензина.					III. 5,0 куб. с. бензина.								
	Время дня.	Плотва 12 грм.	Ершъ 13 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Ершъ 12 грм.	Голецъ 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Окунь 9 грм.	Плотва 13 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 10 грм.	Ершъ 9 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
13/x	12 ч.			0,71	7,0	8°			0,7	7,0	8°			0,62	7,0	8°	—		0,34	7,0	8°
	1/2 1 ч.	—	—				0	0				0.1	0.1				—	—			
	1 ч.	0	0				1	1				2	2				—	—			
	2 ч.	1	0				2	2				+	3				—	—			
	3 ч.	1	1				3	3					+		6,2	10°	—	—			
	4 ч.	1	1				3	+									—	—			
	5 ч.	1	1		5,6	10°	3			6,1	10°						—	—		6,0	10°
	7 ч.	1	2				6 ч. +										—	—			
	9 ч. в.	1	1														—	—			
14/x	9 ч. у.	0	0														—	—			
	12 ч.	—	—		3,8	12°											—	—		3,1	12°
15/x	12 ч.	—	—														—	—			
16/x	12 ч.	—	—		1,5	11°											—	—		1,2	11°
			пр	овѣт	рен	о.											пр	ов	ѣтре	но.	
17/x	12 ч.	—	—														—	—			
1 /x	12 ч.	—	—		3,4	11°											—	—		2,6	11°

Таблица VI.

Водная вытяжка изъ лигроина.

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и																				
	I. 0,5 куб. с. лигроина.						II. 1 куб. с. лигроина.					III. 50 куб. с. лигроина.					IV. Провѣрочная.				
	Время дня.	Плотва 15 грм.	Ершъ 4 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Голецъ 10 грм.	Ершъ 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Голецъ 12 грм.	Ершъ 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 15 грм.	Окунь 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
12/x	12 ч.			0,84	7,0	10°			0,9	7,0	10°			0,86	7,0	10°			0,4	7,0	10°
	½ 1 ч.	0	0				0	0				2	2				—	—			
	1 ч.	0	1				1.2	1.2				3	3				—	—			
	2 ч.	1	1				3	3				+	+		6,1	11°	—	—			
	3 ч.	1	1		6,1	11°	+	+		6,2	11°						—	—		5,2	11°
	4 ч.	—	—														—	—			
	6 ч.	—	—														—	—			
	9 ч. в.	—	—														—	—			
13/x	9 ч. у.	—	—														—	—			
	12 ч.	—	—		3,8	12°											—	—		3,3	12°
14/x	12 ч.	—	—		2,1	12°											—	—		1,8	12°
15/x	12 ч.	—	—		1,2	13°											—	—			
		пр	ов	ѣтре	но.												пр	овѣ	тре	но.	
16/x	12 ч.	—	—														—	—	—	—	—
17/x	12 ч.	—	—														—	—	—	2,9	10°
18/x	12 ч.	—	—														—	—	—	1,6	12°

Таблица VII.

Водная вытяжка изъ фракціи нефти, кипящей между 120°—150° (тяжелый бензинъ, Putzoel).

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и																				
	I. 5 куб. с. тяж. бензина.						II. 10 куб. с. тяжел. бензина.					III. 50 куб. с. тяжел. бензина.					IV. Провѣрочная.				
	Время дня.	Плотва 10 грм.	Ершъ 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Голецъ 11 грм.	Окунь 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 11 грм.	Уклейка 13 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 8 грм.	Ершъ 9 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
12/x	12 ч.			1,0	6,8	10°			1,1	7,0	10°			1,0	7,1	10°			0,4	7,0	10°
	1 ч.	—	—				—	—				—	O				—	—			
	2 ч.	—	—				—	—				—	O				—	—			
	3 ч.	—	—				—	O				O	O				—	—			
	4 ч.	—	—				—	O				O	1				—	—			
	5 ч.	—	—		4,9	11°	—	—		5,2	11°	1	1		5,3	11°	—	—		5,0	11°
	7 ч.	—	—				—	—				1	1				—	—			
	9 ч.	—	—				—	—				1	1				—	—			
13/x	9 ч. у.	—	—				—	—				O	O				—	—			
	12 ч.	—	—		3,6	12°	—	—		2,9	12°	—	—		3,1	12°	—	—		3,3	12°
14/x	12 ч.	—	—		1,8	12°	—	—		1,9	12°	—	—		2,0	12°	—	—		1,8	12°
					п	р	о	в	ѣ	т	р	е	н	о							
15/x	12 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
16/x	12 ч.	—	—		3,9	10°	—	—		4,6	10°	—	—		3,4	10°	—	—		2,9	10°
17/x	12 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
18/x	12 ч.	—	—		1,7	12°	—	—		2,1	12°	—	—		1,6	12°	—	—		1,6	12

Таблица VIII.

Водная вытяжка изъ грозненскаго керосина.

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и																				
	I. 10 куб. с. керосина.						II. 50 куб. с. керосина.					III. 500 куб. с. керосина.						IV. Провѣрочная.				
	Время дня.	Уклейка 12 грм.	Плотва 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Ершъ 9 грм.	Голецъ 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Окунь 10 грм.	Лещъ 13 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 14 грм.	Ершъ 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
1/x	12 ч.			3,1	7,1	8°			3,2	7,1	8°			3,2	7,1	8°			0,4	7,1	8°
	1 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	2 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	3 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	4 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	5 ч.	—	—		6,0	11°	—	—		6,2	11°	—	—		5,9	11°	—	—		6,1	11°
	7 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
2/x	9 ч. у.	—	—		4,2	10°	—	—		4,4	10°	—	—		3,8	10°	—	—		3,6	11°
	12 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
3/x	12 ч.	—	—		2,1	10°	—	—		2,0	10°	—	—		2,6	10°	—	—		2,7	10°
					п	р	о	в	ѣ	т	р	е	н	о							
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
4/x	12 ч.	—	—		4,8	12°	—	—		5,1	12°	—	—		4,1	12°	—	—		4,6	12°
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
5/x	12 ч.	—	—		2,3	11°	—	—		2,6	11°	—	—		2,0	11°	—	—		2,2	11°
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
6/x	12 ч.	—	—		1,9	11°	—	—		1,6	11°	—	—		1,5	11°	—	—		1,7	11
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
7/x	12 ч.	—	—		1,6	11°	—	—		1,3	11°	—	—		1,4	11°	—	—		1,4	11°

Таблица IX.

Водная вытяжка бакинскаго керосина.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и I. 10 куб. с. керосина. Уклейка 12 грм.	Плотва 9,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	II. 50 куб. керосина. Уклейка 11 грм.	Лещъ 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	III. 500 куб. с. керосина. Уклейка 12 грм.	Плотва 10,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	IV. Провѣрочная. Уклейка 10 грм.	Плотва 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
1/III	12 ч.			3,13	6,6	13°			3,3	6,6	12°			3,6	6,9	12°			0,31	7,0	9°
	1 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	2 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	3 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	4 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	5 ч.	—	—		5,62	12	—	—		5,8	12°	—	—		5,84	12°	—	—		5,4	12°
	7 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
2/III	9 ч. у.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	12 ч.	—	—		3,8	10°	—	—		4,17	10°	—	—		4,19	10°	—	—		4,61	10°
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
3/III	12 ч.	—	—		2,60	13°	—	—		2,82	13°	—	—		2,66	13°	—	—		2,81	13°
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
4/III	12 ч.	—	—		2,09	1	—	—		2,20	11°	—	—		2,18	11°	—	—		2,08	11°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
5/III	12 ч.	—	—		1,8	9°	—	—		1,91	9°	—	—		1,7	9°	—	—		1,86	9°
	9 ч.	—	—			п	—	—	в	ѣ	т	—	—	н	о.		—	—			
6/III	12 ч.	—	—		4,2	10	—	—		3,11	10°	—	—		4,18	10°	—	—		4,50	10°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
7/III	12 ч.	—	—		3,5	11°	—	—		1,73	11°	—	—		3,8	11°	—	—		2,34	11°

Таблица X.

Водная вытяжка изъ солароваго масла.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и I. 10 куб. с. солароваго масла. Уклейка 12 грм.	Плотва 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	II. 50 куб. с. солароваго масла. Уклейка 14 грм.	Лещъ 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	III. 100 куб. с. солароваго масла. Уклейка 14 грм.	Плотва 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	IV. Провѣрочная. Уклейка 12 грм.	Плотва 9 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
3/III	12 ч.			5,56	7,6	9°			14,3	7,5	9°			21,3	7,5	9°			0,3	7.1	
	1 ч.	—	—				0.1.2	0.1.2				0.1.2	0.1				—	—			
	2 ч.	—	—				2	2				2	2				—	—			
	3 ч.	1.2	1				2	2				3	3				—	—			
	4 ч.	2	2				3	2				3	+				—	—			
	5 ч.	3	2		6,12	11°	3	1/2 5 +		6,3	11°	+			6,3	11°	—	—		6,0	11°
	7 ч.	3	3				3/4 6 +										—	—			
	9 ч.	3	3														—	—			
4/III	9 ч. у.	+	3		3,81	11°											—	—		3,63	11°
	12 ч.		3														—	—			
	3 ч.		3														—	—			
	5 ч.		3														—	—			
	9 ч.		3														—	—			
5/III	9 ч. у.		3														—	—			
	12 ч.		3														—	—			
	3 ч.		3														—	—			
	5 ч.		3														—	—			
	9 ч.		3														—	—			
6/III	9 ч. у.		3														—	—			
	10 ч. 12 ч.		+		2,30	12°											—	—		2,01	12°

Таблица XI.

Водная вытяжка изъ веретеннаго масла.

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и																					
	I. 10 куб. с. веретеннаго масла.						II. 50 куб. с. веретеннаго масла.					III. 500 куб. с. веретеннаго масла.					IV. Провѣрочная.					
	Время дня.	Уклейка 11 грм.	Ершъ 7 грм.	Окисляемость.	Куб. с. О въ литрѣ.	t° воды.	Уклейка 12 грм.	Плотва 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 12 грм.	Лещъ 9,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 9 грм.	Плотва 4 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	
10/III	12 ч.			2,7	7,0	7°			2,9	7,0	7°			3,3	7,0	7°			0,3	7,0	7°	
	1 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—				
	2 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—				
	3 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—				
	4 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—				
	5 ч.	—	—		6,2	10°	—	—		6,3	10°	—	—		6,0	10°	—	—		6,0	10°	
	7 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—				
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—				
11/III	9 ч. у.	—	—				—	—				—	—				—	—				
	12 ч.	—	—		4,6	10°	—	—		4,3	10°	—	—		4,1	10°	—	—		4,3	10°	
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—				
12/III	12 ч.	—	—		3,0	12°	—	—		3,1	11°	—	—		3,0	11°	—	—		2,9	10°	
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—				
13/III	12 ч.	—	—		1,8	11°	—	—		1,9	12°	—	—		1,7	12°	—	—		1,8	12°	
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—				
14/III	12 ч.	—	—		1,4	13°	—	—		1,6	13°	—	—		1,4	13°	—	—		1,4	13°	
						п	р	о	в	ѣ	т	р	е	н	о.							
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—				
15/III	12 ч.	—	—		3,2	11°	—	—		3,0	11°	—	—		4,0	11°	—	—		2,8	11°	
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—				
16/III	12 ч.	—	—		1,6	11°	—	—		1,7	11°	—	—		2,4	11	—	—		1,4	11°	

Таблица XII.

Водная вытяжка изъ пиронафта.

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и																				
	I. 10 куб. с. пиронафта.						II. 50 куб. с. пиронафта.					III. 500 куб. с. пиронафта.					IV. Провѣрочная.				
	Время дня.	Уклейка 11 грм.	Плотва 9,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 13 грм.	Плотва 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 12,5 грм.	Плотва 10,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 12 грм.	Плотва 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
1/III	12 ч.			3,2	6,8	12°			3,3	7,1	12°			3,03	7,08	12°			0,3	7,0	9°
	1 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	2 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	3 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	4 ч.	—	—				—	—				—	0				—	—			
	5 ч.	—	—		5,59	12°	0	0		5,78	12°	0	0		5,84	12°	—	—		5,4	12°
	7 ч.	—	—				—	—				0	0				—	—			
	9 ч. в.	0	—				—	—				—	—				—	—			
2/III	9 ч. у.	—	0				—	—				—	—				—	—			
	12 ч.	—	—		3,98	10°	—	—		4,06	10°	—	—		4,11	10°	—	—		4,61	10°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
3/III	12 ч.	—	—		2,62	13°	—	—		2,54	13°	—	—		2,60	13°	—	—		2,81	13°
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
4/III	12 ч.	—	—		1,96	11°	—	—		2,03	11°	—	—		1,97	11°	—	—		2,08	11°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
5/III	12 ч.	—	—		1,71	9°	—	—		1,82	9°	—	—		1,80	9°	—	—		1,86	9°
					п	р	о	в	ѣ	т	р	е	и	о							
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
6/III	12 ч.	—	—		3,80	10°	—	—		4,24	10°	—	—		3,20	10°	—	—		4,5	10°
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
7/III	12 ч.	—	—	4,3	2,82	11°	—	—	4,51	2,82	11°	—	—	4,51	1,76	11°	—	—	1,62	2,34	11°

Таблица XIII.

Водная вытяжка изъ машиннаго масла.

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и																				
	I. 10 куб. с. машиннаго масла.						II. 50 куб. с. машиннаго масла.					III. 50 куб. с. машиннаго масла.					IV. Провѣрочная.				
	Время дня.	Уклейка 11 грм.	Плотва 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 12 грм.	Лещъ 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 11 грм.	Окунь 9,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 12 грм.	Плотва 10,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
1/III	12 ч.			3,13	6,9	12°			3,29	7,1	12°			3,45	7,1	12°			0,3	6,92	12°
	1 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	2 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	3 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	4 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	5 ч.	—	—		5,5	12°	—	—		5,6	12°	—	—		5,56	12°	—	—		5,4	12°
	7 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
2/III	9 ч. у.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	12 ч.	—	—		4,01	10°	—	—		3,95	10°	—	—		4,12	10°	—	—		4,06	10°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
3/III	12 ч.	—	—		2,60	13°	—	—		2,71	13°	—	—		2,81	13°	—	—		2,66	13°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
4/III	12 ч.	—	—		1,98	11°	—	—		2,0	11°	—	—		2,15	11°	—	—		2,04	11°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
5/III	12 ч.	—	—		1,8	9°	—	—		1,76	9°	—	—		1,9	9°	—	—		1,78	9°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
6/III	12 ч.	—	—		4,6	10°	—	—		3,45	10°	—	—		5,2	10°	—	—		2,9	10°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
7/III	12 ч.	—	—	4,2	2,9	11°	—	—	4,3	3,0	11°	—	—	4,36	4,6	11°	—	—	1,24	2,26	11°

Примѣчаніе. Въ столбцѣ „Лещъ 10 грм.“ буквы: р о в ѣ т р е н о. — п

Таблица XIV.

Водная вытяжка изъ цилиндроваго масла.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и: I. 10 куб. с. цилиндроваго масла. Уклейка 11 грм.	Плотва 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	II. 50 куб. с. цилиндроваго масла. Уклейка 12 грм.	Окунь 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	III. 500 куб. с. цилиндроваго масла. Уклейка 10 грм.	Голецъ 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	IV. Провѣрочная. Уклейка 9 грм.	Плотва 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
10/III	12 ч.			3,0	7,0	7°			3,0	7,0	7°			3,2	7,0	7°			0,3	7,0	7°
	1 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	2 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	3 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	4 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	5 ч.	—	—		5,9	10°	—	—		5,9	10°	—	—		6,0	10°	—	—		5,8	10°
	7 ч.	—	—				—	—				—					—	—			
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
11/III	9 ч. у.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	12 ч.	—	—		4,5	10°	—	—		4,7	10°	—	—		4,5	10°	—	—		4,3	10°
	9 ч. в.	—	—				—	—				—	—				—	—			
12/III	9 ч. у.	—	—		3,2	10°	—	—		3,1	10°	—	—		3,0	10°	—	—		2,9	10°
	12 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	9 ч. в	—	—				—	—				—	—				—	—			
13/III	12 ч.	—	—		1,9	12°	—	—		1,5	12°	—	—		2,0	12°	—	—		1,8	12°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
14/III	12 ч.	—	—		1,4	13°	—	—		1,4	12°	—	—		1,6	12°	—	—		1,4	13°
	9 ч.	—	—		п	р	о	в	ѣ	т	р	е	н	о			—	—			
15 III	12 ч.	—	—		3,5	11°	—	—		4,1	11°	—	—		3,2	11°	—	—		2,8	11°
	9 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
16/III	12 ч.	—	—	4,1	1,9	11°	—	—	4,7	1,7	11°	—	—	4,4	2,7	11°	—	—	1.5	1,4	11°

*

Таблица XV.

Водная вытяжка изъ бакинскаго мазута.

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и																					
	I. 10 куб. с. мазута.						II. 50 куб. с. мазута.					III. 100 куб. с. мазута.					IV. Провѣрочная.				
	Время дня.	Уклейка 10 грм.	Плотва 1,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 8 грм.	Уклейка 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 11 грм.	Плотва 10,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 12 грм.	Плотва 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
29/III	12 ч.			3,95	5,16	14°			4,77	5,8	14°			6,61	6,8	10°			0,3	7,0	12°
	1 ч.	—	—				—	—				—	—				—	—			
	2 ч.	О	—				0.1	0.1				0.1	0.1				—	—			
	3 ч.	О	О				1	2				2	2				—	—			
	4 ч.	1	1				2	2				2	2				—	—			
	5 ч.	1	1		3,6	14°	2	2		4,30	14°	3	3		5,0	14°	—	—		4,94	14°
	7 ч.	1	1				2	3				3	3				—	—			
	9 ч.	1	1				2	3				+	3				—	—			
								11ч.в.					8 ч. у.								
1/III	9 ч. у.	1	1		2,95	11°	3	+		3,88	11°		+		3,96	11°	—	—		2,40	11°
	12 ч.	1	1				3										—	—			
	3 ч.	1	1		2,61	12°	3										—	—		1,79	12°
	5 ч.	1	1				3										—	—			
	9 ч.	1	1		2,07	10°	3										—	—		1,66	10°
		пр	ов	ѣтре	но.												пр	ов	ѣт	рен	о.
2/III	9 ч. у.	—	—				3										—	—			
	12 ч.	—	—				3										—	—			
	3 ч.	—	—				2										—	—			
	9 ч.	—	—				2										—	—			
3/III	9ч.у.	—	—		3,90	11°	2			1,44	11°						—	—		3,88	11°
									про	вѣт	рен	о.									
	12 ч.	—	—				2										—	—			
	5 ч.	—	—				3										—	—			
	9 ч.	—	—				3										—	—			
4/III	9 ч. у.	—	—		3,03	11°	3										—	—			
	12 ч.	—	—				+			2,70	11°						—	—			
	3 ч.	—	—														—	—			
	9 ч.	—	—														—	—			
5/III	12 ч.	—	—														—	—			
6/III	12 ч.	—	—		2,62	12°											—	—		2,73	12°

Таблица XVI.

Водная вытяжка изъ грозненскаго мазута.

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и																				
	I. 10 куб. с. мазута.						II. 50 куб. с. мазута.					III. 100 куб. с. мазута.					IV. Провѣрочная.				
	Время дня.	Уклейка 12 грм.	Плотва 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Лещъ 9,5 грм.	Ершъ 7,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Голецъ 16 грм.	Окунь 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Лещъ 12 грм.	Окунь 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
1/x	12 ч.			4,9	7,1	7°			7,6	7,1	7°			18,3	7,1	7°			0.4	7,1	7°
	1 ч.	—	—				0.1	0.1				0.1.2	0.1.2.3				—	—			
	2 ч.	0.1	0				2	2				2	+				—	—			
	3 ч.	1	1				3	3				3					—	—			
	4 ч.	2	2				+	3				+			5,0	9°	—	—			
	5 ч.	3	2		3,8	10°		3		4,1	10°						—	—		4,2	10°
	7 ч.	3	2					+									—	—			
	9 ч.	3	3														—	—			
2/x	9 ч. у.	+	3														—	—			
	12 ч.		3														—	—			
	6 ч.		3														—	—			
			6 ч.																		
	9 ч.		+		2,3	10°											—	—			
3/x	9 ч. у,																—	—		1,8	11°

Таблица XVII.

Водная вытяжка изъ балаханской нефти.

Месяцъ и число.	Время дня.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и I. 10 куб. с. нефти. Плотва 6 грм.	Окунь 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	II. 50 куб. с. нефти. Плотва 16 грм.	Ершъ 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	III. 100 куб. с. нефти. Плотва 15 грм.	Ершъ 16 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	IV. Провѣрочная. Плотва 12 грм.	Ершъ 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
7/x	12 ч.			2,7	7,0	8°			5,8	7,0	8°			12,9	7,0	8°			0,3	7,0	8°
	1 ч.	0	—				0	0				0.1	0.1.2				—	—			
	2 ч.	0	—				0	0				2	2.3				—	—			
	3 ч.	1	0				1	1				3	+				—	—			
	4 ч.	1	1				2	2				+			5,5	10°	—	—			
	5 ч.	2	2		6,0	10°	3	3		4,5	10°						—	—		4,1	10°
	6 ч.	2	3				3	3													
	7 ч.	3	3				3	3									—				
	9 ч.	3 ноч.	3				3	+													
4/x	9 ч. у.	+	3		3,8	10°	3														
	12 ч.		3				+			2,2	10°									3,1	10°
	3 ч.		3																		
	6 ч.		3																		
	9 ч.		3																		
9/x	9 ч. у.		2		2,5	10°														2,8	10°
	12 ч.		2																		
	6 ч.		2																		
	9 ч.		1														—				
10/x	9 ч. у.		1																		
	12 ч.		1														—	—			
	6 ч.		1																		
	9 ч.		0														—	—			
11/x	12 ч.		—		2,15	10°											—	—		2,2	10°

Таблица XVIII.

Водная вытяжка изъ грозненской нефти.

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и															IV. Провѣрочная.				
	I. 10 куб. с. нефти.						II. 50 куб. с. нефти.					III. 100 куб. с. нефти.								
	Время дня.	Уклейка 14 грм.	Плотва 16 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 13 грм.	Лещъ 14 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 15 грм.	Плотва 15 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 12 грм.	Плотва 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
6/x	12 ч.			3,2	7,1	7,5°			6,8	7,1	7,5°			16,2	7,1	7,5°			0,3	7,1	7,5°
	1 ч.	0.1	0.1				0.1.2	0.1.2				1.2.3	0.1.2				—	—			
	2 ч.	1	1				2	2				+	3				—	—			
	3 ч.	2	1				+	3					+		6,4		—				
	4 ч.	2	2					3								9°	—	—			
	5 ч.	3	2		5,9	10°		+		6,1	10°						—	—		5,6	10°
	7 ч.	3	2														—	—			
	9 ч.	3	3														—	—			
7/x	9 ч. у.	+	3														—	—			
	12 ч.		3														—	—			
	6 ч.		3														—	—			
	9 ч.		+		2,9	10°											—	—		3,2	10°
8/x	9 ч. у.																—	—			
	12 ч.																—	—			
	6 ч.																—	—			
	9 ч.																—	—			
9/x	12 ч.																—	—			

Таблица XIX.

Водная вытяжка изъ биби-эйбатской нефти.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и I. 10 куб. с. нефти. Плотва 10 грм.	Уклейка 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	II. 50 куб. с. нефти. Плотва 12 грм.	Ершъ 13 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	III. 100 куб. с. нефти. Голецъ 16 грм.	Окунь 4 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	IV. Провѣрочная. Плотва 13 грм.	Окунь 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
7/x	12 ч.			2,4	7,0	8°			5,2	7,0	8°			10,5	7,0	8°			0,3	7,0	8°
	1 ч.	O	O				O	O				0.1.2	0.1.2				—	—			
	2 ч.	O	1				1.2	1				3	3				—	—			
	3 ч.	O	1				2	2				3	3				—	—			
	4 ч.	1	2				2	2				3	+				—	—			
	5 ч.	1	2		6,2	10°	3	3		5,0	10°	3			4,8	10°	—	—		4,3	10°
	7 ч.	1	3				3	3				+					—	—			
	9 ч.	2	3				3	+									—	—			
8/x	9 ч. у.	3	3				3										—	—			
	12 ч.	3	+		4,0	10°	3										—	—			
	6 ч.	3					3										—	—			
	9 ч.	3					+			3,6	10°						—	—		3,4	10°
9/x	9 ч. у.	3															—	—			
	12 ч.	2															—	—			
	3 ч.	2															—	—			
	6 ч.	2															—	—			
	9 ч.	1															—	—			
10/x	9 ч. у.	O			2,1	11°											—	—		1,9	11°
	12 ч.	O															—	—			
	6 ч.	O															—	—			
	9 ч.	O															—	—			
11/x	9 ч. у.	—			2,0	10°											—	—		1,8	10°

Разсматривая вышеописанные опыты, мы прежде всего замѣчаемъ, что нѣкоторые нефтяные продукты содержатъ вещества, чрезвычайно ядовито дѣйствующія на рыбъ. Такъ 1—2 снт. петролейнаго эѳира, бензина, лигроина, т. е. низкія фракціи нефти, на 5 литровъ воды даютъ гибельные для рыбъ растворы. При сильно повышенныхъ рефлексахъ наступаетъ быстрая смерть обыкновенно въ продолженіе 2—3 часовъ. Далѣе, такія же ядовитыя вещества содержатъ соларовое масло, мазутъ и сырая нефть-грозненская, бибиэйбатская и балаханская; однако, чтобы сдѣлать воду ядовитой, этихъ веществъ нужно гораздо большія количества: 10—50 к. снт. на 5 литровъ воды. При этомъ заболѣваніе наступаетъ гораздо медленнѣе, чѣмъ при употребленіи первыхъ продуктовъ, но за то болѣзнь продолжается нѣсколько дней. Иногда послѣ тяжелыхъ симптомовъ отравленія наступаетъ опять выздоровленіе. И здѣсь заболѣваніе протекаетъ при сильно повышенныхъ рефлексахъ. Исключеніе составляютъ только растворы соларовaго масла, гдѣ повышеніе рефлексовъ очень незначительно.

Хорошо очищенный керосинъ, пиронафтъ, машинное, веретенное и цилиндровое масла даже въ громадныхъ количествахъ (500 сст. на 5 литровъ воды) не даютъ ядовитыхъ растворовъ. Переходный препаратъ отъ ядовитыхъ легкихъ фракцій къ неядовитому керосину составляетъ фракція нефти, кипящая между 120 — 150° (Putzoël). Приготовленные изъ него растворы вызываютъ только заболѣваніе, но не смерть. Неодинаковая картина отравленія и то обстоятельство, что ядовитое вещество находится въ различныхъ даже не сосѣднихъ фракціяхъ (бензинъ-соларовое масло), даютъ право предполагать, что мы имѣемъ дѣло не съ однимъ ядомъ, а съ нѣсколькими. Это предположеніе подтверждается, если обратимъ вниманіе на окисляемость различныхъ растворовъ.

Въ растворахъ низшихъ фракцій нефти рыбы умираютъ быстро, хотя окисляемость всего 0,6—0,7 миллигр. на литръ. Окисляемость неядовитаго слабаго раствора петролейнаго эѳира такая же, какъ и крѣпкаго раствора (20 к. снт. на 5 литровъ воды). То же самое замѣчается и въ растворахъ бензина и лигроина, такъ что мѣриломъ растворенныхъ ядовитыхъ веществъ въ растворахъ низшихъ фракцій марганцевое кали служить не можетъ. Иначе обстоитъ дѣло съ растворами высшихъ и среднихъ фракцій. Керосинъ, пиронафтъ, машинное, веретенное и цилиндровое масла даютъ растворы съ окисляемостью около 3 милигр.; все равно приготовленъ ли растворъ изъ 10 или изъ 500 к. снт. продукта, однако, растворы эти не ядовиты. Точно также не смертельны растворы мазута съ окисляемостью въ 3 миллигр., но здѣсь съ увеличеніемъ мазута

возрастаетъ окисляемость, а съ нею и ядовитость. То же наблюдается при соларовомъ маслѣ и съ сырой нефтью. Только при нефти окисляемость раствора, при которой наступаетъ смерть ниже, чѣмъ напр. при мазутѣ, что обусловливается присутствіемъ составныхъ частей низшихъ фракцій, не поддающихся окисленію марганцевымъ каліемъ.

Не всѣ рыбы относятся одинаково къ разнымъ концентраціямъ нефтянаго яда. Для сравненія дѣйствія и для опредѣленія количествъ яда, начинающихъ гибельно вліять на нашихъ обыкновенныхъ рыбъ,—уклей, ершей, окуней, плотву, гольцовъ и лещей, нами произведены слѣдующіе опыты: приготовлялись водныя вытяжки изъ мазута съ водопроводной водой и разбавлялись водой до желаемой концентраціи. Въ такіе растворы впускались рыбы, по возможности, одинаковой величины. (Табл. XX).

Т а б л и ц а XX.

Опредѣленіе концентрацій водныхъ вытяжекъ мазута, оказывающихъ вредное вліяніе на рыбъ.

Время дня.	Окисляемость въ 1 литрѣ воды.																																			
		1 миллигр.						2 миллигр.						3 миллигр.						2,5 миллигр.						3,5 миллигр.						4 миллигр.				
	Мѣсяцъ и число.	Плотва 10 грм.	Уклейка 11 грм.	Окунь 10 грм.	Голецъ 12 грм.	Лещъ 11 грм.	Мѣсяцъ и число.	Плотва 11 грм.	Уклейка 12 грм.	Голецъ 12 грм.	Окунь 10,5 грм.	Лещъ 11 грм.	Мѣсяцъ и число.	Плотва 10,5 грм.	Уклейка 11 грм.	Голецъ 10,0 грм.	Окунь 9,5 грм.	Лещъ 11 грм.	Мѣсяцъ и число.	Плотва 10 грм.	Уклейка 10 грм.	Голецъ 11,5 грм.	Окунь 10 грм.	Лещъ 11,5 грм.	Мѣсяцъ и число.	Плотва 12 грм.	Уклейка 11,5 грм.	Голецъ 10,0 грм.	Окунь 10 грм.	Лещъ 11,5 грм.	Мѣсяцъ и число.	Плотва 12 грм.	Уклейка 12,5 грм.	Голецъ 12,0 грм.	Окунь 10,5 грм.	Лещъ 10,5 грм.
9 ч. утра.	10/I	—	—	—	—	—	20/I	—	—	—	—	—	21/I	—	—	—	—	—	22/I	—	—	—	—	—	24/I	—	—	—	—	—	31/I	—	—	—	—	—
10 » »		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—
11 » »		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		0	0	—	—	0		—	0	0		0
12 часовъ.		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		0	0	—	—	—		0	—	—	—	—		0	0	1	—	1		0	1	1		1
1 час.		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		1	0	—	—	—		0	—	—	—	—		1	0	1	—	1		1	1	1		1
2 »		—	—	—	—	—		0	—	—	—	—		1	0	0	—	—		1	—	—	—	—		1	0	1	—	1		1	1	1		1
3 »		—	—	—	—	—		1	—	—	—	—		1	0	1	—	—		1	0	—	—	—		1	1	1	—	1		1	1	1		2
5 »		—	—	—	—	—		1	0	—	—	—		1	0	1	—	—		1	0	—	—	—		1	1	1	—	1		1	1	1		2
7 »		—	—	—	—	—		1	—	—	—	—		1	0	1	—	—		1	0	—	—	—		1	1	1	—	1		1	1	1	0	2
9 ч. веч.		—	—	—	—	—		1	—	—	—	—		1	0	1	—	—		1	0	—	—	—		1	1	2	—	0		2	1	2	1	2
9 ч. утра.	11/I	—	—	—	—	—	21/I	1	—	—	—	—	22/I	1	1	1	—	—	23/I	1	0	0	—	—	25/I	1	1	2	—	—	1/II	1	0	2	1	2
3 час.		—	—	—	—	—		1	—	—	—	—		1	0	0	—	—		1	0	—	—	—		1	1	1	0	—		1	0	2	1	3
9 ч. веч.		—	—	—	—	—		0	—	—	—	—		1	1	—	—	—		0	—	—	—	—		1	0	1	1	—		1	—	1	0	2
9 ч. утра.	12/I	—	—	—	—	—	22/I	0	—	—	—	—	23/I	1	0	—	—	—	24/I	0	—	—	—	—	26/I	1	0	0	1	—	2/II	1	—	0	—	1
3 час.		—	—	—	—	—		0	—	—	—	—		0	0	—	—	—		—	—	—	—	—		1	0	0	0	—		1	—	0	—	0
9 ч. веч.		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		1	0	—	—	—		0	—	—	—	0
9 ч. утра.	13/I	—	—	—	—	—	23/I	—	—	—	—	—	24/I	—	—	—	—	—	25/I	—	—	—	—	—	27/I	1	—	—	—	—	3/II	—	—	—	—	—
12 час.		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		1	—	—	—	—		—	—	—	—	—
9 ч. веч.		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		0	—	—	—	—		—	—	—	—	—
12 час.	14/I	—	—	—	—	—	24/I	—	—	—	—	—	25/I	—	—	—	—	—	26/I	—	—	—	—	—	28/I	0	—	—	—	—	4/II	—	—	—	—	—
6 »		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—
12 »	15/I	—	—	—	—	—	25/I	—	—	—	—	—	26/I	—	—	—	—	—	27/I	—	—	—	—	—	29/I	—	—	—	—	—	5/II	—	—	—	—	—
6 »		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—	—	—
9 ч. утра.	16/I	—	—	—	—	—	26/I	—	—	—	—	—	27/I	—	—	—	—	—	28/I	—	—	—	—	—	30/I	—	—	—	—	—	6/II	—	—	—	—	—

Таблица XX. (Окончаніе).

Время дня.	Окисляемость въ 1 литрѣ воды.																																							
	Мѣсяцъ и число.	4,5 миллигр.					Мѣсяцъ и число.	5 миллигр.					Мѣсяцъ и число.	5,5 миллигр.					Мѣсяцъ и число.	6 миллигр.					Мѣсяцъ и число.	20 миллигр.				
		Плотва 11 грм.	Уклейка 12,5грм.	Голецъ 12 грм.	Окунь 11 грм.	Лещъ 11 грм.		Плотва 11,5 грм.	Уклейка 12 грм.	Голецъ 12 грм.	Окунь 10,5 грм.	Лещъ 10,5 грм.		Плотва 12 грм.	Уклейка 13 грм.	Голецъ 12 грм.	Окунь 11 грм.	Лещъ 12 грм.		Плотва 12 грм.	Уклейка 12,5грм.	Голецъ 13 грм.	Окунь 10 грм.	Лещъ 11 грм.		Плотва 12,5 грм.	Уклейка 14 грм.	Голецъ 10 грм.	Окунь 8 грм.	Лещъ 12 грм.
9 ч. утра.	8/II	—	—	—	—	—	12/II	—	—	—	—	—	18/II	—	—	—	—	—	20/II	—	—	—	—	—	1/III	—	—	—	—	—
10 час.		—	0	—	—	0		0.1	0.1	0	—	0		0	0	0	—	1		0.1	0	0	1	0		0.1.2	1.2.3	0.1.2.3	0.1.2.3	0.1.2.3
11 »		0	1	0	—	1		2	1	1	0	1		1	1	1	2	2		2	1	1	2	1		3	3	3	3	3
12 »		1	2	1	—	2		2	2	1	1	2		1	2	2	2	2		2	2	2	3	2		3	3	3	+	3
1 »		1	2	1	0	2		2	2	1	2	2		2	2	2	2	2		2	2	2	3	2		3	+	3		+
2 »		1	2	1	0	2		2	2	2	3	2		2	2	2	3	3		3	3	3	+	3		+		+		
3 »		1	2	2	1	2		2	3	2	3	3		2	3	2	3	3		3	3	3		3						
5 »		1	2	2	1	2		2	3	3	3	3		3	3	3	3	3		3	3	3		+						
7 »		2	2	3	0	3		2	3	3	3	3		3	3	3	+	3		3	+	3								
9 ч. веч.		2	3	3	0	3		3	3	3	3	3		3	3	3		3		3		3								
9 ч. утра.	9/II	2	3	2	0	3	13/II	3	3	3	+	3	19/II	3	3	3		3	21/II	3		3								
3 час.		1	3	1	0	2		3	+	3		3		3	3	3		3		+		3								
9 »		1	3	1	2	2		3		2		3		3	+	3		3				3								
9 ч. утра.	10/II	1	3	1	2	2	14/II	3		2		3	20/II	+		3		+	22/II											
3 час.		1	3	0	2	1		3		2		2				3						+								
9 »		1	3	0	2	0		+		2		2				+														
9 ч. утра.	11/II	1	+	—	3	0	15/II			1		2	21/II																	
12 час.		0		—	+	0				1		2																		
9 ч. веч.		0		—		0				1		2																		
12 час.	12/II	—		—		0	16/II			0		2	22/II																	
6 »		—		—		0				0		2																		
9 »	13/II	—		—		—	17/II			0		2	23/II																	
9 »	14/II	—		—		—	18/II			—		2	24/II																	

Какъ видно изъ таблицы, растворы съ окисляемостью въ 1 миллигр. на литръ не вызываютъ ни малѣйшихъ симптомовъ отравленія.

При 2—$2^1/_2$ миллигр. появляются у уклейки и плотвы повышенные рефлексы, однако скоро исчезающіе; три миллигр. вызываютъ явленія заболѣванія у всѣхъ рыбъ, кромѣ окуня.

При четырехъ миллигр. всѣ рыбы больны, и ихъ болѣзнь не такъ скоро проходитъ.

При 4,5 миллигр. болѣзнь продолжается дольше, и уклейка и окунь умираютъ.

При 5 миллигр. всѣ рыбы мертвы, кромѣ леща и гольца. Первый былъ боленъ и удаленъ изъ опыта; послѣдній поправился черезъ 60 часовъ.

Окисляемость въ 5,5—6,0 миллигр. вызываетъ смерть у всѣхъ рыбъ.

Чувствительнѣе всего къ яду уклейка и окунь, между тѣмъ, какъ лещъ и голецъ противустоятъ ему лучше.

IV.

Опыты съ нефтяными продуктами, плавающими на поверхности воды.

Проф. Хлопинымъ и д-мъ Никитивымъ въ 1898 г. было доказано, что мазутъ и нефть, находясь на поверхности воды, довольно быстро убиваютъ рыбу и что такое же самое дѣйствіе обнаруживаетъ керосинъ, плавающій надъ водой, хотя растворъ этого послѣдняго для рыбъ безвреденъ. Желая выяснить отношеніе и другихъ нефтяныхъ продуктовъ къ рыбамъ при указанныхъ условіяхъ, мы произвели слѣдующія группы опытовъ.

Таблица XXI.

Петролейный эфиръ, налитый на поверхность воды.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	10 куб. с. петролейнаго эфира на поверхности 10 литровъ воды.					20 куб. с. петролейнаго эфира на поверхности 10 литровъ водопроводной воды.					Провѣрочная банка.					80 куб. с. петролейнаго эфира на поверхности 80 литровъ водопроводной воды въ аквар̀іи.								Провѣрочный акварій.					
		Окунь 5 грм.	Миллигр. CO_2 въ одномъ литрѣ.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Голецъ 11 грм.	Миллигр. CO_2 въ одномъ литрѣ.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 8 грм.	Миллигр. CO_2 въ одномъ литрѣ.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 10 грм.	Окунь 8 грм.	Голецъ 11 грм.	Ершъ 9 грм.	Миллигр. CO_2 въ одномъ литрѣ.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 11 грм.	Окунь 7 грм.	Голецъ 12 грм.	Ершъ 8 грм.	Миллигр. CO_2 въ одномъ литрѣ.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.
10/x	12 ч.		156	7,1	0,3	9°	—	156	7,1	0,3	9°		156	7,1	0.3	9°	—	—	—	—	156	7,1	0,3	9°	—	—	—	—	156	7,1	0,3	9°
11/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—					—	—	—	—				
12/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—					—	—	—	—				
13/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—					—	—	—	—				
14/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—					—	—	—	—				
15/x	12 »	—		4,1		10°	—		3,9			—		4,8		10°	—	—	—	—		5,0		10°	—	—	—	—		5,4		10°
16/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—					—	—	—	—				
17/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—					—	—	—	—				
18/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—					—	—	—	—				
19/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—					—	—	—	—				
20,x	12 »	—	150	3,6	1,4	10°	—	150	3,0	1,28		—	151	4,05	1,36	10°	—	—	—	—	148	4,6	0,9	10°	—	—	—	—	144	4,7	1,1	10°
		Запахъ петролейнаго эфира исчевъ 11/xi.															Запахъ петролейнаго эфира исчевъ 11/xi.															

Таблица XXII.

Бензинъ, налитый на поверхность воды.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	10 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					20 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					Провѣрочная банка.					80 куб. с. на поверхность 80 литровъ воды.									Провѣрочный акварій.								
		Ершъ 5 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Окунь 8 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Ершъ 10 грм.	Окунь 6 грм.	Плотва 11 грм.	Голецъ 9 грм.	Лещъ 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Ершъ 10 грм.	Окунь 10 грм.	Плотва 9 грм.	Голецъ 9,5 грм.	Лещъ 11,5 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.
16/x	12 ч.		158	7,0	0,4	7°		158	7,0	0,4	7°		158	7,0	0,4	7°						158	7,0	0,4	7°						158	7,0	0,4	7°
17/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—	—					—	—	—	—	—				
18/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—	—					—	—	—	—	—				
19/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—	—					—	—	—	—	—				
20/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—	—					—	—	—	—	—				
21/x	12 »	—		4,6	0,7	9°	—		4,8	0,5	9°	—		4,6	0,6	9°	—	—	—	—	—		5,3	0,5	9°	—	—	—	—	—		5,6	0,48	9°
22/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—	—					—	—	—	—	—				
23/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—	—					—	—	—	—	—				
24/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—	—					—	—	—	—	—				
25/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—	—					—	—	—	—	—				
26/x	12 »	—	155	3,1	1,2	10°	—	153	2,8	0,9	10°	—	154	3,4	1,0	10°	—	—	—	—	—	151	4,8	0,8	10°	—	—	—	—	—	149	5,0	1,0	10°
		Запахъ бензина не чувствовался больше 19 октября.															Запахъ бензина не чувствовался больше 18 октября.																

Таблица XXIII.

Керосинъ, налитый на поверхность воды.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	10 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					20 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					Провѣрочная банка.					80 куб. с. керосина на поверхность 80 литровъ воды.									Провѣрочный акварій.								
		Ершъ 5 грм.	Миллигр. OO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Лещъ 8 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Голецъ 10 грм.	Окунь 6 грм.	Плотва 8 грм.	Окунь 12 грм.	Ершъ 5 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Уклейка 11 грм.	Плотва 10 грм.	Ершъ 6 грм.	Окунь 8 грм.	Голецъ 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Окисляемость.	t° воды.	Куб. с. кислорода.
22/x	12 »	—	160	7,1	0,4	8°	—	160	7,1	0,4	8°	—	160	7,1	0,4	8°	—	—	—	—	—	160	7,1	0,4	8°	—	—	—	—	—	160	0,4	8°	7,1
23/x	12 »	—					—					—					—	—	—	—	0					—	—	—	—	—			
24/x	12 »	—					—					—					0	0	—	—	0					—	—	—	—	—			
25/x	12 »	—					—					—					0	0	0	0	0					—	—	—	—	—			
26/x	12 »	—					—					—					0	0	0	0	0					—	—	—	—	—			
27/x	12 »	—		3,8	1,2	11°	—		3,4	1,0	11°	—		5,0	0,6	11°	0	0	0	0	2		4,8	1,8	11°	—	—	—	—	—		0.8	11°	6,2
28/x	12 »	—					—					—					0	0	0	0	2					—	—	—	—	—			
29/x	12 »	—					—					—					0	2	0	0	3					—	—	—	—	—			
30/x	12 »	—					—					—					0	2	0	0	+					—	—	—	—	—			
31/x	12 »	—					—					—					0	3	0	0						—	—	—	—	—			
1/xi	12 »	—		3.0	1,6	11°	—		2,6	1,3	11°	—		3,2	0,6	11°	0	+	0	0			4,4	2,7	11°	—	—	—	—	—		1,3	11°	5,8
2.xi	12 »	—					—					—					0			0						—	—	—	—	—			
3/xi	12 »	—					—					—								2						—	—	—	—	—			
4/xi	12 »	—					—					—								2						—	—	—	—	—			
5/xi	12 »	—					—					—								2						—	—	—	—	—			
7/xi	12 »	—					—					—								+						—	—	—	—	—			
9/xi	12 »	—					—					—					—									—	—	—	—	—			
10/xi	12 »	—	163	2,8	2,4	10°	—	165	2,2	1,9	10°	—	158	3,1	0,9	10°	—		—			160	3,9	3,0	10°	—	—	—	—	—	162	2,3	10°	5,2

Таблица XXIV.

Керосинъ, предварительно стоявшій 5 дней на солнцѣ и затѣмъ налитый на поверхность воды.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	10 куб. с. керосина на поверхность 10 литровъ воды.					20 куб. с. керосина на поверхность 10 литровъ воды.					Провѣрочная банка.					80 куб. с. керосина на поверхность 80 литровъ воды.										Провѣрочный акварій.									
		Уклейка 14 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 11 гр.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Уклейка 11 грм.	Плотва 13 грм.	Окунь 8 грм.	Ершъ 6 грм.	Голецъ 14 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Уклейка 9 грм.	Плотва 12 грм.	Лещъ 9 грм.	Ершъ 7 грм.	Окунь 11 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.
1/v	12 ч.		142	6,6	0,3	10°		142	6,6	0,3	10°		142	6,6	0,3	10°						142	6,6	0,3	10°						142	6,6	0,3	10°
2/v	12 »	—					—					—					0	—	—							—	—	—	—	—				
3/v	12 »	—					—					—					0	—	0	0	—					—	—	—	—	—				
4/v	12 »	0					—					—					2	0	2	2	—					—	—	—	—	—				
5/v	12 »	2					0					—					2	0	3	3	0					—	—	—	—	—				
6/v	12 »	2		3,3	1,6	13°	0		3,1	1,8	13°	—		4,0	1,4	13°	3	0	3	+	0		3,6	3,2	13°	—	—	—	—	—		5,1	0,5	13°
7/v	12 »	2					0					—					+	0	+		0					—	—	—	—	—				
8/v	12 »	3					2					—						2			0					—	—	—	—	—				
9/v	12 »	3					2					—						2			2					—	—	—	—	—				
10/v	12 »	3					2					—						3			2					—	—	—	—	—				
11/v	12 »	+	138	2,7	2,9	13°	2		2,0	2,7	13°	—		2,4	1,7	13°		+			2		3,2	3,9	13°	—	—	—	—	—		3,8	1,0	13°
12/v	12 »						3					—									2					—	—	—	—	—				
13/v	12 »						3					—									3					—	—	—	—	—				
14/v	12 »						+	142	2,8	3,6		—		2,0	1,7	15°					+	140	3,3	4,1	15°	—	—	—	—	—	133	3,2	1,8	15°

Таблица XXV.

Пиронафтъ, налитый на поверхность воды.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	10 куб. с. пиронафта на поверхность 10 литровъ воды.					20 куб. с. пиронафта на поверхность 10 литровъ воды.					Провѣрочная банка.					80 куб. с. пиронафта на поверхность 80 литровъ воды.								Провѣрочный акварій.								
		Плотва 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Голецъ 12 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 11 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Голецъ 10 грм.	Плотва 10 грм.	Ершъ 5 грм.	Окунь 8 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Ершъ 10 грм.	Плотва 11 грм.	Ершъ 6 грм.	Окунь 12 грм.	Лещъ 11 грм.	Уклейка 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.
12/XI	12 ч.	—	160	7	0,3	8°	—	160	7	0,3	8°	—	160	7	0,3	8°	—	—	—	—	160	7	0,3	8°	—	—	—	—	—	—	160	7	0,3	8°
13/XI	12 »	—					—					—					—	—	—	—					—	—	—	—	—	—				
14/XI	12 »	—					—					—					—	0	—	—					—	—	—	—	—	—				
15/XI	12 »	—					—					—					—	0	0	—					—	—	—	—	—	—				
16/XI	12 »	—					0					—					—	0	0	0					—	—	—	—	—	—				
17/XI	12 »	—		4,0	1,4	9°	0		3,8	1,3	9°	—		4,5	0,8	9°	—	0	0	0		4,9	1,7	9°	—	—	—	—	—	—		5,8	0,6	9°
18/XI	12 »	—					0					—					—	0	0	0					—	—	—	—	—	—				
19/XI	12 »	—					—					—					—	0	2	0					—	—	—	—	—	—				
20/XI	12 »	—					—					—					—	2	2	2					—	—	—	—	—	—				
21/XI	12 »	0					—					—					—	2	2	3					0	—	—	—	—	—				
22/XI	12 »	0		2,1	2,08	9°	—		2,6	1,9	9°	—		3,0	1,2	9°	—	2	+	3		3,5	2,2	9°	0	—	—	—	—	—		4,9	0,71	9°
23/XI	12 »	0					—					—					—	3		+					0	—	—	—	—	—				
24/XI	12 »	0					—					—					0	+							0	—	—	—	—	—				
25/XI	12 »	0					—					—					0								2	—	—	—	—	—				
26/XI	12 »	0					0					—					0								2	—	—	—	—	—				
27/XI	12 »	0					0					—					0								2	—	—	—	—	—				
28/XI	12 »	0					0					—					0								3	—	—	—	—	—				
29/XI	12 »	0					0					—					0								+	—	—	—	—	—				
30/XI	12 »	0	158	1,9	2,46	9°	0	162	2,2	2,3	10°	—	143	2,6	1,4	10°	0				154	3,3	2,4	10°		—	—	—	—	—	139	5,1	1,63	10°

Таблица XXVI.

Пиронафтъ стоявшій предварительно 5 дней на солнцѣ и за тѣмъ налитый на поверхность воды.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	10 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					20 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					Провѣрочная банка.					80 куб. с. на поверхность 80 литровъ воды.								Провѣрочный акварій.									
		Уклейка 11 грм.	Милигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 12 грм.	Милигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 10 грм.	Милигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 9 грм.	Окунь 8 грм.	Голецъ 14 грм.	Ершъ 7 грм.	Уклейка 12 грм.	Милигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Уклейка 11 грм.	Ершъ 8 грм.	Плотва 12 грм.	Голецъ 9 грм.	Лещъ 11 грм.	Милигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.
1/v	12 ч.		142	6,6	0,3	10°		142	6,6	0,3	10°		142	6,6	0,3	10°						142	6,6	0,3	10°						142	6,6	0,3	10°
2/v	12 »	—					—					—														—	—	—	—	—				
3/v	12 »	—					—					—					0	0	0	0	0					—	—	—	—	—				
4/v	12 »	0					—					—					0	2	0	2	0					—	—	—	—	—				
5/v	12 »	2					0					—					2	2	2	2	2					—	—	—	—	—				
6/v	12 »	2		2,9	2,6	13°	0		3,0	2,4	13°	—		4,0	0,7	13°	3	3	2	3	3			2,3	13°	—	—	—	—	—		5,1	0,5	13°
7/v	12 »	3					2					—					3	+	2	+	3					—	—	—	—	—				
8/v	12 »	3					3					—					+		3		+			3,0		—	—	—	—	—				
9/v	12 »	+		1,7		12°	3					—							3							—	—	—	—	—				
10/v	12 »		143	1,7	3,5	13°	+	138	1,9	3,3	13°	—	130	2,8	0,8	13°			+					3,6	13°	—	—	—	—	—	130	3,8	1,0	13°

Таблица XXVII.

Соларовое масло, налитое на поверхность воды.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	10 куб. с. масла на поверхность 10 литровъ воды.					20 куб. с. масла на поверхность 10 литровъ воды.					Провѣрочная банка.					80 куб. с. масла на поверхность 80 литровъ воды.										Провѣрочный акварій.									
		Уклейка 10 грм.	Окисляемость.	Миллигр. CO_2.	t° воды.	Куб. с. кислорода.	Плотва 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 9 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Уклейка 7 грм.	Уклейка 14 грм.	Плотва 8 грм.	Плотва 22 грм.	Лещъ 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 10 грм.	Ершъ 10 грм.	Окунь 8 грм.	Плотва 11 грм.	Голецъ 13 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.
1/XII	12 ч.		0,35	155	8°	7,0		155	7,0	0,35	8°		155	7,0	0,35	8°						155	0,35	7,0	8°	—	—	—	—	—	155	7,0	0,35	8°
	9 ч. в.	—					—					—					0	—	0							—	—	—	—	—				
2/XII	9 ч. у.	—					—					—					0	0	0	—						—	—	—	—	—				
	12 ч. д.	0	1,1		10°	5,4	0		5,2	1,3	10°	—		5,6		10°	2	0	2	0	2		1,8	4,8	10°	—	—	—	—	—		6,0	0,4	10°
	6 ч. в.	0					0					—					2	0	3	2	2					—	—	—	—	—				
	9 ч. в	0					0					—					3	2	3	2	2					—	—	—	—	—				
3/XII	9 ч. у.	2					0					—					+	2	3	2	2					—	—	—	—	—				
	12 ч. д.	2	2,0		11°	4,6	2		4,8	2,1	11°	—		5,1		11°		2	+	3	+		2,9	3,9	11°	—	—	—	—	—		5,4	0,45	11°
	6 ч. в.	3					2					—						3		+						—	—	—	—	—				
	9 ч. в.	3					2					—					+					160	3,2	3,4	11°	—	—	—	—	—				
4/XII	9 ч. у.	+	3,0	162	11°	4,1	3					—														—	—	—	—	—				
	12 ч. д.						+	161	3,9	2,9	11°	—	152	4,3		11°										—	—	—	—	—	155	5,5	0,45	11°
	6 ч. в.																									—	—	—	—	—				
	9 ч. в.																									—	—	—	—	—				

Таблица XXVIII.

Веретенное масло, налитое на поверхность воды.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	10 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					20 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					Провѣрочная банка.					80 куб. с. на поверхность 80 литровъ воды.								Провѣрочный акварій.							
		Уклейка 12 грм.	Миллигр. CO_2 въ одномъ литрѣ.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Лещъ 5 грам.	Плотва 8 грм.	Плотва 14 грм.	Уклейка 6 грм.	Уклейка 13 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 12 грм.	Окунь 6 грм.	Уклейка 13 грм.	Голецъ 15 грм.	Лещъ 12 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.
30/XI	12 ч.		153	7	0,3	7°		153	7	0,3	7°		153	7	0,3	7°						153	7	0,3	7°						153	7	0,3	7°
1/XII	12 »	—					—					—					—	—	—							—	—	—	—	—				
2/XII	12 »	—					—					—					—	—	—							—	—	—	—	—				
3/XII	12 »	—					—					—					—	—	—							—	—	—	—	—				
4/XII	12 »	0					—					—					0	—	—							—	—	—	—	—				
5/XII	12 »	0		4,1	1,3	9°	—		3,3	1,4	9°	—		4,5	0,6	9°	0	—	—	0						—	—	—	—	—				
6/XII	12 »	0					0					—					0	—	—	0		5,4	2,0	9°		—	—	—	—	5,6	0,7	9°	
7/XII	12 »	0					2					—					0	0	0	0	0					—	—	—	—	—				
8/XII	12 »	0					3					—					0	0	0	0	0					—	—	—	—	—				
9/XII	12 »	0					+	152	1,4	2,4	9°	—					2	0	0	0	0					—	—	—	—	—				
10/XII	12 »	0										—					2	2	0	0	0					—	—	—	—	—				
11/XII	12 »	0		1,8	2,3	10°						—	151	2,2	0,9	10°	+	3	2	2	2	4,2	3,4	10°		—	—	—	—	5,2	1,1	10°	
12/XII	12 »	0										—						3	2	+	3					—	—	—	—	—				
13/XII	12 »	0										—						3	2		3					—	—	—	—	—				
14/XII	12 »	0	про	вѣт	рен	о.						—						+	2		3					—	—	—	—	—				
15/XII	12 »	0										—							2							—	—	—	—	—				
16/XII	12 »	0										—							2							—	—	—	—	—				
17/XII	12 »	2.3										—							2							—	—	—	—	—				
18/XII	12 »	+	150	2,2	2,6	10°						—							2			153	3,8	3,8	10°	—	—	—	—	—	150	4,2	1,9	10°

Таблица XXIX.

Мазутъ бакинскій.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	10 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					20 куб. с. на поверхность 20 литровъ воды.					Провѣрочная банка.					80 куб. с. на поверхность 80 литровъ воды.									Провѣрочный акваріи.								
		Ершъ 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 10 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Окунь 8 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Ершъ 3 грм.	Плотва 10 грм.	Голецъ 10 грм.	Окунь 5,0 грм.	Лещъ 8 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Ершъ 6 грм.	Плотва 11 грм.	Окунь 12 грм.	Уклейка 10 грм.	Лещъ 11 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.
12/XI	12 ч.		160	7	0,3	8°		160	7	0,3	8°		160	7	0,3	8°						160	7	0,3	8°						160	7	0,3	8°
13/XI	12 »	—					—					—					—	—	—	—	—					—	—	—	—	—				
14/XI	12 »	0					—					—					0	—	—	0	—					—	—	—	—	—				
15/XI	12 »	0					0					—					0	—	—	1	0					—	—	—	—	—				
16/XI	12 »	0					0					—					0	0	—	1	0					—	—	—	—	—				
17/XI	12 »	0		3,75	1,7	9°	1		3,2	1,8	9°	—		4,5	0,8	9°	1	0	—	2	1		5,3	2,1	9°	—	—	—	—	—		5,2	0,6	9°
18/XI	12 »	1					1					—					1	1	0	3	1					—	—	—	—	—				
19/XI	12 »	2					2					—					2	2	0	3	2					—	—	—	—	—				
20/XI	12 »	2					2					—					2	2	1	+	2					—	—	—	—	—				
21/XI	12 »	2					3					—					3	2	1		3													
22/XI	12 »	2		2,4	2,7	9°	3		1,8	3,0	9°	—		3,0	1,0	9°	+	3	2		3		4,1	3,0	9°	—	—	—	—	—		4,9	0,71	9°
							п	ро	вѣт	ре	но																						
23/XI	12 »	3					3					—						3	2		+					—	—	—	—	—				
24/XI	12 »	3					+	161	3,2	3,2	10°	—						3	2							—	—	—	—	—				
25/XI	12 »	+	152	1,5	3,4	10°						—						+	3							—	—	—	—	—				
26/XI	12 »											—							3							—	—	—	—	—				
27/XI	12 »											—							3							—	—	—	—	—				
28/XI	12 »											—							3							—	—	—	—	—				
29/XII	12 »											—							+			157	2,8	3,6	10°	—	—	—	—	—	139	5,1	1,63	10°
30/XI	12 »											—	143	2,6	1,6	10°																	

Таблица XXX.

Нефть биби-эйбатская, налитая на поверхность воды.

Месяц и число.	Время дня.	10 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					20 куб. с. на поверхность 10 литровъ воды.					Провѣрочная банка.					80 куб. с. на поверхность 80 литровъ воды.										Провѣрочный акварій.									
		Уклейка 12 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 11 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Плотва 11 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.	Уклейка 6 грм.	Уклейка 13 грм.	Лещъ 14 грм.	Плотва 9 грм.	Плотва 5 грм.	Миллигр. CO_2.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Уклейка 11 грм.	Уклейка 13 грм.	Плотва 10 грм.	Окунь 7 грм.	Лещъ 11 грм.	Миллигр. CO_2.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	t° воды.
3/XII	12 ч.	—	151	7,1	0,3	7°	—	151	7,1	0,3	7°	—	151	7,1	0,3	7°	—	—	—	—	—	151	0,3	7,0		—	—	—	—	—				
4/XII	12 »	0					0					—					—	—	—	—	—					—	—	—	—	—				
5/XII	12 »	1					1					—					—	—	—	—	0					—	—	—	—	—				
6/XII	12 »	1					1					—					0	—	0	—	0					—	—	—	—	—				
7/XII	12 »	1					2					—					0	0	0	0	0					—	—	—	—	—				
8/XII	12 »	2					2					—					1	0	0	0	0					—	—	—	—	—				
9/XII	12 »	2					3					—					2	0	1	1	0					—	—	—	—	—				
10/XII	12 »	2					+	151	2,8	2,1	8°	—					3	1	1	1	0					—	—	—	—	—				
11/XII	12 »	3										—					+	2	2	2	1													
12/XII	12 »	3										—						2	3	2	2													
13/XII	12 »	+	148	2,1	2,4	8°						—	147	2,8	0,8			3	+	2	3+		2,3	5,4	8°									
14/XII	12 »																	+		3														
15/XII	12 »																			3														
16/XII	12 »																				+		150	2,6	5,2	9°					148	5,7	1,4	9°

Разсматривая вышеприведенныя данныя, мы получаемъ слѣдующіе выводы:

Чрезвычайно ядовитые въ растворахъ петролейный эфиръ и бензинъ, плавая на поверхности воды, не убиваютъ рыбъ, даже если количество ихъ въ нѣсколько разъ превышаетъ ту концентрацію раствора, въ которомъ рыбы умираютъ. Это зависитъ отъ того, что петролейный эфиръ и бензинъ скоро улетучиваются. Въ нашихъ опытахъ отъ петролейнаго эфира даже и запаха не осталось на другой день, а бензинъ совершенно исчезъ на четвертый день.

Ядовитые въ растворахъ — мазутъ, сырая нефть и соляровое масло убиваютъ рыбу и въ томъ случаѣ, если они плаваютъ на поверхности воды. Крайне быстрое смертельное отравленіе наступаетъ отъ соляроваго масла.

Неядовитые въ растворахъ нефтяные продукты: керосинъ, пиронафтъ и веретенное масло, наоборотъ, губятъ рыбу, будучи налиты на поверхность воды. При этихъ опытахъ побочныя обстоятельства роли не играли. Кислорода было совершенно достаточно и содержаніе углекислоты или совсѣмъ не измѣнялось, или колебалось только весьма незначительно. На этомъ основаніи причину смерти рыбъ мы должны искать въ образованіи въ неядовитыхъ до того самихъ по себѣ продуктахъ ядовитыхъ веществъ.

Образованіе этого яда совершается тѣмъ быстрѣе, чѣмъ больше поверхность сосуда, въ которомъ находятся рыбы. Такъ въ акваріи пиронафтъ умерщвлялъ 5 рыбъ въ продолженіе 10—18 дней, между тѣмъ, какъ въ банкахъ тотъ же пиронафтъ даже въ 2 — 3 раза большихъ количествахъ смерти не вызывалъ, а вызывалъ только первые симптомы отравленія — плаваніе у поверхности воды. На разность въ степеняхъ ядовитости указываетъ еще то, что въ акваріяхъ окисляемость была постоянно больше, чѣмъ въ банкахъ. Такое же явленіе замѣчается въ опытахъ съ керосиномъ и веретеннымъ масломъ. Смерть наступаетъ гораздо скорѣе, если употребленные для опыта нефтяные продукты выставить нѣсколько дней на солнце. Въ опытахъ, въ которыхъ употреблялись такого рода нефтяные продукты рыбы умирали и въ банкахъ.

Нефтяные продукты при лежаніи на воздухѣ рѣзко измѣняются. Черезъ нѣсколько дней тонкая маслянистая пленка превращается въ хлопчатую массу, которая постепенно осаждается на дно сосуда. Слѣдовательно, нефть не совсѣмъ уничтожается въ рѣкѣ, какъ это полагаетъ г. Никольскій, но претерпѣваетъ какія то до сихъ поръ не изслѣдованныя измѣненія и отлагается на днѣ рѣки. Этимъ объясняется и нахожденіе нефти въ илѣ на днѣ рѣкъ, какъ было доказано выше упомянутой коммиссіей, командированной Медицин-

скимъ Совѣтомъ на Волгу въ 1899 г. Такое отложеніе происходитъ не только при участіи взвѣшенныхъ въ водѣ твердыхъ частицъ, но и безъ нихъ, такъ какъ оно имѣетъ мѣсто и въ водѣ совершенно прозрачной; его нельзя объяснить и образованіемъ какихъ-либо трудно растворимыхъ соединеній нефти съ растворенными въ водѣ солями, такъ какъ оно происходитъ и въ дестиллированной водѣ.

V.

Полученіе изъ нефти ядовитыхъ веществъ въ чистомъ видѣ.

Несмотря на приведенныя многочисленныя изслѣдованія надъ вреднымъ дѣйствіемъ нефти на рыбу, оставался еще открытымъ вопросъ, какія изъ громаднаго числа органическихъ соединеній, входящихъ въ составъ нефти, обладаютъ ядовитыми свойствами? Работами проф. Хлопина было доказано, что предполагаемыя г. Арнольдомъ азотистыя основанія вслѣдствіе крайне незначительнаго ихъ содержанія въ нефти не могутъ обусловить того вреднаго дѣйствія, какимъ обладаютъ нефтяные продукты; при этомъ имъ было высказано предположеніе, что ядовитость присуща нефтянымъ углеводородамъ и ихъ ближайшимъ производнымъ. Наша задача состояла теперь въ систематическомъ изученіи различныхъ группъ соединеній, входящихъ въ составъ нефти, и именно веществъ, извлекаемыхъ изъ нефти ѣдкими щелочами и нефтяныхъ углеводородовъ, такъ какъ нефтяныя основанія, т. е. кислая вытяжка изъ нефти уже была изслѣдована проф. Г. Хлопинымъ.

Ядъ низшихъ фракцій нефти. Опыты показали, какъ уже нами было сказано, что мы имѣемъ дѣло съ нѣсколькими ядами, содержащимися какъ въ низшихъ, такъ и въ высшихъ фракціяхъ нефти.

Разсмотримъ теперь, что именно ядовитаго содержится въ низшихъ фракціяхъ.

Благодаря изслѣдованіямъ Менделѣева, Бейльштейна, Курбатова, Марковникова, Engler'a и другихъ, извѣстно, что низшія фракціи нефти, кипящія до 200°, главнымъ образомъ состоятъ изъ предѣльныхъ углеводородовъ. Какъ примѣси къ нимъ, встрѣчаются олефины, ароматическіе углеводороды, нафтены, триметиленъ, пентаметиленъ. Кромѣ того, въ неочищенныхъ дестиллатахъ содержатся азотистыя основанія и кислоты. Чтобы получить чистые предѣльные углеводороды, мы обрабатывали петролейный эфиръ, бензинъ и лигроинъ дымящейся сѣрной кислотой, которая сульфурируетъ ароматическіе углеводороды, полимеризуетъ олефины и удаляетъ нѣкоторыя другія примѣси.

Послѣ удаленія сѣрной кислоты при помощи раздѣлительной воронки, продукты обрабатывались растворомъ ѣдкаго натра и, наконецъ, промывались водой. Такимъ образомъ приготовленные дестиллаты могли только содержать предѣльные углеводороды, не вступающіе съ сѣрной кислотой въ реакцію. Опыты съ ними, произведенные на рыбахъ съ растворами этихъ углеводоровъ, убивали ихъ въ короткое время, какъ явствуетъ изъ опытовъ. *Такимъ образомъ ядомъ низшихъ фракцій нефти являются низшіе члены предѣльныхъ углеводородовъ состава* C_5H_{12} — C_8H_{18}, *которые именно и составляютъ петролейный эфиръ, бензинъ и лигроинъ.*

На практикѣ эти углеводороды большого вреда причинить не могутъ. Будучи въ растворахъ крайне ядовиты, они не достигаютъ той степени ядовитости, если находятся на поверхности воды. Въ произведенныхъ нами опытахъ съ 50 куб. снт. петролейнаго эфира на поверхности 80 литровъ воды рыбы даже не заболѣвали, что весьма понятно, такъ какъ эти продукты быстро улетучивались. При t° 12° отъ 50 куб. снт. петролейнаго эфира, налитаго на поверхность воды, черезъ 8 часовъ не оставалось даже запаха. Отъ такого же количества бензина уже на другой день не было слѣдовъ. Лѣтомъ, когда именно и производится транспортъ нефти, это испареніе совершается еще гораздо скорѣе. Выставленная на солнцѣ сырая нефть (толщина слоя 4 куб. снт.). теряла въ продолженіе 3 часовъ въ своемъ вѣсѣ:

Бибиэйбатская	20%
Балаханская.	8%
Грозненская	28%

Окружающая температура равнялась 28° — 34° R. Малая потеря балаханской нефти, содержащей въ свѣжемъ состояніи даже больше летучихъ углеводородовъ, чѣмъ бибиэйбатская, объясняется тѣмъ, что она уже при нетщательномъ транспортѣ потеряла большую часть своихъ летучихъ веществъ.

Ядъ высококипящихъ фракцій. Неядовитость тяжелаго бензина (120°—150°) и керосина исключаетъ изъ ядовитыхъ веществъ главную ихъ составную часть, углеводороды — нафтены состава C_9H_{18}—$C_{15}H_{30}$, кипящіе между 135°—250°. Также исключаются предѣльные углеводороды C_8H_{18}—$C_{15}H_{32}$, которые кипятъ между 125°—271° C.

Въ виду того, что въ опытахъ съ мазутомъ ядовитыя вещества, переходили въ водный растворъ, мы попытались получить безвредный мазутъ, извлекая его водой. Это удалось безъ особеннаго труда. Опытъ былъ произведенъ слѣдующимъ образомъ: 100 грам. мазута взбалтывались 5 минутъ съ 5 литрами *водопроводной* воды при t° 10°, послѣ чего водная вытяжка была слита сифономъ. На

оставшійся въ бутылкѣ мазутъ наливалось опять 5 литровъ водопроводной воды и взбалтывалось по-прежнему. Такимъ образомъ была получена и вторая вытяжка. Изъ того же мазута были послѣдовательно приготовлены еще 3 вытяжки.

На окисл. орган. вещ. на 1 литръ I вытяжки пошло 8,24 миллигр. кислор.
» » » » II » » 6,31 » »
» » » » III » » 4,02 » »
» » » » IV » » 3,21 » »
» » » » V » » 2,9 » »

Уклейка вѣсомъ 12 грм., положен. въ I вытяжку умерла черезъ 9 час.
» » 10 » » II » » » 34 »
» » 11,5 » » III » заболѣла (плавала брюшкомъ вверхъ), но уже на третій день никакихъ ненормальныхъ явленій не было замѣтно. Въ банкахъ съ 4 и 5 вытяжкой уклеи въ продолженіе 6 дней даже не заболѣли.

Изъ другихъ 100 гр. того же мазута, при тѣхъ же условіяхъ, какъ и въ предыдущемъ опытѣ, было приготовлено 5 вытяжекъ, но на *дестиллированной* водѣ, которыя на окисленіе растворенныхъ веществъ потребовали: I вытяжка — 3,2 миллигр. кислорода; II — 3,0; III—3,18; IV—2,8 и V—2,9 миллигр. кислорода. Уклеи вѣсомъ 10—12 гр., положенныя въ эти вытяжки, даже не заболѣли.

Эти 2 опыта показываютъ, что растворимость мазута resp. его ядовитыхъ веществъ обусловливается солями, находящимися въ водопроводной водѣ. Принимая во вниманіе послѣднее обстоятельство, а также опытъ, произведенный въ 1898 г., проф. Хлопинымъ съ 1% ѣдкимъ натромъ и мазутомъ, гдѣ получилась окисляемость 826,5 миллигр. на 1 литръ воды, казалось крайне вѣроятнымъ, что растворимыя ядовитыя вещества нефти имѣютъ кислотный характеръ. Кислоты эти должны быть въ водѣ трудно растворимы, но должны давать съ солями водопроводный воды растворимыя соли.

Для извлеченія предполагаемаго кислотнаго нефтянаго яда мы поступали слѣдующимъ образомъ: 1000 грм. мазута взбалтывали съ 5 кратнымъ объемомъ $^1/_2$% раствора ѣдкаго калія 5 минутъ. Послѣ отстаиванія воду сливали сифономъ и съ мазутомъ повторяли прежнюю операцію, но только съ $^1/_4$% растворомъ КОН. Потомъ мазутъ промывался дестиллированной водою до нейтральной реакціи. Вода (5 литр. на 300 гр. мазута), взболтанная съ мазутомъ, обработаннымъ слабой шелочью, не сдѣлалась болѣе ядовитой для рыбъ. При лежаніи 300 гр. такого мазута въ банкѣ, содержащей 10 литровъ водопроводной воды, вода тоже не пріобрѣла ядовитыхъ свойствъ, такъ какъ уклейка вѣсомъ 12 гр. жила подъ слоемъ такого ма-

зута 16 дней и была, повидимому, здоровой вынута изъ сосуда, въ которомъ производился опытъ. Такимъ образомъ былъ полученъ безвредный мазутъ; слѣдовательно, его ядовитыя составныя части должны были перейти въ щелочную водную вытяжку. При извлеченіи ядовитыхъ началъ удобнѣе всего примѣнять щелочь указанной концентраціи. Болѣе сильная щелочь образуетъ эмульсію, которая трудно отдѣляется отъ мазута и кромѣ того растворяетъ изъ него другія нежелательныя составныя части. Для извлеченія ядовитыхъ веществъ изъ щелочной вытяжки она и промывная вода сгущались на водяной банѣ, и послѣ подкисленія соляной кислотой, взбалтывалась съ эфиромъ; эфиръ отгонялся и въ остаткѣ получилась желтая быстро бурѣющая на воздухѣ масса пріятнаго запаха. Эта послѣдняя обработывалась 95% спиртомъ (1 объемъ массы на 3 объема спирта), причемъ получались:

I часть, нерастворимая въ спиртѣ, и II, растворимая въ спиртѣ. *Нерастворимая часть*, черное смолистое вещество остраго запаха, не растворяющееся въ водѣ, но по прибавленіи къ послѣдней небольшого количества углекислаго натра дающее мутный растворъ. 1,8 гр. этого вещества на 1 литръ воды, что соотвѣтствуетъ 480 гр. мазута, растворенные въ водѣ съ прибавленіемъ соды, въ продолженіе 6 дней не оказали никакого вреднаго дѣйствія на рыбъ. Изъ *второй, растворимой въ спиртѣ части*, спиртъ удалялся, и остатокъ растворялся также въ растворѣ углекислаго натра. По прибавленіи хлористаго кальція получился 1) творожистый осадокъ, быстро слипающійся и состоящій изъ кальціевыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, 2) растворъ пріятнаго запаха. Этотъ растворъ по подкисленіи сѣрной кислотой подвергался перегонкѣ. Получился перегонъ съ сильнымъ запахомъ, мутный; въ немъ плавали маслянистыя капли. Посредствомъ бромной воды въ перегонѣ, какъ и въ самой жидкости, возможно доказать присутствіе феноловъ. 100 гр. этого перегона (соотв. 260 гр. мазута) на 1 литръ воды вызвали у рыбъ сильныя судороги и смерть на второй день. Отъ 50 гр. перегона на 1 литръ воды получаются точно также судороги, однако рыбы не умирали. Повидимому, *вещество, вызывающее судороги, находится въ этомъ перегонѣ и состоитъ изъ слѣдовъ феноловъ и летучихъ кислотъ*, до сихъ поръ еще не изслѣдованныхъ. Нужно замѣтить, что судороги вызываются также легкими углеводородами нефти (кип. до 120°). Однако количество феноловъ и летучихъ кислотъ не большое: 300 кб. с. перегона, соотв. 1000 грм. мазута, нейтрализовались ѣдкимъ натромъ и выпаривались до-суха. По разложеніи соляной кислотой эфиромъ извлечено 0,4 грм. кислотъ и феноловъ. Фенолы и летучія кислоты находятся только въ мазутѣ и сырой нефти. Въ соларовыхъ маслахъ ихъ нѣтъ, вслѣд-

ствіе чего въ опытахъ у заболѣвшихъ рыбъ повышенныхъ рефлексовъ не наблюдалось.

Осадокъ кальціевыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ разлагался соляной кислотой, и свободныя нафтеновыя кислоты желтаго цвѣта и слабаго запаха были извлечены эфиромъ. *Нѣсколько миллигр. кислотъ на литръ водопроводной воды оказывались смертельными для рыбъ, не вызывая судорогъ.* Итакъ, нефтяной ядъ высшихъ фракцій состоитъ изъ кислотъ нефти, преимущественно изъ нафтеновыхъ кислотъ, къ которымъ въ сырой нефти и мазутѣ присоединяются незначительныя количества феноловъ и летучихъ кислотъ. Тѣмъ же способомъ были извлечены кислоты изъ сырой нефти и соларовaго масла. Изъ сырой нефти должны быть предварительно отдѣлены фракціи, кипящія до 120°.

Чтобы опредѣлить, какія количества ядовитыхъ веществъ, т. е. нафтеновыхъ кислотъ, летучихъ кислотъ и феноловъ находятся въ различныхъ нефтяныхъ продуктахъ, мы ихъ извлекали вышеописаннымъ способомъ, и кромѣ того, примѣняли еще другой способъ, основанный на томъ, что нефтяныя кислоты и фенолы въ спиртѣ растворяются. Мы растворяли свѣтлые нефтяные продукты въ смѣси спирта и эфира (2 : 1),$_1$ и титровали растворы посредствомъ $^1/_{10}$ нормальнаго спиртового раствора ѣдкаго натра, причемъ индикаторомъ служилъ фенолфталеинъ. Темноокрашенные продукты, какъ мазутъ и нефть, были обработаны нѣсколько разъ 95% спиртомъ и въ соединенныхъ вытяжкахъ опредѣлена кислотность.

	Извлечено кислотъ въ %.	Для нейтрализаціи кислоты въ 100 грм. продукта потребовалось к. с. $^1/_{10}$ N.NaOH.
Петролейный эфиръ	»	»
Бензинъ продажный	»	»
» собственнаго приготовленія .	»	»
Керосинъ, присланный Нобелемъ. . .	»	0,35
» грозненскій	»	0,2
» собственнаго приготовленія .	»	0
Пиронафатъ.	»	0,1
Веретеное масло	»	0,15
Машинное »	»	0,1
Цилиндровое »	»	0,2
Нефть бибиэйбатская	0,83	25,0
» балаханская	1,12	35,6
» грозненская	0,3	43,2
Мазутъ бакинскій.	1,12	25,0

	Извлечено кислотъ въ %	Для нейтрализаціи кислоты въ 100 грм. продукта потребовалось к. с. $^1/_{10}$ N. NaOH.
Мазутъ грозненскій	1,24	36,5
Соларовое масло уд. вѣса 0,880 . .	2,82	68,4
» » » » 0,891 . .	3,2	72,3

Къ этимъ ядовитымъ веществамъ слѣдуетъ еще прибавить тѣ ядовитые углеводороды, которые находятся въ сырой нефти различнаго происхожденія и кипятъ ниже 120°. Въ находящихся въ нашемъ распоряженіи образцахъ сырой нефти количество этихъ ядовитыхъ веществъ слѣдующее:

Въ бибиэйбатской	5,25%
» балаханской	3,25 »
» грозненской.	9,75 »

Малое содержаніе вышеупомянутыхъ углеводородовъ въ 2 первыхъ образцахъ нефти объясняется улетучиваніемъ при транспортѣ.

Изъ литературы нафтеновыхъ кислотъ видно, что онѣ содержатся какъ въ сырой нефти такъ и во всѣхъ дестиллатахъ; въ особенности же много ихъ во фракціямъ керосина и соларваго масла. Изъ сырыхъ дестиллатовъ нафтеновыя кислоты удаляются ѣдкимъ натромъ, такъ что дестиллаты послѣ очистки щелочью и промыванія водою поступаютъ въ продажу свободными отъ нафтеновыхъ кислотъ. По этой причинѣ мы и не получили ядовитодѣйствующихъ водныхъ растворовъ даже отъ весьма большихъ количествъ керосина, пиронафта, веретеннаго, машиннаго и цилиндроваго маселъ (500 к. снт. продукта на 5 литровъ водопроводной воды). Не смотря на многочисленныя работы Марковникова и его учениковъ, Аскана и Харичкова и др., эти кислоты еще мало изучены, такъ какъ онѣ представляютъ собою цѣлый рядъ гомологическихъ и изомерныхъ соединеній, трудно поддающихся отдѣленію. Въ чистомъ видѣ кислоты можно получить посредствомъ омыленія ихъ сложныхъ эфировъ, особенно метиловаго. Кромѣ того, Харичковъ предлагаетъ способъ перегонки сырыхъ кислотъ въ разрѣженномъ пространствѣ. Сложные эфиры приготовлялись нами изъ щелочныхъ отбросовъ керосинныхъ фракцій грозненской нефти по общему способу, примѣненному Марковниковымъ: дѣйствіемъ сухого HCl на спиртовый растворъ кислотъ, предварительно выдѣленныхъ изъ щелочныхъ отбросовъ, причемъ насыщеніе производилось не постоянно, а съ перерывами. Образующіеся эфиры отдѣлялись въ дѣли-

тельной воронкѣ, промывались растворомъ соды и перегонялись. Въ перегонѣ получалась такимъ образомъ смѣсь метиловыхъ эфировъ слабожелтаго цвѣта и пріятнаго фруктоваго запаха. Эфиры, подвергнутые фракціонированной перегонкѣ дали слѣдующія фракціи:

1)	фракція отъ . .	105° — 189°
2)	» » . .	190° — 197°
3)	» » . .	202° — 206°
4)	» » . .	208° — 215°
5)	» » . .	216° — 225°
6)	» » . .	226° — 229°
7)	» » . .	230° — 245°
8)	» » . .	246° — 270°
9)	» » . .	выше 270°

Судя по температурѣ кипѣнія метиловыхъ эфировъ, во второй фракціи должны находиться эфиры гепта-и октонафтеновыхъ кислотъ, во фракціи 3—нононафтеновой кислоты, въ 4 фракціи эфиры деканафтеновыхъ кислотъ, а въ 6 фракціи—додеканафтеновой кислоты. Какимъ кислотамъ принадлежатъ эфиры, кипящіе выше 230°, въ литературѣ никакихъ данныхъ не имѣется.

Послѣ омыленія эфировъ нафтеновыхъ кислотъ ѣдкимъ каліемъ и разложенія каліевой соли сѣрной кислотой, чистыя нафтеновыя кислоты извлекались эфиромъ. Въ чистомъ видѣ нафтеновыя кислоты представляютъ собою безцвѣтныя или слабоокрашенныя маслянистыя жидкости своеобразнаго запаха. На воздухѣ онѣ бурѣютъ.

Образованіе нефтяныхъ кислотъ въ природѣ. Принимая во вниманіе опытъ, произведенный проф. Хлопинымъ въ 1898 г., и опыты, произведеные нами въ настоящей работѣ, гдѣ рыбы въ акваріяхъ и банкахъ, покрытыхъ тонкимъ слоемъ керосина или нѣкоторыми другими неядовитыми дестиллатами нефти, умирали черезъ нѣсколько дней, приходится допустить, что нефтяной ядъ, состоящій изъ кислотъ нефти, образуется не только въ сырой нефти, но и въ дестиллатамъ ея, если ихъ подвергнуть дѣйствію кислорода воздуха. Выходя изъ этого предположенія, мы занялись превращеніемъ неядовитыхъ продуктовъ въ ядовитые, причемъ имѣли въ виду условія, какія имѣются въ природѣ. Неядовитые предукты подвергались 14 дневному воздѣйствію солнца, воздуха и атмосферныхъ осадковъ. Изъ 50 куб. снт. такихъ продуктовъ съ 5 литрами водопроводной воды приготовлялись растворы 5 минутнымъ взбалтываніемъ и послѣдующимъ фильтрованіемъ. Съ такими растворами были произведены нижеописанные опыты (таблица XXXI).

Таблица XXXI.

Дѣйствіе на рыбу водныхъ вытяжекъ изъ нефти и ея продуктовъ, подвергнутыхъ предварительно дѣйствію солнца, воздуха и атмосферныхъ осадковъ въ теченіи 14 дней.

Было взято 50 куб. с. нефтяныхъ продуктовъ на 5 литровъ воды и взбалтывалось 5 минутъ.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	Водная вытяжка изъ керосина Нобеля.				Водная вытяжка изъ пиронафта.					Водная вытяжка изъ машиннаго масла.					Водная вытяжка изъ веретеннаго масла.					Водная вытяжка изъ цилиндроваго масла.					Водная вытяжка изъ соларового масла, освобожден. отъ кислотъ.					Водная вытяжка изъ неядовитаго мазута.					Водная вытяжка изъ биби-эйбатской нефти неядовитой.					Провѣрочная банка.				
		Уклейка 12 грм.	Лещъ 10 грм.	Окисляемость.	Куб. снт. кислорода.	t° воды.	Уклейка 11 грм.	Лещъ 10 грм.	Окисляемость.	Куб. снт. кислорода.	t° воды.	Уклейка 11,5 грм.	Плотва 9,5 грм.	Окисляемость.	Куб. снт. кислорода.	t° воды.	Уклейка 13 грм.	Голецъ 10 грм.	Окисляемость.	Куб. снт. кислорода.	t° воды.	Уклейка 14 грм.	Лещъ 10 грм.	Окисляемость.	Куб. снт. кислорода.	t° воды.	Уклейка 11 грм.	Окунь 9,5 грм.	Окисляемость.	Куб. снт. кислорода.	t° воды.	Уклейка 12 грм.	Плотва 11 грм.	Окисляемость.	Куб. снт. кислорода.	t° воды.	Уклейка 12 грм.	Ершъ 8 грм.	Окисляемость.	Куб. снт. кислорода.	t° воды.	Уклейка 11 грм.	Плотва 11,5 грм.	Окисляемость.	Куб. снт. кислорода.	t° воды.
10/v	12 ч.			16,8	6,3	13°			12,6	6,1	13°	—	—	9,3	6,25	13°			10,7	6,0	13°			9,8	6,2	13°			12,3	6,1	13°			6,7	6,0	13°			7,1	6,3	13°			0,3	6,0	13°
	1 »	0.2.3					0.2.3	0.2.3				0.2	0				0	—				—	—				0.2	0.2				—	—				—	—				—	—			
	2 »	3					3	3				2	2				2	0.2				0	—				2	3				—	—				—	—				—	—			
	3 »	3					3	3				2	2				2	2				0	0				2	3				—	—				—	—				—	—			
	4 »	+					+	+		6.0	13°	3	3				2	3				2	0				3	3				—	—				0	0				—	—			
	5 »				5.9	13°						3	3				2	3				2	0				3	+				—	—				0	0				—	—			
	7 »											3	3				3	3				3	2				+					—	—				0	0				—	—			
	9 ч. в.											3	3				3	3				3	2									—	—				0	0				—	—			
11/v	9 ч. у.											3	3				3	3				3	2									—	—	4,9	13,5		—	—	5,0	13,5		—	—	4,85	13,5
	12 ч. д.											+	3		5,3	13,5	3	3				3	2									—	—				—	—				—	—			
	9 ч. в.												3				3	+		5,0	13,5	3	3									—	—				—	—				—	—			
12/v	9 ч. у.												+				+					3	3									—	—				—	—				—	—			
	12 ч. д.																					+	3	4,8	13,5							—	—				—	—				—	—			
	9 ч. в.																						3									—	—				—	—				—	—			
13/v	9 ч. у.																						+									—	—	4,01	14°		—	—	5,1	14°		—	—	5,2	14°
	12 ч. д.																															—	—				—	—				—	—			
	3 ч.																															—	—				—	—				—	—			
	6 »																															—	—				—	—				—	—			
	9 »																															—	—				—	—				—	—			
14/v	9 ч. у.																															—	—	2,2	15°		—	—	2,0	15°		—	—	2,0	15°
	12 ч.																															—	—				—	—				—	—			
	3 »																															—	—				—	—				—	—			
	6 »																															—	—				—	—				—	—			
	9 »																															—	—				—	—				—	—			
15/v	9 ч. у.																															—	—				—	—				—	—			
	12 ч.																															—	—	1,6	15°		—	—	1,4	15°		—	—	1,55	15°
	3 »																															пр	ов	ѣтре	но.		пр	ов	ѣтре	но.		пр	ов	ѣтре	но.
	6 »																															—	—				—	—				—	—			
	9 »																															—	—				—	—				—	—			
16/v	9 ч. у.																															—	—				—	—				—	—			
	12 ч. д.																															—	—	3,7	14,5		—	—	3,1	14,5		—	—	2,6	14,5

Такимъ образомъ *вполнѣ ядовитыми удалось сдѣлать керосинъ, пиронафтъ, веретенное, машинное, цилиндровое и неядовитое соларовое масло; особенно ядовитыми сдѣлались керосинъ и пиронафтъ, менѣе вреднымъ—цилиндровое масло. Ядовитаго дѣйствія совсѣмъ не обнаружили мазутъ и биби-эйбатская нефть, до опыта освобожденные отъ нефтяныхъ кислотъ.*

Интересенъ тотъ фактъ, что всѣ нефтяные продукты подвергнутые окисленію сдѣлались болѣе растворимыми въ водѣ. Приготовленные обыкновеннымъ способомъ растворы изъ 50 куб. снт. продукта на 5 литровъ воды требовали для окисленія растворенныхъ органическихъ веществъ въ литрѣ раствора слѣдующія количества кислорода:

	До окисленія на воздухѣ:	Послѣ окисленія на воздухѣ:
Керосинъ, присланный Нобелемъ.	2,85 мгр.	16,8 мгр.
Пиронафтъ	3, 0 »	12,6 »
Веретенное масло	3, 1 »	10,7 »
Машинное »	2,99 »	9,3 »
Цилиндровое »	3,15 »	9,8 »
Неядовитое соларовое масло . .	3,08 »	12,3 »
» мазутъ » . .	2,69 »	6,7 »
» биби-эйбатская нефть	3, 2 »	7,1 »

Растворы нефти и мазута послѣ окисленія опалесцируютъ и фильтрованіемъ черезъ двойную пропускную бумагу ихъ нельзя сдѣлать прозрачными.

Когда былъ установленъ фактъ, что неядовитые сами по себѣ продукты могутъ превращаться въ ядовитые, сама собою явилась необходимость выяснить, можетъ ли превращаться при естественныхъ условіяхъ все количество нефти и ея продуктовъ въ ядовитыя нефтяныя кислоты или только часть ихъ? На сколько намъ извѣстно изъ литературы, объ этомъ не имѣется никакихъ данныхъ, хотя съ практической точки зрѣнія количество могущихъ образоваться кислотъ имѣетъ не малый интересъ. Существуютъ указанія Марковникова, Тумскаго, Харичкова и техниковъ, перегоняющихъ нефть, относительно того, что сырая нефть можетъ и не содержать кислотъ, и что больше всего кислотъ содержится въ такъ называемой озерной нефти, т. е. нефти, которая сохраняется въ земляныхъ резервуарахъ, куда она спускается при появленіи очень богатаго фонтана, когда нѣтъ возможности быстро переработать ее, или сохранять въ цистернахъ и желѣзныхъ резервуарахъ.

Для количественнаго опредѣленія образовавшихся кислотъ мы примѣняли слѣдующій методъ: нефть и ея продукты разливались

по 25 грм. въ 200-граммовыя аптекарскія банки и подвергались дѣйствію солнца и кислорода воздуха. Черезъ извѣстное время на изслѣдуемый продуктъ наливался 95% спиртъ, смѣсь сильно взбалтывалась и черезъ день спиртовая вытяжка отдѣлялась, послѣ чего продукты вторично извлекались спиртомъ. Соединенныя вытяжки титровались $^1/_{10}$ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра.

Имѣя въ виду, что естественные окислительные процессы подвергаются сильнымъ колебаніямъ въ зависимости не только отъ кислорода воздуха, но и отъ температуры и свѣта, мы старались выяснить вліяніе нѣкоторыхъ изъ этихъ условій на образованіе кислотъ. Съ этой цѣлью мы предприняли три ряда опытовъ:

I-й рядъ произведенъ въ г. Юрьевѣ отъ 15-го апрѣля до 15-го мая 1899 г. Банки впродолженіе мѣсяца подвергались воздѣйствію воздуха и солнца. Окружающая t° была не высока, но зато на нефть и ея продукты падали прямые солнечные лучи.

II-я группа опытовъ произведена въ Грозномъ съ 15-го іюля до 15-го августа 1900 г., гдѣ, помимо солнечныхъ лучей, дѣйствовала на наши продукты и жара южнаго лѣта.

III-й рядъ опытовъ въ октябрѣ былъ поставленъ опять въ Юрьевѣ, причемъ такимъ образомъ, чтобы къ банкамъ былъ свободный доступъ только кислорода воздуха, но не солнечныхъ лучей (Табл. XXXII на стр. 84 и 85).

Сопоставляя полученныя нами цифры этихъ 3-хъ рядовъ опытовъ, на первый взглядъ замѣчаемъ, что въ нефти и ея продуктахъ дѣйствительно образуются кислоты и что ихъ образованіе зависитъ отъ весьма разнообразныхъ условій. Въ мазутѣ количество кислотъ увеличивается незначительно. Гораздо больше кислотъ образуется въ сырой нефти, гдѣ высшій предѣлъ ихъ достигаетъ 21%—27% того количества, которое уже имѣлось. Продукты, не содержащіе кислотъ—керосинъ, пиронафтъ и смазочныя масла—пріобрѣтаютъ ихъ въ громадныхъ количествахъ.

Важнѣйшими условіями, вліяющими на образованіе кислотъ. являются кислородъ воздуха и температура, а, главнымъ образомъ, солнечные лучи, что явствуетъ изъ нижесказаннаго. Въ I-мъ и II-мъ ряду опытовъ количество образующихъ кислотъ рѣзко отличается. Въ первой группѣ опытовъ была средняя t° выше, и солнечные лучи имѣли свободный доступъ, чего не было въ III-й группѣ. Лучше всего шло окисленіе въ опытахъ II-го ряда, гдѣ вмѣстѣ съ солнечными лучами вліяла высокая t°. Здѣсь въ продолженіе 10—14 дней образовалось наибольшее количество кислотъ, какое вообще можетъ образоваться въ сырой нефти. Для пиронафта, керосина и смазочныхъ маселъ мѣсячный срокъ оказался короткимъ для того, чтобы

Таблица XXXII.

Количество кислотъ, образующихся въ нефтяныхъ продуктахъ подъ вліяніемъ солнца и кислорода воздуха.

	Баби-эйбатскаая нефть.				Балаханская нефть.				Грозненская нефть.			
	Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію кислотъ въ 100 грм. нефти потребовалось куб. сант. $^1/_{10}$ норм. спирт. NaOH.			Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію кислотъ въ 100 грм. нефти потребовалось куб. сант. $^1/_{10}$ норм. спирт. NaOH.			Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію кислотъ въ 100 грм. нефти потребовалось куб. сант. $^1/_{10}$ норм. спирт. NaOH.		
		I	II.	III.		I.	II.	III.		I.	II.	III.
Въ началѣ опыта.	0,83%	25,4	25,4	25,4	1,12%	35,6	35,6	35,6	1,3%		43,2	43,2
Черезъ 3 дня .		26,2	29,2	24,9		39,1	40,5	40,0			42,4	44,4
» 6 » .		27,5	26,7	25,2		39,4	34,9	40,5			46,2	44,6
» 10 » .		28,3	30,0	25,5		40,2	38,3	40,8			51,9	44,9
» 14 » .		30,5	31,3	26,0		42,5	43,5	41,3			51,9	46,3
» 21 » .		31,6	32,0	26,1		43,1	44,2	41,3			54,5	46,4
» 28 » .		32,4	32,0	26,0		43,1	44,3	41,5			55,0	46,4

	Бензинъ грозненскій.				Веретенное масло.				Машинное масло.			
	Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію кислотъ въ 100 грм. бензина потребовалось куб. сант. $^1/_{10}$ норм. спирт. NaOH.			Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію кислотъ въ 100 грм. масла потребовалось куб. сант. $^1/_{10}$ норм. спирт. NaOH.			Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію кислотъ въ 100 грм. масла потребовалось куб. сант. $^1/_{10}$ норм. спирт. NaHO.		
		I.	II.	III.		I.	II.	III.		I.	II.	III.
Въ началѣ опыта.	0%		0	0	0%	0,15	0,15	0,15	0%	0,1	0,1	0,1
Черезъ 3 дня .			улетучива-	0		0,3	2,6	0,8		1,0	2,0	0,5
» 6 » .			лось все	0		2,1	3,8	1,2		1,2	3,6	0,9
» 10 » .			черезъ 3	улетучивался		2,8	10,0	1,9		2,3	4,2	1,6
» 14 » .			часа.	безъ остатка.		9,5	15,6	2,75		3,6	8,4	2,0
» 21 » .						14,1	24,1	2,8		4,9	9,6	2,3
» 28 » .						18,3	24,4	2,8		8,1	12,15	2,8

	Мазутъ бакинскій.				Мазутъ грозненскій.				Пиронафтъ.			
	Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію кислотъ въ 100 грм. мазута потребовалось куб. сант. $^1/_{10}$ норм. NaOH.			Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію 100 грм. мазута потребовалось куб сант. $^1/_{10}$ норм. NaOH.			Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію 100 грм. пиронафта потребовалось $^1/_{10}$ норм. NaHO.		
		I.	II.	III.		I.	II.	III.		I.	II.	III.
	1,12%	25,0	25,0	25,0	1,24%		36,5	36,5	0%	0,1	0,1	0,1
		25,0	25,0	25,0			36,4	36,5		2,3	4,7	0,6
		26,0	25,6	25,5			36,8	36,8		4,9	11,0	1,1
		26,5	26,0	25,5			37,0	37,0		16,4	19,8	1,4
		26,5	26,5	26,0			37,6	37,0		20,4	37,2	2,2
		27,0	26,5	26,3			37,7	37,1		21,3	42,0	2,9
		27,0	27,0	26,5			37,7	37,4		30,0	48,6	2,9

	Керосинъ, присланный Нобелемъ.				Соляровое масло.			
	Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію кислотъ 100 грм. керосина потребовалось куб. сант. спирт. $^1/_{10}$ норм. NaOH.			Извлечено кислотъ въ %	На нейтрализацію кислотъ въ 100 грм. масла потребовалось куб. сант. $^1/_{10}$ норм. NaOH.		
		I.	II.	III.		I.	II.	III.
	0%	0,2	0,2	0,2	3,2%	73,3	73,3	73,3
		2,0	4,6	0,2		73,8	78,0	73,5
		2,6	9,5	0,5		76,5	82,3	73,6
		4,9	11,2	1,0		80,9	85,6	73,7
		9,1	11,6	2,0		86,4	90,2	74,1
		13,6	18,7	2,1		88,2	93,8	74,2
		19,2	24,9	2,2		92,3	97,4	74,4

	Температура воздуха во время опытовъ.									
	I.		II.				III.	
	Мѣсяцъ и число.	Средняя температура.	Мѣсяцъ и число.	8 часовъ утра.	1 часъ дня.	8 часовъ вечера.	Мѣсяцъ и число.	Средняя t°.
	15/v	13,8	15/vii	18°	25°	29°	1/x	7,4
	16 »	10,9	16 »	22»	50»	30»	2 »	6,7
	17 »	13,8	17 »	38»	50»	24»	3 »	4,6
	18 »	16,2	18 »	28»	47»	25»	4 »	4,6
	19 »	17,7	19 »	32»	48»	26»	5 »	3,5
	20 »	16,3	20 »	22»	32»	29»	6 »	3,3
	21 »	13,2	21 »	29»	38»	27»	7 »	3,8
	22 »	10,8	22 »	22»	48»	25»	8 »	3,2
	23 »	13,0	23 »	25»	57»	25»	9 »	1,4
	24 »	13,6	24 »	27»	46»	26»	10 »	1,0
	25 »	12,8	25 »	25»	48»	25»	11 »	3,5
	26 »	13,6	26 »	25»	47»	25»	12 »	1,7
	27 »	9,7	27 »	26»	44»	24»	13 »	0,3
	28 »	12,6	28 »	28»	30»	25»	14 »	2,1
	29 »	12,2	29 »	26»	37»	20»	15 »	4,9
	30 »	14,1	30 »	27»	38»	23»	16 »	4,7
	31 »	16,3	31 »	22»	37»	19	17 »	4,0
	1/vi	14,3	1/viii	24»	48»	25»	18 »	4,8
	2 »	13,9	2 »	25»	36»	23»	19 »	4,5
	3 »	9,0	3 »	19»	23»	17»	20 »	3,4
	4 »	6,8	4 »	17»	24»	18»	21 »	2,2
	5 »	7,4	5 »	20»	25»	23»	22 »	— 0,2
	6 »	10,0	6 »	18»	23»	17»	23 »	0,7
	7 »	14,6	7 »	25»	37»	23»	24 »	1,0
	8 »	13,3	8 »	25»	44»	24»	25 »	2,6
	9 »	12,7	9 »	23»	48»	23»	26 »	1,7
	10 »	15,4	10 »	22»	39»	21»	27 »	3,0
	11 »	16,4	11 »	23»	38»	20»	28 »	3,6

всѣ количества веществъ, могущихъ дать кислоты, превратились въ кислоты. Для доказательства малой степени ядовитости продуктовъ III-го ряда мы растворяли въ 5-ти литрахъ водопроводной воды 50 куб. снт. керосина, находившагося съ 5-го октября по 5-ое ноября на открытомъ воздухѣ при отсутствіи доступа солнечныхъ лучей. Рыбы въ этомъ растворѣ въ продолженіе 6-ти дней даже не заболѣвали; между тѣмъ, какъ тотъ же керосинъ, бывшій въ апрѣлѣ 10 дней на солнцѣ, давалъ крайне ядовитые растворы Этимъ и объясняется различное вліяніе керосина, налитаго на поверхность воды осенью и весною. Въ послѣднемъ случаѣ былъ для опытовъ взятъ керосинъ, стоявшій 3 дня на солнцѣ.

Къ сожалѣнію, этотъ отдѣлъ не могъ быть подробнѣе разработанъ, за отсутствіемъ въ настоящее время года — зимой — необходимыхъ климатическихъ условій. Надѣемся, что болѣе подробное пзслѣдованіе, которое продолжается, выяснитъ вліяніе на окпсленіе нефти и другихъ условій, существующихъ въ природѣ. Несомнѣнно, что при окисленіи играетъ немаловажную роль и толщина слоя продукта, присутствіе воды и содержаніе въ водѣ разныхъ солей.

Въ виду вышеизложеннаго, вполнѣ естественно является вопросъ. какимъ углеводородамъ приписать способность окисляться въ ядовитыя нефтяныя кислоты при условіяхъ, существующихъ въ природѣ. Появленіе кислотъ въ различномъ количествѣ не только въ столь близко расположенныхъ мѣстонахожденіяхъ нефти, какъ Биби-Эйбатъ, Балахани и Грозномъ, но и въ разныхъ скважинахъ одного и того же раіона, указываетъ на то, что и углеводороды, изъ которыхъ образуются кислоты, находятся въ нихъ не въ одинаковомъ количествѣ и что происхожденіе этихъ углеводородовъ зависитъ отъ какихъ-нибудь второстепенныхъ обстоятельствъ. Петролейный эфиръ и бензинъ, содержащій пентанъ, гексанъ, гептанъ и парафинъ, состоящій изъ предѣльныхъ углеводородовъ C_{21}—C_{27}, въ нашихъ опытахъ не превратились въ ядовитыя кислоты. Эти факты исключаютъ возможность превращенія предѣльныхъ углеводородовъ въ ядовитыя кислоты.

Если допустимъ, что нафтеновыя кислоты образуются вслѣдствіе окисленія нафтеновъ при обыкновенной температурѣ, то слѣдовало бы ожидать, что при лежаніи нефти на воздухѣ будетъ возможно превращать въ кислоты 80% нефти, такъ какъ она содержитъ 80% нафтеновъ, и почти весь керосинъ, такъ какъ онъ состоитъ главнымъ образомъ изъ нафтеновъ. Опыты, однако, не подтвердили этого предположенія. Изъ нефти и керосина при окисленіи на воздухѣ получилось только нѣсколько процентовъ кислотъ, слѣдовательно,

если нафтены окисляются въ ядовитыя кислоты, то далеко не всѣ. Чтобы выяснить роль нафтеновъ въ образованіи ядовитыхъ кислотъ, былъ поставленъ слѣдующій опытъ. Свободный отъ кислотъ и не ядовитый для рыбъ керосинъ Нобеля обрабатывался нѣсколько разъ дымящейся сѣрной кислотой, для превращенія могущихъ въ немъ содержаться вслѣдствіе нетщательной заводской очистки ароматическихъ углеводородовъ въ сульфокислоты. При этомъ сульфурировались бы по той же причинѣ оставшіяся пиридиновыя основанія, полимеризовались и образовали алкилосѣрныя кислоты и углеводороды этиленоваго ряда; такимъ образомъ послѣ послѣдовательной промывки водой, щелочью и опять водой получался керосинъ, состоящій главнымъ образомъ изъ нафтеновъ и предѣльныхъ углеводородовъ. Этотъ керосинъ, не дающій ядовитыхъ для рыбъ растворовъ, подвергался фракціонированной перегонкѣ. Собранныя въ предѣлахъ 10° фракціи подвергались въ маѣ мѣсяцѣ дѣйствію воздуха и солнечныхъ лучей. Фракціи до 220°, содержащія углеводороды нафтены съ 8—12 атомами углерода въ частицѣ, въ продолженіе трехъ недѣль не дали кислотъ. Во фракціяхъ до 270° ихъ образовалось крайне мало. Изъ остатка, находившагося въ ретортѣ и кипѣвшаго свыше 270° извлечены кислоты, отсутствовавшія въ керосинѣ до перегонки и, слѣдовательно, образовавшіяся во время ея. Освобожденный отъ кислотъ остатокъ былъ способенъ вновь окисляться на воздухѣ. Этимъ доказывается, что фракціи до 220°, содержащія нафтены, на воздухѣ не окисляются, а окисляются углеводороды, кипящіе выше, и что свободныя кислоты образуются при перегонкѣ нефти.

Вышекипящія фракціи, судя по тому, насколько онѣ изучены Тумскимъ, Кремеромъ и другими, состоятъ изъ рядовъ болѣе непредѣльныхъ углеводородовъ — терпеновъ, нафтиленовъ и другихъ мало изученныхъ углеводородовъ, а не изъ нафтеновъ, такъ какъ послѣдніе обладаютъ иными химическими и физическими свойствами.

Изъ составныхъ частей нефти, по изслѣдованіямъ Марковникова, способностью окисляться на воздухѣ отличаются нафтены, имѣющіе въ составѣ группу CH, нафтилены и, какъ общеизвѣстно, терпены. Во всякомъ случаѣ углеводороды, дающіе окисленіемъ на воздухѣ ядовитыя кислоты, слѣдуетъ искать только отчасти среди нафтеновъ, а главнымъ образомъ между этими углеводородами *болѣе непредѣльными, чѣмъ нафтены*. Въ пользу такого предположенія говоритъ и то обстоятельство, что Голлю и Мейдингеру изъ смолы удалось извлечь кислоту, идентичную съ ундеканафтеновой, а смолы представляютъ собою продуктъ окисленія терпеновъ.

Углеводороды, дающіе нефтяныя кислоты, образуются при перегонкѣ нефти. Въ сырой нефти они находятся только въ весьма незначительномъ количествѣ. На это указываетъ тотъ фактъ, что въ суммѣ дестиллатовъ находится больше кислотъ, чѣмъ въ самой нефти. Способностью высококипящихъ углеводородовъ нефти разлагаться на болѣе легко кипящіе уже теперь пользуются на практикѣ. На этомъ свойствѣ и основанъ такъ называемый Crackingsprocess, дающій изъ высококипящихъ частей мазута еще бензинъ и керосинъ. Въ составъ этихъ вторичныхъ фракцій входятъ не только предѣльные углеводороды, но и олефины, нафтены и болѣе ихъ непредѣльные углеводороды. Далѣе на образованіе кислотъ при перегонкѣ указываетъ то, что нѣкоторые хорошо очищенные дестиллаты, подвергнутые вторичной перегонкѣ, должны быть вторично очищаемы. Если при образованіи кислотъ температура играетъ такую важную роль на заводахъ и въ лабораторіяхъ, то нельзя отрицать, что она играетъ роль и въ природѣ, въ особенности въ глубокихъ слояхъ нефтеносныхъ земель.

То обстоятельство, что Гольде, какъ сообщаетъ Харичковъ, удалось при t° 400° въ присутствіи щелочи превратить весь керосинъ въ кислоты, еще не доказываетъ, что это превращеніе произошло прямо изъ нафтеновъ. Аналогично другимъ углеводородамъ нефти, и нафтены при этой t° могли распасться на болѣе непредѣльные углеводороды, какъ напр. распадается бензолъ при пропусканіи его черезъ раскаленныя трубки, образуя между прочимъ ацетиленъ.

VI.

Вліяніе солей на растворимость нефти.

На основаніи предыдущихъ опытовъ мы приходимъ къ убѣжденію, что нефть и ея продукты, равно какъ и нефтяной ядъ, могутъ преимущественно дѣйствовать въ растворенномъ видѣ. Фактъ значительной растворимости нефти въ водѣ былъ доказанъ опытами проф. Хлопина, поэтому мы задались цѣлью только подробнѣе изучить условія растворимости нефти и нефтяного яда. Марковниковъ и Оглоблинъ, занимавшіеся изслѣдованіемъ нефти, нашли, что она въ водѣ мало растворима, хотя придаетъ водѣ вкусъ и запахъ. То же самое повторяетъ Бунге. Эти указанія, конечно, относятся только къ растворимости нефти въ дестиллированной водѣ. Растворимость въ естественныхъ водахъ, содержащихъ разныя соли, должна быть, разумѣется, другая, въ силу того, что соли даютъ съ нѣкоторыми составными частями нефти то болѣе, то менѣе растворимыя въ

водѣ соединенія. Такъ, проф. Хлопинъ нашелъ, что въ водѣ Юрьевскаго водопровода растворилось такое количество мазута, которое дало отъ 0,6—14,0 гр. сухого остатка на 1 литръ.

Конечно, въ настоящее время нельзя опредѣлить, что именно растворяется въ водѣ и въ какомъ именно количествѣ, потому что еще изучены не всѣ разнообразныя составныя части нефти и неизвѣстны методы ихъ количественныхъ отдѣленій и опредѣленій. При настоящей работѣ насъ менѣе интересовали количества растворяющихся въ водѣ углеводородовъ, чѣмъ растворимость кислотъ, которыя и обусловливаютъ вредное дѣйствіе нефти на рыбъ. Что соли различнаго состава вліяютъ на растворимость кислотъ неодинаково, видно изъ вышеописанныхъ опытовъ; дестиллированная вода, взболтанная съ мазутомъ, дала неядовитый для рыбъ растворъ съ окисляемостью 2,6 миллигр. на литръ. Тотъ же самый мазутъ сдѣлалъ ядовитою водопроводную воду, содержащую хотя и немного солей. Такая же рѣзкая разница между водой Волги и водой Каспійскаго моря замѣчена проф. Хлопинымъ, участвовавшимъ въ коммиссіи Медицинскаго совѣта 1899 г. Вода Волги, бѣдная солями, съ мазутомъ дала окисляемость 26,12 миллигр. (окисляемость волжской воды 6,43 mgr.); наоборотъ вода Каспійскаго моря, изобилующая солями, только 17,44 миллигр. (окисляемость воды Каспійскаго моря 6,1 mgr.). Эти два примѣра указываютъ, что какъ количество, такъ и качество солей вліяютъ на растворимость нефти въ водѣ.

При опытахъ съ отдѣльными солями мы поступали слѣдующимъ образомъ.

(I) 10 к. сант. нефти взбалтывали въ продолженіе 5 минутъ съ 1 литромъ дестиллированной воды, къ которой было прибавлено опредѣленное количество извѣстныхъ солей. Черезъ 2 ч. 100 к. сант. воды отфильтровывали для опредѣленія растворенныхъ органическихъ веществъ по способу Кубеля, а остальное количество раствора послѣ вторичнаго пятиминутнаго взбалтыванія оставляли на 24 часа въ покоѣ, послѣ чего производили второе опредѣленіе. Затѣмъ, съ той же самой нефтью, но только освобожденной отъ нафтеновыхъ кислотъ, приготовляли съ тѣми же солями растворы (II), въ которыхъ органическія вещества опредѣлялись тѣмъ же способомъ.

Растворъ I далъ общее количество органическихъ веществъ.

Растворъ I — II — количество миллигр. кислорода, ушедшаго, главнымъ образомъ, на окисленіе нефтяныхъ кислотъ.

Температура воды во время приготовленія раствора колебалась между 11° и 15° С. Результаты сопоставляемъ въ таблицѣ (XXXIII).

Таблица XXXIII.

Потребовалось миллиграммовъ кислорода на окисленіе органическихъ веществъ въ 1 литрѣ раствора приготовленнаго на дистилированной водѣ съ разсчетомъ 0,1 грм. нижепоименованныхъ солей на 10 куб. сант. слѣдующихъ нефтяныхъ продуктовъ.

	Бакинскаго мазута.				Балаханской нефти.				Биби-эйбатской нефти.			
	Содержащаго кислотъ.		Не содержащаго кислотъ.		Содержащей кислотъ.		Не содержащей кислотъ.		Содержащей кислотъ.		Не содержащей кислотъ.	
	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.
Безъ солей.	2,60	2,91	2,0	2,4	3,8	4,3	1,86	2,3	3,25	3,85	1,82	2,22
KCl	2,41	2,53	1,95	2,4	3,1	3,06	1,93	2,22	3,15	3,74	2.0	2,18
NaCl	2,01	2,2	1,62	1,88	2,9	3,2	2,0	2,1	3,09	3,44	1,78	2,0
$CaCl_2$	2,01	2,27	1,38	1,95	3,16	3,3	1,8	2,0	3,01	3,51	2,15	1,81
$MgCl_2$	2,0	2,26	1.9	2,14	2,7	2,96	1.73	1,96	3,09	3,7	2,15	2,21
Na_2SO_4	2,15	2,28	2,05	2,12	2,8	3,1	1,96	2,3	2,95	3,1	1,83	2,12
$MgSO_4$	2,0	2,15	1,8	2,03	2,93	3,3	1,84	2,28	3,06	3,27	1,90	2,0
K_2SO_4	2,33	3,0	2,03	2,62	2,76	3,32	1,62	1,98	3,13	3,14	1,98	2,12
$CaSO_4$	2,4	2,71	2,0	2,26	3,15	3,46	2,08	2,21	2,98	3,33	1,78	2,1
$NaHCO_3$	2,8	3,0	2,0	2,8	3,68	3,85	2,28	2,62	3,20	3,24	1,96	2,18
$CaCO_3$	4,09	5,6	2,0	2,09	5,42	5,7	1,9	2,08	5,0	5,47	2,33	2,73
$CaCO_3$ раств. въ водѣ, содерж. CO_2	4,26	5,5	2,1	2,25	5,21	5,83	1,9	2,28	4,87	5,46	2,16	2,36
$MgCO_3$	3,98	4,8	1,8	2,03	5,10	5,5	1,86	2,13	5,8	5,87	1,73	1,93
$MgCO_2$раств. въ водѣ, содерж. CO_2	4,4	4,8	2,2	2,7	5,0	5,42	1,82	1,97	5,6	5,70	1,68	1,9

Эти цифры доказываютъ, что

1) Растворимость сырой нефти больше, чѣмъ мазута.

2) Растворимость названныхъ продуктовъ, освобожденныхъ отъ кислотъ, гораздо меньше, чѣмъ съ кислотами, изъ чего слѣдуетъ, что кислоты — главная растворимая въ водѣ часть нефти.

3) На растворимость названныхъ нефтяныхъ продуктовъ оказываютъ громадное вліяніе соли.

Если мы примемъ растворимость нефтяныхъ продуктовъ въ дестиллированной водѣ за единицу для сравненія, то по отношенію къ этой нормѣ *уменьшаютъ* растворимость: хлористый натръ, хлористый калій, хлористый кальцій, хлористый магній, гипсъ, сѣрнокислый натръ и магній.

Увеличиваютъ растворимость: углекислыя соли кальція и магнія Присутствіе этихъ солей уже въ количествахъ 0,1 гр. на литрѣ весьма неодинаково вліяетъ на растворимость нефтяныхъ продуктовъ, содержащихъ, кислоты и на таковые безъ кислотъ. Такъ, углекислый кальцій увеличиваетъ растворимость мазута по отношенію къ раствору его, приготовленному на дестиллированной водѣ, на 2,62 мгр. углекислый магній—на 1,67 мгр., а по отношенію къ раствору мазута, приготовленному изъ мазута безъ кислотъ, $CaCO_3$ — на 3,2 мгр. и $MgCO_3$ на 2 мгр. Подобное увеличеніе растворимости встрѣчается п въ растворахъ сырой нефти въ присутствіи углекислаго кальція и магнія.

Теперь мы можемъ объяснить причину, почему именно въ дестиллированной водѣ, взболтанной съ мазутомъ, у насъ рыбы не умирали, а умирали въ вытяжкахъ приготовленныхъ изъ водопроводной воды. Это произошло потому, что послѣдняя содержала 0,23 гр. $CaCO_3$ и 0,099 гр. $MgCO_3$ на литръ. Эти соли дали съ ядовитыми и труднорастворимыми въ дестиллированной, кислотами легко растворимыя соединенія. Ничтожное содержаніе хлоридовъ и сульфатовъ не было въ состояніи уменьшить растворяющее дѣйствіе углекислыхъ солей. Теперь спрашивается, какая будетъ растворимость нефти, resp. ея ядовитыхъ кислотъ, въ водахъ, въ которыхъ присутствуютъ соли, увеличивающіи растворимость вмѣстѣ съ солями, уменьшающими ее въ разныхъ пропорціяхъ? Вліяніе хлоридовъ и сульфатовъ на растворимость нефти почти одинаково. Такъ какъ въ естественныхъ водахъ больше всего встрѣчаются $CaCO_3$, $MgCO_3$, $NaCl$ и $MgSO_4$ то мы приготовили растворы съ этими солями и получили слѣдующіе результаты (таблица XXXIV).

*

Т А Б Л И

Приготовлялись растворы обыкновеннымъ способомъ изъ 50 куб. сант. бакинскаго

Опыты производились

№№ опытовъ.	НАИМЕНОВАНІЕ СОЛЕЙ.	Увеличивалась окисляемость раствора послѣ прибавленія мазута.
1	Безъ солей	На 2,6 миллигр. въ литрѣ.
2	0,5 грм. NaCl	» 2,1 » » »
3	2,5 грм. NaCl	» 1,9 » » »
4	25,0 грм. NaCl	» 1,88 » » »
5	50,0 грам. NaCl.	» 1,73 » » »
6	0,5 грм. $MgSO_4$	» 2,0 » » »
7	2,5 грм. $MgSO_4$	» 2,1 » » »
8	25,0 грм. $MgSO_4$	» 1,8 » » »
9	50,0 грм. $MgSO_4$	» 1,62 » » »
10	0,5 грм. NaCl + 0,5 грм. $MgSO_4$	» 2,2 » » »
11	10,00 грм. NaCl + 10,0 грм. $MgSO_4$	» 1,96 » » »
12	0,5 грм. $CaCO_3$	» 4,09 » » »
13	0,5 грм. $MgCO_3$	» 3,98 » » »
14	0,5 грм. $CaCO_3$ + 0,5 грм. $MgCO_3$	» 4,12 » » »
15	0,5 грм. $CaCO_3$ + 0,5 грм. NaCl	» 4,12 » » »
16	0,5 грм. $CaCO_3$ + 25,0 грм. NaCl	» 3,42 » » »
17	0,5 грм. $CaCO_3$ + 50,0 грм. NaCl	» 3,21 » » »
18	0,5 грм. $MgCO_3$ + 0,5 грм. NaCl	» 4,0 » » »
19	0,5 грм. $MgCO_3$ + 25,0 грм. NaCl	» 3,36 » » »
20	0,5 грм. $MgCO_3$ + 25,0 грм. $MgSO_4$	» 3,43 » » »
21	0,5 грм. $MgCO_3$ + 10,0 грм. $MgSO_4$ + 10,0 NaCl. .	» 3,80 » » »
22	0,5 $MgCO_3$ + 0,5 $CaCO_3$ + 10,0 $MgSO_4$ + 10 NaCl .	» 3,86 » » »

Ц А XXXIV.

мазута, 5 литровъ дестиллированной воды и нижепоименованными солями.

не дольше 6 сутокъ.

Результаты опытовъ съ рыбой.	Контрольные опыты съ тѣми же солями въ дестиллированной водѣ, но безъ мазута.
Плотва вѣсомъ 10,0 » » 8,0 — слегка заболѣвали.	Плотва вѣсомъ 12,0 » » 10,0 — не заболѣвали.
» » 12,0 » » 10,0 — » »	» » 11,0 » » 13,0 — » »
» » 13,0 » » 16,0 — » »	» » 14,0 » » 11,0 — » »
» » 12,0 » » 14,0 — плавали иногда брюхомъ вверхъ, но въ теченіи 6 дней не умирали.	» » 21,0 » » 11,0 — » »
» » 13,0 — умерла черезъ 48 часовъ.	» » 20,0 » » 10,0 — иногда плавають брюхомъ вверхъ, на 4 день, по видимому, привыкли.
» » 8,0 — была больна 62 час., а потомъ постепенно выздоровѣла.	
» » 13,0 » » 16,0 — слегка заболѣвали.	» » 11,0 » » 12,0 — не заболѣвали.
» » 8,0 » » 6,0 — » »	» » 18,0 » » 12,0 — » »
» » 15,0 » » 12,0 — » »	» » 8,0 » » 20,0 — держатся обыкновенно подъ поверхностью воды.
» » 18,0 — умер. черезъ 42 ч.	» » 12,0 — очень безпокойна, 1-й д. плав.
» » 10,0 — умер. черезъ 38 ч.	» » 7,0 — иногда брюхомъ вверхъ.
» » 10,0 » » 11,0 — слегка заболѣвали.	» » 13,0 » » 13,0 — не заболѣвали.
» » 17,0 » » 12,0 — » »	» » 12,0 » » 9,0 — очень безпокойны.
» » 13,0 — умер. черезъ 26 ч.	» » 9,0 — не заболѣвали.
» » 7,0 — » » 12 »	» » 13,0 — » »
» » 14,0 — » » 24 »	» » 20,8 — » »
» » 12,0 — » » 28 »	» » 18,0 — » »
» » 20,0 — » » 23 »	» » 13,0 — » »
» » 11,0 — » » 19 »	» » 14,0 — » »
» » 11,0 — » » 20 »	» » 13,0 — » »
» » 12,0 — » » 18 »	» » 17,0 — » »
» » 18,0 — » » 12 »	» » 18,0 — » »
» » 16,0 — » » 14 »	» » 7,0 — » »
» » 21,0 — » » 29 »	» » 12,0 — иногда плавають брюхомъ вверхъ, особенно 1-й день.
» » 13,0 — » » 23 »	» » 15,0 — » »
» » 16,0 — » » 16 »	» » 30,0 — не заболѣвали.
» » 14,0 — » » 23 »	» » 20,0 — » »
» » 17,0 — » » 12 »	» » 12,0 — » »
» » 7,0 — » » 8 »	» » 18,0 — » »
» » 16,0 — » » 18 »	» » 16,0 — очень безпокойны, особенно въ первый день.
» » 12,0 — » » 18 »	» » 18,0 — » »
» » 21,0 — » » 24 »	» » 13,0 — очень безпокойны, особенно въ первый день.
» » 20,0 — » » 17 »	» » 8,0 — » »
» » 30,0 — » » 32 »	» » 12,0 — очень безпокойны, особенно въ первый день.
» » 26,0 — » » 19 »	» » 14,0 — » »

Изъ предыдущихъ данныхъ можно сдѣлать слѣдующіе выводы:

1) Въ вытяжкахъ мазута съ окисляемостью, увеличенною углекислыми солями кальція и магнія, рыбы умираютъ (опыты 10—22).

2) Присутствіе довольно значительныхъ колпчествъ хлористаго натра и сѣрнокислаго магнія (до 5 грм. на литръ) почти на столько же уменьшаютъ окисляемость и вмѣстѣ съ нею и ядовитость нефти, какъ и 0,1 гр. этихъ солей на 1 литръ. Въ присутствіи этихъ солей въ количествахъ 0,1—5,0 грм. на литръ безъ углекислаго кальція и магнія рыба не погибаетъ (опыты 3, 4, 7, 8, 10, 11). Заболѣваніе рыбъ въ опытѣ № 9 объясняется тѣмъ, что на прѣсноводную рыбу, помимо мазута, вредно дѣйствовалъ крѣпкій растворъ хлористаго натра, что доказывается и провѣрочнымъ опытомъ.

3) Значительныя количества хлористаго натра и сѣрнокислаго магнія отъ 0,5—5,0 на 1 литръ, хотя уменьшаютъ растворимость, обусловленную 0,1 грм. углекислыхъ солей кальція и магнія, но это уменьшеніе отъ такихъ количествъ хлоридовъ и сульфатовъ никогда не доходитъ до того, чтобы сдѣлать вытяжку изъ мазута безвредной.

Для большинства прѣсныхъ водъ, гдѣ преобладающими солями являются углекислый кальцій и магній, а хлоридовъ и сульфатовъ содержится мало, конечно, уменьшеніе растворимости нефти вслѣдствіе ихъ присутствія не можетъ имѣть мѣста и поэтому такія воды, т. е. рѣчныя и озерныя будутъ весьма удобными растворителями нефти resp. ядовитыхъ нефтяныхъ кислотъ.

Гораздо больше, чѣмъ въ вышеописанныхъ опытахъ, уменьшается окисляемость въ присутствіи углекислаго кальція, если такія вытяжки изъ мазута содержатъ еще большія количества хлоридовъ и сульфатовъ.

Но произвести опыты надъ рыбами съ такими крѣпкими растворами мы не имѣли возможности, такъ какъ въ провѣрочныхъ банкахъ наши прѣсноводныя рыбы болѣли. Для насъ крайне интересно было произвести опыты съ вытяжками нефти, приготовленными съ водой Каспійскаго моря. Для этой цѣли мы сами приготовили воду Каспійскаго моря соотвѣтственно анализу Лебединцева [1]) изъ

$NaCl$	0,780	
KCl	0,044	
$MgCl_2$	0,054	
$MgSO_4$	0,304	
$CaSO_4$	0,084	
$CaCO_3$	0,0164	(въ видѣ двууглекислой соли).
H_2O	98,7176.	

[1]) Ж. Рыбопромышл. 1898 г., стр. 32,

Для опытовъ мы взяли плотву, такъ какъ она живетъ и въ морѣ. Къ полученнымъ здѣсь результатамъ нужно отнестись осторожно, опять таки по той причинѣ, что наши прѣсноводныя рыбы, перенесенныя въ такую соленую морскую воду въ началѣ опыта заболѣвали отъ соленой воды. Такимъ образомъ, смерть нашихъ рыбъ въ морской водѣ нельзя приписать цѣликомъ мазуту или нефти, однако въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ рыбы не умирали, опытомъ безусловно доказано, что въ растворѣ не содержалось столько нефтяного яда, чтобы убить рыбу. (Таблица XXXV на стр. 354).

Изъ таблицы видно, что въ растворѣ нефти въ морской водѣ окисляемость получалась меньшая, чѣмъ въ растворѣ нефти въ водопроводной водѣ. То же самое замѣчается на соляровомъ маслѣ и мазутѣ. Слѣдовательно, изъ нефти и ея продуктовъ въ морскую воду переходило гораздо меньше нафтеновыхъ кислотъ, чѣмъ въ водопроводную воду. Въ растворѣ мазута заболѣли всѣ рыбы, но умерла изъ 4 только одна плотва. Въ растворахъ нефти вмѣстѣ съ кислотами, повидимому, оказывали вредное вліяніе на рыбу и легкіе углеводороды нефти, на растворимость которыхъ соли замѣтно не вліяютъ. Что вліяніе этихъ послѣднихъ дѣйствительно имѣло мѣсто, видно изъ того, что по прошествіи 3-хъ дней, когда углеводороды изъ раствора въ открытой банкѣ улетучивались, вновь положенная плотва (13 грм.), хотя заболѣла, но не умерла. Въ растворъ сояроваго масла и вторая плотва, положенная туда, также черезъ 3 дня умерла. Въ послѣднемъ случаѣ могли только вліять кислоты. Повидимому, кислоты сояроваго масла сами по себѣ легче растворимы въ водѣ. Они даже въ дестиллированной водѣ растворимы въ такихъ количествахъ, что рыба умираетъ. Въ дестиллированной водѣ растворяются также легкіе углеводороды и рыбы погибли въ этихъ растворахъ. Растворима въ дестиллированной водѣ часть кислотъ изъ керосинныхъ фракцій, но легче всего растворяются кислоты изъ бензинныхъ фракцій. Труднѣе всѣхъ растворимы кислоты мазута. Въ этомъ нѣтъ ничего страннаго, т. к. растворимость органическихъ кислотъ въ водѣ по мѣрѣ увеличенія вѣса ихъ частицы и точки кипѣнія обыкновенно также уменьшается.

VII.

Вліяніе нефтяныхъ кислотъ на рыбу, холоднокровныхъ и теплокровныхъ животныхъ.

На основаніи предварительныхъ опытовъ мы пришли къ заключенію, что нефтяныя кислоты представляютъ весьма сильный

Таблица XXXV.

Растворы приготовлялись изъ 5 литровъ воды Каспійскаго моря (по анализу Лебединцева) и 50 куб. с.

Мѣсяцъ и число.	Время дня.	Биби-Эйбатской нефти					Содароваго масла.					Бакинскаго мазута.					I. Провѣрочная банка.					II. Провѣрочная банка.				
		Плотва 12 грм.	Плотва 16 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 13 грм.	Плотва 9 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 11 грм.	Плотва 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 12 грм.	Плотва 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 9 грм.	Плотва 17 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
3/XII	12 ч.			12,6	4,8	11°			18,6	5,1	11°			12,2	4,6	11°			9,8	3,8	11°			9,8	4,1	11°
	1 »	0,1	0,1				0	0				0	0				0	0				0	0			
	2 »	1	1				2	2				0	0				0	0				2	0			
	3 »	2	2				2	2				1	1				2	0				2	0			
	4 »	2	2				3	3				1	1				2	2				2	0			
	5 »	2	3		2,0	10°	3	3		3,2	10°	2	1		2,9	10°	2	2		1,6	10°	2	2		3,3	10°
		пр	ов	ѣт	ре	но	пр	ов	ѣт	ре	но						пр	ов	ѣт	ре	но	пр	ов	ѣт	ре	но
	6 »	3	3				3	3				2	2				0	0				3	2			
	7 »	3	+		4,1	10°	+	3				3	2				0	0				3	2			
	8 »	+						3				3	2				0	0				3	2			
	9 ч. в.							+		2,8	11°	3	3		0,8	11°	0	0		2,3		3	2			
												ночь ю		п р о в ѣ		тре но										
4/XII	9 ч. у.											2	+				—	—				3	2			
	12 ч.											2					—	—				+	0		1,8	
																						пр	ов	ѣт	ре	но
	3 »											2					—	—					0			
	6 »											1					—	—					0			
	9 ч. в.											0					—	—					0			
5/XII	9 ч. у											—					—	—					—			

ядъ для рыбъ; далѣе естественно явился вопросъ, какъ относятся къ этому яду рыбы *разныхъ* породъ и какія количества его дѣйствуютъ на рыбу гибельно. При нижеописанныхъ опытахъ мы не употребляли химически чистыхъ кислотъ. но брали смѣсь всѣхъ кислотъ и феноловъ балаханской и бибиэйбатской нефти, такъ какъ эти сорта нефти и получаемый изъ нихъ мазутъ являются главными загрязнителями Волги. Одинъ грм. такой смѣси нефтяныхъ кислотъ растворялся съ прибавленіемъ 1 грм. соды въ 1 литрѣ дестиллированной воды, такъ что 1 кб. снт. раствора содержалъ 1 милигр. кислотъ. Для опытовъ съ рыбами мы прибавляли извѣстное число кб. снт. этого основнаго раствора къ 1 литру воды для полученія раствора кислотъ опредѣленной концентраціи. Чтобы убѣдиться, что вредное дѣйствіе не принадлежитъ прибавленному къ водѣ углекислому натру, были поставлены контрольные опыты. Оказалось, что въ растворахъ 1 грм. соды на 1 литръ воды (т. е. 100—200 разъ больше соды, чѣмъ въ опытахъ) чувствительные къ яду уклеи, ерши и окуни жили въ продолженіе 6 дней и не заболѣвали. Кромѣ того, въ настоящихъ опытахъ соды въ свободномъ состояніи не было, такъ какъ она съ одной частью кислотъ образуетъ натріевую соль, которая эмульгируетъ другую часть кислотъ. Благодаря этому свойству нетрудно было распредѣлить въ акваріяхъ кислоты равномѣрно до желательной концентраціи. Въ природѣ играютъ роль только кальціевыя соли, но вслѣдствіе ихъ малой растворимости въ водѣ, было неудобно ихъ примѣнять при производствѣ лабораторныхъ изслѣдованій, хотя мы убѣдились на опытѣ, что онѣ настолько растворялись въ водѣ, что вода дѣлалась весьма ядовитой для рыбъ.

Опыты съ растворами кислотъ опредѣленныхъ концентрацій производились въ акваріяхъ емкостью въ 120 литровъ, причемъ каждый опытъ длился не болѣе 6 сутокъ при соблюденіи всѣхъ необходимыхъ для жизни рыбъ условій.

Воды на каждый опытъ приходилось не меньше 40 литровъ. Рыбы брались для опытовъ каждый разъ новыя и послѣ того, какъ онѣ прожили, по крайней мѣрѣ, 3—5 дней въ лабораторіи.

Несмотря на всѣ старанія не всегда было возможно достать рыбъ разныхъ породъ; весьма затруднительно было получить рыбъ хоть приблизительно одинаковой величины, что необходимо для сравнительныхъ опытовъ. Опыты, обозначенные черной звѣздочкой,— произведены въ г. Маріуполѣ съ водой рѣки Кальміуса (таблица XXXVI); маленькимъ крестикомъ помѣчены рыбы, опредѣленіе которыхъ было сдѣлано О. А. Гримомъ и И. Н. Арнольдомъ.

Таблица XXXVI.

Вліяніе нефтяного яда на рыбу различныхъ породъ.

Черезъ сколько часовъ отъ начала опыта появляются симптомы отравленія.

При содержаніи 3 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.

Семейства рыбъ.	№№ опытовъ по видамъ рыбъ.	НАИМЕНОВАНІЯ РЫБЪ.	Вѣсъ рыбы.	Плаваніе подъ поверхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плаваніе брюхомъ вверхъ.	Едва замѣтное дыханіе.	Смерть.	Выздоровленіе.
Siluridae.	1	Silurus glanis. (Сомъ).	83,0	—	—	—	—	—	—
Esocidae.	1	Esox lucius (Щука).	7,0	6	8	10	—	—	28
	2		25,1	10					13
Muraenidae.	1	Anguilla vulgaris (Угорь).							
Cyprinidae.	1	Cyprinus carpio (Коропъ)*.	24,0	—	—	—	—	—	—
	2		39,0	—	—	—	—	—	—
»	1	Cyprinus vimba (Тарань) * +	18,0	—	—	—	—	—	—
	2		26,0	—	—	—	—	—	—
»	1	Carassius auratus * + (Золотая рыбка)	10,0	—	—	—	—	—	—
»	1	Carassius aurat var. * (Серебряная рыбка) +	8,0	—	—	—	—	—	—
»	1	Abramis brama (Лещъ)	18,0	10	—	—	—	—	12
	2	Idem	10,0	—	—	—	—	—	—
	3	Idem.	15,0	—	—	—	—	—	—
»	1	Gobio fluviatills (Голецъ).	10,0	—	—	—	—	—	—
»	1	Scardinus erythropht.	10,1	3	6				11
	2	(Плотва).	15,0	2	8				20
»	1	Carassius vulgar. (Карась)	27,0	—	—	—	—	—	—
»	1	Squalius cephalus. (Язь).	15,0	—	—	—	—	—	—
»	1	Alburnus lucida (Уклейка)	10,0	1	2	4	6		28
	2		15,0	2	3	6	8		31

При содержаніи 5 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.

НАИМЕНОВАНІЯ РЫБЪ.	№№ опытовъ по видамъ рыбъ.	№№ опытовъ.	Вѣсъ рыбы.	Плаваніе подъ поверхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плаваніе брюхомъ вверхъ.	Едва замѣтное дыханіе.	Смерть.	Выздоровленіе.
Silurus glanis. (Сомъ).	1	2	250,0	10	15	—	—	—	24
Esox lucius (Щука).	1	3	8,0	20	24	31	38	48	
	2	4	7,0	16	18	24	28	36	
Anguilla vulgaris (Угорь).	1	1	400,0	10					15
Cyprinus carpio (Коропъ)*.	1	3	31	—	—	—	—	—	—
	2	4	46	—	—	—	—	—	—
Cyprinus vimba (Тарань) * +	1	3	22,0	12	14	26			30
	2								
Carassius auratus * + (Золотая рыбка)	1	2	12,0	—	—	—	—	—	—
Carassius aurat var. * (Серебряная рыбка) +	1	2	7,0	—	—	—	—	—	—
Abramis brama (Лещъ)	1	4	10,0	10	15	26	48	72	
Idem	2	5	12,0	18	27	46	72		120
Idem.	3	6	15,0	20	36	48	63		136
Gobio fluviatills (Голецъ).	1	2	12,0	12	16	22	28	—	43
		3	13,0	10	15	20	25		36
Scardinus erythropht. (Плотва).	1	3	10,0	1	1	4	12	26	
	2	4	25,0	2	4	7	25		84
Carassius vulgar. (Карась)	1	2	19,0	—	—	—	—	—	—
Squalius cephalus. (Язь).	1	2	35,0	3	4	6	11		24
Alburnus lucida (Уклейка)	1	3	10,0	1	1	2	9	21	
	2	4	12,0	1	1	3	12	29	

При содержаніи 10 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.

НАИМЕНОВАНІЯ РЫБЪ.	№№ опытовъ по видамъ рыбъ.	№№ по видамъ.	Вѣсъ рыбы.	Плаваніе подъ поверхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плаваніе брюхомъ вверхъ.	Едва замѣтное дыханіе.	Смерть.	Выздоровленіе.
Silurus glanis. (Сомъ).	1	3	400,0	3	7	14	26	36	
		4	425,0	2	8	19	23	35	
Esox lucius (Щука).	1	5	77,0	3	4	10	13	16	
	2	6	137,0	8	9	13	17	22	
Anguilla vulgaris (Угорь).	1	2	400	48	70	78	96		120
Cyprinus carpio (Коропъ)*.	1	5	20,0	—	—	—	—	—	—
	2	6	30,1	—	—	—	—	—	—
Cyprinus vimba (Тарань) * +	1	4	28	13	15	28	32		40
Carassius auratus * + (Золотая рыбка)	1	3	9,0	6	—	—	—	—	18
Carassius aurat var. * (Серебряная рыбка) +	1	3	5,0	3	8	13	—	—	22
Abramis brama (Лещъ)	1	7	11,0	12	15	25	35	60	
Idem	2	8	18,0	16	27	36	40	45	
Idem.	3								
Gobio fluviatills (Голецъ).	1	4	14,0	8	13	21	26	31	
		5	10,0	7	12	13	20	25	
Scardinus erythropht. (Плотва).	1	5	12,0	1	1	2	3	11	
	2	6	20,1	2	3	3	8	26	
Carassius vulgar. (Карась)	1	3	28,0	2	4	5	22	41	
Squalius cephalus. (Язь).	1	3	25,0	2	2	5	12		28
Alburnus lucida (Уклейка)	1	5	8,0	1	1	1	2	6	
	2	6	15,0	1	1	1	3	8	

При содержаніи 20 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.

НАИМЕНОВАНІЯ РЫБЪ.	№№ опытовъ по видамъ рыбъ.	№№ опытовъ.	Вѣсъ рыбы.	Плаваніе подъ поверхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плазаніе брюхомъ вверхъ.	Едва замѣтное дыханіе.	Смерть.
Silurus glanis. (Сомъ).	1	5	720,0	1	1	3	6	12
Esox lucius (Щука).	1							
	2							
Anguilla vulgaris (Угорь).	1	3	280,0	20	24	28	34	52
Cyprinus carpio (Коропъ)*.	1	7	20,0	2	4	7	9	26
	2	8	25,0	3	3	11	22	38
Cyprinus vimba (Тарань) * +	1	5	20,0	8	13	17	21	26
Carassius auratus * + (Золотая рыбка)	1	4	15,0	4	9	11	12	16
Carassius aurat var. * (Серебряная рыбка) +	1	4	5,0	2	2	6	7	8
Abramis brama (Лещъ)	1	9	12,0	6	10	15	18	20
Idem	2							
Idem.	3							
Gobio fluviatills (Голецъ).	1	6	11,0	1	2	2	3	14
Scardinus erythropht. (Плотва).	1	7	15,0	1	1	2	4	8
Carassius vulgar. (Карась)	1	4	35,0	2	3	7	12	18
Squalius cephalus. (Язь).	1	4	30,1	1	1	3	7	17
Alburnus lucida (Уклейка)	1	7	16,0	1	1	1	1	3

Т А Б Л И Ц А

XXXVI. (Окончаніе)

Семейства рыбъ.	№№ опытовъ по видамъ рыбъ.	НАИМЕНОВАНІЯ РЫБЪ.	При содержаніи 3 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.							При содержаніи 5 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.							При содержаніи 10 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.							При содержаніи 20 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.						
			Вѣсъ рыбы.	Плаваніе подъ поверхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плаваніе брюхомъ вверхъ.	Ѣдва замѣтное дыханіе.	Смерть.	Выздоровленіе.	№№ опытовъ.	Вѣсъ рыбы.	Плаваніе подъ поверхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плаваніе брюхомъ вверхъ.	Ѣдва замѣтное дыханіе.	Смерть.	Выздоровленіе.	№№ опытовъ.	Вѣсъ рыбы.	Плаваніе подъ поверхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плаваніе брюхомъ вверхъ.	Ѣдва замѣтное дыханіе.	Смерть.	Выздоровленіе.	№№ опытовъ.	Вѣсъ рыбы.	Плаваніе подъ поверхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плаваніе брюхомъ вверхъ.	Ѣдва замѣтное дыханіе.	Смерть.
			Черезъ сколько часовъ							отъ начала опыта появляются симптомы отравленія.																					
Cyprinidae.	1	Tinca vulgaris. (Линь).	36,0	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	2	70,0	36	48	72	—	—	144	3	90	21	30	34	47	98
Scombroideae.	1	Scomber scomber * + (Скумбрія).	28,0	—	—	—	—	—	—	2	23,0	2	—	—	—	—	—	4	4	7	12	7	49,0	2	3	9	11	15							
Clupeidae?	1	Alburnus chalcoides *.	24,0	3	—	—	—	—	16	4	26,0	1	—	—	—	—	—	2	4	7	21														
	2	(Шамая). . . . . +	34,0	2	—	—	—	—	7	5	37,0	3	—	—	—	—	—	4	4	11	28														
	3	Idem	37,0	2	—	—	—	—	9	6	39,0	2	—	—	—	—	—	2	10	17	26														
»	1	Clupea Caspia *. (Шу-	19.0	2	4	7			18	3	26,0	1	—	—	—	—	—	1	1	2	6														
	2	занокъ) + ...	23,0	2	3	4			22	4	28,0	1	—	—	—	—	—	1	1	4	8														
										5	31,0	1	—	—	—	—	—	2	6	7	8														
Percidei.	1	Perca fluviatilis (Окунь)	8,0	6	18	25			48	4	10,0	3	—	—	—	—	—	4	8	10	16	7	10,0	1	1	1	2	3							
	2	Idem	10,0	5	20	28			35	5	15,0	3	—	—	—	—	—	3	12	18	22	8	45,0	2	2	6	10	15							
	3	Idem . . . . . !	15,0	6	15				25	6	15,0	2	—	—	—	—	—	4	16	18	23														
»	1	Acerina cernua (Ершъ)	5,0	1	1	2	4	6		3	10,0	1	—	—	—	—	—	1	1	2	8	4	12,1	1	1	1	2	3							
	2	Idem	12,0	1	1	3	4	12																											
»	1	Lucioperca sandra. (Су-																																	
		дакъ)	45 0	—	—	—	—	—	—	2	120,0	3	—	—	—	—	—	3	8	10	16	32	3	400,0	18	24	52	96	120							
»	1	Acerina rossica *. (Би-																																	
		рючекъ) + ...	15,0	3	8	12	18		38	2	20,0	4	—	—	—	—	—	5	8	13	27	3	22,0	1	2	2	4	12							
Gaddidae.	1	Lotea vulgaris. (На-																																	
		лимъ)	25,0	6	—	—	—	—	18	2	22,0	4	—	—	—	—	—	8	9	13	22														
Gobiidae.	1	Gobius ratan * (Бы-	20.0	—	—	—	—	—	—	4	22,0	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	6	18,0	1	10	16	20	28		8	20,0	1	7	10	14	19
	2	чокъ) + ...	26,0	—	—	—	—	—	—	5	31.0	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	7	23,0	1	15				24	9	24,0	1	8	12	17	22
	3		30,0	—	—	—	—	—	—																						10	30,0	2	3	8	15	20
	1	Accipenser ruthenicus*	120,0	—	—	—	—	—	—	2	145,0	6	—	—	—	—	—	9	12	15	24														
		(Стерлядь).								3	85,0	6	—	—	—	—	—	8	8	12	23														
Cyclostomata.	1	Petromizoon fluviatilis.	38,0	—	—	—	—	—	—	3	48,0	—	—	—	—	—	—	5	56,0	6	20		28	56		7	40,0	3	10		18	36
	2	(Минога).	52,0	—	—	—	—	—	—	4	46,0	—	—	—	—	—	—	6	50,0	3	18		24	62		8	57,0	3	20		24	28

Не одинаковая величина взятыхъ для опытовъ рыбъ не позволяетъ сдѣлать вполнѣ точнаго сравненія ядовитаго дѣйствія нефтянаго яда на рыбъ разныхъ породъ. Нельзя вычислить также количество яда на опредѣленный вѣсъ и время, такъ какъ дѣйствіе его крайне измѣнчиво въ зависимости отъ индивидуальности рыбъ. Въ общемъ относительно чувствительности рыбъ къ нефтяному яду можно сдѣлать слѣдующіе выводы:

Весьма чувствительно къ нефтяному яду:

Изъ с. ганоидовъ — стерлядь.
Всѣ бывшіе въ опытахъ представители с. окуневыхъ
» » » » » с. сельдей.

Довольно чувствительны къ яду также щука, сомъ, налимъ. Большинство названныхъ рыбъ, вѣсомъ около 10—40 грм. хорошо переносятъ 3 миллигр. ядовитыхъ нефтяныхъ кислотъ въ 1 литрѣ воды. Исключеніе составляютъ маленькіе ерши, которые при этой концентраціи умираютъ. Гораздо слабѣе дѣйствуетъ нефтяной ядъ на бычковъ, большинство карповыхъ и на угрей. Изъ семейства карповыхъ коропы, золотыя и серебряныя рыбы вѣсомъ 20—30 грм. переносятъ, даже не заболѣвая, 10 миллигр. кислотъ. Линь, карась при 5 миллигр. на 1 литръ даже не заболѣваютъ, а умираютъ только при 10 миллигр. и то черезъ довольно продолжительное время. Исключеніе изъ карповыхъ составляютъ уклейки, которыя заболѣваютъ еще при 3 мгр. Ни одна изъ бывшихъ въ нашихъ опытахъ рыбъ не выдержала 20 миллигр. кислотъ въ 1 литрѣ: въ такихъ растворахъ всѣ умирали черезъ очень короткое время. Иногда ошибочно считающаяся за рыбу минога также выдерживаетъ довольно крѣпніе растворы нефтяныхъ кислотъ и умираетъ только при 10—20 млгр. этихъ кислотъ на литрѣ.

Опыты надъ мальками и икрой.

Гораздо губительнѣе вліяютъ нефтяныя кислоты на мальковъ и икру.

Опыты съ мальками сига.

Въ 5 чашекъ, содержащихъ по 2 литра воды было положено по 10 мальковъ сига 14 дневнаго возраста. Вода часто мѣнялась $t° = 6° — 8°$.

Чашка № 1 содержитъ въ 1 литрѣ 1 миллигр. кислотъ.
» № 2 » » 2 » »
» № 3 » » 3 » »
» № 4 » » 4 » »
» № 5 » » 5 » »

Изъ этихъ мальковъ умерли въ продолженіе:

	Первыхъ 12 час.	Вторыхъ 12 час.	На другой день.	На 3-й день.	На 4-й день.	На 5-й живы.
№ 1	0	0	0	3	4	0
№ 2	0	0	2	6	2	0
№ 3	0	3	6	1		0
№ 4	4	4	2	—		0
№ 5	7	2	1	—		0
въ пров.	0	0	0	1	2	0

Опыты съ икрой сига.

Въ 2 чашки положено по 25 икринокъ. Въ 1 чашку налита вытяжка изъ мазута съ водопроводной водой 1 : 5000, которая мѣнялась; t° воды 6—9°. Чашка II провѣрочная.

Вышли изъ икринокъ:

Въ чашахъ.	На 1-й день.	На 2-й день.	На 3-й день.	На 4-й.	Не вышло.
I	7	8	3	0	7
II	0	0	11	10	4

Мальки послѣ выхожденія изъ икры въ чашкѣ № I положены въ другую чашку съ чистой водой безъ ядовитыхъ веществъ и умирали:

Въ чашкахъ.	На 1-й день.	На 2-й день.	На 3 й день.	На 4-й день.	На 5-й день.	Живы.
I	5	6	2	2	3	
II	0	0	1	1	19	

Опыты съ икринками форели.

Въ чашки съ 2 литрами воды положено по 30 икринокъ форели. Вода часто мѣнялась, чтобы поддержать t° не выше 8°. Чашка I содержитъ 4 миллигр. кислотъ нефти въ 1 литрѣ. Чашка II провѣрочная.

Въ чашкахъ.	Во I-е полчаса.	Во II-е полчаса.	На 2-й день.	На 3-й день.	На 4-й день.
№ 1	21	9	—	—	—
№ 2	0	0	12	16	2

Вышедшіе мальки изъ № I сейчасъ положены въ воду безъ ядовитыхъ кислотъ и умирали.

Въ чашкахъ.	На 1-й день.	На 2-й день.	На 3-й день.	На 4-й день.	На 5-й день.
№ 1	17	13	—	—	—
№ 2	0	0	0	0	30 живы.

Изъ этихъ опытовъ явствуетъ, что нефтяной ядъ способствуетъ преждевременному выхожденію эмбріоновъ изъ икры, вслѣдствіе чего они являются мало жизнеспособными и скоро погибаютъ.

Вышеописанные опыты показываютъ, что для того, чтобы убить рыбу величиною 8 — 15 грм. въ продолженіе нѣсколькихъ сутокъ необходимо около 5 миллигр. нефтяныхъ кислотъ на 1 литръ. То обстоятельство, что для рыбъ величиною въ 50 — 100 гр. потребовалось больше кислотъ, зависитъ отъ ихъ величины. Дальше мы видѣли, что для мальковъ и икры, гибельное дѣйствіе нефтяного яда наступаетъ въ гораздо болѣе слабыхъ растворахъ. Однако, принимая во вниманіе, что животные способны привыкать къ нѣкоторымъ даже очень ядовитымъ веществамъ, если ихъ давать въ постепенно увеличивающихся дозахъ, было очень интересно произвести такого рода наблюденія относительно растворовъ нефти въ водѣ. Хотя производить опыты надъ вліяніемъ малыхъ дозъ яда продолжительное время довольно хлопотливо, а опыты съ одной или двумя рыбами мало убѣдительны, тѣмъ не менѣе мы продѣлали нѣсколько такихъ опытовъ какъ съ растворами мазута, такъ и съ кислотами нефти.

Опыты съ вытяжками изъ мазута постепенно увеличивающейся крѣпости.

Вытяжка изъ мазута приготовлялась взбалтываніемъ мазута съ водопроводной водою; послѣ отстаиванія фильтратъ разбавлялся чистой водопроводной водою желательной окисляемости. Въ 40 литровъ такого раствора впущено 10/XII 5 рыбъ. Ядовитая вода въ акваріи ежедневно мѣнялась, причемъ концентрація растворенныхъ веществъ постепенно увеличилась t° воды все время опыта колебалась между 6° и 14°, обыкновенно 10°—12°. Вслѣдствіе такой частой перемѣны воды акваріи, кислорода никогда не было меньше 4,5 снт. на 1 литръ. Рыбы кормились хлѣбомъ, сушеной печенью, маленькими кусками мяса. Въ провѣрочномъ акваріи содержались 5 такихъ же рыбъ при равныхъ условіяхъ, но безъ растворимыхъ частей мазута.

Таблица XXXVII.

Опыты съ хроническимъ отравленіемъ рыбъ водными вытяжками изъ мазута.

Время отъ начала опыта.	Число и мѣсяцъ.	Миллиграммы О на окисление органическихъ веществъ одного литра раствора.	Плотва 11,0 грм.	Уклейка 12,0 грм.	Окунь 9,0 грм.	Ершъ 9,0 грм.	Голецъ 12,0 грм.	ПРИМѢЧАНІЯ.
1—30 дней.	10/XII—10/I	0,5 мгр.	—	—	—	—	—	
30—35 »	10/I—15/I	1 »	—	—	—	—	—	
35—40 »	15/I—20/I	1,5 »	—	—	—	—	—	
40—45 »	20/I—25/I	1,75 »	0	—	—	0	—	
45—47 »	25/I—27/I	2 »	0	0		0	0	
47—50 »	27/I—30/I	2 »	0	1	0	0	0	Окунь, ершъ и плотва не реагируютъ на дотрагиваніе до нихъ пальцами.
50—51 »	30/I—31/I	2,25 »	0	1	0	2	1	
52—53 »	1/II	2,25 »	0	1	2	+	1	
53 »	2/II	2,25 »	1	1	3		0	
54 »	3/II	2,25 »	2	2	+		2	
55 »	4/II	2,5 »	1	3			2	
56 »	5/II	2,5 »	0	+			2	
57 »	6/II	2,5 »	0				1	
58—59 »	7/II—8/II	2,5 »	0				0	
60 »	9/II	2,75 »	1				1	
60—61 »	10/II—11/II	2,75 »	0				1	
62—65 »	12/II—15/II	2,75 »	0				—	
66 »	15/II	3,0 »	0				—	
67 »	16/II	3,0 »	0				—	
68 »	17/II	3,0 »	3				—	
69 »	18/II	3,0 »	+				0	
70—72 »	19/II—21/II	3,0 »					0	
73—75 »	22/II—24/II	3,0 »					2	Голецъ плаваетъ брюхомъ вверхъ, рефлексы отсутствуютъ. Глаза покрыты бѣлой пленкой.
76—77 »	25/II—26/II	3,0 »					3	
78 »	27/II	3,0 »					+	

Въ провѣрочномъ акваріи всѣ рыбы здоровы кромѣ ерша, который ночью 3/II выскочилъ на полъ.

Опыты съ растворами нефтяныхъ кислотъ постепенно усиливающейся крѣпости.

Къ 60 литрамъ водопроводной воды въ акваріи прибавлялся растворъ нефтянаго яда, т. е. кислотъ нефти и феноловъ до желательной концентраціи. Въ эту воду положено 3-го октября 10 рыбъ и 1 минога. Вода мѣнялась въ акваріи два раза въ день, и рыбы кормились, какъ обыкновенно, хлѣбомъ, сушеной печенью и маленькими кусками мяса. Ядовитость раствора увеличивалась постепенно.

Таблица XXXVIII.

Опыты съ хроническимъ отравленіемъ рыбъ нефтяными кислотами.

Время отъ начала опыта.	Число и мѣсяцъ.	Миллигрм. яда въ 1 литрѣ воды.	Окунь 5,0 гри.	Окунь 15,0 грм.	Плотва 9,0 грм.	Плотва 20,0 грм.	Ершъ 4,0 гри.	Ершъ 12,0 грм.	Голецъ 5,0 грм.	Голецъ 18,0 грм.	Щука 9,0 гри.	Лещъ 3,0 грм.	Лещъ 7,0 гри.	Минога 35,0 грм.
1— 5 дней.	3/х— 8/х	1 мгр.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 »	9/х	1 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7 »	10/х	1 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	—
8 »	11/х	1 »	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	—
9 »	12/х	1 »	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	—
10 »	13/х	1 »	1	—	0	—	—	—	—	—	—	0	0	—
11 »	14/х	1 »	2 и 3	—	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
12 »	15/х	1 »	+	—	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
13 »	16/х	1 »		—	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
14 »	17/х	1 »		—	0	—	0	—	щука проглотила.	—	—	0	0	—
15 »	18/х	1 »		0	0	—	0	—		—	—	0	0	—
16 »	19/х	1 »		0	0	—	0	—		—	—	0	0	—
17 »	20/х	1,5 мгр.		0	0	—	0	—		—	—	0	0	—
18 »	21/х	1,5 »		0	0	—	0	—		—	—	0	0	—
19 »	22/х	1,5 »		0	0	—	0	—		—	—	0	+	—
20 »	23/х	1,5 »		0	0	—	0	—		—	—	0		—
21 »	24/х	1,5 »		0	0	—	0	—		—	—	+		—
22 »	25/х	1,5 »		0	0	—	0	—		—	—			—
23 »	26/х	1,5 »		0	0	—	2 и +	—		—	—			—
24 »	27/х	1,5 »		0	2	—		—		—	—			—
25 »	28/х	1,5 »		0	3 и +	—		—		—	—			—
25—28 »	28/х—1/хі	1,5 »		0		—		—		—	—			—
28—43 »	1/хі—15/хі	1,5 »		0		—		—		—	—			—
43—58 »	15/хі—1/хіі	2 мгр.		0		—		0		—	—			—
59 »	2/хіі	2 »		+		—		0		—	—			—
60—70 »	3/хіі—10/хіі	2 »				—		0		—	0			—
71 »	11/хіі	3 »				—		0		—	0			—
75 »	15/хіі	3 »				—		+		—	0			—
76 »	16/хіі	4 »				—				—	0			—

Эти двѣ группы опытовъ показываютъ, что рыбы не привыкаютъ къ нефтяному яду, даже и въ томъ случаѣ, если количество яда только постепенно увеличивается. Замѣчается наоборотъ *хроническое* отравленіе. Такъ, напримѣръ, въ опытахъ I группы ершъ и окунь умираютъ при окисляемости 2,25—2,5 мгрм.; между тѣмъ, какъ эта незначительная окисляемость или совсѣмъ не вызываетъ симптомовъ остраго отравленія или только весьма легкіе. Проживая около 2—$2^1/_2$ мѣсяцевъ въ растворахъ мазута съ 3 миллигр. окисляемости, плотвы и гольцы погибаютъ; для остраго же отравленія ихъ необходимо болѣе 5 миллигр. окисляемости. Картина отравленія здѣсь измѣняется. Отравленіе выражается только въ плаваніи подъ поверхностью воды съ слабовыраженнымъ повышеніемъ рефлексовъ; вторая и третья стадіи отравленія крайне непродолжительны. Такія же явленія наблюдаются у рыбъ, находящихся въ растворѣ кислотъ (II группа опытовъ). Ерши, окуни и лещи, не умирающіе въ растворахъ съ содержаніемъ 1—2 мгр. кислотъ въ 1 литрѣ въ продолженіе 6 сутокъ, погибаютъ, если эти растворы дѣйствуютъ болѣе продолжительное время. Для болѣе стойкихъ рыбъ — для гольцовъ, плотвы и щуки и 3 мгр. яда оказались недостаточнымъ для отравленія. Онѣ остались здоровыми вплоть до прекращенія опыта т. е. въ теченіи 76 дней. Здоровой осталась также минога, что и понятно, такъ какъ и для остраго отравленія для миноги необходимо 10—20 миллиграм. кислотъ на 1 литръ воды.

Опыты надъ раками, лягушками, собаками и человѣкомъ.

Нафтеновыя кислоты дѣйствуютъ не только ядовито на рыбу, но и на другихъ животныхъ, напримѣръ, на раковъ, лягушекъ и собакъ.

Опытъ съ раками.

Въ 5 банокъ съ 6 литрами воды положено по одному раку.

1 банка содержитъ 3 мгр. кислотъ въ литрѣ. Вѣсъ рака 36 гр.
2 » » 4 » » » » » » 28 »
3 » » 5 » » » » » » 40 »
4 » » 8 » » » » » » 38 »
5 » » 10 » » » » » » 42 »
6 банка провѣрочная.

Въ двухъ первыхъ банкахъ раки не умерли въ продолженіе 6 сутокъ.

Въ 3 банкѣ онъ былъ мертвъ черезъ 60 часовъ
» 4 » » » » » 42 »
» 5 » » » » » 18 »
» провѣрочной банкѣ раки здоровы.

Опыты съ лягушками.

№ I. Въ 2 акварія положено по 2 лягушки. Акварій № 1 содержитъ 30 литровъ воды съ 10 миллигр. кислотъ въ 1 литрѣ. Акварій № 2 провѣрочный. Въ продолженіе 4 дней замѣтныхъ измѣненій у лягушекъ не наблюдалось.

№ II. Въ оба акварія налито по 30 литровъ воды и положено по 2 лягушки. Акварій № 1 содержитъ 50 миллигр. кислотъ на литръ. Другой—провѣрочный. Начало въ 12 часовъ дня.

Въ акваріи № 1 черезъ 2 часа лягушки очень безпокойны, постоянно стараются держать голову надъ водой. Черезъ 6 часовъ съ большимъ трудомъ поднимаются кверху.

Въ 10 часовъ вечера обѣ мертвы.

№ III. Въ акваріи съ 30 литрами воды, содержащей 0,4 гр. кислотъ положено въ 9 часовъ утра 2 лягушки. Въ 10 часовъ онѣ очень безпокойны. Въ 11 часовъ уже не поднимаются вверхъ и въ 1 часъ обѣ мертвы.

Опыты съ кошками.

№ 1. 0,51 грм. кислотъ изъ мазута, полученныхъ омыленіемъ метиловаго эфира нафтеновыхъ кислотъ, введено per os кошкѣ, вѣсившей 2,85 килограмма. Полчаса кошка была покойна; затѣмъ появилась рвота; черезъ 2 часа кошка не могла стоять на ногахъ, и будучи поднята на ноги, тотчасъ же ложится на животъ; черезъ 4 часа заснула глубокимъ сномъ, во время котораго дышала ускоренно; черезъ 7 часовъ продолжала спать и, будучи поставлена на лапы, сейчасъ же падала. Къ 12 часамъ другого дня начала ходить; къ 8 часамъ была выпущена изъ клѣтки, но ходила не долго. На третій день утромъ стала ѣсть и, повидимому, совершенно выздоровѣла.

№ 2. 1,83 гр. смѣси всѣхъ кислотъ изъ нефти, предварительно растворенныхъ при помощи 0,5 гр. углекислаго натра въ водѣ, введено кошкѣ, вѣсившей 2,55 килогр. per os въ желудокъ. Черезъ 5 минутъ рвота; черезъ $^1/_2$ часа заднія лапы парализованы; черезъ часъ спитъ и ускоренно дышетъ; черезъ 2 часа, будучи разбужена, не можетъ держаться на переднихъ лапахъ; черезъ 5 часовъ лежитъ и едва дышетъ; черезъ 9 часовъ умерла.

№ 3. Кошкѣ, вѣсомъ 3,2 килогр. введено черезъ зондъ въ желудокъ въ 11 часовъ дня 4 грм. кислотъ предварительно эмульсированныхъ съ Gummi arabicum и водой. Черезъ $^1/_2$ часа кошка, повидимому, здорова, ѣстъ данную ей рыбу. Черезъ 1 часъ нѣсколько сонлива. Черезъ $1^1/_2$ часа дрожитъ и не можетъ хорошо

ходить. Черезъ 2 часа рвота; заднія лапы парализованы. Черезъ $2^1/_2$ часа крѣпко спитъ. Если разбудить и поставить на ноги, не можетъ стоять и на переднихъ ногахъ; оставленная въ покоѣ скоро опять засыпаетъ. Лежитъ такъ 8 часовъ. Дыханье становится все слабѣе и слабѣе. Иногда появляются судороги. Въ 10 час. 30 мин. вечера мертва.

Опытъ съ собакой.

Собакѣ, вѣсившей 12,3 килогр. введено per os 3,5 грм. кислотъ Черезъ 2 часа рвота, послѣ которой собака цѣлый день спала; будучи поднята на ноги, сейчасъ же опять ложилась; пищи не принимала. На другой день была здорова. На 3 день той же собакѣ было дано 8 грм. кислотъ. Собака спала всего 2 часа и черезъ пять часовъ уже могла ѣсть.

Вліяніе нафтеновыхъ кислотъ на человѣка.

Авторомъ было принято въ 9 часовъ вечера 0,6 грм. смѣси всѣхъ чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ. Вкусъ ихъ горковатый, чрезвычайно жгучій, долго остающійся во рту. Во время проглатыванія вещества замѣчаются явлевія задыханія, которыя однако тотчасъ проходятъ, какъ только кончается актъ глотанія. Для маскированія этихъ непріятныхъ свойствъ, вещества принимались съ пряностями, черезъ полчаса чувствовалась тошнота, рвота однако не было, чувства тяжести въ желудкѣ; другихъ явленій замѣчено не было. Ночью сонъ спокойный. На слѣдующее утро все еще чувствуется тотъ же непріятный вкусъ во рту. Недѣлю спустя, принято въ 8 часовъ вечера 1,0 грм. тѣхъ же кислотъ. До опыта t° 37°, пульсъ 84; дыханіе 22. Въ 9 часовъ 30 мин. сильное чувство жженія, непріятная тяжесть въ желудкѣ, t° 37,1, пульсъ 84, дыханіе 22. Въ 12 час. ночи жженіе прошло; тяжесть въ желудкѣ осталась, была тошнота и отрыжка. Въ 8 час. на другой день еще чувствовалась тяжесть въ желудкѣ. Пульсъ 78, t° 36,8, дыханіе 21. Другихъ явленій не замѣчено.

VIII.

Дезинфецирующія свойства нафтеновыхъ кислотъ.

Какіе бы способы для уничтоженія загрязненія рѣкъ ядовитыми нефтяными кислотами предложены не были, всѣ они требуютъ болѣе или менѣе значительныхъ денежныхъ затратъ. Наиболѣе дорогою является замѣна деревянныхъ баржей для перевозки нефти желѣзными, при которыхъ потеря нефтяныхъ продуктовъ вмѣстѣ съ перекачкой не будетъ превышать $^1/_2$—1%. Какъ мы видѣли, кромѣ

утечки нефти въ рѣки при перевозкѣ, послѣднія загрязняются нефтяными продуктами еще и другими путями. Заводскіе щелочные отбросы мѣстами, какъ напр. въ Грозномъ, спускаются въ землю; то же самое дѣлается на заводахъ и съ промывными водами, которыя въ концѣ концовъ все-таки попадаютъ въ рѣки. Было бы гораздо раціональнѣе, если бы сырая нефть и мазутъ еще до транспорта въ желѣзныхъ судахъ освобождались отъ кислотъ, что однако безъ убытка для нефтепромышленниковъ и потребителей нефти было бы только возможно тогда, когда получающіяся при такой обработкѣ нафтеновыя кислоты имѣли бы цѣнность, оплачивающую затраты по ихъ выдѣленіи изъ нефти. Тогда утилизировались бы и заводскіе щелочные отбросы. Что примѣненіе отброснаго продукта повышаетъ его цѣну, показываетъ намъ исторія съ мазутомъ. Лѣтъ 25 тому назадъ мазутъ иногда спускали въ море, подобно бензину, потому что онъ не имѣлъ достаточнаго примѣненія. Однако, со времени примѣненія его, какъ топлива, для пароходныхъ, желѣзнодорожныхъ и другихъ котловъ, все быстро измѣнилось. Теперь цѣна мазута равна цѣнѣ нефти, и онъ составляетъ главный продуктъ производства нѣкоторыхъ заводовъ. Какъ быстро распространилось употребленіе его на желѣзныхъ дорогахъ, показываютъ слѣдующія цифры: въ 1886 г. потреблялось 5,78 милліоновъ пудовъ, въ 1890 г. — 17,6 милл. пуд., а въ 1896 г. — 62,5 милл. пудовъ.

Правда, существуютъ попытки утилизировать нефтяныя кислоты, но всѣ онѣ еще не имѣли успѣха. Первые изслѣдователи нафтеновыхъ кислотъ Марковниковъ и Оглоблинъ предложили употреблять ихъ для приготовленія мыла, вмѣсто жировъ. Но нефтяныя мыла не распространяются, потому что выгода для фабрикантовъ, получающаяся вслѣдствіе дешевизны кислотъ, теряется вслѣдствіе того, что нефтяное мыло получается очень бѣднымъ водою, что фабриканту, конечно, не выгодно. Не распространяются также другія техническія примѣненія кислотъ, напр. приготовленіе сиккативовъ съ нафтеновыми кислотами [1]). Гораздо больше успѣха обѣщаетъ примѣненіе нафтеновыхъ кислотъ, основанное на ихъ антисептическихъ свойствахъ, но въ этомъ направленіи сдѣлано очень мало изслѣдованій. Что нефть обладаетъ нѣкоторыми антисептическими свойствами, знали уже древніе, такъ какъ употребляли нефть, въ особенности засохшую на солнцѣ, для бальзамированія труповъ. Наша народная медицина, какъ было указано раньше, еще въ настоящее время примѣняетъ нефть наружно противъ чесотки; нефть

[1]) Харичковъ. Нефтяное дѣло, 1900 г. № 12.

входитъ также, какъ составная часть въ различныя лекарственныя смѣси, напр., противъ холеры («Баклановка», «Воронежскій элексиръ» и др.). Даже въ недавнее еще время мѣстонахожденія нефти, переполненныя газами, считались нѣкоторыми врачами свободными отъ заразныхъ болѣзней. Это утвержденіе, однако, не оправдывается. Послѣдняя холера свирѣпствовала въ Баку болѣе, чѣмъ въ какомъ нибудь другомъ городѣ. Изъ отчетовъ бакинскаго больничнаго врача Саркиса [1]) за 1898 годъ видно, что изъ 1389 больныхъ рабочихъ на нефтяныхъ промыслахъ значительное число болѣло инфекціонными болѣзнями, напр.:

315	человѣкъ	болѣли	маляріей
205	»	»	брюшнымъ тифомъ
5	»	»	возвратнымъ »
131	»	»	дизентеріей
142	»	»	гриппомъ
39	»	»	катарральн. воспал. легкихъ
27	»	»	крупознымъ » »
13	»	»	оспой
1	»	»	скарлатиной
6	»	»	дифтеріей
7	»	»	корью
2	»	»	коклюшемъ
1	»	»	рожей
11	»	»	бугорчаткой
2	»	»	столбнякомъ
8	»	»	цынгой.

Изъ другихъ болѣзней бросается въ глаза большое число нервныхъ болѣзней, какъ-то: 42 случая нервныхъ судорожныхъ болѣзней, 9 случаевъ воспаленія головного мозга, 1 случай воспаленія спинного мозга и 1 случай эпилепсіи. Хроническія сыпи появились у 27 больныхъ. и *экзема мазутика—болѣзнь специфическая для работающихъ на нефтяныхъ заводахъ — у 8 больныхъ.*

Такимъ образомъ, переполненному нефтяными газами воздуху какихъ-нибудь антисептическихъ свойствъ приписать нельзя.

Иначе обстоитъ дѣло съ нелетучими нафтеновыми кислотами. На ихъ антисептическія свойства сперва обратилъ вниманіе Генрихъ Земперъ въ 1886 году [2]) и предложилъ нефтяное мыло для уничтоженія зародышей насѣкомыхъ. Потомъ Гансъ [3]) въ Тріэстѣ

[1]) Нефтяное дѣло, 1899 г. № 3.

[2]) По реферату Харичкова: Нефтяное дѣло, 1900 г. № 8.

[3]) Рефератъ Харичкова: Нефтяное дѣло, 1900 г. № 8.

рекомендовалъ примѣнять нефтяное мыло для уничтоженія паразитовъ деревьевъ. Въ послѣднее время онъ совѣтуетъ вмѣсто мыла употреблять кислоты и ихъ эфиры. У насъ въ Россіи, гдѣ нафтеновыхъ кислотъ имѣется въ изобиліи, никто изъ врачей на нихъ не обратилъ вниманія, одинъ только химикъ Харичковъ производилъ изслѣдованія съ чистыми кислотами надъ древесными паразитами. Но за то существуетъ у насъ много патентованныхъ антисептическихъ средствъ, приготовленныхъ изъ нефти разными изобрѣтателями. Разсматривая способы приготовленія этихъ средствъ, на первый взглядъ видно, что препараты эти въ общемъ представляютъ отбросы отъ перегонки нефти, состоящіе главнымъ образомъ изъ солей сульфокислотъ, нафтеновыхъ кислотъ, феноловъ и смолистыхъ веществъ, въ смѣси съ свободной сѣрной кислотой, или со щелочью. Никто изъ этихъ изобрѣтателей не попытался изолировать отдѣльныя составныя части и испытать отдѣльно ихъ антисептическія свойства.

Разсмотримъ эти вещества поближе.

Въ 1892 году докторъ Бартошевичъ [1]), изслѣдуя разныя фракціи нефти, нашелъ, что бензинъ хорошее антисептическое средство; изъ нефтяныхъ остатковъ Бартошевичъ приготовилъ препаратъ, которому далъ названіе «дезинфектинъ». Дезинфектинъ получается авторомъ двумя способами. По старому способу 1892 года: на 100 частей мазута наливается 20 частей крѣпкой сѣрной кислоты, хорошо размѣшивается, и хорошо отстаивается; послѣ этого получаются 2 слоя: къ *нижнему* смолистому слою прибавляется 10% ѣдкаго натра и дезинфектинъ готовъ. По новому способу 1895 г. [2]) д-ръ Бартошевичъ, послѣ обработки мазута сѣрной кислотой беретъ не нижній, а *верхній* слой, къ которому и прибавляетъ затѣмъ 10% ѣдкаго натра. Очевидно, что эти два способа даютъ и два различные «дезинфектина».

Цѣлая серія препаратовъ патентована Шевелинымъ [3]).

1. Нафтіолъ. Получается изъ продуктовъ перегонки нефти, кипящихъ не выше 270°. Эти продукты смѣшиваются съ сѣрной кислотой, при чемъ опять образуются два слоя, изъ которыхъ нижній смолистый служитъ исходнымъ матеріаломъ для полученія нафтіола именно нейтрализаціей амміакомъ.

Нафтіолъ отъ углеводородовъ освобождается повторнымъ раствореніемъ въ водѣ и удаленіемъ верхняго слоя, состоящаго изъ

[1]) Военно-Мед. Журн. 1892 г. и Врачъ, 1892 г. № 46.

[2]) О новомъ дезинфецирующемъ веществѣ нефти. Харьковъ, 1895 г.

[3]) Потаповъ. Матеріалы къ оцѣнкѣ обеззараживающихъ свойствъ нѣкоторыхъ производныхъ нефти. Диссертація. Спб. 1894.

углеводородовъ. Такъ что въ сущности дезинфектинъ д-ра Бартошевича — состоитъ изъ натріевой соли кислотъ мазута, а нафтіолъ Шевелина — изъ аммоніевыхъ солей тѣхъ же кислотъ фракціи керосина. Оба препарата кромѣ того содержатъ еще углеводороды и смолистыя вещества.

2. Нафтоэкстрактъ Шевелина—это точь въ точь дезинфектинъ Бартошевича.

3. Сульфонафтенъ Шевелина есть нафтоэкстрактъ, изъ котораго свободная щелочь и сѣрнокислый натръ удалены.

4. Нафта I и II содержитъ помимо органическихъ веществъ свободную сѣрную кислоту.

Д-ръ Потаповъ нашелъ, что въ этихъ препаратахъ содержится:

	Въ нафтѣ I.	Въ нафтѣ II.
Сѣрной кислоты	19%	29%
Сѣрнистой »	1,1%	2%
Желѣзнаго купороса	1,5%	1%
Органическихъ веществъ . .	14%	10,5%

Остальное вода.

По словамъ Шевелина, оба эти препарата—побочные продукты, получающіеся при приготовленіи нафтіола.

Мы, конечно, въ нихъ видимъ только отбросную сѣрную кислоту, получающуюся при очисткѣ керосина и содержащую сульфокислоты, нафтеновыя кислоты, сульфурированные фенолы и основанія нефти.

Вышеописанныя вещества, какъ вещества неопредѣленнаго и непостояннаго состава, само собою разумѣется, не могутъ дать при изслѣдованіи ихъ антисептическихъ свойствъ одинаковыхъ результатовъ.

Подвергая изслѣдованію свой дезинфектинъ 1892 г. Бартошевичъ нашелъ, что 20% эмульсія его убиваетъ: B. Anthracis черезъ 24 часа. B. Typhi, Staphylococc'и, Streptococc'и убиваются 12% эмульсіей. Дезинфектинъ содержитъ избытокъ ѣдкаго натра, который уже самъ по себѣ убиваетъ бациллы, что признаетъ и д-ръ Бартошевичъ. По его изслѣдованіямъ бульонъ, содержащій 30% 2%-го раствора ѣдкаго натра убиваетъ B. anthraci, а бульонъ содержащій 25% этого раствора уничтожаетъ остальныя имъ изслѣдованныя бациллы. Изъ этого ясно, что преимущество дезинфектина передъ растворомъ ѣдкаго натра не большое.

Д-ръ Потаповъ подвергалъ изслѣдованію препараты Шевелина и нашелъ при этомъ, что нафтіолъ можетъ служить дезодорирующимъ средствомъ для разныхъ отбросовъ, помойныхъ ямъ, но антисепти-

ческими свойствами онъ не обладаетъ. Изъ всѣхъ препаратовъ Шевелина антисептично дѣйствуютъ только «нафта I и II» т. е. 20%—30% раствора сѣрной кислоты съ примѣсью сѣрнистой кислоты и желѣзнаго купороса. Но такъ какъ и въ этомъ случаѣ въ уничтоженіи бактерій принимала участіе и сѣрная кислота, то остается неизвѣстнымъ сколько пользы принесли бы «нафта I и II» безъ сѣрной кислоты и другихъ дезинфезпрующихъ примѣсей. Д-ръ Бартошевичъ и Шевелинъ приготовляли антисептическія средства изъ кислыхъ и щелочныхъ вытяжекъ нефти. Совершенно иначе приготовляетъ свое вещество Авдіясѣвичъ [1]) которымъ онъ предлагаетъ пропитывать дерево для защиты отъ паразитовъ. Принципъ приготовленія нефтяного антисептическаго средства Авдіясѣвича такой: нагрѣвать мазутъ или нефть при высокой t°, при чемъ должны образоваться фенолы, нафталинъ и антраценъ — вещества антисептическія. Провѣряя способъ приготовленія вещества Авдіясѣвича, Харичковъ нашелъ, что при такой манипуляціи, за исключеніемъ слѣдовъ феноловъ, такихъ антисептическихъ веществъ совсѣмъ не образуется.

Обратимся теперь къ изслѣдованіямъ Харичкова [2]), работавшаго съ чистыми веществами—нафтеновыми кислотами. Харичковъ имѣлъ въ виду предложить нафтеновыя кислоты, какъ антисептическое средство для пропитыванія желѣзнодорожныхъ шпалъ, почему его опыты произведены преимущественно надъ древесными паразитами; B. amylobacter, Aspergillus niger и Polyporis (какой видъ не указано). Харичковъ нашелъ что вышеназванные микроорганизмы и грибки не развиваются на питательной средѣ, содержащей 1% нафтеновыхъ кислотъ. Натріевыя и кальцевыя соли нафтеновыхъ кислотъ, по Харичкову, не обладаютъ антисептическими свойствами, но мѣдныя, цинковыя и желѣзныя соли дѣйствуютъ антисептически, въ особенности мѣдная. Примѣненіе этой послѣдней и рекомендуетъ Харичковъ для пропитыванія желѣзнодорожныхъ шпалъ, такъ какъ она трудно растворяется въ водѣ и не вымывается ею, что имѣетъ мѣсто съ хлористымъ цинкомъ, мѣднымъ купоросомъ и сулемой—средствами обыкновенно примѣняемыми для этихъ цѣлей. Неудобенъ только самый способъ пропитыванія дерева, предложенный Харичковымъ. Онъ долженъ совершаться подъ давленіемъ съ лигроиннымъ растворомъ соли и возможенъ только на нефтяныхъ заводахъ, гдѣ находятся, какъ щелочные отбросы, такъ и лигроинъ,

---

[1]) Харичковъ. О примѣненіи нефтяныхъ продуктовъ для пропитыванія. Ж. Д. Шпалъ.

[2]) Op. cit.

въ качествѣ побочныхъ продуктовъ. Несмотря на эти неудобства, все таки не исключается возможность примѣнять мѣдную соль нафтеновыхъ кислотъ по способу Харичкова и другихъ надобностей, гдѣ необходимо уничтожить древесныхъ паразитовъ.

Что-же касается изслѣдованія дѣйствія чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ на патогенные микробы, то насколько можно судить по имѣющейся у насъ литературѣ, таковыхъ пока еще сдѣлано не было и по этой причинѣ мы считали не лишнимъ такіе опыты произвести.

Мы попытались выяснить, возможно ли вообще изъ отбросовъ нефти приготовить какія-нибудь антисептическія средства и какъ велика ихъ дезинфецирующая сила. Такъ какъ при очисткѣ керосина получаются въ большомъ количествѣ щелочныя соли нафтеновыхъ кислотъ, эти кислоты, представляя собою дешевый матеріалъ, могли бы найти себѣ сбытъ, если бы обладали антисептическими свойствами. При нашихъ опытахъ мы пользовались-химически чистыми кислотами отъ керосинныхъ фракцій. Для изслѣдованія ихъ антисептическихъ свойствъ мы поступали слѣдующимъ образомъ:

Въ широкія пробирки наливалось по 4—5 ссм. бульона съ опредѣленнымъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ. Пробирки стерилизовались въ коховскомъ аппаратѣ 3 дня по 20 минутъ. Въ каждую пробирку затѣмъ прибавлялось стерилизованной пипеткой 0,5 ссм. двухдневныхъ бульонныхъ же культуръ бактерій. Смѣсь, представляющая собою равномѣрную эмульсію, оставлялась опредѣленное время въ покоѣ, послѣ чего 3 платиновыхъ ушка съ нафтеновымъ бульономъ съ бактеріями переносились въ новую пробирку, содержащую 5 ссм. чистаго стерилизованнаго бульона. Эта послѣдняя пробирка ставилась на 6 часовъ въ термостатъ при 37° для того, чтобы оставшіяся не убитыми нафтеновой эмульсіей бациллы, могли развиться и такимъ образомъ, не ускользнуть при прививкѣ на твердыя питательныя среды. По истеченіи этихъ 6 часовъ изъ каждой пробирки производились прививки на агаръ, который потомъ держался при 37° въ термостатѣ. Опытъ считался оконченнымъ, если по истеченіи 5 сутокъ роста бактерій на пластинкахъ и въ пробиркахъ съ агаръ-агаромъ не замѣчалось. Время воздѣйствія нафтеновыхъ кислотъ на бактеріи равнялось 5,15 и 60 минутамъ и иногда 24—30 часамъ. Болѣе продолжительныхъ опытовъ мы не дѣлали по той причинѣ, что такіе опыты представляютъ только лабораторный интересъ и для практическихъ цѣлей, для которыхъ имѣлось въ виду примѣненіе кислотъ, не имѣютъ значенія. Не считаемъ лишнимъ отмѣтить, что отъ каждой пробирки

было сдѣлано по 2 прививки и что во всѣхъ случаяхъ одновременно производились контрольные опыты безъ кислотъ. Перенесеніе эмульсій, состоящихъ изъ нафтеновыхъ кислотъ и бактерій предварительно въ бульонъ, а не прямо на пластинки, мы считали необходимымъ по той причинѣ, что безъ этого могла быть перенесена на агаръ сама дезинфецирующая эмульсія, которая могла задержать ростъ бактерій. Въ бульонѣ, имѣющемъ слабо щелочную реакцію нейтрализовались тѣ ничтожныя количества кислотъ, которыя могли быть перенесены въ бульонъ вмѣстѣ съ бактеріями на платиновомъ ушкѣ. Натріевыя соли нафтеновыхъ кислотъ, какъ извѣстно, изъ изслѣдованій Харичкова, не имѣютъ антисентическихъ свойствъ, но если бы эти соли таковыми и обладали, то все таки онѣ не могли въ нашихъ условіяхъ оказать вліяніе потому, что находились въ черезчуръ сильномъ разведеніи. Три ушка 1% эмульсіи вѣсили 0,009 грм., слѣдовательно, содержали 0,00009 грм. чистыхъ кислотъ. Эти послѣднія, перенесенныя въ 5 сст. чистаго бульона, даютъ разведеніе 1:55,555,555. Конечно, не было основанія приписывать этимъ количествамъ солей нафтеновыхъ кислотъ какое либо дѣйствіе, такъ какъ въ концентраціяхъ 1:4000 всѣ бациллы, которыя мы употребляли для опытовъ, росли хорошо. Для опытовъ мы употребляли B. coli commune, B. typhi abdominalis, Staphylococcus albus, flavus и aureus, Vibrio cholerae и спороносную форму B. Anthracis. B. Anthracis были получены изъ крови зараженной небольшой бѣлой крысы, которая умерла черезъ 3 сутокъ, и содержали споры.

Таблица XXXIX.

Испытаніе дезинфецирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ.

Примѣчаніе. Знакъ + означаетъ ростъ бактерій; — отсутствіе роста; (+) задержанный ростъ.

а) Опыты съ $^1/_{40}$% эмульсіей нафтеновыхъ кислотъ.

Время воздѣйствія.

	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
Vibrio cholerae. . .	+	+	+	+	(+)	+
Staphylococcus albus.	+	+	+	+	+	+
» flavus.	+	+	+	+	+	+
» aureus	+	+	+	+	+	+
B. anthracis. . . .	+	+	+	+	+	+
» coli commune . .	+	+	+	+	+	+
» typhi	+	+	+	+	+	+

b) Опыты съ $^1/_{20}{}^0/_0$ эмульсіей нафтеновыхъ кислотъ.

Время воздѣйствія.

	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
Vibrio cholerae. . .	—	—	—	—	—	+
Staphylococcus albus.	+	+	+	+	+	+
» flavus.	+	+	+	+	+	+
» aureus	+	+	+	+	+	+
B. anthracis. . . .	+	+	+	+	+	+
» coli commune . .	+	+	+	+	+	+
» typhi	+	+	+	+	+	+

c) Опыты съ $^1/_{10}{}^0/_0$ эмульсіей.

Время воздѣйствія.

	6 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
Vibrio cholerae. . .	—	—	—	—	—	+
Staphilococcus albus.	+	—	—	—	—	+
» flavus.	+	—	—	—	—	+
» aureus	+	+	—	—	—	+
B. antracis	+	+	+	+	+	+
» coli commune . .	+	+	+	+	+	+
» typhi	+	+	+	+	+	+

d) Опыты съ $^1/_2{}^0/_0$ эмульсіей.

Время дѣйствія.

	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
Vibrio cholerae. . .	—	—	—	—	—	+
Staphylococcus albus.	—	—	—	—	—	+
» flavus.	—	—	—	—	—	+
» aureus	+	—	—	—	—	+
B. typhi	+	+	+	+	+	+
» coli commune . .	+	+	+	+	+	+
» anthracis. . . .	+	+	+	+	+	+

e) Опыты съ $1{}^0/_0$ эмульсіей.

Время дѣйствія.

	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
B. anthracis. . . .	+	+	+	+	+	+
» typhi.	+	+	+	+	+	+
» coli commune . .	+	+	+	+	+	+

f) Опыты съ $4{}^0/_0$ эмульсіей.

Время дѣйствія.

	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
B. anthracis. . . .	+	+	+	(+)	—	+
» coli commune . .	+	+	+	(+)	—	+
» typhi.	+	+	+	(+)	—	+

g) Опыты съ 10% эмульсіей.

Время дѣйствія.

	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
B. anthracis. . . .	—	—	—	—	—	+
» typhi	+	+	+	—	—	+
» coli commune . .	+	+	+	—	—	+

Изъ вышеописанныхъ опытовъ слѣдуетъ, что весьма чувствительны къ нафтеновымъ кислотамъ холерныя бациллы, которыя умираютъ уже черезъ 5 минутъ въ эмульсіяхъ 1 : 2000. Растворы 1 : 1000 убиваютъ стафилококковъ черезъ 15—60 минутъ. Бацилла сибирской язвы требуетъ для своего уничтоженія 4% эмульсіи. На B. coli commune и typhi нафтеновыя кислоты дѣйствуютъ слабо: такъ 4%-я эмульсія убиваетъ Bac. typhi черезъ 30 часовъ; 10%-я эмульсія дѣйствуетъ въ теченіи 1 часа.

На основаніи этихъ изслѣдованій мы можемъ признать нафтеновыя кислоты за хорошее антисептическое средство, въ особенности при дезинфекціи холерныхъ испражненій и бѣлья.

ВЫВОДЫ.

1. Ядовитостью, доказанной по отношенію къ бакинскому мазуту и сырой бибиэйбатской нефти проф. Хлопинымъ, обладаютъ нефть и мазутъ и другихъ мѣстонахожденій, въ особенности соларовыя масла, петролейный эфиръ, бензинъ и лигроинъ.

2. Хорошо очищенные заводскимъ путемъ керосинъ, пиронафтъ, веретенное, машинное и цилиндровое масла не содержатъ ядовитыхъ веществъ, однако послѣднія образуются какъ въ керосинѣ, (что было уже раньше доказано проф. Хлопинымъ), такъ и во всѣхъ остальныхъ выше названныхъ не ядовитыхъ нефтяныхъ продуктахъ и именно въ томъ случаѣ, если они плаваютъ на поверхности воды или подвергаются дѣйствію солнца и воздуха въ присутствіи воды.

3. Составъ нефтянаго яда:

а) предѣльные углеводороды, кипящіе въ предѣлахъ отъ 40—120° т. е. углеводороды состава C_5H_{12}—C_8H_{18}.

б) незначительное количество летучихъ кислотъ и феноловъ.

в) органическія основанія, не имѣющія практическаго значенія (Хлопинъ).

г) *нафтеновыя кислоты, которыя представляютъ главный рыбный ядъ нефти.*

4. Количество ядовитыхъ углеводородовъ, встрѣчающихся въ различныхъ сортахъ продажной нефти.

въ бибиэйбатской	5,25%
» балаханской.	3,25%
» грозненской.	9,75%

Количество нефтяныхъ кислотъ, феноловъ и летучихъ кислотъ вмѣстѣ:

въ бакинскомъ мазутѣ	1,12%
» грозненскомъ »	1,24%
» бибиэйбатской нефти.	0,83%
» балаханской »	1,12%
» грозненской »	1,3 %
» соляровомъ маслѣ уд. в. 0,880 .	2,82%
» » » » » 0,891 .	3,2

5. Образованіе кислотъ нефти въ природѣ совершается преимущественно подъ вліяніемъ солнечныхъ лучей и лѣтней t° при доступѣ кислорода воздуха. При такихъ благопріятныхъ условіяхъ всѣ составныя части сырой нефти, которыя вообще могутъ дать ядовитыя вещества, въ теченіе 2-хъ недѣль превращаются въ кислоты. Однако количество вновь образующихся кислотъ не превышаетъ 15—20% того количества, которое уже имѣлось.

6. Въ мазутѣ количество кислотъ не увеличивается.

7. Образованіе кислотъ въ керосинѣ, нефтонафтѣ и смазочныхъ маслахъ совершается въ широкихъ размѣрахъ. Мѣсячнаго срока, даже при самыхъ благопріятныхъ условіяхъ, недостаточно для образованія всего того количества кислотъ, которое вообще въ этихъ продуктахъ можетъ образоваться. Количество кислотъ образовавшееся въ продолженіи мѣсяца при самыхъ благопріятныхъ условіяхъ, было такое, что для нейтрализаціи ихъ потребовалось:

Въ керосинѣ	24,9	ссm. $^1/_{10}$	норм.	спирт.	раствора	ѣдкаго	натра
» »	48,6	»	»	»	»	»	»
» соларов. мас.	97,4	»	»	»	»	»	»
» веретен. »	24,4	»	»	»	»	»	»
» машин. »	12,15	»	»	»	»	»	»

8. Способность окисляться на воздухѣ въ ядовитыя для рыбъ вещества, слѣдуетъ приписать не предѣльнымъ углеродамъ, можетъ быть, даже не нафтенамъ, а, по всей вѣроятности, углеводородамъ болѣе непредѣльнымъ, чѣмъ нафтены.

9. Эти углеводороды и продукты ихъ окисленія — кислоты присутствуютъ не только въ сырой нефти, но образуются также при перегонкѣ нефти.

10. Вредное вліяніе, оказываемое нефтью на рыбу, находится въ зависимости отъ растворимости въ водѣ легкихъ предѣльныхъ углеводородовъ и нафтеновыхъ кислотъ. Предѣльные углеводороды, кипящія до 120°, летучіе кислоты, фенолы и нафтеновыя кислоты фракцій керосина и соляровыхъ маслъ растворимы во всякой водѣ въ такихъ количествахъ, что могутъ отравить рыбу. На растворимость кислотъ мазута, главнаго загрязняющаго Волгу продукта, оказываютъ громадное вліяніе имѣющіеся въ водѣ соли. Столь значительная растворимость кислотъ мазута, вслѣдствіе которой вода становится ядовитой для рыбъ, зависитъ исключительно отъ присутствія въ водѣ двууглекислыхъ солей кальція и магнія. Съ этими солями трудно растворимыя въ водѣ нафтеновыя кислоты даютъ легче растворимыя соединенія:

11. Хлориды и сульфаты въ малыхъ количествахъ, въ какихъ они встрѣчаются въ прѣсной водѣ, не оказываютъ на растворимость нафтеновыхъ кислотъ замѣтнаго вліянія. Только значительныя ихъ количества, соотвѣтствующія содержанію ихъ въ морской водѣ; *понижаютъ*, растворимость нафтеновыхъ кислотъ. Въ силу этого лучшими растворителями ядовитыхъ нафтеновыхъ кислотъ являются мягкія рѣчныя и озерныя воды.

12. Легкіе предѣльные углеводороды нефти, кипящіе до 120° въ концентраціяхъ 1 : 5000—1 : 3000 дѣйствуютъ смертельно на рыбъ. Отравленіе наступаетъ очень быстро при сильномъ повышеніи рефлексовъ.

13. Гораздо болѣе ядовиты нафтеновыя кислоты. Ядовитое дѣйствіе ихъ на разныя сорта рыбъ различно, при этомъ не столь важдую роль играетъ величина рыбы (въ предѣлахъ 10—800 гр.), сколько порода. Ни одна изъ нашихъ опытныхъ рыбъ даже вѣсомъ болѣе двухъ фунтовъ не могла выдержать 20 миллигр. нафтеновыхъ кислотъ на 1 литръ воды. Наименьшее содержаніе кислотъ, при которомъ рыбы умирали, были 3—5 миллигр. на литръ. Такимъ образомъ смертоносная концентрація раствора нафтеновыхъ кислотъ колеблется между 1 : 333.000—1 : 50.000.

14. Чувствительнѣе всего къ нефляному яду представители семействъ осетровыхъ (Ganoidi), окуней Percoidal) сельдей (Clupeidal) щука Dscoipal), сомы (Rilividal). Дальше противостоятъ имъ ужи, карповыв (cyvinidal) и бычки.

15. При довольно продолжительномъ — 2—3 мѣсячномъ воздѣйствіи нефтяного яда на рыбу, привыканіе къ нему не наблюдается, а замѣчается, наоборотъ, хроническое отравленіе.

16. Гораздо губительнѣе, чѣмъ на рыбу (вѣсомъ 10—100 гр.) нафтеновыя кислоты вліяютъ на мальковъ и икру. Они вызываютъ

преждевременное выхожденіе изъ икры эмбріоновъ, слабыхъ и мало способныхъ къ борьбѣ за существованіе.

17. Нафтеновыя кислоты — смертельный ядъ и для холоднокровныхъ животныхъ — для раковъ и лягушекъ.

18. Нафтеновыя кислоты смертельный ядъ для кошекъ и не безвредны для собакъ. Весьма характерными симптомами отравленія этихъ животныхъ являются параличъ конечностей и глубокій сонъ, переходящій въ смерть.

19. Человѣку однократные пріемы въ 0,5 гр.—1,9 гр. чистыхъ кислотъ замѣтнаго вреда не причиняютъ.

20. Для успѣшной борьбы противъ загрязненія рѣкъ ядовитыми нафтеновыми кислотами необходимо найти для нихъ примѣненіе, которое бы имъ придало цѣнность. Такое примѣненіе нафтеновыя кислоты могутъ найти въ качествѣ дезинфекціоннаго средства. По ихъ цѣнѣ и антисептическимъ свойствами онѣ могутъ конкурировать съ очень дорогой карболовой кислотой, такъ какъ эти кислоты уничтожаютъ холерныхъ вибріоновъ въ эмульсіяхъ 1 : 2090, стафилококовъ 1 : 1000 въ очень короткое время. На сибиреязвенные бациллы они дѣйствуютъ смертельно въ 4% эмульсіяхъ. Дальше противустоятъ ихъ дѣйствію тифозныя бациллы и B. coli commune. Передніе два рода бактерій не погибаютъ отъ 10% эмульсіи чрезъ часъ, а отъ 4% эмульсіи только черезъ 30 часовъ дѣйствія.

Замѣченныя опечатки.

Страница.	Строка.	Напечатано:	Слѣдуетъ читать:
7	19 сверху	изоамила	изоамилбензола
8	2 „	триметилъ этилъ метанъ и пентаментиленъ	триметилэтилметанъ и нентаметиленъ
9	1 снизу	раствора	растворомъ
11	15 сверху	$C_nH_{2n} - {}_1COH$	$C_nH_{2n} - {}_1COOH$
12	въ графѣ авторовъ	по Wischin'y	по Марковникову
26	14 снизу	20 милліоновъ	200 милліоновъ
91	12 „	0,099 гр. $MgCO_3$	0,079 гр. $MgCO_3$
100	3 сверху	Clupeidae?	Cyprinidae
„	4 „	Clupea caspia	Clupeidae. Clupea caspia
„	2 снизу	Accipenser ruthenicus	Ganoidei. Accipenser ruthenicus
103	9 сверху	на 5-ый день живы 0	на 5-ый день живы 3
„	14 „	на пятый день живы 0	на пятый день живы 7
114	15 снизу	Polyporis	Polyporus
„	12 „	кальцевыя	кальціевыя
„ примѣчаніе 1.		Ж. Д. Шпалъ	желѣзнодорожныхъ шпалъ
119	13 снизу	для нейтрализаціи ихъ потребовалось	для нейтрализаціи ихъ въ 100 грм. продукта потребовалось
„	11 „	въ керосинѣ 48, 6 сст	въ пиронафтѣ 48, 6 куб. с.
120	16 „	важдую	важную
„	8 „	Percoidal Clupeidal	Percoidei, Clupeidae
„	7 „	Dscoipal Rivilidal	Esocidae, Siluridae
„	„ „	противостеятъ	противостоятъ
„	6 „	ужи, карповыв (Cyrinidal	угри, карповые (Cyprinidae)
121	9 сверху	0,5 — 1, 9 гр.	0, 5 — 1, 0 грм.
„	6 снизу	1:2090	1:2000

Изъ Гигіенической Лабораторіи Императорскаго Юрьевскаго Университета проф. Г. В. Хлопина.

Дальнѣйшія изслѣдованія

относительно

дезинфицирующихъ свойствъ

нафтеновыхъ кислотъ и ихъ солей.

Диссертація

на степень магистра фармаціи

Г. Г. Спальвингкъ.

РИГА.

Типографія „Гутенбергъ".

1902.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Г. Юрьевъ, 15-го ноября 1902 года.

№ 1756. Деканъ: **В. Курчинскій.**

Предисловіе.

Настоящая работа является продолженіемъ цѣлаго ряда изслѣдованій относительно нефти и ея продуктовъ, произведенныхъ при прямомъ участіи и подъ руководствомъ проф. Г. В. Хлопина въ гигіенической лабораторіи Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Первой въ этой серіи была опубликована работа о „Вліяніи нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ и качество ихъ воды“ проф. Хлопина и студ. Никитина, въ которой упомянутые авторы доказали ядовитость нефти и ея продуктовъ для рыбъ, а также и то, что нефть, мазутъ и керосинъ растворяются въ рѣчной водѣ въ количествахъ, достаточныхъ для превращенія ея въ ядовитый для рыбъ растворъ. Тутъ же авторы и высказали предположеніе, что при отравленіяхъ рыбъ нефтью, азотистыя основанія роли не играютъ, что впослѣдствіи было доказано профессоромъ Хлопинымъ на основаніи лабораторныхъ опытовъ.

Чтобы выяснить поближе, какія именно составныя части нефти обладаютъ ядовитыми свойствами, по предложенію его въ той же лабораторіи было нѣсколько позже И. Д. Купцисомъ произведено изслѣдованіе свойствъ щелочной вытяжки нефти. Работа эта подтвердила предположенія проф. Хлопина относительно того, что ядовитыми свойствами обладаютъ нефтяные углеводороды и ихъ ближайшія химическія производныя и выяснило, что кислые продукты нефти, въ частности нафтеновыя кислоты, обладаютъ наибольшей ядовитостью и являются главнымъ рыбнымъ ядомъ.

На ряду съ опытами надъ вліяніемъ нафтеновыхъ кислотъ преимущественно на холоднокровныхъ животныхъ, И. Д. Купцисомъ были испытаны также и дезинфицирующія свойства нафтеновыхъ кислотъ. Къ послѣдней части изслѣдованій и примыкаетъ настоящая работа „Дальнѣйшія изслѣдованія дезинфицирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ и ихъ солей.“

I. Литературная часть.

Глава I.

Нѣсколько словъ о сырой нефти и современной ея обработкѣ.

Химическая натура нефти.

Мы считаемъ возможнымъ ограничиться только самымъ краткимъ очеркомъ химическаго состава нефти и ея продуктовъ, такъ какъ объ этомъ уже съ достаточной полнотой изложено въ трудѣ И. Д. Купциса: „Дальнѣйшія изслѣдованія относительно вредныхъ свойствъ нефти и ея продуктовъ для рыбъ и животныхъ“, вышедшемъ въ 1901 г. также изъ лабораторіи гигіеническаго института Импер. Юрьевскаго Университета.[1])

Нефть принадлежитъ къ группѣ т. н. битумовъ, смолистыхъ ископаемыхъ, состоящихъ изъ углерода и водорода, нерѣдко содержащихъ кислородъ и сѣру, а иногда и азотъ. Вещества эти были извѣстны уже древнѣйшимъ народамъ. Слово „bitumen“ въ значеніи „земляной смолы“ встрѣчается у Плинія и Тацита, сообщающихъ о примѣненіи твердыхъ битумовъ, какъ скрѣпляющаго матеріала при сооруженіи построекъ. Такое же примѣненіе земляная смола и асфальтъ имѣли у древнихъ евреевъ, о чемъ неоднократно упоминается въ Ветхомъ Завѣтѣ.

Битуминозныя вещества встрѣчаются въ природѣ въ трехъ видоизмѣненіяхъ: въ твердомъ, жидкомъ и газо-

---

[1]) И. Д. Купцисъ. Диссертація на степень магистра фармаціи, Юрьевъ, 1901 г.

образномъ, при чемъ жидкіе битумы большею частью содержатъ въ растворенномъ состояніи, какъ газообразные, такъ и твердые продукты, въ различныхъ процентныхъ отношеніяхъ.

Прямымъ слѣдствіемъ этого является существованіе въ природѣ множества различныхъ по удѣльному вѣсу и качествамъ сортовъ нефти даже въ одной и той-же мѣстности такъ что является необходимость производить изслѣдованія образцовъ каждаго источника; тѣмъ же обстоятельствомъ затрудняется и классификація изслѣдуемыхъ продуктовъ. Этимъ отчасти и объясняются многочисленныя противорѣчія, встрѣчающіяся въ самыхъ первыхъ изслѣдованіяхъ нефти.

Изъ всѣхъ битуминозныхъ веществъ существенный интересъ для насъ имѣютъ лишь жидкіе продукты, извѣстные въ Россіи подъ общимъ названіемъ нефти.

Нефть, вытекая изъ земли, имѣетъ неодинаковый видъ, а именно отъ жидкаго, прозрачнаго, свѣтлаго масла, до темной, густой, дегтеобразной жидкости. Кромѣ углерода и водорода она содержитъ еще сѣру, по изслѣдованіямъ большинства авторовъ также кислородъ, и азотистыя основанія[1]). Существуютъ впрочемъ и безкислородные сорта нефти: такъ по сообщеніямъ Залозицкаго[2]) на островѣ Явѣ открыто новое интересное горное масло уд. в. 0,970, совершенно не содержащее кислорода и весьма скоро высыхающее на солнцѣ. Нефть эта по запаху напоминаетъ терпентинное масло и прямо можетъ, будто-бы, служить для приготовленія лаковъ вмѣсто скипидара.

Элементарный составъ Бакинской нефти по изслѣдованіямъ Марковникова слѣдующій: углерода = 86,87 %;

---

[1]) G. W. Chłopin. Die organischen Basen des russischen Erdöles. Berl. Berichte, XXXIII. H. 15. 1900; также Вѣстн. Суд. мед. и общ. гигіены 1900, Іюнь, стр. 1006.

[2]) Ztg. für angew. Chemie № 21. Рефератъ журнала „Химикъ, вѣстникъ химической Технологіи“ 1900, № 1, pg. 23.

водорода = 12,19 %; сѣры = 0,16 %; кислорода = 0,09—0,08 %; кромѣ того, по изслѣдованіямъ проф. Хлопина[1]) азотистыхъ основаній не болѣе 0,0005 %. Что же касается химической природы нефти, то изслѣдованія въ этомъ направленіи нельзя еще считать вполнѣ оконченными. Тѣмъ не менѣе на основаніи имѣющихся данныхъ принимаютъ, что нефть имѣетъ слѣдующій химическій составъ:

Кавказская нефть представляетъ собой смѣсь: нафтеновыхъ углеводородовъ (80 %) съ

1) небольшимъ количествомъ (до 10 %) ароматическихъ соединеній, какъ то: псевдокумола, дурола, цимола и др.;
2) „ „ непредѣльныхъ и предѣльныхъ углеводородовъ жирнаго ряда;
3) „ „ кислородъ содержащихъ веществъ, нейтральнаго и кислотнаго характера (между послѣдними и нафтеновыя кислоты);
4) „ „ группы очень мало изслѣдованныхъ углеводородовъ, по Кремеру,[2]) принадлежащихъ къ группѣ каучена и метатеребена;
5) „ „ по всей вѣроятности, терпеновъ и политерпеновъ[3]);
6) „ „ азотистыхъ соединеній пиридиноваго и хинолиноваго рядовъ и
7) „ „ сѣру содержащихъ веществъ.

Такимъ образомъ главную массу Кавказской нефти, больше 80 %, составляютъ особые, непредѣльные, гомологическіе углеводороды общей формулы C_nH_{2n}, такъ называемые

[1]) G. W. Chlopin, loco cit.
[2]) Тумскій, Технологія нефти pag. 86.
[3]) Тумскій op. cit. pag. 85.

нафтены, стоящіе между жирными и ароматическими углеводородами. Въ этихъ углеводородахъ растворены другія составныя части Кавказской нефти.

Нужно замѣтить, что химическая натура нафтеновъ далеко еще не установлена, хотя о нихъ уже существуетъ цѣлая спеціальная литература, недавно собраная Вышинымъ[1]). Приведемъ здѣсь выводъ д-ра Р. А. Вышина, къ которому онъ пришелъ въ своемъ очеркѣ о нафтенахъ[2]):

„Слѣдовательно нафтены при современномъ состояніи нашихъ знаній, должны быть разсматриваемы какъ углеводороды, которые принадлежатъ, по крайней мѣрѣ, къ тремъ различнымъ системамъ, а именно къ производнымъ 1) гексагидрогенизированныхъ бензоловъ, 2) пятичленнаго углеводороднаго ядра (пентаметиленовъ), 3) шестичленнаго ядра (гексаметиленовъ)".

Этимъ мы и закончимъ нашъ краткій очеркъ химической природы Кавказской нефти.

Техническая обработка бакинской нефти.

Когда послѣ взятія Баку русскимъ генераломъ Матюшкиномъ въ 1723 году нефтеносныя области сѣвернаго Кавказа перешли во владѣнія Россіи, эксплоатація нефтяныхъ источниковъ въ Баку и окрестностяхъ, находилась въ самомъ первобытномъ состояніи. Персами было оставлено нѣсколько сотъ нефтяныхъ колодцевъ, изъ которыхъ нефть вмѣстѣ съ сопровождающей ее соленой водой вычерпывалась бурдюками (кожаными мѣшками) и безъ всякой дальнѣйшей обработки, послѣ отстаиванія воды, употреблялась въ домашнемъ обиходѣ для смазыванія ремней, конской утвари, леченія скота отъ

[1]) Dr. R. A. Wischin. Die Naphtene. Braunschweig. Verlag Vieweg und Sohn. 1901.

[2]) Вышинъ, op. cit., pag. 19.

чесотки и кожныхъ болѣзней, для горѣнія въ т. н. „чиракахъ“, глиняныхъ горшкахъ[1]).

И не смотря на то, что по сообщеніямъ заграничныхъ путешественниковъ (Лерхе, Гмелина) сущность перегонки нефти Бакинскимъ жителямъ была извѣстна уже въ 18 столѣтіи[2]), техническая обработка ея началось только въ концѣ шестидесятыхъ годовъ прошлаго столѣтія. Правда, уже раньше были сдѣланы попытки устройства нефтеперегонныхъ заводовъ, но всѣ они просуществовали недолго, и имѣли значеніе развѣ только историческое.

Такимъ образомъ, если начало русской нефтяной промышленности заставляло себя чрезвычайно долго ждать, за то развитіе ея пошло впередъ быстрыми шагами, и въ настоящее время техническая обработка нефти у насъ можетъ считаться вполнѣ удовлетворительной: послѣ обработки нефти нѣтъ больше „остатковъ“ дѣйствительно не утилизируемыхъ, и таковыми въ настоящее время являются только т. н. кислые и щелочные отбросы. Утилизація ихъ и составляетъ ближайшую задачу нефтяной промышленности и въ послѣднее время уже сдѣлано не мало предложеній для использованія этого послѣдняго бремени нефтяныхъ заводовъ.

Современную обработку нефти можно свести къ двумъ главнымъ манипуляціямъ:

1) дробной перегонкѣ сыраго матеріала,

2) химической очисткѣ полученныхъ перегоновъ.

Дробная перегонка на большинствѣ Бакинскихъ заводовъ производится слѣдующимъ образомъ[3]). Сначала отгоняются низкокипящія части, до 150° С. (ихъ получается отъ 6—10 %).

---

1) Менделѣевъ. Нефтяная промышленность въ сѣверо-американскихъ штатахъ, Пенсильваніи и на Кавказѣ. С.-Петербургъ 1877 г.

2) Тумскій. Op. cit. 1891, pag. 9.

3) Schmidt. Pharmazeutische Chemie. II. Theil. 1896, pag. 107.

Эта фракція обыкновенно не перерабатывается дальше, а идетъ на освѣщеніе заводовъ и отопленіе котловъ. Затѣмъ слѣдуетъ главная фракція при 150—270° С., дающая обыкновенный керосинъ (выходъ равенъ 30—40 %), а потомъ при 270—300° С. керосинъ II сорта или т. н. соларовое масло (выходъ 5—13,5 %). Остатокъ — 36,5—59,6 % представляетъ собой мазутъ, содержащій смазочныя масла, иногда параффинъ и вазелинъ.

По удѣльному вѣсу фракціи 270—310° С. Харичковъ[1]) считаетъ возможнымъ впередъ узнать, находится ли въ данной нефти параффинъ или смазочныя масла. Авторъ раздѣляетъ всѣ сорта нефти на два класса: параффиновую и безпараффиновую нефть.

Къ I классу, параффиновой нефти, принадлежатъ сорта, у которыхъ уд. в. фракціи 270—310° С. равняется 0,825. Они содержатъ много параффина. Остатокъ вазелинообразный.

II классъ составляетъ нефть безпараффиновая, уд. в. фракціи 270—310° С. = 0,860. Параффина мало. Остатокъ жидкій или тягучій, смолистый.

I подклассъ II класса.
Остатокъ имѣетъ уд. в. выше 0,940, смолистый = нефть смолистая. (Типъ: Грозненская.)

II подклассъ II класса.
Остатокъ имѣетъ уд. в. не выше 0,910, богатъ масломъ = нефть маслообразная.

Остатокъ послѣ отгонки керосина и соларовaго масла или прямо пускается въ торговлю подъ названіемъ мазута, имѣющаго громадное примѣненіе въ отопленіи, особенно пароходныхъ и фабричныхъ котловъ, или дальше перерабатывается на смазочныя масла, при чемъ мазутъ подвергается

[1]) Ж. Р. Х. О. 29, pag. 151.

вторичной перегонкѣ при помощи перегрѣтыхъ до 300° С. водяныхъ паровъ. По Энглеру[1]) при этомъ получаются:

соларовое масло	тяжелое	10%	уд. в.	0,870,
веретенное	„	10%	„ „	0,896,
машинное	„	25%	„ „	0,908—0,910,
цилиндровое	„	3%	„ „	0,915—0,918.

Остатокъ послѣ полученія смазочныхъ маселъ обыкновенно дальше не перерабатывается и находитъ себѣ примѣненіе какъ горючій матеріалъ.

Полученные при дробной перегонкѣ нефти продукты подвергаются дальше химической очисткѣ. Эта очистка, для керосина, напримѣръ, сводится къ удаленію веществъ производящихъ кислоты, и кислородныхъ соединеній, могущихъ обусловливать окрашиваніе и скорое осмоленіе его. Изъ смазочныхъ маселъ кислоты также должны быть удалены, такъ какъ онѣ обладаютъ свойствомъ растворять металлы, вслѣдствіе чего разъѣдаютъ при смазкѣ металлическія части машинъ.

Послѣ многихъ опытовъ наилучшимъ способомъ химической очистки керосина и смазочныхъ маселъ оказалась эмпирически найденная послѣдовательная обработка крѣпкой сѣрной кислотой и растворомъ ѣдкаго натра. Концентрація раствора послѣдняго реагента для каждаго очищаемаго продукта различна, при чемъ большую роль въ правильной обработкѣ играетъ также и температура, при которой ведется реакція. При несоотвѣтствующей концентраціи щелочи и неподходящей температурѣ получается трудно отстаивающаяся эмульсія.

Обыкновенно очищеніе производится слѣдующимъ образомъ: полученныя послѣ дробной перегонки фракціи снова перегоняются, смѣшиваются съ 0,25—0,5% крѣпкой сѣрной кислоты, обыкновенно 66°B и размѣшиваются въ

[1]) E. Schmidt. Op. cit. 1896. Bd. II., pg. 108.

продолженіи ½—1 часа, послѣ чего кислота спускается; послѣ промывки очищаемаго продукта водою, кислота замѣняется соотвѣтствующей крѣпости растворомъ ѣдкаго натра.

При этомъ процессѣ очищенія керосина и смазочныхъ маселъ, какъ побочные продукты получаются:

1) Кислые отбросы, т. н. кислотный гудронъ (отбросная сѣрная кислота),

2) щелочные отбросы, т. е. отбросный ѣдкій натръ.

Количества этихъ остатковъ громадны. По вычисленіямъ Вышина[1]) для одного города Баку они ежегодно составляютъ:

80 мил. килограммовъ (около 5 милл. пудовъ); изъ нихъ

50 „ „ кислыхъ отбросовъ,

30 „ „ щелочныхъ „

Неудивительно, что въ настоящее время вниманіе всѣхъ техниковъ обращено на утилизацію этихъ продуктовъ, предназначенныхъ можетъ быть служить исходнымъ матеріаломъ для новой отрасли химической промышленности.

Въ виду такой возможности мы и посвящаемъ кислымъ и щелочнымъ отбросамъ слѣдующую отдѣльную главу.

Глава II.

Нефтяные отбросы.

Кислые отбросы или т. н. кислотный гудронъ.

Кислые нефтяные отбросы представляютъ собой, какъ уже выше сказано, сѣрную кислоту, спущенную послѣ обработки продуктовъ дробной перегонки. По наружному

[1]) Wischin. Op. cit., pg. 6.

виду это темная, почти черная, болѣе или менѣе густая жидкость, не всегда одинаковаго химическаго состава, въ зависимости отъ тѣхъ веществъ, которыя находились въ видѣ примѣси въ очищаемомъ перегонѣ. На составъ же отдѣльныхъ фракцій, полученныхъ послѣ фабричной перегонки, по Тумскому[1]), имѣютъ дѣйствіе не только химическая природа нефти и предѣлы t^0 ея перегонки, но также и многія постороннія вліянія, какъ то: самый способъ перегонки, неравномѣрное повышеніе тепературы, устройство и размѣры перегоннаго куба и т. д.

Химическое дѣйствіе сѣрной кислоты при очищеніи перегоновъ, по Вышину[2]), сводится къ слѣдующему: подъ дѣйствіемъ ея, находящіеся въ перегонѣ непредѣльные углеводороды формулы C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} (нафтилены и терпены) отчасти полимеризуются, осмоляются и окисляются, отчасти образуютъ эфиро-сѣрныя кислоты; ароматическіе углеводороды даютъ сульфокислоты; фенолообразныя вещества перегоновъ — продукты окисленія. Кислотный гудронъ слѣдовательно представляетъ собой растворъ всѣхъ этихъ соединеній въ разбавленной водой сѣрной кислотѣ.

За границей давно уже думали объ утилизаціи кислотныхъ отбросовъ и въ настоящее время имѣется уже множество патентованныхъ химическихъ препаратовъ, полученныхъ изъ кислотнаго гудрона тою или другою обработкой.

Главное мѣсто между ними занимаютъ т. н. туменолы, предложенные какъ замѣна ихтіола въ леченіи кожныхъ болѣзней.

Туменолы представляютъ собой сульфокислоты и сульфоновыя производныя непредѣльныхъ углеводородовъ нефти (за исключеніемъ нафтеновъ) и получаются выдѣленіемъ этихъ соединеній изъ кислаго гудрона посредствомъ горячей,

---

[1]) Тумскій. Технологія нефти, 1896, pag. 4.

[2]) Op. cit., pag. 6.

содержащей хлористый натръ, воды. Препаратъ очищается повторнымъ растворенiемъ въ водѣ и выдѣленiемъ изъ нея щелочами. По Харичкову[1]) туменоловые препараты фирмы Месселя въ Дармнтадтѣ обладаютъ сильно возстановляющими свойствами, переводя сулему въ каломель, соли окиси олова въ соли закиси и т. д.

Фирма Гельмерсъ[2]) въ Гамбургѣ сообщаетъ о приготовленiи цѣлой серiи, уже патентованныхъ, новыхъ препаратовъ сульфокислотъ, полученныхъ усовершенствованнымъ способомъ очищенiя туменоловъ. Препараты Гельмерса отъ туменоловыхъ кислотъ отличаются растворимостью щелочно-земельныхъ солей въ водѣ и предложены какъ растворители углеводородовъ, жировъ, жирныхъ и эфирныхъ маселъ. Окисленiемъ ихъ получается цѣлая серiя новыхъ продуктовъ, обладающихъ будто-бы сильными дезинфицирующими свойствами.

Говоря о вынiеприведенныхъ туменолахъ, нельзя не описать нѣкоторыя отечественныя дезинфицирующiя средства, предложенныя за послѣднiе 10 лѣтъ подъ различными названiями и по способу приготовленiя и химическому составу весьма напоминающiя туменолы.

I. Препаратъ „дезинфектинъ“ д-ра Бартоневича. Препаратъ приготовлялся по двумъ способамъ: старому — 1892 года и новому — 1895 года. По старому способу[3]) на 100 ч. мазута наливалось 20 ч. крѣпкой сѣрной

---

[1]) Харичковъ. Объ утилизацiи отбросовъ обробатывающей нефтяной промышленности. Докладъ въ общ. собран. Терск. отд. Имп. Русск. Технич. общ. 6 iюня 1900 г.

[2]) Helmers. Erzeugung von Tumenolen. Chemik. Ztg. 1895, pag. 1470.

[3]) Врачъ, 1892. № 46.

кислоты и къ полученному, послѣ отстаиванія, нижнему слою жидкости прибавлялся избытокъ ѣдкаго натра. Полученный продуктъ очевидно есть натровая соль отбросной сѣрной кислоты т. е. содержитъ тѣ же сульфосоединенія resp. натровыя соли (только здѣсь не выдѣленныя и неочищенныя), какъ и туменолы.

Для приготовленія дезинфектина по способу 1895 года, д-ръ Бартошевичъ ѣдкій натръ прибавлялъ не къ нижнему, а къ верхнему слою. Слѣдовательно этотъ препаратъ уже совсѣмъ иного состава, содержитъ очень мало сульфосоединеній, а состоитъ изъ смѣси натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, углеводородовъ смазочныхъ маселъ и свободнаго ѣдкаго натра.

II. Препараты Шевелина. a. „Нафтіолъ“. По Потапову[1]) изслѣдовавшему эти препараты, нафтіолъ приготовляется изъ готовыхъ или ex tempore приготовляемыхъ кислыхъ отбросовъ керосиновыхъ фракцій. Изъ кислыхъ отбросовъ „нафтіолъ“ получается повторнымъ выдѣленіемъ сульфосоединеній горячей водопроводной водой и послѣдующей обработкой ихъ амміакомъ, въ общемъ аналогично полученію ихтіолъ — аммонія. Слѣдовательно нафтіолы (ихъ приготовлено нѣсколько — различной крѣпости) представляютъ собой аммоніевыя соли туменола.

b. „Нафтоэкстрактъ“ Шевелина, щелочной реакціи, по составу похожъ на дезинфектинъ Бартошевича 1892 года, т. е. также содержитъ натровыя соли тѣхъ неочищенныхъ сульфосоединеній, которыя находятся въ туменолѣ, въ смѣси съ свободнымъ ѣдкимъ и углекислымъ натромъ.

---

[1]) Потаповъ. Матеріалы къ оцѣнкѣ обеззараживающихъ свойствъ нѣкоторыхъ производныхъ нефти. Диссертація С.-Петербургъ 1894 г.

c. „Сульфонафтенъ“ Шевелина — кислой реакціи, можетъ быть разсматриваемъ прямо какъ смѣсь неочищеннаго туменола съ сѣрной кислотой (кислые нефтяные отбросы), такъ какъ представляетъ собой нафтоэкстрактъ, изъ котораго удалена какъ свободная, такъ и связанная щелочь.

d. Нафта I и нафта II Шевелина, кислой реакціи — побочные продукты при полученіи нафтіола. Онѣ содержатъ не вступившую въ реакцію сѣрную кислоту безъ примѣси туменола и слѣдовательно должны быть разсматриваемы просто какъ неочищенная сѣрная кислота съ механической примѣсью тѣхъ органическихъ соединеній, которыя не были сульфурированы первоначальной кислотой.

Этимъ мы и заканчиваемъ перечисленіе русскихъ дезинфицирующихъ средствъ, полученныхъ изъ нефтяныхъ продуктовъ.

Вышеприведенные препараты въ томъ же порядкѣ перечислены И. Д. Купцисомъ [1]). По мнѣнію Купциса дезинфектинъ Бартошевича 1892 года и нафтіолъ Шевелина состоятъ — первое изъ натровыхъ солей кислотъ мазута, второе изъ аммоніевыхъ солей кислотъ фракціи керосина [2]). Если подъ кислотами мазута и кислотами керосиновыхъ фракцій подразумѣвать нафтеновыя кислоты (за исключеніемъ незначительныхъ количествъ другихъ летучихъ кислотъ), то этихъ кислотъ въ выше приведенныхъ препаратахъ содержаться не должно, такъ какъ извѣстно, что нафтеновыя кислоты изъ керосина и смазочныхъ маселъ сѣрной кислотой не извлекаются, а напротивъ попадаютъ въ т. н. щелочные отбросы. У Бартошевича и Шевелина дальнѣйшей обработкѣ щелочью подвергается только нижній слой представляющій отбросную сѣрную кислоту и слѣдо-

---

[1]) Купцисъ. Диссертація 1901, pg. 112 u. 113.

[2]) Купцисъ. Op. cit., pg. 113.

вательно не содержащій нафтеновыхъ кислотъ (если не считать случайную механическую примѣсь).

Это объясненіе относится также къ нафто-экстракту и сульфонафтену Шевелина, такъ какъ эти препараты въ сущности того же самаго основнаго состава какъ и оба предыдущіе.

Что касается нафты I и II, то И. Д. Купцисъ[1]) считаетъ ихъ за кислые отбросы. На основаніи приведенныхъ соображеній эти препараты представляютъ собой только одну отбросную сѣрную кислоту, такъ какъ въ нихъ отсутствуютъ сульфокислоты и другія соединенія (т. е. туменолы вообще), которыя были выдѣлены для полученія нафтіола.

Кромѣ туменоловыхъ препаратовъ изъ кислыхъ отбросовъ за границею приготовлены и другія вещества. Такъ Фрашъ взялъ патентъ на приготовленіе изъ нихъ желтаго красящаго вещества, получаемаго[2]) послѣ продолжительнаго нагрѣванія кислаго гудрона растворенiемъ его въ горячемъ ѣдкомъ натрѣ, дальше обработкой полученной вытяжки посредствомъ известковаго молока и разложеніемъ полученныхъ кальціевыхъ солей сульфокислотъ при дѣйствіи на нихъ сѣрной кислоты. Выдѣленныя кислоты обладаютъ свойствами хорошаго красящаго вещества желтаго цвѣта.

Въ Баку утилизація кислыхъ отбросовъ всецѣло сводится или къ полученію сѣрной кислоты, игнорируя органическія части отбросовъ, или къ полученію гудрона, асфальтообразной массы, при чемъ неорганическая часть отбросовъ остается необработанной.

Кромѣ обыкновенной неочищенной сѣрной кислоты, Рагозинъ и Дворковичъ предлагали также получать изъ кислотныхъ отбросовъ нордгаузенскую дымящую сѣрную

[1]) Купцисъ. Op. cit., pag. 113.

[2]) Frash. Farbstoffe aus Abfallsäure Chemik.-Ztg. 1896., pag. 747.

кислоту[1]): отбросы обрабатываются желѣзными опилками, и извлеченный образовавшійся желѣзный купоросъ прокаливаніемъ разлагается обычнымъ способомъ по уравненію:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Въ послѣднее время въ Баку особенное вниманіе обращено на обработку органической части кислотныхъ отбросовъ. Такъ, по сообщенію Харичкова,[2]) въ нефтяномъ отдѣлѣ Кавказской юбилейной выставки въ 1901 г. въ Баку гудроннымъ заводомъ Божанова и Липинскаго были выставлены многіе продукты кислотнаго гудрона, среди которыхъ, кромѣ гудрона нѣсколькихъ марокъ, находились еще различные сорта нефтяныхъ лаковъ — скипидарные, скипидароливковые и спиртовые.

Щелочные отбросы нефти.

Щелочные отбросы получаются, какъ уже выше сказано, при обработкѣ нефтяныхъ погоновъ, уже подвергнутыхъ дѣйствію крѣпкой сѣрной кислоты. Темный цвѣтъ дестиллатовъ послѣ взбалтыванія съ растворомъ ѣдкаго натра быстро исчезаетъ, рѣзкій запахъ пропадаетъ и скоро просвѣтленный очищенный продуктъ отдѣляется отъ мутнаго раствора щелочи. Послѣ тщательнаго отстаиванія щелочь спускается и керосинъ готовъ для продажи.

По наружному виду заводскіе щелочные отбросы представляютъ собой мутную молочную жидкость, имѣющую иногда кашицеобразную консистенцію. По Вышину[3]) ее можно разсматривать какъ растворъ или эмульсію главнымъ

[1]) Харичковъ. Докладъ Терск. отд. Русск. Техн. Общ. 6 іюня 1900 г.

[2]) Харичковъ. Оттискъ изъ I выпуска трудовъ Терск. отдѣл. Русск. Техн. Общ. за 1901 г.

[3]) Wischin, Op. cit., pg. 6.

образомъ натровыхъ мылъ нафтеновыхъ кислотъ, натровыхъ солей ароматическихъ сульфокислотъ и фенолообразныхъ веществъ и большихъ или меньшихъ количествъ ѣдкаго натра. Кромѣ того щелочные отбросы всегда еще содержатъ механически примѣшанные углеводороды исходнаго перегона.

Самой важной составной частью этихъ отбросовъ являются нафтеновыя кислоты. Для ихъ полученія заводскіе отбросы сгущаютъ выпариваніемъ, остатокъ растворяютъ при продолжительномъ нагрѣваніи (въ теченіи нѣсколькихъ сутокъ) въ тройномъ объемѣ дестиллированной воды и механически отдѣляютъ ихъ отъ всплывшаго наверхъ маслянистаго слоя нерастворившихся углеводородовъ. Полученный растворъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ разлагаютъ сѣрной кислотой и выдѣлившіяся кислоты отдѣляютъ отстаиваніемъ. Неорганическія части отбросовъ при этомъ въ расчетъ не принимаются.

Нужно однако сказать, что выдѣленіе нафтеновыхъ кислотъ изъ отбросовъ заводами еще мало практикуется, вслѣдствіе недостаточнаго примѣненія этихъ кислотъ въ техникѣ. Частью даже органическую часть отбросовъ вполнѣ игнорируютъ, ограничиваясь одной только регенераціей ѣдкаго натра. Но и это выполнимо только для большихъ заводовъ и при томъ выгодно лишь при высокой цѣнѣ вырабатываемаго продукта.

Такимъ образомъ утилизацію щелочныхъ отбросовъ приходится считать пока еще вопросомъ открытымъ.

Глава III.

Нафтеновыя кислоты.

Нафтеновыя кислоты находятся въ готовомъ видѣ почти во всѣхъ фракціяхъ сырой нефти, больше всего однако въ сырыхъ заводскихъ погонахъ, дающихъ керосинъ и соларовое масло. Какъ уже выше сказано, онѣ при химической заводской очисткѣ попадаютъ въ т. н. щелочные отбросы, представляющіе по этому главный матеріалъ для ихъ полученія.

Литературныя данныя о нафтеновыхъ кислотахъ вообще.

Въ 1874 году Гелль и Медингѐръ[1]) при обработкѣ щелочныхъ отбросовъ изолировали изъ нихъ смѣсь содержащихъ кислородъ веществъ кислой реакціи, которымъ впослѣдствіи дали названіе петролейныхъ кислотъ. Кислоты эти, по изслѣдованіямъ авторовъ, не подходили ни подъ одну группу извѣстныхъ уже рядовъ, а составляли совершенно особенный видъ непредѣльныхъ кислотъ общей формулы $C_nH_{2n-2}O_2$, изомерныхъ съ олеиновымъ рядомъ. Отъ кислотъ послѣдняго ряда онѣ отличались главнымъ образомъ индифферентностью при сплавленіи съ ѣдкимъ каліемъ, какъ извѣстно легко расщепляющимъ кислоты олеиноваго ряда, и другимъ отношеніемъ къ брому, съ которымъ образовали продукты замѣщенія, а не присоединенія. Эти отличительныя свойства Гелль и Медингѐръ сначала пробовали объяснить инымъ, чѣмъ у кислотъ олеиноваго ряда строеніемъ углеводородной цѣпи въ новыхъ соединеніяхъ: они предполагали, что двойной связью связаны не сосѣдніе, а дальше отстоящіе

[1]) Berl. Berichte, 1874, pg. 1216.

другъ отъ друга углеродистые атомы; впослѣдствіе тѣ-же авторы разсматривали петролейныя кислоты какъ соединенія въ родѣ лакто-алкоголей, т. е. какъ имѣющія не карбоксильную, а лишь гидроксильную группу, обусловливающую ихъ слабыя кислотныя свойства.

Дальнѣйшія изслѣдованія надъ этими интересными соединеніями произведены Марковниковымъ и Оглоблинымъ[1]). Эти авторы произвели цѣлый рядъ элементарныхъ анализовъ отдѣльныхъ погоновъ нефти и нашли кислородныя соединенія во всѣхъ безъ исключенія фракціяхъ, при томъ тѣмъ больше, чѣмъ выше содержаніе углерода въ данномъ погонѣ. Изъ щелочныхъ отбросовъ они выдѣлили кислоты, аналогичныя соединеніямъ Гелля и Мединегера; этимъ кислотамъ они дали названіе нафтеновыхъ, тутъ же высказывая мнѣніе о происхожденіи ихъ отъ уже извѣстныхъ въ то время нафтеновъ.

Марковниковъ и Оглоблинъ всего изслѣдовали 3 нафтеновыя кислоты съ содержаніемъ C_{10}, C_{11}, C_{12} т. е. дека — ундека и додеканафтеновыя кислоты. Послѣднія были изолированы обычнымъ путемъ: превращеніемъ сырыхъ кислотъ въ метиловый эфиръ, фракціонировкой послѣдняго и разложеніемъ соотвѣтствующихъ фракцій простымъ омыленіемъ при дѣйствіи спиртового раствора ѣдкаго калія. На основаніи элементарныхъ анализовъ авторы опредѣлили для кислотъ общую формулу $C_nH_{2n-2}O_2$, изомерную съ олеиновымъ рядомъ, найденную уже Гелль и Мединегеромъ. Но вопреки мнѣнію этихъ авторовъ они признали присутствіе въ нафтеновыхъ кислотахъ по крайней мѣрѣ одной карбоксильной группы, на основаніи легкаго образованія сложныхъ эфировъ, солей и другихъ кислотныхъ производныхъ.

---

1) Ж. Р. Х. О. 15, pag. 346.

Асканъ[1]) нѣсколько позже изслѣдовавшій выдѣленныя изъ общей смѣси гепта и октонафтеновыя кислоты, съ достовѣрностью доказалъ въ нихъ присутствіе карбоксильной группы. Ему удалось путемъ редуцированія гептанафтенкарбоновой кислоты посредствомъ краснаго фосфора и іодистаго водорода при 200—210° С. въ запаянной трубкѣ получить уже хорошо изслѣдованный октонафтенъ. Этимъ и была доказана кислотная группа новыхъ соединеній и ихъ близкое родство съ нафтенами.

Въ то же время Залозицкій[2]), занимавшійся опредѣленіемъ формулы строенія деканафтеновой кислоты, не призналъ въ ней группы COOH; онъ считалъ нафтеновыя кислоты соединеніями сходными съ лактоалкоголями и придаетъ имъ соотвѣтствующую конституціонную формулу. Тѣмъ не менѣе выше приведенныя мнѣнія Марковникова и Аскана удержаны до настоящаго времени, такъ какъ вполнѣ доказать свое мнѣніе Залозицкій не могъ: авторъ какъ на это указываетъ Асканъ[3]) для полученія очищенной кислоты превращаетъ изслѣдуемый продуктъ въ этиловый эфиръ, пропуская черезъ смѣсь кислоты и спирта сухой хлористо-водородный газъ, т. е. примѣнялъ способъ, употребляемый именно для полученія сложныхъ эфировъ, а отнюдь не для добыванія спиртового эфира. Свое мнѣніе о спиртовой натурѣ нафтеновыхъ кислотъ Залозицкій основываетъ на единственномъ опытѣ полученія іодистаго производнаго (посредствомъ іода и краснаго фосфора), которое онъ принялъ за іодистый эфиръ; по Аскану же это производное съ равнымъ правомъ можно считать іодидомъ кислоты. Въ виду приведенныхъ соображеній мнѣніе Залозицкаго въ настоящее время должно считаться не имѣющимъ за себя достаточныхъ основаній.

---

1) Berl. Berichte 23 (1890), pag. 867. 24 (1891), pag. 2710.
2) Ibid. 24 (1891), pag. 1808.
3) Ibid. 24 (1891), pag. 2721.

Кромѣ названныхъ, изслѣдованіями нафтеновыхъ кислотъ занимались также слѣдующіе авторы: Кремеръ и Бетхеръ[1]), изолировавшіе пентадеканафтеновую кислоту, и Харичковъ[2]), работавшій главнымъ образомъ надъ общей смѣсью всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ и надъ растворимостью ихъ солей.

Всѣ авторы безъ исключенія употребляли общій способъ изолированія отдѣльныхъ кислотъ, именно путемъ превращенія общей смѣси въ метиловый или этиловый эфиръ и фракціонировкой послѣдняго. Хотя по этому способу результаты получаются не вполнѣ точные, тѣмъ не менѣе другой способъ пока еще не найденъ.

Марковниковъ[3]) и Асканъ (также и другіе авторы) въ послѣднее время прежде превращенія кислотъ въ сложный эфиръ стали подвергать сырую смѣсь еще перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ, такъ какъ было найдено, что кажущееся разложеніе кислотъ при перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ всецѣло зависитъ отъ содержанія въ первыхъ порціяхъ перегона воды, дѣлающей эту часть мутной.

Конституція нафтеновыхъ кислотъ.

Конституція нафтеновыхъ кислотъ и въ настоящее время является еще спорною. На основаніи добытыхъ данныхъ мы принуждены ихъ расматривать пока какъ карбоновыя производныя нафтеновъ, приписывая имъ тоже строеніе углеродной цѣпи. Какъ уже выше сказано, въ настоящее время въ нафтенахъ съ достовѣрностью доказано 3 ядра:

1) гексагидрогенизированное бензольное,
2) пентаметиленовое,
3) гексаметиленовое.

---

[1]) Berl. Berichte 20 (1887), pg. 598.

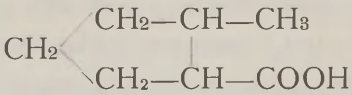
[2]) Ж. Р. Х. О. 29, pg. 691.

[3]) Ibid. 19 (1887,2), pg. 156.

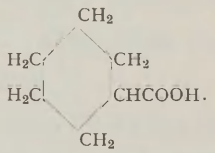
Слѣдовательно эти же самыя ядра мы принуждены искать и въ нафтеновыхъ кислотахъ.

Понятно, что существенное разъясненіе по этому вопросу могутъ лишь дать синтезы отдѣльныхъ кислотъ. Въ этомъ направленіи сдѣлано уже много изслѣдованій, такъ напр. полученіе Асканомъ[1]) и Марковниковымъ[2]) гексагидрозированной бензойной кислоты (обработкой бензойной кислоты въ щелочномъ растворѣ натріевой амальгамой при нагрѣваніи и пропусканіи углекислаго газа) доказало нетождественность ея съ изомерной гептанафтеновой или, по номенклатурѣ Аскана, гексанафтенкарбоновой кислотой, имѣющей ту же формулу $C_6 H_{11} COOH$. — Такъ какъ въ то время нафтены считались исключительно гексагидрогенизированными бензолами, то вслѣдствіе факта нетождественности гексанафтенкарбоновой и гексагидробензойной кислоты, въ ядрѣ нафтеновъ пришлось допустить и другую изомерную группировку, впослѣдствіи дѣйствительно признанную, именно въ видѣ пентаметиленоваго строенія.

Такимъ образомъ гексанафтенкарбоновую кислоту по Марковникову можно разсматривать какъ о—метил—пентаметиленкарбоновую кислоту[3]) съ формулой

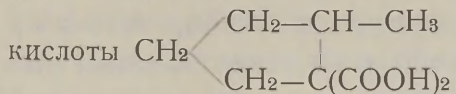


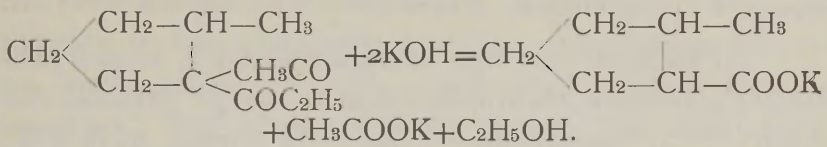
въ отличіе отъ гексагидробензойной кислоты, имѣющей формулу:



Физическимъ изомеромъ гексанафтенкарбоновой кислоты Аскана является метило—пентаметиленкарбоновая кислота

[1]) Berl. Berichte 1891, pg. 1864, 2617; 1892 pg. 886.
[2]) Ibid. 1892, pg. 370.
[3]) Ж. Р Х. О. 1899., pg. 241.

Перкина и Кольмана[1]), полученная синтетически двумя способами: 1) сплавленіемъ метил—пентаметилен—дикарбоновой кислоты  и 2) разложеніемъ посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго калія сложнаго эфира метилацетил-пентаметиленкарбоновой кислоты по уравненію:



Возможно конечно, что подобные изомеры находятся и въ готовомъ состояніи въ общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ, (для деканафтеновой кислоты въ нефти Марковниковымъ найдены и изолированы, напр. уже 3 изомера), что конечно весьма затрудняетъ, какъ полученіе отдѣльныхъ кислотъ въ чистомъ видѣ, такъ и самое изслѣдованіе ихъ. Надо полагать, что пока не будетъ найденъ лучшій способъ раздѣленія кислотъ, чѣмъ превращеніе ихъ въ сложные эфиры и фракціонировка послѣднихъ, мы долго еще будемъ встрѣчать много противорѣчій въ изслѣдованіяхъ отдѣльныхъ авторовъ, противорѣчій, уже въ настоящее время весьма усложняющихъ изученіе литературы нафтеновыхъ кислотъ.

Химическія производныя нафтеновыхъ кислотъ.

Между производными нафтеновыхъ кислотъ на первомъ мѣстѣ стоятъ ихъ соли.

Уже Гелль и Медингѐръ[2]) указали на некристаллическое строеніе послѣднихъ и на растворимость свинцовыхъ солей въ эфирѣ, характеризующую кислоты, какъ принадлежащія къ непредѣльному ряду.

Для элементарнаго анализа принято было употреблять серебряныя соли нефтеновыхъ кислотъ, получающіяся въ

[1]) Berl. Berichte 21., pg. 739.
[2]) Berl. Berichte — 1874, pag. 1216.

видѣ творожистаго осадка при прибавленіи раствора азотнокислаго серебра къ нейтрализованному амміакомъ раствору нафтеновой кислоты. Въ послѣднее время Харичковымъ[1]). изслѣдовавшимъ свойства солей всей смѣси кислотъ, для этой цѣли предложена кальціевая соль, показывающая неясные признаки кристалличности и послѣ сушки легко превратимая въ порошокъ.

Что касается свойствъ остальныхъ солей, то смотря по способу обработки нѣкоторыя изъ нихъ (напр.: баріевыя соли гепта — и октонафтеновыхъ кислотъ) могутъ быть получены или въ аморфномъ или не ясно кристаллическомъ видѣ[2]); въ общемъ же всѣ соли обыкновенно показываютъ консистенцію мази или пластыря, что весьма затрудняетъ полученіе ихъ въ чистомъ видѣ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ послѣднее было бы даже совершенно невозможно, если бы не удалось извлечь ихъ углеводородостыми растворителями. Выпариваніемъ послѣднихъ и получаются эти соли въ чистомъ видѣ.

Харичковъ[3]) подробно изслѣдовавшій отношеніе нафтеновыхъ солей къ двумъ растворителямъ — водѣ и нафтянымъ углеводородамъ —, раздѣляетъ всѣ соли нафтеновыхъ кислотъ на слѣдующія 3 группы:

1) соли растворимыя въ водѣ, мало или вовсе нерастворимыя въ углеводородахъ: соли калія, натрія, всѣхъ щелочей и серебра; послѣднюю можно было бы и выдѣлить въ особую группу, какъ не растворимую въ водѣ и нерастворимую въ углеводородахъ[4]);

2) соли мало растворимыя въ водѣ и не растворимыя въ углеводородахъ: соли щелочныхъ земель;

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 29, pag. 691.

[2]) Askan. Berl. Berichte 23, pag. 867; 24, pag. 2410.

[3]) Ж. Р. Х. О. 29, pag. 691.

[4]) По нашему мнѣнію серебряныя соли слѣдовало бы скорѣе отнести ко II группѣ.

3) соли мало или вовсе не растворимыя въ водѣ, но растворимыя въ углеводородахъ: соли тяжелыхъ металловъ и алюминія.

Между солями 3-ей группы особенный интересъ имѣетъ мѣдная соль, такъ какъ она по Харичкову[1]) можетъ быть примѣнена для качественнаго анализа нафтеновыхъ кислотъ. Для этого къ раствору натровыхъ солей послѣднихъ прибавляютъ растворъ мѣднаго купороса и полученную мѣдную соль нафтеновыхъ кислотъ извлекаютъ взбалтываніемъ съ бензиномъ. При этомъ замѣчается рѣзкое измѣненіе цвѣта: темно-синій цвѣтъ мѣдной соли нафтеновой кислоты изчезаетъ и бензинъ окрашивается въ интенсивно-зеленый цвѣтъ. Такое измѣненіе цвѣта, по Харичкову, зависитъ оттого, что въ бензинѣ растворяется безводная соль, связывающая частицы бензина на подобіе кристаллизаціонной воды.

Изъ остальныхъ химическихъ производныхъ важны еще сложные эфиры, легко получающіеся, какъ уже неоднократно замѣчено, пропусканіемъ сухаго хлористоводороднаго газа въ спиртовой растворъ нафтеновой кислоты. Кромѣ этого Асканъ[2]) примѣнялъ еще старый способъ съ сѣрной кислотой, по которому получалъ вполнѣ удовлетворительные результаты.

Амиды, хлорангидриды, нитрилы изъ нафтеновыхъ кислотъ легко получаются обычными способами и потому мы говорить объ этомъ отдѣльно не будемъ.

Въ заключеніе химическаго очерка о нафтеновыхъ кислотахъ приведемъ еще въ видѣ таблицы химическій составъ и главнѣйшія химическія свойства извѣстныхъ и болѣе или менѣе подробно изслѣдованныхъ нафтеновыхъ кислотъ и ихъ солей, выдѣленныхъ изъ нефти и ея продуктовъ[3]).

[1]) Loco cit.

[2]) Berliner Berichte, 23, pag. 867.

[3]) Такая таблица приведена уже въ трудѣ И. Д. Купциса, но, къ сожалѣнію, въ нее вкрались нѣкоторыя ошибки и опечатки.

Свойства нафтеновыхъ кислотъ,

Кислоты.	Формула.	Консистенція.	Авторъ.	Уд. в. кислоты.
I. Гексанафтенкарбоновая или Гептанафтеновая	$C_6H_{11}COOH$ или $C_7H_{12}O_2$	Жидкость	Асканъ [1]	0,95025 при 18,4° С.
			Марковниковъ [2]	0,9712 при 0,° С.
II. Гептанафтенкарбоновая или Октонафтеновая	$C_7H_{13}COOH$ или $C_8H_{14}O_2$	Жидкость	Асканъ [3]	0,9982 при 0° С.
			Марковниковъ [4]	1,0020 при 0° С.
III. Октонафтенкарбоновая или Нононафтеновая	$C_8H_{15}COOH$ или $C_9H_{16}O_2$	Жидкость	Асканъ [5]	0,9893 при 0° С.
			Марковниковъ [6]	0,9902 при 0° С.
IV. Нононафтенкарбоновая или Деканафтеновая	$C_9H_{17}COOH$ или $C_{10}H_{18}O_2$	Жидкость	Марковниковъ [7] [8] 1 2 3	—
V. Деканафтенкарбоновая или Ундеканафтеновая	$C_{10}H_{19}COOH$ или $C_{11}H_{20}O_2$	Жидкость	Марковниковъ [9]	—
			Гелль и Мединге-ръ [10]	0,982 при 0° С.
VI. Ундеканафтенкарбоновая или Додеканафтеновая	$C_{11}H_{21}COOH$ или $C_{12}H_{22}O_2$	Жидкость	Марковниковъ [11]	—
			Залозицкій [12]	—
VII. Додеканафтенкарбоновая или Тридеканафтеновая	$C_{12}H_{23}COOH$ или $C_{13}H_{24}O_2$	Жидкость	Харичковъ [13]	—
VIII. Тридеканафтенкарбоновая или Тетрадеканафтеновая	$C_{13}H_{25}COOH$ или $C_{14}H_{26}O_2$	—	—	—
IX. Тетрадеканафтенкарбоновая или Пентадеканафтеновая	$C_{14}H_{27}COOH$ или $C_{15}H_{28}O_2$	Жидкость	Кремеръ и Бетхеръ [14]	0,951 при 15° С.

[1]) Berl. Berichte 23, pag. 867.
[2]) Ж. Р. Х. О. 1899, pag. 241.
[3]) Berl. Berichte 24, pag. 2710.
[4]) Ж. Р. Х. О. 19, 156; 25, pag. 631.
[5]) Berl. Berichte 24, pag. 2723.
[6]) Ж. Р. Х. О. 27 (2), pag. 4.
[7]) Ж. Р. Х. О. 27 (2), pag. 4.

изолированныхъ изъ нефти.

t° кипѣнія кислоты.	t° кипѣнія метиловаго эфира.	t° плавленія амида.	Кальціевая соль.	Натровая соль.	Примѣчанія.
215—217° С.	165,5-167,5° С	123,5° С.	Изъ холодн. раств. — крист. изъ гор. аморф.	Неясно кристаллическ.	= о. метилпентаметиленкарбоновая кислота (по Марковникову).
215—216° С.	164—165° С.	120-123,5° С..	—	—	
237—239° С.	190—192° С.	133° С.	При 140° С. = длин. иглы	При 100° С. иглы	= т. н. α октонафтеновая кислота
237—238° С.	189—190° С.	128—129° С.	Въ эксикаторѣ длинныя иглы	Бѣлый порошокъ.	
251—253° С.	211—213° С.	128—129° С.	—	—	
251° С.	205—206° С.	126—127° С.	—	не кристаллическая густая масса	
256—257° С. 257—258° С. 265° С.	отъ 208—216° С. 225—228° С.	121—123° С. 101—105° С.	—	—	
—	225—230° С.	126—129° С.	—	—	= т. н. Петролейная кислота
258—261° С. безъ поправки	—	—	—	Консистенціи меда	
265—285° С.	226—229° С.	—	—	—	
270—280° С.	—	—	—	—	
225—230° С. при 100 mm !!	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
300—310° С.	280—290° С.	—	—	—	

[8]) Ж. Р. Х.. О. 19 pag. 156.
[9]) Ж. Р. Х. О. 19, pag. 156.
[10]) Berl. Berichte 1874, pag. 1216.
[11]) Ж. Р. Х. О. 15, pag. 345.
[12]) Berl. Berichte 24, pag. 1808.
[13]) Ж. Р. Х. О. 29, pag. 691.
[14]) Berl. Berichte 20, pag. 598.

Глава IV.

Примѣненіе нафтеновыхъ кислотъ въ техникѣ.

Уже первые изслѣдователи нафтеновыхъ кислотъ обратили вниманіе техниковъ на этотъ сырой матеріалъ, ожидающій надлежащей эксплоатаціи. Такъ Марковниковъ[1]) уже въ 1883 году предложилъ сырыя кислоты взамѣнъ жидкихъ жировъ при мыловареніи. Съ тѣхъ поръ для утилизаціи нафтеновыхъ кислотъ сдѣлано масса предложеній, изъ которыхъ самыя главныя разобраны ниже. Здѣсь же укажемъ еще на одну причину, побуждающую какъ можно скорѣе найти примѣненіе для отбросовъ, именно на опасность загрязненія воды рѣкъ и другихъ источниковъ, доставляющихъ питьевую воду, нефтяными кислотами изъ щелочныхъ отбросовъ, загрязненія, могущаго являться причиною вымиранія рыбъ.

Проф. Хлопинъ совмѣстно съ студ. Никитинымъ[2]) доказали вредъ нефти и нефтяныхъ продуктовъ для рыбъ и замѣтили, что неядовитый для рыбъ керосинъ дѣлается ядовитымъ, если его налить на поверхность воды, т. е. при такихъ условіяхъ, когда онъ въ состояніи частью окислиться съ образованіемъ кислородъ содержащихъ продуктовъ. Дальше Проф. Хлопинъ въ 1898 г. при извлеченіи мазута 1% растворомъ ѣдкаго натра получалъ громадную окисляемость 826,5 мгр. на 1 литръ воды, что сдѣлало весьма вѣроятнымъ предположеніе, что растворимыя ядовитыя вещества нефти имѣютъ кислотный характеръ. Что данное предположеніе было справедливо, доказали дальнѣйшія изслѣдованія надъ ядовитостью нефтяныхъ продуктовъ относительно рыбъ въ его же лабораторіи И. Д. Купциса, который работалъ со щелочной вытяжкой нефтяныхъ продуктовъ; этотъ авторъ

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 15, pag. 346.

[2]) Проф. Хлопинъ и студ. Никитинъ. Вліяніе нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ. С.-Петербургъ 1899. Оттискъ врача 1898 № 51.

пришелъ къ заключенію, что ядовитыя для рыбъ вещества нефти заключаются помимо предѣльныхъ углеводородовъ состава C_5H_{12}—C_8H_{18} и небольшаго количества летучихъ кислотъ и феноловъ, главнымъ образомъ въ нафтеновыхъ кислотахъ, представляющихъ главный по силѣ рыбный ядъ нефти. Цѣлымъ рядомъ опытовъ о вліяніи различныхъ солей на растворимость ядовитыхъ веществъ нефти и ея продуктовъ упоминаемый авторъ подтвердилъ указанный проф. Г. В. Хлопинымъ фактъ большей растворимости нефти въ рѣчной водѣ сравнительно съ водой морской[1]) и то, что обыкновенная рѣчная вода является хорошимъ растворителемъ и этимъ самымъ еще разъ указалъ на всю опасность для рыбнаго населенія перевозки сырыхъ нефтяныхъ продуктовъ въ простыхъ деревянныхъ баржахъ, трюмная вода которыхъ постоянно извлекаетъ кислоты изъ перевозимыхъ нефтяныхъ продуктовъ. Во сколько же разъ большая опасность является отъ спуска концентрированныхъ щелочныхъ отбросовъ въ воду, какъ это имѣетъ мѣсто въ настоящее время.

Изъ всѣхъ предложенныхъ различными авторами проектовъ утилизаціи нафтеновыхъ кислотъ мы разсмотримъ лишь самые главные; изъ нихъ насъ больше всего интересуютъ наблюденія надъ дезинфицирующими свойствами нафтеновыхъ кислотъ.

Уже въ 1886 г. Земмлеръ[2]) указывалъ на то, что „нефтяное мыло“, подъ которымъ онъ подразумѣвалъ „смѣсь кислой эмульсіи съ нефтью“ уничтожаетъ зародыши насѣкомыхъ. Подобная же смѣсь приготовленная изъ эмульсіи нефти, простаго мыла и растительныхъ экстрактовъ, въ Германіи долгое время употреблялось для этой же цѣли.

[1]) Купцисъ. Op. cit., стр. 89.

[2]) По докладу Харичкова печатанному въ 1901 г. объ утилизаціи отбросовъ обрабатывающей нефтяной промышленности.

Въ 1898 г. Кунце [1]) впервые предложилъ нефтяное мыло т. е. натровое мыло нафтеновыхъ кислотъ, какъ антипаразитное средство.

Въ слѣдующемъ году Гансъ въ Тріэстѣ, раньше рекомендовавшій нафтеновое мыло для уничтоженія древесныхъ паразитовъ, но не сдѣлавшій лабораторныхъ опытовъ, какъ это сдѣлалъ впослѣдствіи Харичковъ, предложилъ вмѣсто мыла пользоваться свободными нафтеновыми кислотами или ихъ сложными эфирами. Послѣднее, по Харичкову, не цѣлесообразно, такъ какъ по его мнѣнію преимущество эфировъ надъ чистыми кислотами и ихъ солями, едва ли значительно, при несравненно болѣе высокой цѣнѣ предлагаемыхъ соединеній.

Харичковъ [2]) самъ изслѣдовалъ дѣйствіе чистыхъ кислотъ, а также и нѣкоторыхъ изъ ихъ солей на древесные паразиты — Bac. amylobacter, Aspergillus niger и Polyporis; онъ нашелъ, что 1% концентрація нафтеновыхъ солей resp. эмульсій самыхъ кислотъ уже убиваетъ эти паразиты. Только натровыя соли, по его мнѣнію, оказываются безсильными въ этой борьбѣ. Нужно однако замѣтить, что какъ разъ эти самыя соли были рекомандованы прежними авторами для защиты деревьевъ отъ паразитовъ. — На основаніи своихъ опытовъ Харичковъ предлагаетъ примѣненіе нафтеновыхъ кислотъ и въ частности ихъ мѣдной соли, растворенной въ тяжеломъ бензинѣ для пропитыванія желѣзнодорожныхъ шпалъ, съ цѣлью защиты отъ древесныхъ паразитовъ. Этимъ самымъ утилизировалось бы два малоцѣнныхъ продукта — углеводороды бензинныхъ фракцій, какъ уже выше сказано, въ бакинскихъ заводахъ дальше не обрабатываемые, и щелочные отбросы, въ частности выдѣленныя изъ нихъ нафтеновыя кислоты.

---

[1]) По реферату Харичкова 1901 г.

[2]) Харичковъ. О примѣненіи нефтяныхъ продуктовъ для пропитыванія желѣзнодорожынхъ шпалъ.

Всѣ эти предложенія касаются эксплоатаціи только сырыхъ нафтеновыхъ кислотъ, какими онѣ получаются послѣ перваго выдѣленія изъ щелочныхъ отбросовъ, безъ дальнѣйшей очистки. Извѣстно, что кислоты въ этомъ видѣ содержатъ еще различныя примѣси, какъ-то: сульфокислоты, летучія кислоты, слѣды феноловъ и. т. д. Вслѣдствіе этого является вопросъ, не должно ли часть замѣченныхъ антисептическихъ свойствъ приписать и этимъ постороннымъ примѣсямъ.

Въ силу этого соображенія въ 1900 г. въ Гигіеническомъ институтѣ Юрьевскаго университета И. Д. Купцисомъ [1]) были начаты опыты надъ вліяніемъ чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ на патогенныя бактеріи. Результаты этихъ изслѣдованій показали, что и чистыя нафтеновыя кислоты обладаютъ положительными дезинфицирующими свойствами, убивая холерные вибріоны въ концентраціи 1 : 2000 менѣе, чѣмъ въ 5 минутъ; въ тотъ же короткій срокъ дѣйствуютъ и на Staphylococcus pyogenes alb. et flav въ концентраціи 1 : 200; а въ сильной эмульсіи (1 : 10) убиваютъ даже бациллы (со спорами) сибирской язвы. Подобные результаты сдѣлали весьма желательнымъ дальнѣйшее изслѣдованіе дезинфицирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ. Кромѣ того интересно было узнать, всѣмъ ли кислотамъ гомологическаго ряда принадлежитъ одинаковое дезинфицирующее дѣйствіе; затѣмъ важно было констатировать и отношеніе растворимыхъ въ водѣ солей нафтеновыхъ кислотъ, въ частности натровыхъ, къ патогеннымъ бактеріямъ, такъ какъ сами кислоты вслѣдствіе неудобнаго эмульсированія съ водой на практикѣ плохо примѣнимы.

Изученіе этихъ вопросовъ и составляетъ задачу настоящей работы, имѣющей слѣдовательно цѣлью:

---

1) Купцисъ. Op. cit., pag. 115, 116, 117, 118.

1) выдѣлить нафтеновыя кислоты въ чистомъ видѣ и раздѣлить ихъ на отдѣльные гомологи resp. фракціи;

2) повторить и расширить опыты надъ дезинфицирующими свойствами **общей смѣси** очищенныхъ кислотъ, начатыхъ И. Д. Купцисомъ;

3) изслѣдовать **отдѣльныя фракціи** кислотъ и ихъ натровыя соли относительно антисептическаго дѣйствія, и

4) произвести также опыты относительно дѣйствія **отдѣльныхъ фракцій** кислотъ на теплокровныхъ животныхъ въ виду возможности введенія нафтеновыхъ кислотъ или ихъ производныхъ въ медицинскую практику.

Что касается другихъ предложеній для утилизаціи нафтеновыхъ кислотъ, то слѣдуетъ указать на предложеніе употреблять ихъ въ мыловареніи и въ видѣ сиккативовъ.

Отмѣтимъ, что кромѣ того нафтеновыя кислоты, какъ и органическія части кислыхъ отбросовъ были предложены для приготовленія красящихъ веществъ. Подробности этого предложенія описаны въ статьѣ проф. Лидова, напечатанной въ Ж. Р. Х. О. 1898, pag. 152.

Какъ суррогатъ олеиновой кислоты, нафтеновыя кислоты были предложены уже Марковниковымъ и Оглоблинымъ [1]). Впослѣдствіи это предложеніе снова было сдѣлано различными авторами, которые всѣ указываютъ на легкое образованіе нафтеноваго мыла и высокую способность послѣдняго пѣниться. Тѣмъ не менѣе такое примѣненіе не можетъ считаться раціональнымъ, такъ какъ нафтеновыя кислоты образуютъ только мягкія мыла, которыя по этому могутъ находить сбытъ лишь какъ примѣсь къ обыкновенному мылу, и кромѣ того обладаютъ довольно непріятнымъ запахомъ. Послѣднее свойство по Вышину [2]) зависитъ лишь

[1]) Ж. Р. Х. О. 15, 346.

[2]) Wischin. Die Naphiene. 1901, pag. 8.

отъ примѣшанныхъ къ кислотамъ нѣкоторыхъ особыхъ веществъ, которыя при соотвѣтствующей очисткѣ или химической переработкѣ могутъ, быть можетъ, потерять свой непріятный запахъ. Это предположеніе однако ни чѣмъ не обосновано и во всякомъ случаѣ еще ждетъ подтвержденія.

Несмотря на всѣ вышеприведенныя недостатки, на практикѣ нѣкоторыми заводами уже сдѣланы попытки ввести нафтеновыя кислоты вмѣстѣ съ натуральными жирами въ составъ мыла. Такъ фирма А. М. Жуковъ въ С.-Петербургѣ на интернаціональной выставкѣ въ Парижѣ въ 1900 году выставляла образцы нафтеновыхъ мылъ, содержащихъ отъ 20—30% нафтеновыхъ кислотъ [1]).

Подобное мыло со соотвѣтствующимъ торговымъ названіемъ конечно, можетъ свободно обращаться въ продажѣ. Если же выпускаются нафтеновыя мыла безъ всякаго обозначенія, то это должно считаться фальсификаціей и не можетъ быть допустимо.

Къ счастію подобная примѣсь къ мыламъ по Харичкову, легко узнается обработкой мыльнаго раствора мѣднымъ купоросомъ и послѣдующимъ взбалтываніемъ съ бензиномъ; бензинъ при этомъ окрашивается въ ярко-зеленый цвѣтъ отъ растворившейся безводной мѣдной соли нафтеновыхъ кислотъ. Количественныя опредѣленія находящихся въ нафтеновомъ мылѣ нафтеновыхъ кислотъ, сколько намъ извѣстно, пока еще не сдѣланы.

Кромѣ мыла Харичковъ [2]) предлагалъ еще употреблять нафтеновыя кислоты для составленія т. н. сиккативовъ, т. е. скоро высыхающихъ масляныхъ красокъ. По изслѣдованіямъ

[1]) Exposition internationale universelle de Paris 1900. A. M. Schukoff St. Petersburg.

[2]) Харичковъ. Объ утилизаціи отбросовъ обрабатывающей нефтяной промышленности. Докладъ, 6 Іюня 1900.

автора полученіе растворимаго въ маслахъ хорошаго сиккатива изъ нафтеновыхъ кислотъ достигается продолжительной варкой (до 43 часовъ) смѣси марганцевыхъ и свинцовыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ съ льнянымъ масломъ.

Этимъ мы и закончимъ краткій литературный очеркъ работы и перейдемъ къ изложенію собственныхъ изслѣдованій.

II. Экспериментальная часть.

Какъ уже выше сказано, цѣлью нашей работы являлось изслѣдованіе дезинфицирующихъ свойствъ отдѣльныхъ фракцій чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ. Бактеріологическое изслѣдованіе по этому будетъ главнымъ отдѣломъ, а химическая часть ограничится лишь описаніемъ методики выдѣленія чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ изъ щелочныхъ отбросовъ, и раздѣленія общей смѣси на отдѣльныя фракціи. Кромѣ того въ ней описано также приготовленіе натровыхъ солей и сообщено нѣкоторыя свѣдѣнія о нафтеновомъ мылѣ.

Глава I.

Химическая часть.

Выдѣленіе нафтеновыхъ кислотъ изъ щелочныхъ отбросовъ, ихъ фракціонировка и дальнѣйшая очистка.

Для цѣлей нашей работы мы пользовались щелочными, уже сгущенными отбросами керосинныхъ фракцій бакинской нефти, полученныхъ черезъ посредство торговаго дома А. М. Жуковъ въ С. Петербургѣ. Отбросы эти имѣли видъ густой темной массы, на поверхности которой при стояніи выдѣлялся слой желтаго масла, судя по удѣльному вѣсу, соларовaго.

Для первой очистки густые отбросы разведены 4-хъ кратнымъ объемомъ дестилированной воды, и въ теченіе

нѣсколькихъ сутокъ нагрѣвались на паровой банѣ до полнаго растворенія нафтеноваго мыла. Всплывшіе на поверхность нерастворившіеся углеводороды, судя по удѣльному вѣсу соляровое масло, были удалены механически посредствомъ раздѣлительной воронки, а прозрачный, темнокрасный растворъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, послѣ фильтраціи, разлагался разведенной сѣрной кислотой, которая прибавлялась мало по малу (при постоянномъ взбалтываніи жидкости), до ясно кислой реакціи. Нафтеновыя кислоты послѣ такой обработки выдѣляются въ видѣ густого масла съ керосиннымъ запахомъ, плавающаго поверхъ воднаго раствора сѣрнокислаго натра. Отъ послѣдняго кислоты были отдѣлены посредствомъ раздѣлительной воронки, многократно промывались горячей водой, пока послѣдняя не показывала болѣе реакціи на сѣрную кислоту, послѣ чего, въ теченіе нѣсколькихъ часовъ кислоты нагрѣвались на водяной банѣ для просвѣтленія, т. е. удаленія воды.

Первыя нѣсколько мутныя промывныя воды вмѣстѣ съ растворомъ сѣрнокислаго натра, содержащія въ растворѣ нѣкоторое количество нафтеновыхъ кислотъ, взбалтывались съ эфиромъ, послѣ отгонки котораго полученныя кислоты присоединялись къ общей массѣ.

Профильтрованныя сырыя (т. е. еще не очищенныя) кислоты имѣютъ видъ густой, темнокрасной, прозрачной жидкости, удѣльнаго вѣса 0,9731. при 15^0 С. Запахъ ихъ керосинный, непріятный. При нагрѣваніи кислоты разжижаются, выдѣляя при этомъ пары, сильно раздражающіе дыхательные пути и вызывающіе кашель.

100 граммъ сырыхъ кислотъ для нейтрализаціи потребовали 16,15 граммъ сухаго ѣдкаго натра, и съ этимъ количествомъ щелочи легко давали прозрачный растворъ. Всего изъ 25 килограммъ отбросовъ (полученныхъ нами уже въ сгущенномъ видѣ), добыто $9^1/_2$ килограммъ сырыхъ кислотъ, т. е. около 38%; соларовaго же масла въ отбросахъ оказалось около 10%.

Очистка сырыхъ кислотъ.

Согласно литературнымъ указаніямъ очистка сырыхъ кислотъ главнымъ образомъ сводилась къ превращенію ихъ въ сложный метиловый эфиръ и къ послѣдующему омыленію послѣдняго. До превращенія въ эфиръ смѣсь кислотъ предварительно очищалась повторнымъ растворенiемъ въ ѣдкомъ и углекисломъ натрѣ (въ первомъ для удаленія керосинныхъ углеводородовъ и во второмъ для освобожденія отъ фенолообразныхъ веществъ, могущихъ въ ней находиться); затѣмъ обработанная такимъ образомъ смѣсь кислотъ, подвергалась перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ. Такъ какъ такая перегонка, вслѣдствіе кажущагося разложенія первыхъ частей (до 200° С.) нѣкоторыми авторами еще и до настоящаго времени не допускается, то мы должны здѣсь обратить вниманіе на то обстоятельство, что и Марковниковъ, выразившій сначала то же опасеніе[1]), впослѣдствіе самъ опровергъ его[2]) и что большинство авторовъ, занимавшихся изолированіемъ отдѣльныхъ нафтеновыхъ кислотъ, какъ то: Асканъ, Марковниковъ, Кремеръ и Бетхеръ и др. прежде превращенія въ сложный эфиръ, предварительно перегоняли эти кислоты подъ обыкновеннымъ давленіемъ. Такъ, напримѣръ, Кремеръ и Бетхеръ[3]), изслѣдовавшіе двѣ модификаціи пентадеканафтеновой кислоты (кипящую при 300—310° С.), полученныя — одна перегонкою подъ обыкновеннымъ давленіемъ, другая при 140 mm ртути доказали полную тождественность обоихъ продуктовъ.

Наши кислоты были перегнаны въ стеклянной колбѣ съ дефлегматоромъ Линнеманна съ двумя шарами длинною въ 30 cm. Изъ общей массы нафтеновыхъ кислотъ послѣ нѣсколькихъ перегонокъ, были выдѣлены слѣдующія фракціи:

[1]) Ж. Р. Х. О. Т. 15, pag. 237.

[2]) Ж. Р. Х. О. Т. 19, (1887) (2), pag. 156.

[3]) Berliner Berichte 20 (1887), pag. 598.

1) часть, кипящая ниже 200° С; мутная отъ содержанія воды, съ сильнымъ запахомъ меркаптана, должно быть вслѣдствіе перешедшихъ сульфокислотъ; такъ какъ она не содержитъ извѣстныхъ нафтеновыхъ кислотъ, то дальше и не обрабатывалась.

2) фракція 200—270° С. удѣльнаго вѣса 0,9545 по литературнымъ даннымъ содержитъ хорошо изученныя кислоты съ содержаніемъ въ частцѣ C_7—C_{11}. т. е. гепта, окто, нона, дека и ундеканафтеновыя кислоты, и ихъ изомеры. На 100 частей кислотъ требуется для нейтрализаціи 20,53 частей сухаго ѣдкаго натра.

3) фракція 270—310° С. удѣльнаго вѣса 0,9653, на 100 частей кислотъ требуется для нейтрализаціи: 16,95 частей сухаго ѣдкаго натра. Содержитъ мало изслѣдованныя кислоты: додека, тридека, (тетрадека), пентадеканафтеновыя кислоты и ихъ изомеры.

Всѣ эти фракціи получались совершенно прозрачными, безцвѣтными, безъ всякихъ признаковъ разложенія, за исключеніемъ фракціи 200° С., мутной, вслѣдствіе содержанія воды.

Естественными отбросами этой перегонки являлись части послѣ отгонки отдѣльныхъ фракцій; они также оставлены для бактеріологическаго изслѣдованія, подъ названіемъ неочищенныхъ нафтеновыхъ кислотъ (acida naphtenica cruda). Если первоначальную смѣсь сырыхъ (не перегнанныхъ) кислотъ назвать „неочищенныя кислоты № I“ (acida cruda № I), то „неочищенныя кислоты № II“ (acida cruda № II) будутъ означать остатокъ послѣ отгонки кислотъ, кипящихъ до 270° С., а „неочищенныя кислоты № III“ (Acida cruda № III) остатокъ послѣ отгонки кислотъ, кипящихъ до 310° С.

Acida cruda № II, (кипящія выше 270° С) имѣютъ удѣльный вѣсъ 0,9807 (при 15° С), густую, сиропообразную консистенцію и требовали для нейтрализаціи на 100 частей 14,62 частей сухаго ѣдкаго натра; онѣ прозрачны, чернобураго цвѣта. Acida cruda № III (кипящія выше 310° С), имѣютъ удѣльный вѣсъ

0,9811 (при 15° С), дегтеобразную консистенцію, 100 вѣсовыхъ частей ихъ для нейтрализаціи требовали 6,856 частей сухаго ѣдкаго натра; онѣ чернаго цвѣта, въ ѣдкомъ натрѣ не вполнѣ растворимы, образуютъ остатокъ смолистообразнаго вещества.

Полученныя фракціи кислотъ 200—270° С. и 270—310° С. для дальнѣйшей очистки превращенымъ ветиловый эфиръ. При этомъ мы пользовались старымъ способомъ этерификаціи: при помощи сѣрной кислоты, вновь рекомендуемымъ Асканомъ, какъ наиболѣе простой и цѣлеобразный. По этому способу 1 часть кислотъ растворялась въ 1½ частяхъ метиловаго спирта и къ полученной смѣси мало по малу прибавлялось ½ части крѣпкой сѣрной кислоты. Безцвѣтный сначала растворъ бурѣлъ и сильно нагрѣвался, когда къ нему было прибавлено половинное количество сѣрной кислоты, а затѣмъ началъ выдѣляться уже готовый сложный эфиръ. Прибавляя затѣмъ осторожно остальную часть сѣрной кислоты, мы оставляли смѣсь стоять до полнаго охлажденія, послѣ чего сложный эфиръ выдѣлялся прибавленіемъ избытка дестилированной воды. Выходъ равнялся приблизительно вѣсу взятой кислоты. Дальнѣйшая очистка полученнаго эфира состояла въ сильномъ взбалтываніи его съ 5% растворомъ ѣдкаго натра (для удаленія кислоты, не вошедшей въ реакцію), отстаиваніи въ раздѣлительной воронкѣ, въ многократномъ промываніи водой; получаемый такимъ образомъ сложный эфиръ высушивался прибавленіемъ хлористаго кальція. Такимъ образомъ получались совершенно прозрачные, желтоватаго цвѣта эфиры, пріятнаго фруктоваго запаха, долго сохраняющагося въ платьѣ, а въ разведенномъ состояніи, напоминающаго деревянное масло. Сложные эфиры уже послѣ первой перегонки получались совершенно безцвѣтными; но такъ какъ выше 240—250° С., замѣчалось частичное разложеніе ихъ съ обугливаніемъ остающейся въ колбѣ части, то могли быть перегнаны лишь эфиры кипящіе до 240° С., что соотвѣтствуетъ кислотамъ съ точкой кипѣнія 200—270° С. Мети-

ловый эфиръ фракціи кислотъ 270—310° С., былъ прямо подвергнутъ омыленію посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго калія и полученная каліевая соль чистыхъ кислотъ разложена разведенной сѣрной кислотой. Чистыя кислоты извлекались затѣмъ эфиромъ, послѣ отгонки котораго и получались сами кислоты.

Суммируя теперь весь выходъ главныхъ фракцій изъ сырыхъ нафтеновыхъ кислотъ, а также количество остатковъ, названныхъ нами acida naphtenica cruda, мы можемъ сопоставить результаты въ слѣдующей таблицѣ:

Первоначальная смѣсь сырыхъ кислотъ, т. е. acida naphtenica cruda № I удѣльнаго вѣса 0,9731 (15° С.), 100 частей которыхъ требовали для нейтрализаціи 16,15 частей сухаго ѣдкаго натра дала слѣдующія фракціи и остатки:

Названіе фракціи.	% выходъ.	Содержаніе гомологовъ.	Удѣльн. вѣсъ при 15° С.	Количество ѣдкаго натра для нейтрал. 100 в.ч. кислотъ.
1) Часть кипящая ниже 200° С.	до 2%	Этотъ выходъ представляетъ собою собственно и отбросы содержащіе воду, сульфокислоты и. т. д., но не содержитъ извѣстныхъ нафтеновыхъ кислотъ.		
2) Фракція 200—270° С.	23%	Отъ $C_7H_{12}O_2$ до $C_{11}H_{20}O_2$.	0,9545	20,53
3) Фракція 270—310° С.	12%	Отъ $C_{12}H_{22}O_2$ до $C_{15}H_{28}O_2$.	0,96531	16,95
4) Остатокъ послѣ отгонки фракціи 200—270° С. (Acida naphtenica cruda № II).	до 75%	Отъ $C_{12}H_{22}O_2$ до $C_{15}H_{28}O_2$ кромѣ того высшіе гомол.	0,9807	14,62
5) Остатокъ послѣ отгонки фракціи 270—310° С. (Acida cruda № III).	до 63%	Гомологи кипящіе выше 310° С. до сихъ поръ еще неизслѣдованные.	0,9811	6,85

Изолированіе отдѣльныхъ гомологовъ.

Первоначально имѣлось въ виду бактеріологическое изслѣдованіе нафтеновыхъ кислотъ распространить также и на отдѣльные гомологи уже извѣстныхъ, болѣе или менѣе хорошо изученныхъ кислотъ фракціи 200—270° С. Поэтому нами и были изолированы отдѣльныя кислоты. Приведемъ здѣсь вкратцѣ самый способъ изолированія и полученные результаты.

Для дальнѣйшей очистки фракціи 200—270°С метиловый эфиръ ея былъ подвергнутъ перегонкѣ. Одна часть полученнаго безцвѣтнаго прозрачнаго перегона омылялась посредствомъ спиртоваго ѣдкаго кали и выдѣленныя изъ нея кислоты оставлены были цѣликомъ для бактеріологическаго изслѣдованія; другая же часть перегона предназначена была для изолированія отдѣльныхъ гомологовъ, почему и подверглась многократной дробной перегонкѣ. Отдѣльныя фракціи собирались сначала черезъ каждые 10°, а затѣмъ и 5° С. въ предѣлахъ отъ 160—240° С.

Дробная перегонка производилась всегда сначала съ дефлегматоромъ Линнемана съ двумя шарами и съ обыкновеннымъ термометромъ, подъ конецъ же съ дефлегматоромъ Лебель-Геннингера съ 4-мя шарами и термометромъ Аншюца (съ укороченной скалой). Баней для нагрѣванія служилъ обыкновенно сплавъ Розе (2 части бисмута, 1 часть свинца и 1 часть олова), а холодильникомъ нѣсколько измѣненный холодильникъ Либиха: очень удлинялась внутренняя трубка, такъ какъ въ обыкновенномъ холодильникѣ охлаждающая вода отъ горячихъ паровъ эфира сразу превращалась въ паръ, отчего лопались какъ наружная, такъ и внутренняя трубки холодильника.

Фракціи получились совершенно безцвѣтными уже послѣ первой перегонки и только выше 240° С. были окрашены въ желтый цвѣтъ. Фракціонировка производилась болѣе 30-ти

разъ, при чемъ каждый разъ было обращено самое строгое вниманіе на правильную смѣну пріемныхъ склянокъ, тѣмъ не менѣе нельзя было достигнуть полнаго уничтоженія побочныхъ фракцій, такъ что приходится признать, что описанный способъ раздѣленія гомологовъ кислотъ, принятый всѣми авторами за отсутствіемъ какого либо другого способа, не вполнѣ удовлетворяетъ цѣли. Приходится изъ полученныхъ главныхъ фракцій снова выдѣлить части, дающія наибольшую гарантію на полученіе чистыхъ продуктовъ, а большую часть матеріала, какъ могущаго содержать смѣсь нѣкоторыхъ гомологовъ отбросить, что составляетъ громадную трату матеріала и притомъ позволяетъ дѣлать только приблизительное вычисленіе процентнаго содержанія отдѣльныхъ кислотъ въ общей смѣси.

Главныя фракціи, полученныя при этой дробной перегонкѣ, слѣдующія:

1) 162—168°, по литературнымъ даннымъ содержитъ гептанафтеновую кислоту ($C_7H_{12}O_2$);
2) 185—190°, содержитъ октонафтеновую кислоту ($C_8H_{14}O_2$);
3) 202—206°, содержитъ нонанафтеновую кислоту ($C_9H_{16}O_2$);
4) 208—216°, } содержатъ изомерныя деканафтеновыя кислоты,
5) 220—225°, } формулы ($C_{10}H_{12}O_2$);
6) 225—230°, содержитъ должно быть, ундеканафтеновую кислоту ($C_{11}H_{20}O_2$).

Эти то фракціи и подвергнуты омыленію, выдѣленныя кислоты, послѣ разложенія ихъ каліевыхъ солей разведенной сѣрной кислотой, извлечены эфиромъ и послѣ отгонки послѣдняго получены въ чистомъ видѣ. Такъ какъ бактеріологическое изслѣдованіе изолированныхъ кислотъ впослѣдствіи оказалось излишнимъ, то и химическія и физическія свойства самыхъ кислотъ, также какъ и элементарный составъ ихъ не опредѣлялись.

Всего фракціонировкѣ подвергнуто было 500,0 граммъ

метиловаго эфира (соотвѣтствующихъ 500 граммъ кислотъ 200—270° С.) изъ коихъ

1)	фракція	162—168° С.	дала выходъ	10,0	граммъ.
2)	„	185—190° С.	„ „	60,0	„
3)	„	202—206° С.	„ „	55,0	„
4)	„	208—216° С.	„ „ 55,0	90,0	„
5)	„	220—225° С.	„ „ 35,0		
6)	„	225—230° С.	„ „	50,0	„
			Итого	265,0	граммъ

то есть потеря равнялась 235,0 граммамъ или 47%. Эта потеря окажется не такъ значительной, если принять во вниманіе, что изъ смѣси не изолированы додека и, могущая тамъ также находиться, тридеканафтеновая кислота, температуры кипѣнія метиловыхъ эфировъ которыхъ совсѣмъ еще не изслѣдованы. Такъ какъ 100 вѣсовыхъ частей эфира послѣ омыленія дали 67,0 вѣсовыхъ частей чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ (отношеніе 3:2), то мы на основаніи выше приведенныхъ изслѣдованій содержанія отдѣльныхъ гомологовъ кислотъ въ фракціи 200—270° С. (т. е. выходъ) можемъ выразить слѣдующими, приблизительными цифрами:

500,0 смѣси кислотъ 200—270° С. дали:

1)	гептанафтеновую	кислоту	— 6,66 гр. =	1,32%
2)	октонафтеновую	„	— 40,00 „ =	8,00%
3)	нонанафтеновую	„	— 36,66 „ =	7,33%
4)	деканафтеновую	„	— 60,00 „ =	12,00%
5)	ундеканафтеновую	„	— 33,32 „ =	11,10%
			Итого 176,68 гр. =	39,75%

остальные 61,25%, слѣдовательно, приходятся на додека- и тридеканафтеновыя кислоты и на различные изомеры вышеприведенныхъ гомологовъ.

Замѣтимъ еще, что Асканъ[1]) для гептанафтеновой кислоты получилъ выходъ довольно близкій съ нашимъ. Всего этотъ авторъ обработалъ 6 килограммъ кислотъ, кипящихъ до 270° С.; изъ 6-ти килограммъ онъ получилъ 105,0 гр. метиловаго эфира гептанафтеновой кислоты, который при омыленіи далъ 70,0 гр. чистой кислоты. Выходъ слѣдовательно равнялся = 1,17%.

Натровыя соли отдѣльныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ.

Натровыя соли нами приготовлены всего для

1) общей смѣси всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ, очищенныхъ повторнымъ растворѐніемъ въ ѣдкомъ и углекисломъ натрѣ,
2) кислотъ фракціи 200—270° С.
3) „ „ 270—310° С.
4) остатка кислотъ, кипящаго выше 310° С., очищеннаго тѣмъ же способомъ, какъ и общая смѣсь.

Согласно указаніямъ Аскана, для полученія натровыхъ солей, очищенныя нафтеновыя кислоты растворялись при слабомъ нагрѣваніи въ 10% растворѣ углекислаго натра. Полученный растворъ, тщательно профильтрованный черезъ двойной фильтръ, осторожно выпаривается на водяной банѣ до суха и полученный остатокъ, состоящій изъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, въ смѣси съ углекислымъ натромъ, повторно извлекается при нагрѣваніи абсолютнымъ алькоголемъ. Въ послѣднемъ легко растворяются натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ, но не растворяется углекислый натръ. Изъ полученной спиртной вытяжки, спиртъ удаляется отгонкой и сгущенный растворъ выпаривается на водяной банѣ. Полученная натровая соль, безцвѣтная для фракціи

[1]) Berl. Berichte 23 (1890), pg, 867.

200—270° С. и 270—310° С., окрашенная въ желтый цвѣтъ для общей смѣси и остатковъ, кипящихъ выше 310° С., имѣла всегда видъ и консистенцію меда и довольно пріятный ароматическій запахъ. Для удаленія воды соль сначала оставалась въ эксикаторѣ до тѣхъ поръ, пока суточная потеря въ вѣсѣ не превышала нѣсколькихъ сантиграммъ (что обыкновенно требовало около 2-хъ недѣль, постояннаго вѣса нельзя было получить, даже при очень долгомъ пребываніи въ эксикаторѣ); затѣмъ та же самая соль высушивалась въ сушильномъ шкафу въ продолженіе 6-ти часовъ при температурѣ не выше 110° С. Послѣ такой обработки получалась сухая, хрупкая, легко превращающаяся въ порошокъ соль. Такъ какъ безводная соль даже въ стклянкахъ съ притертыми пробками скоро сырѣетъ, пріобрѣтая снова медообразную консистенцію, то изъ сухой, превращенной въ порошокъ, соли, растворенiемъ въ дестилированной водѣ приготовленъ былъ основный 20% растворъ, разбавленіемъ котораго уже получались впослѣдствіи желательныя для бактеріологическаго изслѣдованія концентраціи. Водный растворъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, аналогично щелочнымъ солямъ высшихъ жирныхъ кислотъ, имѣетъ слабо-щелочную реакцію.

Приготовленіе нафтеноваго мыла.

Прибавленіе нафтеновыхъ кислотъ къ обыкновенному мылу можетъ имѣть двойную цѣль: 1) замѣнить жидкіе жиры болѣе дешевыми, неочищенными нафтеновыми кислотами, какъ это можетъ имѣть мѣсто при приготовленіи обыкновенныхъ сортовъ мылъ, 2) получить медицинское мыло съ большимъ или меньшимъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ, въ виду возможности примѣненія таковыхъ въ медицинской практикѣ. Послѣднее именно имѣлось нами въ виду, по этому наибольшее вниманіе было обращено по возможности на полную нейтральность полученнаго продукта.

Нафтеновое мыло приготовлено нами аналогично предписанію Русской фармакопеи 1894 г. для Sapo piceus. Основнымъ мыломъ служило хорошее, желтое Казанское мыло, къ водному раствору котораго и былъ прибавленъ растворъ нафтеновыхъ кислотъ въ разведенномъ ѣдкомъ натрѣ, съ вычисленнымъ содержаніемъ щелочи. Осторожнымъ прибавленіемъ соляной кислоты избытокъ щелочи удаленъ въ полученной жидкости, и само мыло выдѣлено посредствомъ прибавленія поваренной соли. Послѣ удаленія хлористаго натра мыло вновь растворялось въ горячей водѣ, и послѣ сгущенія мыльнаго клея на водяной банѣ, выливалось въ формы. Выпариваніе мыльнаго клея произведено съ такимъ расчетомъ, чтобы содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ готовомъ мылѣ равнялось 30%. Такъ какъ для приготовленія нафтеноваго мыла были употреблены смѣси кислотъ, окраненныя въ болѣе или менѣе темный цвѣтъ, (названныя выше acida naphtenica cruda № I, II, III), то и сами мыла имѣли цвѣтъ отъ темножелтаго до темно коричневаго. — Содержаніе воды въ нихъ достигало 20%; при мытьѣ они легче и обильнѣе пѣнились, чѣмъ исходное казанское мыло.

На приготовленныхъ такимъ способомъ мылахъ мы испытали чувствительность реакціи Харичкова на нафтеновыя кислоты. Реакція эта, какъ уже выше сказано, особенно примѣнима для отличія нафтеноваго отъ обыкновеннаго мыла и основана на растореніи синей мѣдной соли нафтеновыхъ кислотъ съ ярко-зеленымъ окрашиваніемъ въ бензинѣ. При аналогичныхъ условіяхъ мѣдныя соли жирныхъ кислотъ окрашиваютъ бензинъ лишь въ слабо синеватый цвѣтъ. Испытаніе произведено нами слѣдующимъ образомъ: I куб. с. м. раствора нафтеновыхъ кислотъ (съ опредѣленнымъ содержаніемъ какъ кислоты, такъ и ѣдкаго натра) смѣшивался съ 1 куб. с. м. 2% воднаго раствора казанскаго мыла; къ смѣси прибавлено 2 куб. с. м. 5% раствора мѣднаго купороса — получилось моментальное выдѣленіе мѣдныхъ солей всѣхъ

кислотъ, жирныхъ и нафтеновыхъ. Приливая теперь 6 куб. с. м. бензина, послѣ взбалтыванія мы получили болѣе или менѣе сильное окрашиваніе бензина въ зеленый цвѣтъ отъ растворенія мѣдной нафтеновой соли. При тѣхъ же условіяхъ параллельно былъ поставленъ контрольный опытъ съ растворомъ казанскаго мыла. Намъ приходилось работать съ растворами нафтеноваго мыла; но желательно было опредѣленно знать процентное содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ томъ нафтеновомъ мылѣ, которое получилось изъ нашего раствора, если бы изъ него удалить воду. Вычисленіе производилось такъ: нашъ растворъ состоитъ изъ нафтеновыхъ кислотъ, ѣдкаго натра и казанскаго мыла. Вѣсъ этихъ трехъ веществъ въ суммѣ долженъ равняться вѣсу сухаго нафтеноваго мыла, съ тѣмъ же содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ. Вычисляя отношеніе послѣднихъ къ 100 частямъ нафтеноваго мыла, мы и получимъ процентное содержаніе въ немъ нафтеновыхъ кислотъ. Пояснимъ все сказанное примѣромъ: Первый нашъ самый крѣпкій растворъ содержалъ въ двухъ куб. с. м. 0,3117 гр. нафтеновыхъ кислотъ, 0,1856 гр. ѣдкаго натра и 0,02 граммъ казанскаго мыла. Вѣсъ растворенаго нафтеноваго мыла равнялся слѣдовательно:

$$\begin{array}{r} 0{,}3117 \\ +\ 0{,}1856 \\ 0{,}02 \\ \hline = 0{,}5173 \text{ граммамъ;} \end{array}$$

въ 0,5173 гр. мыла содержалось 0,3117 гр. нафтеновыхъ кислотъ, а въ 100,0 гр. „ „ $\frac{0{,}3117 \times 100}{0{,}5173} = 60{,}25\%$ нафт. кисл.

Результаты провѣрки реакціи Харичкова.

%-ное содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ твердомъ мылѣ.	Окрашиваніе бензина.	Окрашиваніе бензина въ контролѣ.	Разница между ними.	Примѣчанія.
60%	темно зеленый не прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
30%	темно-зеленый мало прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
20%	темно-зеленый болѣе прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
10%	темно-зеленый прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
5%	свѣтло-зеленый прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
3%	Свѣтло-зеленый прозрачный	слабо-синеватый	еще волнѣ ясная	Чувствительность реакціи приближается къ концу.
1%	Окрашиваніе очень близко къ контрольному	слабо-синеватый	незначительная	Результатъ реакціи сомнительный.
1/2%	какъ контрольн.	слабо-синеватый	нѣтъ	—

Такимъ образомъ содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ мылѣ въ качествѣ 1% является конечнымъ предѣломъ для открытія ихъ реакціей Харичкова. Содержаніе кислотъ въ мылѣ въ 3% даетъ реакцію еще вполнѣ ясную. Для сравненія оттѣнковъ цвѣта бензина, всегда слѣдуетъ рядомъ производить опытъ съ растворомъ мыла не содержащаго нафтеновыхъ кислотъ. Примѣняя для сравненія мыльные

растворы съ опредѣленнымъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ, можно колориметрическимъ способомъ количественно опредѣлить содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ нафтеновомъ мылѣ.

Глава II.

Бактеріологическая часть.

Въ теченіе послѣднихъ десятилѣтій прошлаго столѣтія взгляды на дезинфекцію значительно измѣнились. Бактеріологическія изслѣдованія, произведенныя Пастеромъ, Кохомъ, Берингомъ и другими, пролили яркій свѣть на условія жизнедѣятельности патогенныхъ бактерій какъ въ мѣстахъ ихъ обычнаго накопленія, такъ и въ исскуственныхъ питательныхъ средахъ. Изучая подробно жизнь бактерій и условія ихъ развитія, бактеріологи одновременно изслѣдовали и способы уничтоженія ихъ, намѣчая своими работами опредѣленный путь для испытанія дезинфицирующихъ средствъ являющихся немаловажнымъ хотя и не все сильнымъ орудіемъ въ борьбѣ съ болѣзнотворными микроорганизмами. Общепринятыя условія при которыхъ должно производиться бактеріологическое изслѣдованіе новаго дезинфекціоннаго средства, слѣдующія:

1) Испытуемое дезинфекціонное средство должно находиться въ водномъ растворѣ или по крайней мѣрѣ въ однообразной водной эмульсіи, такъ какъ, по изслѣдованіямъ Коха, убивающее протоплазму бактеріологической клѣтки вліяніе какого-нибудь химическаго средства можетъ сказаться лишь послѣ разбуханія клѣточной протоплазмы, что достигается дѣйствіемъ на клѣтку только воды, а не спирта или масла.

2) До прививки на чистую среду бактеріальнаго матеріала, находящагося въ соприкосновеніи съ испытываемымъ средствомъ, слѣды дезинфекціоннаго средства должны быть вполнѣ удалены, такъ какъ иначе задержка роста можетъ происходить отъ присутствія дезинфекціоннаго средства. Такъ, напр.: Геппертъ доказалъ, что споры сибирской язвы, не проростающія послѣ воздѣйствія на нихъ извѣстной концентраціи раствора сулемы и послѣ удаленія сулемы простымъ промываніемъ водой и спиртомъ, оказались еще жизнеспособными послѣ того, какъ ртуть была выдѣлена посредствомъ раствора сѣрнистаго аммонія въ видѣ нерастворимой сѣрнистой ртути.

3) Важное значеніе имѣетъ продолжительность дѣйствія дезинфекціоннаго средства на бактеріальную культуру, причемъ для достиженія одинаковаго эффекта, растворъ или эмульсія должна быть тѣмъ крѣпче, чѣмъ короче время воздѣйствія.

4) Найденныя для однѣхъ бактерій данныя, нельзя относить безъ особаго изслѣдованія и къ остальнымъ видамъ, что весьма важно имѣть въ виду, такъ какъ этимъ достигается классификація дезинфекціонныхъ средствъ, изъ которыхъ нѣкоторые могутъ имѣть важное с п е ц і а л ь н о е примѣненіе.

5) На стойкость бактерій могутъ имѣть вліяніе

а) физическія и химическія свойства среды, въ которой производится испытаніе,

б) старость культуры,

в) вліяніе сожительства нѣкоторыхъ видовъ бактерій,

г) количественное отношеніе отдѣльныхъ клѣтокъ въ культурѣ,

д) t^0, при которой производится испытаніе, а также изслѣдованіе роста.

Въ виду этого, испытаніе какого-нибудь дезинфекціоннаго средства должно производиться при соблюденіи тща-

тельной чистоты, по отношенію къ загрязненію культуръ микроорганизмами воздуха, всегда при одной и той-же t^0 и съ культурами одинаковой давности; наблюденія должны быть произведены при t^0 оптимумѣ для даннаго вида бактерій.

6) Желательно, чтобы рядомъ съ испытаніемъ новаго дезинфекціоннаго средства, были произведены также опыты съ уже извѣстнымъ средствомъ для констатированія большей или меньшей вирулентности данной культуры.

7) Само собой понятно, что всѣ употребляемые для бактеріологическаго изслѣдованія предметы и инструменты должны быть до опыта тщательно стерилизованы, также какъ и питательныя среды, употребляемыя для опытовъ.

Принимая во вниманіе выше означенныя условія, мы прежде всего должны были остановиться на приведеніи нашего матеріала нафтеновыхъ кислотъ въ равномѣрную эмульсію, такъ какъ онѣ въ водѣ растворяются только въ незначительной степени.

Примѣненный для этого способъ И. Д. Купциса[1]) эмульсированія кислотъ посредствомъ прибавленія равнаго количества соды, не могъ вполнѣ удовлетворять нашимъ требованіямъ, такъ какъ при одновременномъ присутствіи натровой соли нафтеновыхъ кислотъ нельзя было знать, что относится къ дѣйствію натровыхъ солей, и что обусловлено дѣйствіемъ самихъ чистыхъ кислотъ. Тутъ впрочемъ нужна оговорка.

Указавъ въ одномъ мѣстѣ, какъ получить эмульсію, И. Д. Купцисъ при описаніи бактеріологическихъ опытовъ прямо говоритъ о бульонѣ съ опредѣленнымъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ, представляющимъ собою равномѣрную эмульсію, не обозначивъ точнѣе способъ полученія ея.

Испытавъ пригодность различныхъ эмульсирующихъ средствъ, мы въ концѣ концовъ остановились на гуммиарабикѣ, который далъ вполнѣ удовлетворительные резуль-

[1]) И. Д. Купцисъ, op. cit., pag. 97.

таты. Эмульсія получалась равномѣрная, вполнѣ выдерживала стерилизацію въ Коховсковъ паровомъ котлѣ и хорошо смѣшивалась съ водой. Гумми-арабика требовалось половинное количество относительно нафтеновыхъ кислотъ, что можно выразить слѣдующимъ рецептомъ:

Rp. Acid. naphtenic. p. 1.
Gummi arabic p. 1/2.
Aq. Destillat p. 1.
m. f. emulsio
adde: aq. destillata q. sufficit.

По этому рецепту были приготовлены основныя 20% эмульсіи, которыя по мѣрѣ надобности разбавлялись стерилизованнымъ бульономъ до желаемой концентраціи.

Условія опытовъ.

Въ стерилизованныя пробирки наливалось по 0,5 куб. с. м. бульона съ извѣстнымъ содержаніемъ различныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ. Эмульсіи эти стерилизовались въ Коховскомъ паровомъ котлѣ 3 дня по 20 минутъ, послѣ чего онѣ употреблялись для опытовъ. До и послѣ стерилизаціи эмульсіи были вполнѣ равномѣрны, не оставляя послѣ взбалтыванія на стѣнкахъ пробирокъ выдѣленныхъ частицъ. При испытаніи къ нимъ прибавлялось 0,5 куб. с. м. двухдневныхъ бульонныхъ культуръ бактерій, вся смѣсь размѣшана взбалтываніемъ и въ извѣстные промежутки времени, именно: черезъ 5, 10, 15 минутъ, 1/2 час., 1 час., 2 час., 24 час., 48 час. три крупныхъ платиновыхъ петли прививались на чистый стерилизованный бульонъ. Послѣдній затѣмъ для лучшаго прорастанія бактерій помѣщался въ термостатъ съ t^0 въ 37^0 С.

Наблюденія поставленныхъ въ термостатъ культуръ дѣлались черезъ 24 часа, 2, 5 и 7 дней, послѣ чего опыты прекращались.

Обыкновенно ростъ бактерій былъ уже ясно замѣтенъ на второй день, черезъ 24 часа, что обозначается въ таблицахъ знакомъ +; Если ростъ появлялся на 3, 4 или 5 день, это обозначено знакомъ (+) задержанный ростъ; знакъ — означаетъ отсутствіе роста.

Отъ каждой пробирки были сдѣланы по 2 прививки, и въ случаѣ отсутствія роста черезъ 2 дня, (также какъ и при бактеріяхъ, мало измѣняющихъ бульонъ) сдѣланы пересѣвы на агаръ-агаръ и желатину, дабы выяснить, не зависитъ ли задержка роста отъ присутствія минимальныхъ количествъ кислотъ, могущихъ быть перенесенными въ чистый бульонъ. При этомъ обыкновенно не получалось роста на агаръ-агарѣ, и желатинѣ, если ростъ отсутствовалъ въ бульонѣ. Это и понятно, такъ какъ кислоты въ бульонѣ могли находится только въ чрезвычайно большомъ разведеніи. Количество 1% эмульсіи, заключающееся въ 3 платиновыхъ иглахъ, вѣсило 0,012 грм. и содержало слѣдовательно 0,00012 грм. чистыхъ кислотъ, разведеніе этого количества въ 5 куб. с. м. чистаго бульона равно 1:41667. А такъ какъ всѣ бактеріи, даже весьма чувствительныя къ нафтеновымъ кислотамъ холерные вибріоны росли еще при концентраціи эмульсіи 1:2000, то понятно такимъ ничтожнымъ количествамъ кислотъ нельзя было придавать никакого задерживавшаго ростъ значенія.

Всѣ культуры до опыта сначала изслѣдовались микроскопически и на присутствіе въ нихъ характерныхъ для разныхъ бактерій свойствъ, такъ напр.: при Bact. Coli commun. обращалось вниманіе на реакцію броженія и индоловую. Бациллы же сибирской язвы для опредѣленія ихъ вирулентности были проведены черезъ животный организмъ.

Такъ какъ нафтеновыя эмульсіи при опытахъ съ булонными культурами бактерій разбавлялись какъ разъ вдвое (на 0,5 куб. с. м. эмульсіи пришлось 0,5 куб. с. м. бульонной культуры бактерій), то понятно пулучился растворъ какъ разъ въ

2 раза слабѣе, что весьма облегчило точную работу. Всего нами изслѣдованы 4 фракціи нафтеновыхъ кислотъ, а именно:

1) общая смѣсь всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ;
2) фракція кислотъ, кипящая 200—270° С.;
3) „ „ „ 270—310° С.;
4) остатокъ кислотъ, кипящ выше 310° С.

Затѣмъ натровыя соли:

1) общей смѣси всѣхъ кислотъ;
2) кислотъ фракціи . . 200—270° С.;
3) кислотъ фракціи . . 270—310° С.;
4) кислотъ, кипящихъ выше 310° С.

Наши опыты были произведены надъ бактеріями:

1) Bact. Coli commun.;
2) Bac. Typhi;
3) Bac. Anthracis (со спорами);
4) Staphylococcus pyogenes aureus;
5) „ „ flavus;
6) „ „ albus;
7) Vibrio Cholerae asiatic.;
8) Streptococcus pyogenes;
9) Bacil. pyocyaneus.

I. Опыты съ Bact. Coli commun.

Bact. Coli commun. мы получили изъ кала, который растирали съ водой и прививали на агаръ-агаръ, содержащій 0,25 % фенола. Вылитый въ чашки Петри агаръ-агаръ помѣщался въ термостатъ при 37° С. Черезъ сутки колоніи уже имѣли достаточную величину и бактеріи перевивались въ стерилизованный бульонъ, который на двое сутокъ оставленъ былъ въ термостатѣ. Выросшіе бактеріи при испытаніи 24 часовой бульонной культуры съ азотистымъ каліемъ и сѣрной кислотой [1]) дали ясную индоловую реакцію;

[1]) Условія редакціи: на 10 ссм культуры прибавлено 1 ссм $^1/_{50}$ % воднаго раствора азотисто-кислаго калія и затѣмъ нѣсколько капель сѣрной кислоты: получалось красное окрашиваніе.

культура въ бульонѣ съ 0,3 % виногр. сахара въ бродильной колбочкѣ образовала черезъ 24 часа обильное количество газа.

Опытъ № I.[1])

Bact. Coli commun. + общая смѣсь всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ:

Концентрація	Время дѣйствія и результаты. 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+
Bact. Col. com. + 3 % Acid.carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: Уже черезъ день послѣ прививки во всѣхъ пробиркахъ обильный ростъ.

Опытъ № II.

Bact. Coli commun. + фракція кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1 : 10	+	+	+	+	(+)	—	—	—
Bact. Coli com. + 3 % Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

[1]) Примѣчаніе: Во всѣхъ нижеприводимыхъ опытахъ
знакъ + означаетъ ростъ,
знакъ (+) слабый задержанный ростъ,
знакъ — отсутствіе роста.

Опытъ № III.

Bact. Coli commun. + фракція кислотъ 270—310° C.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	(+)

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № IV.

Bact. Coli commun. + фракція кислотъ выше 310° C.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № V.

Bact. Coli com. + натровая соль общей смѣси кислотъ[1]).

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2. ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	(+)	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

[1]) Примѣчаніе: 1) Приготовленіе натров. солей см. химич. часть; 2) Всѣ растворы натров. солей прозрачны, слабо щелочн. реакціи.

Опытъ № VI.

Bact. Coli com. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1:10	+	+	+	(+)	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № VII.

Bact. Coli com. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1:10	+	+	+	+	+	+	(+)	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № VIII.

Bact. Coli com. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты.

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2. ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	+	(+)

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ на Bact. Coli comun. весьма слабое. Только 10% эмульсія фракціи кислотъ 200—270° черезъ 2 часа способна убить эти бактеріи.

Натровыя соли всѣхъ фракцій дѣйствуютъ нѣсколько сильнѣе чистыхъ кислотъ, такъ 10% растворъ натровыхъ солей общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ производитъ стерилизацію черезъ 2 часа, 10% растворъ натровой соли фракціи 200—270° С. — черезъ 1 часъ.

II. Опыты съ Bacill. Typhi abdominal.

Bacill. Typhi полученъ изъ свѣжей культуры на агаръ-агарѣ. При изслѣдованіи подъ микроскопомъ въ висячей каплѣ наблюдалось оживленное движеніе. Индоловой реакціи не получалось, также не имѣло мѣста образованіе газа въ бульонѣ, содержащемъ 0,3% виноградnаго сахара.

Опытъ № IX.

Bact. typhi + вся смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

	Время дѣйствія и результаты:							
Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	(+)	—
Bac. typh. + 3% ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № X.

Bact. typhi + фракція кислотъ 200—270° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	(+)	—	—	—	—
1:25	+	+	—	—	—	—	—	—
1:10	—	—	—	—	—	—	—	—
Bac. typhi+3°C. ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XI.

Bact. typhi + фракція кислотъ 270—310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	(+)	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XII.

Bac. typhi + фракція кислотъ выше 310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	28 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XIII.

Bacill. typhi + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	(+)	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XIV.

Bacill. typhi + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	—	—	—	—
1:25	+	+	—	—	—	—	—	—
1:10	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XV.

Bac. typhi + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	(+)	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XVI.

Bac. typhi + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Если сравнить дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ на Bact. col. commun. и Bacill. typhi abdominal., то бросится въ глаза главнымъ образомъ сильное дѣйствіе фракціи 200—270° С. на тифозныя бациллы не выдерживающія болѣе 10% эмульсіи и умирающія уже отъ 1% эмульсіи черезъ 1 часъ. Къ натровымъ солямъ кислотъ обѣ бактеріи болѣе чувствительны, чѣмъ къ самимъ кислотамъ.

III. Опыты съ культурами Bacill. anthracis, содержащими множество споръ.

Бациллы сибирской язвы предварительно проведены черезъ животный организмъ. Бѣлая мышь погибла черезъ 40 часовъ послѣ прививія бацилловъ. Вскрытіе мыши обнаружило характерные признаки измѣненій внутренныхъ органовъ отъ сибирской язвы. Препаратъ мазокъ изъ селезенки обнаружилъ, послѣ окрашиванія, подъ микроскопомъ множество характерныхъ сибире-язвенныхъ бациллъ. Бациллы привиты сначала на агаръ-агаръ, а затѣмъ на бульонъ. Двухдневная бульонная культура показывала подъ микроскопомъ характерныя нити со множествомъ споръ.

Опытъ № XVII.

Bacill. anthracis + общ. смѣсь всѣхъ кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	—	—	—	—	—
Bac. antr.+3% Acid. carb.	+	+	+	+	+	+	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: Судя по отношенію бациллъ (со спорами) сибирской язвы къ 3% раствору карболовой кислоты, вирулентность культуры не высокая. Въ данномъ случаѣ 10% эмульсія нафтеновыхъ кислотъ въ своей силѣ не уступаетъ дѣйствію 3% раствора карболовой кислоты.

Опытъ № XVIII.

Bacill. anthracis + фракція кислотъ 200—270° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1 : 10	—	—	—	—	—	—	—	—
Bac. antr.+3% Ac. carb.	+	+	+	+	+	+	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: Здѣсь уже 4% эмульсія кислотъ приближается къ дѣйствію 3% раствора карболовой кислоты.

Опытъ XIX.

Bacill. anthrac. + фракція кислотъ 270—310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1 : 10	+	+	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XX.

Bacill. anthrac. + фракція кислотъ выше 310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXI.

Bacill. anthrac. + натровая соль всей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXII.

Bacill. anthrac. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXIII.

Bacill. anthrac. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXIV.

Bacill. anthrac. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: натровая соль всѣхъ фракцій не оказываетъ никакого дѣйствія на ростъ.

Выводы: Бациллы и споры сибирской язвы менѣе способны противостоять дѣйствію нафтеновыхъ кислотъ въ сравненіи съ Bact. Coli commun. и отчасти Bacill. Typhi abdom. Замѣчательно совершенное недѣйствительность натровыхъ солей даже фракціи кислотъ 200—270° С.

На Bact. Coli commun. и Bacill. Typhi натровыя соли напротивъ оказали болѣе сильное дѣйствіе, чѣмъ эмульсія самихъ кислотъ.

IV. Опыты съ Vibrio cholerae asiatic.

Употреблены также двухдневныя бульонныя культуры, показывающія всѣ характерные признаки холерныхъ вибріоновъ. Запятовидные бациллы въ висячей каплѣ подъ микроскопомъ показали оживленное произвольное движеніе. Окрашенный препаратъ вполнѣ доказалъ чистоту культуры.

Опыть № XXV.

Vibrio cholerae asiatic. + вся смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

	Время дѣйствія и результаты:							
Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	—	—	—
1 : 1000	—	—	—	—	—	—	—	—
Vibr. chol. + 3% Acid. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXVI.

Vibrio cholerae asiat. + фракція кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйсвія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	—	—	—	—	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXVII.

Vibrio cholerae asiat. + фракція кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	—	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опыть № XXVIII.

Vibrio cholerae asiat. + фракція кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:1000	+	+	(+)	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXIX.

Vibrio cholerae asiat. + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты.

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXX.

Vibrio cholerae asiat. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXI.

Vibrio cholerae asiatic. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXII.

Vibrio cholerae asiatic. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	—
1:1000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: на холерные вибріоны нафтеновыя кислоты дѣйствуютъ весьма сильно. Такъ при концентраціи 1:2000 смѣсь всѣхъ фракцій уже убиваетъ ихъ, причемъ

1) для общей смѣси требуется 2 часа,
2) для фракціи кислотъ 200—270° С. = 10 мин.,
3) „ „ „ 270—310° С. = 1 час.,
4) „ „ „ выше 310° С. = 24 „

Концентрація эмульсіи 1:1000 убиваетъ холерныхъ вибріоновъ меньше, чѣмъ въ 5 минутъ, а только фракція кислотъ выше 310° С. при этой концентраціи убиваетъ черезъ ½ часа.

V. Опыты съ Staphylococcus pyogen. aureus.

Опытъ № XXXIII.

Staphylococcus pyogen. aur. + общ. смѣсь всѣхъ кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты. 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—
Staphyloc.+3% Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXIV.

Staphylococcus pyogen. aur. + фракція кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXV.

Staphylococcus pyoegen. aur. + фракція кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXVI.

Staphylococcus pyoegen. aur. + фракція кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXVII.

Staphylococcus pyogen. aur. + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:200	+	+	+	+	—	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXVIII.

Staphylococcus pyogen. aur. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270°.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	+	—	—	—	—	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXIX.

Staphylococcus pyogen. aur. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XL.

Staphylococcus pyogen. aur. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Слѣдовательно, стерилизація двухдневной культуры staphylococcus pyogen. aur. достигается уже эмульсіей кислотъ концентраціи 1:1000, причемъ при послѣднемъ разведеніи стерилизація поступаетъ:

1) у общей смѣси кислотъ — чер. ½ часа,
2) у фракціи кислотъ 200—270° С. — чер. 5 мин.,
3) у фракціи кислотъ 270—310° С. — чер. 15 мин.,
4) у фракціи кислотъ выше 310° С. — чер 1 часъ.

Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ дѣйствуютъ на Staphylococcus pyogen. aur. тоже уже въ растворахъ 1:1000, причемъ:

1) натровая соль общей смѣси кислотъ — чер. 24 часа,
2) натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С. — чер. 15 мин.,
3) натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С. — чер. ½ часа,
4) натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С. — чер. 2 часа.

И здѣсь слѣдовательно натровыя соли различныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ вполнѣ сохраняютъ дезинфицирующее свойство самихъ кислотъ, дѣйствуя однако слабѣе.

VI. Опыты съ Staphylococcus pyogen. flavus.

Опытъ № XLI.

Staphylococcus pyogen. flav. + общая смѣсь всѣхъ кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLII.

Staphylococcus pyogen. flav. + фракція кислотъ 200—270° C.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—
Staphyloc. flav. + 3% Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLIII.

Staphylococcus pyogen. flav. + фракція кислотъ 270—310° C.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	—	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLIV.

Staphylococc. pyogen. flav. + фракція кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLV.

Staphyloccoc. pyogen. flav. + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и резулататы: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	43 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	—	—
1 : 200	+	+	+	—	—	—	—	—
1 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLVI.

Staphylococc. pyogen. flav. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLVII.

Staphylcocc. pyogen. flav. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLVIII.

Staphylococc. pyogen. flav. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты. 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	+	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

VII. Опыты съ Staphylococcus pyogen. alb.

Опытъ № XLIX.

Staphylococc. pyogen. alb. + общая смѣсь кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—
Staphyl. alb. + 3 % Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № L.

Staphylococc. pyogen. alb. + фракція кислотъ 200—270° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1 : 1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LI.

Staphylococc. pyogen. alb. + фракція кислотъ 270—310° C.

Концентрація	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	34 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	—	—	—	—	—	—	—
1 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LII.

Staphylococc. pyogen. alb. + фракція кислотъ выше 310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LIII.

Staphylococc. pyogen. alb. + натровая соль всей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	—	—
1 : 200	+	+	+	—	—	—	—	—
1 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LIV.

Staphylococc. pyogen. alb. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LV.

Staphylococc. pyogen. alb. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5. мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LVI.

Staphylococc. pyogen. alb. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: На staphylococcus flavus et albus нафтеновыя кислоты дѣйствуютъ одинаково. Оба гроздекокка не выдерживаютъ концентраціи нафтеновыхъ эмульсій 1 : 1000, причемъ дѣйствіе сказывается для

1) общей смѣси кислотъ = чер. 15 минутъ.
2) фракціи 200—270° С. = чер. 5 „
3) „ 270—310° С. = чер. 10 „
4) „ выше 310° С. = чер. 15 „

Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ дѣйствуютъ слабѣе. Такъ полная стерилизація наступаетъ отъ раствора 1 : 1000 для
1) натровой соли общей смѣси кислотъ . . . = чер. 24 час.,
2) „ „ фракціи кислотъ 200—270° С. = чер. 15 мин.,
3) „ „ „ „ 270—310° С. = чер. 15 мин.,
4) „ „ „ „ выше 310° С. = чер. 2 час.

VIII. Опыты съ Streptococcus pyogenes alb.

Опытъ № LVII.

Streptococcus pyogenes albus + общая смѣсь всѣхъ кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—
Sreptococc. + 3% Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LVIII.

Streptococcus pyogenes albus + фракція кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LIX.

Streptococcus pyogenes albus + фракція кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	28 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LX.

Streptococcus pyogenes albus + фракція кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXI.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXII.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXIII.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXIV.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мии.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы. На Streptococcus pyog. alb. гибельно дѣйствуютъ всѣ фракціи нафтеновыхъ кислотъ въ концентраціи 1:200—(½%), уничтожая этотъ микробъ меньше, чѣмъ черезъ 5 минутъ.

Эмульсія фракціи 200—270° С. нафтеновыхъ кислотъ уничтожаетъ Streptococcus pyog. alb. уже въ концентраціи 1:1000 черезъ 2 часа. Натровыя соли общей смѣси всѣхъ чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ, какъ и натровыя соли отдѣль-

ныхъ фракцій дѣйствуютъ значительно слабѣе, причемъ только 1% растворъ производитъ черезъ 5 минутъ полную стерилизацію двухдневной бульонной культуры Streptococcus pyogenes albus.

Растворъ 1:200—(½%) дѣйствуетъ слабо именно:

для 1) натровой соли общей смѣси всѣхъ кислотъ чер. 24 часа,

2) натровой соли фракціи кислотъ 200—270° С. чер. 2 часа,

3) натровой соли фракціи кислотъ 270—310° С. чер 48 часовъ.

4) Натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С. и въ 48 часовъ не убиваетъ Streptococ. pyog. alb..

IX. Опыты съ Bacill. pyocyaneus.

Для бактеріологическихъ опытовъ также употреблены двухдневные культуры этого микроба сине-зеленаго гноя.

Опытъ № LXV.

Bacill. pyocyaneus + общая смѣсь всѣхъ кислотъ.

	Время дѣйствія и результаты:							
Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—
Bac. pyocyan. + 3% Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXVI.

Bacill. pyocyaneus + фракція кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	—	—	—	—	—
1 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXVII.

Bacill. pyocyaneus + фракція кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	+	+	+	—	—
1 : 100	—	—			—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXVIII.

Bacill. pyocyaneus + фракція кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	—	—	—	—	—	—
4 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXIX.

Bacill. pyocyaneus + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	—	—	—	—	—	—
4 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXX.

Bacill. pyocyaneus. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	+	+	+	—	—
1 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXXI.

Bacill. pyocyaneus. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	(+)	—	—	—	—	—	—
4 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXXII.

Bacill. pyocyaneus + натровая соль остатка кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	—	—	—	—
4 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Слѣдовательно изъ всѣхъ гноеродныхъ бактерій наиболѣе противостоитъ дѣйствію нафтеновыхъ кислотъ Bacill. pyocyaneus. Для него недостаточно ½% концентраціи эмульсіи, а требуется по крайней мѣръ 1% концентрація, которая для общей смѣси, фракціи 200—270° С. и фракціи 270—310° С. дѣйствуетъ уже черезъ 5 минутъ, а для остатка выше 310° С. черезъ 15 минутъ. Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ дѣйствуютъ значительно слабѣе именно только въ 4% эмульсіи. Для большей наглядности конечные результаты бактеріологическаго изслѣдованія сопоставлены въ слѣдующихъ таблицахъ:

Конечные результаты бактеріологическаго изслѣдованія нафтеновыхъ кислотъ.

I. Общая смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

Полная стерилизація получалась: [1])

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. +3% Ac. carbol.
B. Coli com.	Не получалась даже отъ 10% эмульсіи								Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi								— 10:100	Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis				— 10:100					Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000					— 1:2000			Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:200			— 1:1000					Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Streptococc. pyog. alb.	— 1:200								Стерил. чер. 5 м.
Bacill pyocyaneus.	— 1:100					— 1:200			Стерил. чер. 5 м.

II. Фракція кислотъ 200—270° C.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. +3% Ac. carbol.
B. Coli com.						— 10:100			Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi	— 10:100			— 1:25	— 1:100				Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis	— 10:100							— 1:25	Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000	— 1:2000							Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:1000								Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:1000								Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:1000							— 1:2000	Стерил. чер. 5 м.
Streptococc. pyog. alb.	— 1:200					— 1:1000			Стерил. чер. 5 ч.
Bacill pyocyaneus	— 1:100			— 1:200					Стерил. чер. 5 ч.

[1]) Стерилизація обозначена знакомъ —;
Цифры означаютъ крѣпость эмульсіи.

III. Фракція кислотъ 270—310° С.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ac. carbol.
B. Coli com.	Не получалась даже отъ 10% эмульсіи.								Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi								— 10:100	Стерил. чер. 5 м.
B. Anthrac.			— 10:100						Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000				— 1:2000				Стерил. чер. 5 м.
Staph. pyog. aur.	— 1 : 200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Staph. pyog. flav.	— 1 : 200	— 1:1000							Стерил. чер. 5 м.
Staph. pyog. alb.	— 1 : 200	— 1:1000							Стерил. чер. 5 м.
Streptococ. pyog. alb.	— 1 : 200								Стерил. чер. 5 м.
B. pyocyan.	— 1 : 100						— 1 : 200		Стерил. чер. 5 м.

IV. Фракція кислотъ выше 310° С. (Остатокъ.)

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3 % Ac. carb.
B. Coli com.	Не получалась даже отъ 10% эмульсіи.								Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi	Не получалась даже отъ 10% эмульсіи.								Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis	Не получалась даже отъ 10% эмульсіи.								Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1 : 200			— 1:1000					Стерил. чер. 5 м.
Staphylococ. pyogen. aur.	— 1 : 200			— 1:1000					Стерил. чер. 5 м.
Staphylococ. pyogen. flav.	— 1 : 200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Staphylococ. pyogen. alb.	— 1 : 200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Streptococc. pyog. alb.	— 1 : 200								Стерил. чер. 5 м.
B. pyocyaneus.	— 4 : 100		— 1 : 100						Стерил. чер. 5 м.

V. Натровая соль общей смѣси кислотъ.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. +3% Ac. carbol.
B. Coli com.						— 10:100			Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi.							— 10:100		Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis	Не получалась даже отъ 10% раствора.								Стерил. чер.24ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000						— 1:2000		Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:100				— 1:200		— 1:1000		Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:100			— 1:200			— 1:1000		Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:100			— 1:200			— 1:1000		Стерил. чер. 5 м.
Streptococ. pyog. alb	— 1:100						— 1:200		Стерил. чер. 5 м.
B. pyocyan.	— 4:100		— 1:100						Стерил. чер. 5 м.

VI. Натровая соль фракціи кислотъ 200—270° C.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. +3% Ac. carbol.
B. Coli com.					— 10:100			— 1:25	Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi.	— 10:100		— 1:25		— 1:100				Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis	Не получалась даже отъ 10% раствора.								Стерил. чер.24ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000			— 1:2000					Стерил. чер 5м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:100	1:200	— 1:1000						Стерил. чер. 5м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:200		— 1:1000						Стерил. чер. 5м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:200		— 1:1000						Стерил. чер. 5м.
Streptococ. pyog. alb.	— 1:100					— 1:200			Стерил. чер. 5м.
B. pyocyan.	— 1:100						— 1:200		Стерил. чер. 5м.

VII. Натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій:	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. +3% Ac. carbol.
B. Coli com.								— 10:100	Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi						— 10:100			Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis.	Не получалась даже отъ 10% раствора								Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000					— 1:2000			Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:200			— 1:1000					Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:200		— 1:1000				— 1:2000		Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:200		— 1:1000				— 1:2000		Стерил. чер. 5 м.
Streptococ. pyogen. alb.	— 1:100							— 1:200	Стерил. чер. 5 м.
B. pyocyan.	— 4:100		— 1:100						Стерил чер. 5 м.

VIII. Натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С. (остатка).

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій:	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. +3% Ac. carbol.
B. Coli com.	Не получалась даже отъ 10% раствора.								Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi						— 10:100			Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis	Не получалась даже отъ 10% раствора.								Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:200			— 1:1000				— 1:2000	Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:200					— 1:1000			Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:200					— 1:1000			Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:200				— 1:1000				Стерил. чер. 5 м.
Streptococ. pyog. alb.	— 1:100								Стерил. чер. 5 м.
Bacill. pyocyaneus	— 4:100				— 1:100				Стерил. чер. 5 м.

Сравнивая теперь антисептическое дѣйствіе чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ съ дѣйствіемъ ихъ натровыхъ солей, мы можемъ отношеніе между ними выразить въ слѣдующей таблицѣ:

Полная стерилизація бактеріальной культуры получалась отъ:

Бактеріи:	Общей смѣси кислотъ.		Кислотъ фракціи 200—270° С.		Кислотъ фракціи 270—310° С.		Остатки кислотъ выше 310° С.	
	Сами кислоты.	Натров. соль.	Сами кислоты.	Натров. соль.	Сами кислоты.	Натров. соль.	Сами кислоты.	Натров. соль.
B. Coli commun.	Стерил. не получалась отъ 10:100	10:100 чер. 2 ч.	10:100 чер. 2 ч.	10:100 чер. 1 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100	10:100 чер. 48 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100	Стерил. не получалась отъ 10:100
B. Typhi	10:100 чер. 48 ч.	10:100 чер. 24 ч.	10:100 чер. 5 м.	10:100 чер. 5 м.	10:100 чер. 48 ч.	10:100 чер. 2 ч.	"	"
B. Anthracis	10:100 чер. 1/2 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100	10:100 чер. 5 м.	Стерил. не получалась отъ 10:100	10:100 чер. 15 м.	Стерил. не получалась отъ 10:100	"	"
Vibrio Cholerae asiat.	1:2000 чер. 2 ч.	1:2000 чер. 24 ч.	1:2000 чер. 10 м.	1:2000 чер. 1/2 ч.	1:2000 чер. 1 ч.	1:2000 чер. 2 ч.	1:2000 чер. 24 ч.	1:2000 чер. 48 ч.
Staphylococcus pyogenes aureus.	1:1000 чер. 1/2 ч.	1:1000 чер. 24 ч	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 1/2 ч.	1:1000 чер. 1/2 ч.	1:1000 чер. 2 ч.
Staphylococcus pyogenes flavus.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 24 ч.	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 10 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 2 ч.
Staphylococcus pyogenes albus.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 24 ч.	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 10 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 1 ч.
Streptococcus pyogenes albus	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 24 ч.	1:1000 чер. 2 ч.	1:200 чер. 2 ч.	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 48 ч.	1:200 чер. 5 м.	1:100 чер. 5 м.
Bacill. pyocyaneus	1:200 чер. 2 ч.	1:100 чер. 15 м.	1:200 чер. 1/2 ч.	1:200 чер. 24 ч.	1:200 чер. 24 ч.	1:100 чер. 15 м.	1:100 чер. 15 м.	1:100 чер. 1 ч.

Слѣдовательно натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ обладаютъ также положительными дезинфицирующими свой-

ствами, хотя и меньшими, чѣмъ сами кислоты. Принимая однако въ расчетъ ихъ легкую растворимость въ водѣ и громадное преимущество въ этомъ отношеніи передъ самими кислотами, можно ихъ смѣло рекомандовать для замѣны послѣднихъ на практикѣ, напр., при дезинфекціи холерныхъ испражненій.

Самыми сильными въ дезинфицирующемъ отношеніи являются кислоты фракціи 200—270° С. Такъ какъ другія а) 270—310°С. б) остатокъ выше 310° С., а также и в) общая смѣсь проявляютъ дезинфицирующую силу только немногимъ меньшую, чѣмъ у фракціи 200—270° С., то отдѣльныя изолированныя кислоты (гепта-, окто-, нона-, дека и ундеканафтеновыя) не введены въ кругъ изслѣдованія.

Результаты нашего бактеріологическаго изслѣдованія нафтеновыхъ кислотъ, согласуются съ данными, полученными И. Д. Купцисомъ, изслѣдовавшимъ антисептическія свойства общей смѣси кислотъ. Такъ какъ Купцисъ для полученія чистыхъ кислотъ исходилъ изъ метиловаго эфира общей смѣси, который послѣ перегонки, подвергалъ омыленію, то въ смѣси полученныхъ имъ кислотъ очевидно отсутствовали самые высшіе гомологи, метиловой эфиръ которыхъ не поддается перегонкѣ безъ разложенія (подъ обыкновеннымъ давленіемъ.) Мы поэтому полученныя имъ числа должны сравнивать съ числами, полученными нами для фракціи кислотъ 200—270° С.[1]), при чемъ оказывается:

Кислоты Купциса[1]).					Наши кислоты фракціи 200—270° С.
Vibrio cholerae asiat.	—	въ концентр.	1:2000	убив. чер. 5 м.	— чер. 10 мин.
Staphyloc. pyog aur.	—	„ „	1:1000	„ „ 60 „	— „ 5 „
Staph.pyog.alb et flav.	—	„ „	1:1000	„ „ 15 „	— „ 5 „
Bacill. Anthracis	—	„ „	1:25	„ „ 30 ч.	— „ 48 час.
„ Coli commun.	—	„ „	1:25	„ „ 30 „	— „ (1:10) 2 ч.
„ Typhi	—	„ „	1:25	„ „ 30 „	— „ 1/2 час.

[1]) Собственно въ кислотахъ И. Д. Купциса слѣдуетъ предполагать и кислоты кипящія 270—310° С., болѣе слабо дѣйствующія.

Бактеріологическое изслѣдованіе нафтеноваго мыла.

Всего нами приготовлены 3 сорта нафтеноваго мыла:
1) мыло, содержащее 30% Ac. cruda № I,
2) „ „ 30% „ „ № II,
3) „ „ 30% „ „ № III.

Опыты произведены такимъ образомъ, что къ 0,5 куб. с. м. 20% стерилизованнаго раствора мылъ, прибавлено 0,5 куб. с. м. двухдневной бульонной бактеріальной культуры. Полученная смѣсь, содержащая слѣдовательно 10% чистаго мыла, оставлена на опредѣленное время въ покоѣ, послѣ чего 3 платиновыя иглы перевиты въ чистый бульонъ.

Опытъ № 1.

Мыло содерж. 30% Ac. cruda № 1.

Время дѣйствія:

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.
B. Col. com.	мыло съ 30% нафт. кисл.	+	+	+	—	—	—
	контрольное мыло.	+	+	+	—	—	—
B. Typhi.	мыло съ 30% нафт. кисл.	(+)	—	—	—	—	—
	контрольное мыло.	+	+	+	+	(+)	—
B. Anthracis.	мыло съ 30% нафт. кисл.	+	+	+	+	+	+
	контрольное мыло.	+	+	+	+	+	+
Vibrio cholerae asiat.	мыло съ 30% нафт. кисл.	—	—	—	—	—	—
	контрольное мыло.	+	(+)	—	—	—	—
Staphylococ. pyogenes aur.	мыло съ 30% нафт. кисл.	+	—	—	—	—	—
	контрольное мыло.	+	+	—	—	—	—

Это нафтеновое мыло слѣдовательно на Bacill. Typhi дѣйствуетъ значительно сильнѣе основнаго мыла, производя стерилизацію уже черезъ 15 минутъ. Для убиванія холерныхъ вибріоновъ требовалось даже менѣе 5, а для Staphylococcus pyogenes aur. менѣе 10 минутъ.

Опытъ № II.

Мыло содерж. 30% Ac. crud. № II.

Время дѣйствія:

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.
B. Coli com.	мыло съ 30% Ac. cr. № II	+	+	+	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	—	—	—
B. Typhi	мыло съ 30% Ac. cr. № II	+	+	+	(+)	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	(+)	—
B. Anthracis	мыло съ 30% Ac. cr. № II	+	+	+	+	+	+
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	+	+
Vibrio Cholerae asiat.	мыло съ 30% Ac. cr. № II	—	—	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	(+)	—	—	—	—
Staphyloc. pyog. aur.	мыло съ 30% Ac. cr. № II	+	+	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	—	—	—	—

Опытъ № III.

Мыло содерж. 30% Ac. cr. № III.

Время дѣйствія:

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.
B. Coli com.	мыло съ 30% Ac. cr. № III.	+	+	+	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	—	—	—
B. Typhi	мыло съ 30% Ac. cr. № III.	+	+	+	(+)	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	(+)	—
B. Anthracis	мыло съ 30% Ac. cr. № III.	+	+	+	+	+	+
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	+	+
Vibrio Cholerae asiat.	мыло съ 30% Ac. cr. № III.	+	(+)	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	(+)	—	—	—	—
Staphyloc. pyog. aur.	мыло съ 30% Ac. cr. № III.	+	+	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	—	—	—	—

Выводы: Сравнивая дѣйствія всѣхъ трехъ сортовъ нафтеновыхъ мылъ съ дезинфицирующимъ дѣйствіемъ основнаго мыла, мы находимъ, что значительно сильнѣе по отношенію къ Bacill. Typhi, Vibrio Cholerae asiat. и Staphylococcus pyogen. aur. дѣйствуетъ лишь мыло, приготовленное съ Ac. crud. № I, т. е. общей смѣсью кислотъ, изъ которыхъ

низшія кислоты еще не удалены. Это вполнѣ совпадаетъ съ результатомъ общаго бактеріологическаго изслѣдованія нафтеновыхъ кислотъ, по которому низшіе гомологи нафтеновыхъ кислотъ обладаютъ болѣе сильными дезинфицирующими свойствами, чѣмъ высшіе.

При приготовленіи медицинскаго мыла изъ нафтеновыхъ кислотъ, раціональнѣе всего было бы употреблять именно или всю смѣсь чистыхъ кислотъ или еще лучше часть кипящую при 200—270° С.

Испытаніе дезодорирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ.

Для этого изслѣдованія употреблены слѣдующія фракціи нафтеновыхъ кислотъ:

1) общая смѣсь всѣхъ кислотъ — Acid. crud. № I;
2) остатокъ, кипящій выше 270° С. — Acid. crud. № II;
3) остатокъ, кипящій выше 310° С. — „ „ № III;
4) очищенныя нафтеновыя кислоты:
   a) фракція 200—270° С.,
   b) „ 270—310° С.

Опытъ № I.

Мясной сокъ, полученный выжиманіемъ свѣжаго бычачьяго мяса подъ прессомъ, оставленъ въ тепломъ мѣстѣ до полнаго загниванія. Когда былъ замѣченъ сильный гнилостный запахъ, сокъ въ количествѣ 10 куб. с. м. розлитъ въ широкія пробирки, въ которыя прибавлено по 5 куб. с. м. 10% эмульсіи кислотъ, приготовленной посредствомъ взбалтыванія съ 5% растворомъ соды.

Содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ изслѣдуемой жидкости слѣдовательно равнялось 3,3%.

Опытъ № I[1]).

	Контр.		+ сода.		+ Ac. cr. № I.		+ Ac. cr. № II.		+ Ac. cr. № III.		Фрак. 200—270° С.		Фрак. 270—310° С.		Na-соль всей смѣси кислотъ.	
	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S
Тотчасъ послѣ смѣшенія.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 1 ч.	++	++	++	++	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+
Чер. 2 ч.	++	+	++	+	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	+
Чер. 3 ч.	++	(+)	++	(+)	++	—	++	—	++	—	++	—	++	—	++	(+)
Чер. 6 ч.	++	—	++	—	(+)[2]	—	(+)	—	(+)	—	(+)	—	(+)	—	++	—
Чер. 1 день.	++	(+)	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	—[3]	—	(+)	—	++	(+)
Чер. 2 дня.	++	(+)	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	—	—	(+)	—	++	(+)
Чер. 6 дней.	++	(+)	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	—	—	(+)	—	++	(+)

Нужно замѣтить, что въ этомъ опытѣ жидкость находилась въ пробиркахъ, затрудняющихъ взбалтываніе. Нафтеновыя кислоты, какъ болѣе легкія всплыли на верхъ жидкости, покрывая ее сплошнымъ слоемъ.

Такъ какъ содержаніе сѣроводорода въ контрольныхъ банкахъ значительно уменьшилось (до слѣдовъ), то исчезновенію его въ остальныхъ банкахъ едва ли можно придать большое значеніе.

Съ исчезновеніемъ (или уменьшеніемъ) сѣроводорода, измѣнился и гнилостный запахъ, принимая непріятный, какъ бы кислый оттѣнокъ.

---

[1]) Объясненіе знаковъ слѣдующихъ таблицъ:
++ = сильная реакція на сѣроводородъ,
+ = ослаблен. „ „ „
(+) = слѣды „ „ „
— = отсутствіе „ „ „

[2]) Гнилостный запахъ весьма слабо слышится, почти вполнѣ замаскированъ запахомъ кислотъ.

[3]) Слышится лишь запахъ самихъ кислотъ.

Опытъ № II.

Это повтореніе перваго опыта съ тою разницею, что жидкость здѣсь разлита по объемистымъ стеклянкамъ, допускающимъ частое взбалтываніе.

	Контр. + сода.				Ac. cr. № I.		Ac. cr. № II.		Ac. cr. № III.		Фракція 200-270°C.		Фракція 270-310°C.		Na-соль кисл. всей смѣси.	
	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S
Тотчасъ поедѣ смѣшенія.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 1 часъ	++	+	++	+	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)
Чер. 2 часа	++	(+)	++	(+)	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	++	(+)
Чер. 3 часа	++	(+)	++	(+)	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	++	(+)
Чер. 6 час.	++	—	++	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	++	—
Чер. 1 день	++	(+)	++	(+)	+	(+)	(+)	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)
Чер. 2 дня	++	(+)	++	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)
Чер. 6 дней	++	(+)	++	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)

Съ исчезнованіемъ и уменьшеніемъ сѣроводорода, запахъ гніющей жидкости измѣнялся, принимая кислый оттѣнокъ, въ какомъ видѣ онъ уже дальше сохранился безъ измѣненія.

Опытъ № III.

Въ объемистыя банки разлито по 20 куб. с. м. гніющаго мяснаго сока, къ которому прибавлено 20 куб. с. м. 20% эмульсіи нафтеновыхъ кислотъ, эмульсированныхъ посредствомъ гумми-арабика. Каждая стклянка слѣдовательно содержала 10% растворъ нафтеновыхъ кислотъ.

	Контроль		Ас. ст. № I.		Ас. ст. № II.		Ас. ст. № III.		Фракція 200-270° С.		Фракція 270-310° С.		Na-соль чист. кисл. всей смѣси.	
	Запахъ	H_2S	Запахъ	H_2S	Запахъ	H_2S	Запахъ	H_2S	Запахъ	H_2S	Запахъ	H_2S	Запахъ	H_2S
Готч. послѣ смѣшенія	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 1 ч.	++	+	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	+
Чер. 2 ч	++	(+)	++	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	(+)
Чер. 3 ч.	++	—	++	—	+	—	++	—	++	—	++	—	++	—
Чер. 6 ч.	++	(+)	+	(+)	+	—	++	—	++	—	++	—	++	—
Чр.1 день	++	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)
Чер.2 дня	++	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)
Чер.6 дн.	++	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)

Опытъ № IV.

35 грм. кала растерты съ 70,0 грм. воды и на день оставлены въ тепломъ мѣстѣ. Взболтанная жидкость разлита въ пробирки по 10 куб. с. м., къ которымъ прибавлено 5куб. с. м. 10% эмульсіи нафтеновыхъ кислотъ, эмульсированныхъ съ 5% растворомъ соды.

Во время опыта пробирки **не** взбалтывались.

	Контр. + сода		Ас. ст. № I.	Ас. ст. № II.	Ас. ст. № III.	Фракція 200-270°С.	Фракція 270-310°С.	Na-соль всей смѣс. чист.кисл.
	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ
Тотчасъ послѣ смѣшенія	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 1 час.	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 2 час.	++	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	++
Чер. 3 час.	++	++	—*)	—	—	—	—	++
Чер. 6 час.	++	++	—	—	—	—	—	++
Чер. 1 день	++	++	—	—	—	—	—	++
Чер. 2 дня	++	++	—	—	—	—	—	++
Чер. 6 дней	++	++	—	—	—	—	—	++

*) Характерный фекальный запахъ исчезъ; слышится лишь запахъ самихъ кислотъ.

Опытъ № V[1]).

	Контр. + сода		Ас. сг. № I.	Ас. сг. № II.	Ас. сг. № III	Фракція 200-270°С.	Фракція 270-310°С.	Na-соль чист. кисл
	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ
Тотчасъ послѣ смѣшенія	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 1 час.	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 2 час.	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 3 час.	++	++	+	+	+	+	+	+
Чер. 6 час.	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 1 день	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 2 дня	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 6 дней	++	++	+	+	+	+	+	++

Рядомъ съ запахомъ нафтеновыхъ кислотъ, даже послѣ шестидневнаго дѣйствія послѣднихъ, слышится хотя и ослабленный фекальный запахъ, — стклянки, содержащія растворъ соды и растворъ натровыхъ солей чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ, по запаху ничѣмъ не отличаются отъ контрольной.

Выводы: Сопоставляя теперь результаты этихъ пяти опытовъ, можно прійдти къ заключенію, что нафтеновыя кислоты, какъ неочищенныя, такъ и очищенныя, а также ихъ соли дезодорирующими свойствами не обладаютъ, хотя онѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ способны уменьшить или заглушить гнилостный и фекальный запахъ. Это особенно имѣетъ мѣсто тогда, когда кислоты въ состояніи сплошь покрыть поверхность гніющей жидкости. Въ химическую же реакцію съ веществами, обусловливающими характерный запахъ faeces, нафтеновыя кислоты, по видимому не вступаютъ.

---

[1]) Повтореніе опыта № IV съ тою разницею, что жидкость разлита въ объемистыя стклянки и до начала и во время опыта часть взбалтывалась.

Испытаніе нафтеновыхъ кислотъ относительно ихъ способности, задерживать ростъ фекальныхъ бактерій.

Свѣжій калъ размѣшанъ съ водой до полученія жидкой кашицы. Послѣдняя въ количествѣ 80 грм. розлита въ обыкновенныя банки и къ ней прибавлено 20 грм. эмульсіи общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ; съ такимъ расчетомъ, чтобы въ

банкѣ № I концентрація кислотъ равнялась 1 : 1000,
„ № II „ „ „ 1 : 100,
„ № III „ „ „ 1 : 25,
„ № IV „ „ „ 1 : 10.
Банка № V — контрольная.

Послѣ тщательнаго смѣшенія изъ каждой банки въ промежуткахъ 10 мин., ½ ч., 1 ч., 2 ч., 24 ч. одна платиновая петля перевита въ жидкую желатину, которая затѣмъ вылита въ чашки Петри. Наблюденія за ростомъ производились черезъ день (24 часа). Результаты изложены на слѣдующей таблицѣ, при чемъ знаки:

— означаетъ отсутствіе роста,
(+) „ мало колоній,
\+ „ много, но еще не сливающихся колоній,
\+ „ много колоній, отчасти уже сливающихся.

Время дѣйствія кислотъ	10 мин.		1/2 часа		1 часъ		2 часа		24 часа		Время наблюд.
	Ростъ	Желатина	Ростъ	Желатина	Ростъ	Желатина	Ростъ	Желатина	Ростъ	Желатина	
Банка № I	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена			Чер. 24 ч.
„ № II	(+)	„	(+)	„	(+)	„	(+)	„			
„ № III	(+)	„	—	„	—	„	—	„			
„ № IV	—	„	—	„	—	„	—	„			
Контроль:	+	„									
Банка № I	±	мѣстами разжижена	±	мѣстами разжижена	±	мѣстами разжижена	±	не разжижена	+	не разжижена	Чер. 2 дня
„ № II	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	+	„	(+)	„	
„ № III	(+)	„	(+)	„	(+)	„	(+)	„	—	„	
„ № IV	—	„	—	„	—	„	—	„	—	„	
Контроль:	±	разжижена									
Банка № I	разжижена								±	мѣстами разжижена	Чер. 3 дня
„ № II	±	мѣстами разжижена	±	мѣстами разжижена	±	мѣстами разжижена	±	мѣстами разжижена	+	не разжижена	
„ № III	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	(+)	„	
„ № IV	(+)	„	(+)	„	(+)	„	(+)	„	—	„	
Контроль:	разжижена										
Банка № I	разжижена										Чер. 4 дня
„ № II									±	мѣстами разжижена	
„ № III	±	мѣстами разжижена	±	мѣстами разжижена	±	мѣстами разжижена	±	мѣстами разжижена	±	тоже	
„ № IV	±	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	
Контроль:	разжижена.										

Желатина во всѣхъ чашкахъ совершенно разжижена чер. 5 дней.

Слѣдовательно уже концентрація 1:1000 (при дѣйствіи въ продолженіи двухъ часовъ) въ состояніи была задержать разжиженіе желатины на 1 день. Болѣе сильныя концентраціи способны задержать ростъ фекальныхъ бактерій, а также и разжиженіе желатины прямо пропорціонально ихъ концентраціи и времени дѣйствія, при чемъ однако даже отъ 10% эмульсіи полной стерилизаціи фекальныхъ бактерій не получалось. — На шестой день желатина во всѣхъ чашкахъ была разжижена. Фекальный запахъ во все время опытовъ былъ ясно замѣтенъ.

Глава III.

Дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ на теплокровныхъ животныхъ.

Уже древнѣйшіе народы, имѣющіе дѣло съ нефтяными продуктами, признали за ними нѣкоторыя цѣлительныя свойства. Такъ сама нефть уже издавна употреблялась при леченіи кожныхъ болѣзней, цынги и ревматическихъ болей, а выдѣленный изъ нея керосинъ и въ настоящее время народомъ считается хорошимъ средствомъ противъ холеры.

Болѣе или менѣе благотворное дѣйствіе въ леченіи кожныхъ болѣзней впослѣдствіе приписано почти всѣмъ препаратамъ, приготовленнымъ изъ нефти, и его можно было поэтому также ожидать отъ нафтеновыхъ кислотъ. Къ тому же послѣднія обладаютъ хорошими антисептическими свойствами, главнымъ образомъ по отношенію къ гноеродным бактеріямъ, что дѣлаетъ ихъ клиническое изученіе весьма желательнымъ.

Вслѣдствіе этого соображенія, нами и начаты опыты надъ вліяніемъ чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ на животный организмъ.

Единственными литературными свѣдѣніями относительно ядовитости нафтеновыхъ кислотъ, являются сообщенія И. Д. Купциса. Означенный авторъ находитъ, что выдѣленная имъ изъ нефти общая смѣсь нафтеновыхъ кислотъ, какъ и нафтеновыя кислоты полученныя изъ мазута, обладаютъ ядовитымъ дѣйствіемъ не только относительно холоднокровныхъ животныхъ: рыбъ, лягушекъ и раковъ, а также и весьма вредно отзываются на кошкахъ и собакахъ.

Наши опыты поставлены съ морскими свинками, кошками и собакой. Свинкамъ нафтеновыя кислоты впрыснуты подъ кожу, а кошкамъ, какъ и собакѣ введены эмульсированныя посредствомъ гумми-арабика, отдѣльныя фракціи кислотъ, при помощи зонда въ желудокъ.

А. Опытъ надъ морскими свинками.

Опытъ I.

Морскимъ свинкамъ впрыснуты подъ кожу ниже обозначенныя количества стерилизованной общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ. Вліяніе впрыскиваній констатировано ежедневнымъ взвѣшиваніемъ животныхъ.

№№	Полъ животныхъ	Сколько введено подъ кожу	Примѣчанія	Вѣсъ животныхъ въ граммахъ								
				Передъ опыт.	Черезъ 1 сут.	Черезъ 2 сут.	Черезъ 3 сут.	Черезъ 4 сут.	Черезъ 5 сут.	Черезъ 7 сут.	Черезъ 9 сут.	Черезъ 12 сут.
1	Самецъ	1 ссм.	Болѣзнен. явленій не замѣчено	390	362	340	330	310	335	355	362	393
2	тоже	1 ссм.	тоже	420	410	440	455	—	—	—	—	—
3	тоже	1,5 ссм.	тоже	385	365	355	375	—	390	—	—	—
4	тоже	1,5 ссм.	тоже	380	362	350	340	343	355	370	382	—
5	тоже	2,5 ссм.	тоже	610	595	576	540	545	546	570	590	605
6	тоже	3,0 ссм.	Произведены два укола	553	545	530	520	513	520	530	550	—

Опыты прекращены, вслѣдствіе неудобствъ вводить еще большія количества нафтеновыхъ кислотъ. Кромѣ довольно рѣзкаго паденія (за исключеніемъ № 2), вѣса, болѣзненныхъ явленій не замѣчено.

Опытъ № II.

Свинкамъ впрыснуты стерилизованныя кислоты фракціи 200—270° С.

№№	Полъ животныхъ	Сколько введено подъ кожу	Примѣчанія	Вѣсъ животныхъ въ граммахъ								
				Передъ опыт.	Черезъ 1 сут.	Черезъ 2 сут.	Черезъ 3 сут.	Черезъ 4 сут.	Черезъ 5 сут.	Черезъ 7 сут.	Черезъ 9 сут.	Черезъ 12 сут.
7	Самецъ	0,45 ссм.	Особыхъ болѣзненыхъ явленій не замѣчено	535	510	502	490	475	476	480	505	530
8	тоже	0,45 ссм.	тоже	575	552	540	535	530	533	530	545	570
9	тоже	1,5 ссм.	тоже	410	385	370	372	—	378	380	390	—
10	тоже	3,0 ссм.	Впрыснуто въ 2-хъ пріем. животныя заболѣли черезъ 2 часа послѣ впрыскиванія: потеря равновѣсія, паденіе на бокъ.	485	—	—	—	—	—	—	—	—
11	тоже	4,0 ссм.		565	—	—	—	—	—	—	—	—
			Свинка № 10	умерла черезъ 6 ч. послѣ впрыскиванія.								
			„ № 11	„ „ 9 „ „ „								

Здѣсь слѣдовательно, кромѣ обыкновеннаго уменьшенія въ вѣсѣ въ болѣе легкихъ случаяхъ заболѣванія, замѣчается также тяжкое заболѣваніе (съ потерей чувства равновѣсія) отъ большихъ дозъ, оканчивающееся смертью. И здѣсь фракція 200—270° С., какъ и въ бактеріологическихъ опытахъ, проявила горяздо болѣе сильное дѣйствіе, чѣмъ общая смѣсь всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ. Вскрытіе свинки, произведенное асистентомъ Гигіеническаго института Д-ромъ А. И. Раммуль, не обнаружило никакихъ характерныхъ измѣненій внутренныхъ органовъ такъ же, какъ и во всѣхъ другихъ опытахъ.

Опытъ № III.

Морскимъ свинкамъ впрыснуто опредѣленное количество стерелизованныхъ кислотъ фракціи 270—310° С.

№№	Полъ животныхъ.	Сколько впрыснуто подъ кожу.	Примѣчанія.	Вѣсъ животныхъ въ граммахъ								
				Передъ опыт.	Черезъ 1 сут.	Черезъ 2 сут.	Черезъ 3 сут.	Черезъ 4 сут.	Черезъ 5 сут.	Черезъ 7 сут.	Черезъ 9 сут.	Черезъ 11 сут.
12	Самецъ.	1,5 ccm.	Особыхъ болѣзн. явленій не замѣч.	370	310	300	—	315	330	350	—	—
13	тоже	1,5 ccm.	Свинка нѣсколько скучна, мало подвижна, черезъ $1^1/_2$ сутки умерла.	375	360	—	—	—	—	—	—	—
14	тоже	2,0 ccm.	Особенныхъ болѣзненныхъ явленій не замѣчено.	405	390	382	380	390	394	—	—	—
15	тоже	2,0 ccm.		415	390	385	386	—	395	410	—	—

Смерть свинки № 13 пришлось отнести не къ дѣствію нафтеновыхъ кислотъ, а къ не выясненнымъ постороннимъ вліяніямъ, такъ какъ другая контрольная свинка осталась жива и повидимому здорова (если не считать уменьшенія въ вѣсѣ), также какъ и свинки № 14 и 15, получившія бо́льшую дозу кислотъ.

Такимъ образомъ дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ при введеніи подъ кожу морскимъ свинкамъ довольно слабое, такъ какъ смертельной дозой является лишь 3 грам. фракціи 200—270° С. (самой сильной), что равняется приблизительно 6,0 граммамъ на килограммъ вѣса опытного животнаго. —

Опыты съ кислотными остатками выше 310° С. надъ морскими свинками не произведены, вслѣдствіе большой вязкости данной фракціи, затрудняющей ихъ введеніе подъ кожу. Также не даны эмульсіи кислотъ морскимъ свинкамъ per os, вслѣдствіе невозможности введенія желудочнаго зонда.

Б. Опыты надъ кошками.

Въ опытахъ надъ кошками нафтеновыя кислоты даны исключительно per os, посредствомъ желудочнаго зонда, при чемъ кислоты были эмульсированы посредствомъ гуммиарабика. Такъ какъ по даннымъ, полученнымъ изъ опытовъ надъ морскими свинками, вредное дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ не великое, опыты съ кошками прямо начались съ 5-тью граммами кислотъ.

Опытъ № I.

2-го Октября 1902 г. Кошка вѣсила 2620 граммъ. Дано per os 5,0 граммъ кислотъ общей смѣси. Начало опыта въ 10 часовъ 30 минутъ утра.

Полчаса кошка спокойна, время отъ времени чихаетъ; черезъ 40 минутъ рвота, послѣ чего являются признаки отравленія:

Потеря равновѣсія, паденіе на бокъ, съ трудомъ передвигается, такъ какъ заднія ноги очевидно парализованы. Въ 11 час. 40 мин. снова рвота.

„ 11 „ 50 „ возбужденное состояніе, все старается подняться къ крышкѣ клѣтки, но падаетъ обратно, при чемъ валится не только на бокъ, но даже и на спину.

„ 12 „ успокоилась, лежитъ упираясь головой о полъ; качается изъ стороны въ сторону.

„ 1 „ часъ лежитъ очевидно безъ сознанія. Дышетъ спокойно.

Такъ провела весь день.

3-го Октября утромъ по видимому здорова, но замѣтно похудѣла; ѣстъ данное ей мясо. Вѣсъ ея = 2440 грм.
4-го Октября совсѣмъ оправилась, но вѣситъ только 2350 грм.

Въ 11 час. 30 мин. ей снова дано 5,0 грм. тѣхъ же кислотъ.
„ 1 „ 40 „ сонлива, тыкаетъ, засыпая, головой о полъ.
Въ 1 часъ. 50 мин. спитъ; разбужена и поставлена на ноги, не можетъ ходить; ноги не дѣйствуютъ, особенно заднія; падаетъ не только на бокъ, но даже и на спину.
„ 1 „ 55 „ чихаетъ. Позывъ къ рвотѣ, которая однако не происходитъ. Сдѣлается безпокойной, старается подняться къ крышкѣ клѣтки, причемъ падаетъ обратно; это состояніе длится около 10 минутъ
2 час. 15 мин. Судороги, особенно въ ногахъ.
2 „ 25 „ Сильныя судороги, головой бьетъ о полъ клѣтки, лежитъ на боку.
4 „ 5 „ Смерть.

Вскрытіе не обнаружило никакихъ замѣтныхъ измѣненій внутреннихъ органовъ.

Опытъ № II.

11-го Октября 1902 г. Вѣсъ кошки = 2965 гр. Дано per os 5,0 кислотъ фракціи 200—270°С.

Начало опыта 11 час. 40 мин.

12 час. 10 мин. Сонлива, лежитъ спойкойно.
12 „ 15 „ Сонъ. Будучи разбужена, очевидно трудно оріентируется. Если же поставить на ноги, не можетъ удержать равновѣсія, падаетъ даже на спину. Оставленная въ покоѣ въ клѣткѣ опять засыпаетъ.
1 „ 15 „ Безрезультатные позывы къ рвотѣ.
1 „ 35 „ Конечности парализованы, языкъ высунутъ,

зрачки сильно расширены, не реагируютъ на свѣтъ. Поставлена на ноги, не въ состояніи стоять.

2 час. — мин. Лежитъ на боку съ высунутомъ языкомъ, судорогъ нѣтъ.

4 „ — „ Смерть.

Рвоты въ данномъ опытѣ совсѣмъ не было.

Опытъ № III.

16-го Октября 1902 г. Вѣсъ кошки = 2870 граммъ. Дано 5,0 гр. кислотъ фракціи выше 310° С. Начало опыта: 3 часа 50 мин.

4 час. 20 мин. Рвота; послѣ рвоты сидитъ нормально, спокойно, нѣсколько сонлива.

4 „ 45 „ Сидитъ качаясь изъ стороны въ сторону.

4 „ 50 „ Возбужденное состояніе, продолжающееся около 10 минутъ, старается подняться къ крышѣ клѣтки, но падаетъ обратно; съ трудомъ сохраняетъ равновѣсіе.

5 „ 10 „ Спитъ спокойно, реагируетъ на зовъ.

9 час. вечера. Лежитъ понуря голову, не реагируетъ болѣе на зовъ.

Ночью умерла.

Опытъ № IV.

19-го октября 1902 г. Вѣсъ кошки 3040 гр. Дано per os. 5,0 кисл. гр. фракціи 270—310° С. Начало опыта. 1 час. 20 мин.

2 час. 20 „ Сонное состояніе.

2 „ 30 „ Конечности парализованы, не можетъ ходить, зрачки расширены.

12 час. 30 мин. ночи умерла. Передъ смертью судороги.

Рвоты не было совсѣмъ.

Резюмируя теперь эти 4 опыта надъ кошками, мы замѣчаемъ, что дозы въ 5,0 гр. всѣхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ, являются уже смертельными для нихъ (за исключеніемъ общей смѣси кислотъ, при которой, не смотря на меньшій вѣсъ кошки, требовалось повтореніе пріема). Признаки отравленія во всѣхъ 4-хъ случаяхъ тѣже, главнымъ образомъ потеря равновѣсія, параличъ конечностей; рвота не всегда выступала; въ фракціяхъ 200—270 и 270—310°C, совсѣмъ отсутствовало возбужденное состояніе.

Такимъ образомъ нафтеновыя кислоты въ дозахъ 5-ти граммъ, представляютъ собой специфическій ядъ для кошекъ.

B. Опытъ надъ собакой.

Такъ какъ проф. Хлопинымъ въ I полугодіи 1902 г. уже были произведены опыты надъ дѣйствіемъ изолированной нами общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ на собакъ, при чемъ собака вѣсомъ около $6^1/_2$ кило оказалась совершенно индиферентной даже къ громадному пріему въ 10,0 гр. кислотъ, намъ оставалось лишь изслѣдовать ихъ хроническое дѣйствіе, которое могло можетъ быть имѣть мѣсто при продолжительномъ введеніи безвредныхъ разовыхъ дозъ.

Опыты наши произведены надъ собакою вѣсившей въ началѣ опыта 9500 грамм. (около $23^3/_4$ фунта), вполнѣ здоровой, моча которой была совершенно нормальнаго состава.

Приведемъ здѣсь полученные нами результаты:

Опыты произведены съ общей смѣсью всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ, эмульсированныхъ посредствомъ гумми-арабика. Кислоты даны per os посредствомъ желудочнаго зонда[1]).

[1]) Собака молодая, по сообщенію хозяина 8 мѣс.

Число дня опыта.	Вѣсъ собаки.	Сколько дано.	Моча.	Примѣчанія.
Передъ оп	9500 гр.	—	Норм., кислой реакц.,	
12/X	—	5,0 гр.	несодерж. бѣлка	Черезъ часъ рвота. Другихъ явленій не было.
13/X	—	5,0 „	Норм., бѣлка нѣтъ.	
14/X	—	5,0 „	„ „ „	тоже
15/X	9300 гр.	5,0 „	„ „ „	Рвоты не было.
16/X	—	5,0 „	„ „ „	Рвота черезъ 2 час.
17/X	—	5,0 „	„ „ „	„ „ 8 „
18/X	8800 гр.	5,0 „	„ „ „	„ „ 7 „
19/X	—	5,0 „	„ „ „	„ „ 3 „
20/X	9000 гр.	5,0 „	„ „ „	„ „ 1 „
21/X	—	5,0 „	„ „ „	„ „ 1 „
22/X	9600 гр.	Опытъ прекращенъ.		

Такимъ образомъ собака въ теченіи 10 дней получила всего 50,0 гр. нафтеновыхъ кислотъ, безъ замѣтнаго для ея здоровья вреда. Единственными признаками заболѣванія была рвота, которая однако произошла безъ всякаго напряженія. Аппетитъ собаки во все время опытовъ былъ превосходный, и обыкновенно она сейчасъ послѣ опыта принималась за данныя ей кости. Даже особеннаго отвращенія къ запаху кислотъ у ней не замѣчалось, такъ какъ она нѣсколько разъ снова глотала вырванные остатки пищи.

Выводы.

1) По отношенію къ патогеннымъ гноероднымъ бактеріямъ нафтеновыя кислоты въ концетраціи 1 : 100, вполнѣ могутъ замѣнить 3% растворъ карболовой кислоты.
2) Staphylococci pyogenes aur., flav. et alb. убиваются уже эмульсіею нафтеновыхъ кислотъ концентраціи 1:1000 менѣе чѣмъ черезъ 30 минутъ.
3) Vibrio Cholerae asiat. умираетъ отъ концентраціи нафтеновыхъ кислотъ 1 : 1000.
4) На Bac. Typhi и Coli commun. слабо дѣйствуетъ даже 10% эмульсія кислотъ.
5) По своимъ антисептическимъ свойствамъ отдѣльныя фракціи нафтеновыхъ кислотъ мало отличаются другъ отъ друга, при чемъ однако дезинфекціонная сила отдѣльныхъ кислотъ обратно пропорціонально содержанію углеродныхъ атомовъ въ частицѣ данной кислоты.
6) Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ въ дезинфекціонномъ смыслѣ, дѣйствуютъ въ общемъ слабѣе самихъ кислотъ, хотя по отношенію къ Bac. Typhi и Coli commun. замѣчается обратное явленіе.
7) Сильныя дезинфицирующія свойства нафтеновыхъ кислотъ по отношенію къ гноероднымъ коккамъ, какъ будто указываютъ на терапевтическое значеніе этихъ кислотъ.
8) Резюмируя выше приведенныя выводы, нафтеновыя кислоты могутъ быть рекомендуемы, какъ надежное, спеціальное дезинфицирующее средство противъ холерныхъ бацилловъ и гноеродныхъ микробовъ.
9) На практикѣ сами кислоты вполнѣ могутъ быть замѣнены ихъ натровыми солями, которыя хотя и дѣйствуютъ слабѣе нафтеновыхъ кислотъ, но по своимъ антисептическимъ свойствамъ относительно холерныхъ вибріоновъ и

гноеродныхъ бактерій не уступаютъ дѣйствію карболовой кислоты.

10) Дезодорирующими свойствами нафтеновыя кислоты почти не обладаютъ, хотя въ нѣкоторыхъ случаяхъ способны заглушить или маскировать гнилостный и фекальный запахъ, что особенно имѣетъ мѣсто тогда, когда кислоты въ состояніи сплошь покрывать поверхность гніющей жидкости.

11) Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ не въ состояніи нисколько маскировать гнилостный запахъ.

12) Способъ полученія отдѣльныхъ гомологовъ нафтеновыхъ кислотъ въ чистомъ видѣ посредствомъ омыленія ихъ сложныхъ эфировъ, долженъ считаться не вполнѣ удовлетворяющимъ своей цѣли.

13) Ядовитость нафтеновыхъ кислотъ для собакъ и морскихъ свинокъ незначительна.

14) Нафтеновыя кислоты представляютъ собой специфическій ядъ для кошекъ.

15) Ядовитыя свойства отдѣльныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ, такъ же какъ и ихъ дезинфицирующія свойства, уменьшаются съ увеличеніемъ содержанія углеродистыхъ атомовъ въ частицѣ кислотъ; больше всего выражены въ фракціи 200—270° С.

16) Характерной картиной при отравленіи кошекъ нафтеновыми кислотами является слѣдующая: рвота, сонливость, параличъ конечностей, особенно заднихъ, и, главнымъ образомъ, потеря равновѣсія; кошка валится на бокъ и при паденіи перевертывается на спину.

17) Судя по вышеизложеннымъ признакамъ и скоро наступающей смерти, нафтеновыя кислоты приходится причислить къ нервнымъ ядамъ, вѣроятно дѣйствующимъ непосредственно на головной мозгъ.

Важнѣйшія опечатки.

Напечатано:	Слѣдуетъ читать:	Стран.	Строка.
старость	возрастъ	54	9 снизу
редакціи	реакціи	58	примѣчаніе
замѣчательно	замѣчательна	69	4 сверху
совершенное	совершенная	„	„
pyoegen	pyogen.	73	11 „
pyoegen	pyogen.	„	9 снизу
поступаетъ	наступаетъ	75	14 сверху
стеклянкамъ	стклянкамъ	99	3 „
имѣющіе	имѣвшіе	105	4 „
асистентомъ	ассистентомъ	107	8 „
внутренныхъ	внутреннихъ	„	10 „
великое	велико	108	12 „
Сдѣлается	Дѣлается	109	12 „
спойкойно	спокойно	„	8 снизу

Стран.

Оглавленіе.

Введеніе 5

Литературная часть.

Глава I. Нѣсколько словъ о сырой нефти и современной ея обработкѣ.

Химическая натура нефти 7

Техническая обработка нефти 10

Глава II. Нефтяные отбросы.

Кислые отбросы или т. н. кислотный гудронъ. . . . 14

Щелочные отбросы 20

Глава III. Нафтеновыя кислоты.

Литературныя данныя о нафтеновыхъ кислотахъ вообще. 22

Конституція нафтеновыхъ кислотъ. 25

Химическія производныя нафтеновыхъ кислотъ . . . 27

Глава IV. Примѣненіе нафтеновыхъ кислотъ въ техникѣ 32

Собственныя изслѣдованія.

Глава I. Химическая часть.

Выдѣленіе нафтеновыхъ кислотъ изъ отбросовъ . . . 39

Очистка сырыхъ кислотъ. 41

Изолированіе отдѣльныхъ гомологовъ 45

Натровыя соли отдѣльныхъ фракцій кислотъ 48

Нафтеновое мыло 49

Глава II. Бактеріологическая часть 53

Конечные результаты бактеріологическаго изслѣдованія. 89

Бактеріологическое изслѣдованіе нафтеноваго мыла . 95

Дезодорирующія свойства нафтеновыхъ кислотъ . . 97

Глава III. Дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ на теплокровныхъ животныхъ 104

Общіе выводы 113

Положенія 115