

2013

*S. Hochverehrte Obrigkeit  
Dr. F. P. Sporsky  
vass Verleger.*

Изъ Гигиенической Лабораторіи Императорскаго  
Юрьевскаго Университета проф. Г. В. Хлопина.

# Дальнѣйшія изслѣдованія

относительно

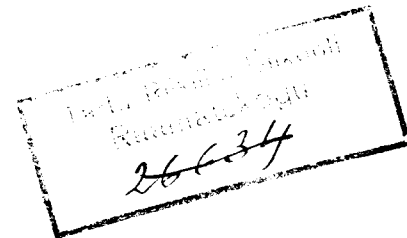
дезинфицирующихъ свойствъ

## нафтеновыхъ кислотъ и ихъ солей.

### Диссертація

на степень магистра фармаціи

**Г. Г. Спальвингкъ.**



РИГА.

Типографія „Гутенбергъ“.

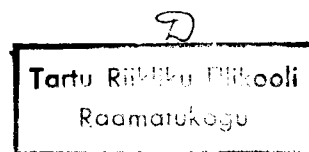
1902.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго факультета Императорскаго  
Юрьевскаго Университета.

Г. Юрьевъ, 15-го ноября 1902 года.

№ 1756.

Деканъ: В. Курчинскій.



394006

Считаю своимъ пріятнѣйшимъ долгомъ выразить  
здѣсь многоуважаемому профессору Григорію Вита-  
ліевичу Хлопину мою искреннюю благодарность за  
позволеніе работать въ его лабораторіи, предложеніе  
темы и неустанное руководство и живой интересъ,  
который онъ мнѣ во все время работы такъ щедро  
удѣлялъ.



## 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 гигиенической 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, мазуть 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 впоследствии было доказано профессоромъ Хлопинымъ на основаніи лабораторныхъ опытовъ.

Чтобы выяснитъ 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 нафтенковыя кислоты, обладаютъ наибольшей ядовитостью и являются главнымъ рыбнымъ ядомъ.

На ряду съ опытами надъ вліяніемъ нафеновыхъ кислотъ преимущественно на холонокровныхъ животныхъ, И. Д. Купцисомъ были испытаны также и дезинфицирующія свойства нафеновыхъ кислотъ. Къ послѣдней части изслѣдованій и примыкаетъ настоящая работа „Дальнѣйшія изслѣдованія дезинфицирующихъ свойствъ нафеновыхъ кислотъ и ихъ солей.“



## І. Литературная часть.

### Глава І.

#### 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 гигиеническаго института Импер. Юрьевскаго Университета.<sup>1)</sup>

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-

<sup>1)</sup> 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, вытекающая 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<sup>1)</sup>. Существуютъ впрочемъ и безкислородные сорта нефти: такъ по сообщеніямъ Залозицкаго<sup>2)</sup> 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 приготовления лаковъ вмѣсто скипидара.

Элементарный составъ Бакинской нефти по изслѣдованіямъ Марковникова слѣдующій: углерода = 86,87 %;

<sup>1)</sup> G. W. Chlopin. Die organischen Basen des russischen Erdöles. Berl. Berichte, XXXIII. N. 15. 1900; также Вѣстн. Суд. мед. и общ. гигиены 1900, Іюнь, стр. 100б.

<sup>2)</sup> 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<sup>1)</sup> азотистыхъ основаній не болѣе 0,0005 %. Что же касается химической природы нефти, то изслѣдованія въ этомъ направленіи нельзя еще считать вполне 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 соединений, какъ то: псевдокумола, дуrola, цимолa 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,<sup>2)</sup> принадлежащихъ къ группѣ каучена и метатеребена;
- 5) „ „ по всей вѣроятности, терпеновъ и политерпеновъ<sup>3)</sup>;
- 6) „ „ азотистыхъ соединений пиридинового и хинолинового рядовъ и сѣру содержащихъ веществъ.
- 7) „ „ сѣру содержащихъ веществъ.

Такимъ образомъ главную массу Кавказской нефти, больше 80 %, составляютъ особыя, непредѣльные, гомологическіе углеводороды общей формулы  $C_nH_{2n}$ , такъ называемые

<sup>1)</sup> G. W. Chlopin, loco cit.

<sup>2)</sup> Тумскій, Технологія нефти pag. 86.

<sup>3)</sup> 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 специальная литература, недавно собраная Вышинымъ<sup>1)</sup>. Приведемъ здѣсь выводъ д-ра Р. А. Вышина, къ которому онъ пришелъ въ своемъ очеркѣ о нафтенахъ<sup>2)</sup>:

„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) пятичленного углеводороднаго ядра (пентаметиленовъ), 3) шестичленного 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, эксплуатація 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

<sup>1)</sup> Dr. R. A. Wischin. Die Naphtene. Braunschweig. Verlag Vieweg und Sohn. 1901.

<sup>2)</sup> Вышинъ, *op. cit.*, pag. 19.

чесотки и кожныхъ болѣзней, для горѣнія въ т. н. „чиракахъ“, глиняныхъ горшкахъ<sup>1)</sup>.

И не смотря на то, что по сообщеніямъ заграничныхъ путешественниковъ (Лерхе, Гмелина) сущность перегонки нефти Бакинскимъ жителямъ была извѣстна уже въ 18 столѣтіи<sup>2)</sup>, техническая обработка ея началось только въ концѣ шестидесятихъ 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. Утилизациія 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<sup>3)</sup>. Сначала отгоняются <sup>Иго 150°/с</sup> низкокипящія части, до 150° С. (ихъ получается отъ 6—10 %).

<sup>1)</sup> Менделѣевъ. Нефтяная промышленность въ сѣверо-американскихъ штатахъ, Пенсильваніи и на Кавказѣ. С.-Петербургъ 1877 г.

<sup>2)</sup> Гумскій. *Op. cit.* 1891, pag. 9.

<sup>3)</sup> Schmidt, Pharmazeutische Chemie. II. Theil. 1896, pag. 107.

Эта фракция обыкновенно не перерабатывается дальше, а идет на освещение заводов и отопление котлов. Затемъ 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 мазуть, содержащій смазочныя масла, иногда парафинъ и вазелинъ.

По удѣльному вѣсу фракціи 270—310° С. Харичковъ<sup>1)</sup> считаетъ возможнымъ впередъ узнать, находится ли въ данной нефти парафинъ или смазочныя масла. Авторъ раздѣляетъ всѣ сорта нефти на два класса: парафиновую и безпарафиновую нефть.

**Къ I классу**, парафиновой нефти, принадлежатъ сорта, у которыхъ уд. в. фракціи 270—310° С. равняется 0,825. Они содержатъ много парафина. Остатокъ вазелинообразный.

**II классъ** составляетъ нефть безпарафиновая, уд. в. фракціи 270—310° С. = 0,860. Парафина 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 солароваго масла или прямо пускается въ торговлю подъ названіемъ мазута, имѣющаго громадное примѣненіе въ отопленіи, особенно паровыхъ и фабричныхъ котловъ, или дальше перерабатывается на смазочныя масла, при чемъ мазуть подвергается

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 29, pag. 151.

вторичной перегонкѣ при помощи перегрѣтыхъ до 300° С. водяныхъ паровъ. По Энглеру<sup>1)</sup> при этомъ получаютъ:

соларовое масло тяжелое	10%	уд. в.	0,870,
веретенное	"	"	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, на примѣръ, сводится къ удаленію веществъ производящихъ кислоты, и кислородныхъ соединений, могущихъ обуславливать окрашиваніе и скорое осмоленіе его. Изъ смазочныхъ маселъ кислоты также должны быть удалены, такъ какъ онѣ обладаютъ свойствомъ растворять металлы, вслѣдствіе чего развѣдаютъ 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 каждого 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: полученные послѣ дробной перегонки фракціи снова перегоняются, смѣшиваются съ 0,25—0,5% крѣпкой сѣрной кислоты, обыкновенно 66°В и размѣшиваются въ

<sup>1)</sup> E. Schmidt. Op. cit. 1896. Bd. II., pg. 108.

продолженіи  $\frac{1}{2}$ —1 часа, послѣ чего кислота спускается; послѣ промывки очишаемаго продукта водою, кислота замѣняется соотвѣтствующей крѣпости растворомъ ѣдкаго натра.

При этомъ процессѣ очишенія керосина и смазочныхъ маселъ, какъ побочные продукты получаютъ:

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<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> 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 очишаемомъ перегонѣ. На составъ же отдѣльныхъ фракцій, полученныхъ послѣ фабричной перегонки, по Тумскому<sup>1)</sup>, 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 температуры, устройство и размѣры перегоннаго куба и т. д.

Химическое дѣйствіе сѣрной кислоты при очишеніи перегонковъ, по Вышину<sup>2)</sup>, сводится къ слѣдующему: подъ дѣйствіемъ ея, находящіяся въ перегонѣ непредѣльные углеводороды формулы  $C_nH_{2n-2}$  и  $C_nH_{2n-4}$  (нафтилены и терпены) отчасти полимеризуются, осмоляются и окисляются, отчасти образуютъ эфиры-сѣрныя кислоты; ароматическіе углеводороды даютъ сульфокислоты; фенолообразныя вещества перегонковъ — продукты окисленія. Кислотный гудронъ слѣдовательно представляетъ собой растворъ всѣхъ этихъ соединений въ разбавленной водой сѣрной кислотѣ.

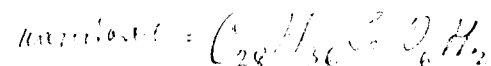
За границей давно уже думали объ утилизаціи кислотныхъ отбросовъ и въ настоящее время имѣется уже множество патентованныхъ химическихъ препаратовъ, полученныхъ изъ кислотнаго гудрона тою или другою обработкой.

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 нафтенновъ) и получаютъ выдѣленіемъ этихъ соединений изъ кислаго гудрона посредствомъ горячей,

<sup>1)</sup> Тумскій. Технология нефти, 1896, pag. 4.

<sup>2)</sup> Op. cit., pag. 6.



Hyll  
Hylla

содержащей хлористый натръ, воды. Препарат очищается повторнымъ раствореніемъ въ водѣ и выдѣленіемъ изъ нея щелочами. По Харичкову<sup>1)</sup> туменоловые препараты фирмы Месселя въ Дармштадтѣ обладаютъ сильно возстановляющими свойствами, переводя сулему въ каломель, соли окиси олова въ соли закиси и т. д.

Фирма Гельмерсъ<sup>2)</sup> въ Гамбургѣ сообщаетъ о приготовленіи цѣлой серіи, уже патентованныхъ, новыхъ препаратовъ сульфокислотъ, полученныхъ усовершенствованнымъ способомъ очищенія туменоловъ. Препараты Гельмерса отъ туменоловыхъ кислотъ отличаются растворимостью щелочно-земельныхъ солей въ водѣ и предложены какъ растворители углеводородовъ, жировъ, жирныхъ и эфирныхъ маселъ. Окисленіемъ ихъ получается цѣлая серія новыхъ продуктовъ, обладающихъ будто-бы сильными дезинфицирующими свойствами.

Говоря о вышеприведенныхъ туменолахъ, нельзя не описать нѣкоторыя отечественныя дезинфицирующія средства, предложенныя за послѣдніе 10 лѣтъ подъ различными названіями и по способу приготовленія и химическому составу весьма напоминающія туменолы.

I. Препарат „дезинфектинъ“ д-ра Бартошевича. Препарат приготовлялся по двумъ способамъ: старому — 1892 года и новому — 1895 года. По старому способу<sup>3)</sup> на 100 ч. мазута наливалось 20 ч. крѣпкой сѣрной

<sup>1)</sup> Харичковъ. Объ утилизаціи отбросовъ обрабатывающей нефтяной промышленности. Докладъ въ общ. собран. Терск. отд. Имп. Русск. Технич. общ. 6 июня 1900 г.

<sup>2)</sup> Helmers. Erzeugung von Tumenolen. Chemik. Ztg. 1895, pag. 1470.

<sup>3)</sup> 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 выдѣленные и неочищенные), 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 совѣмъ иного состава, содержитъ очень мало сульфосоединеній, а состоитъ изъ смѣси натровыхъ солей нафтенныхъ кислотъ, углеводородовъ смазочныхъ маселъ и свободного ѣдкаго натра.

II. Препараты Шевелина. а. „Нафтіоль“. По Потапову<sup>1)</sup> изслѣдовавшему эти препараты, нафтіоль готовится изъ готовыхъ или ex tempore приготавливаемыхъ кислыхъ отбросовъ керосиновыхъ фракцій. Изъ кислыхъ отбросовъ „нафтіоль“ получается повторнымъ выдѣленіемъ сульфосоединеній горячей водопроводной водой и послѣдующей обработкой ихъ амміакомъ, въ общемъ аналогично полученію ихтіоля — аммонія. Слѣдовательно нафтіолы (ихъ приготовлено нѣсколько — различной крѣпости) представляютъ собой аммоніевыя соли туменола.

б. „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.

<sup>1)</sup> Потаповъ. Матеріалы къ оцѣнкѣ обеззараживающихъ свойствъ нѣкоторыхъ производныхъ нефти. Диссертация С.-Петербургъ 1894 г.

Дальнѣйш. изслѣдов.

с. „Сульфонафтенъ“ Шевелина — кислой реакціи, можетъ быть разсматриваемъ прямо какъ смѣсь неочищеннаго туменоло 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 туменоло 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 закончиваемъ перечисленіе русскихъ дезинфицирующихъ средствъ, полученныхъ изъ нефтяныхъ продуктовъ.

Вышеприведенные препараты въ томъ же порядкѣ перечислены И. Д. Купцисомъ<sup>1)</sup>. По мнѣнію Купциса дезинфектинъ Бартошевича 1892 года и нафтіоль Шевелина состоятъ — первое изъ натровыхъ солей кислотъ мазута, второе изъ аммоніевыхъ солей кислотъ фракціи керосина<sup>2)</sup>. 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, pag. 112 и. 113.

2) Купцисъ. Op. cit., pag. 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<sup>1)</sup> 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 границу приготовлены и другія вещества. Такъ Фрашъ взялъ патентъ на приготовленіе изъ нихъ желтаго красящаго вещества, получаемого<sup>2)</sup> послѣ продолжительнаго нагрѣванія кислаго гудрона раствореніемъ его въ горячемъ рѣдкомъ натрѣ, дальше обработкой полученной вытяжки посредствомъ известковаго молока и разложеніемъ полученныхъ кальціевыхъ солей сульфокислотъ при дѣйствіи на нихъ сѣрной кислоты. Выдѣленные кислоты обладаютъ свойствами хорошаго красящаго вещества желтаго цвѣта.

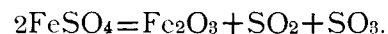
Въ Баку утилизація кислыхъ отбросовъ всецѣло сводится или къ полученію сѣрной кислоты, игнорируя органическія части отбросовъ, или къ полученію гудрона, асфальтообразной массы, при чемъ неорганическая часть отбросовъ остается необработанной.

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<sup>1)</sup>: отбросы обрабатываются желѣзными опилками, и извлеченный образовавшийся желѣзный купоросъ прокаливаніемъ разлагается обычнымъ способомъ по уравненію:



Въ послѣднее время въ Баку особенное вниманіе обращено на обработку органической части кислотныхъ отбросовъ. Такъ, по сообщенію Харичкова,<sup>2)</sup> 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, скипидаро-оливковые и спиртовые.

#### Щелочные отбросы нефти.

Щелочные отбросы получаютъ, какъ уже выше сказано, при обработкѣ нефтяныхъ погоновъ, уже подвергнутыхъ дѣйствию крѣпкой сѣрной кислоты. Темный цвѣтъ дистиллатовъ 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<sup>3)</sup> ее можно разсматривать какъ растворъ или эмульсію главнымъ

образомъ натровыхъ мылъ нафтенowychъ 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 пегрона.

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 дистиллированной воды и механически отдѣляютъ ихъ отъ всплывшаго наверхъ маслянистаго слоя нерастворившихся углеводородовъ. Полученный растворъ натровыхъ солей нафтенowychъ кислотъ разлагаютъ сѣрной кислотой и выдѣлившіяся кислоты отдѣляютъ отстаиваніемъ. Неорганическія части отбросовъ при этомъ въ расчетъ не принимаются.

Нужно однако сказать, что выдѣленіе нафтенowychъ кислотъ изъ отбросовъ заводами еще мало практикуется, вследствие недостаточнаго примѣненія этихъ кислотъ въ технику. Частью даже органическую часть отбросовъ вполне игнорируютъ, ограничиваясь одной только регенерацией 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.

<sup>1)</sup> Харичковъ. Докладъ Терск. отд. Русск. Техн. Общ. 6 іюня 1900 г.

<sup>2)</sup> Харичковъ. Оттискъ изъ I выпуска трудовъ Терск. отдѣл. Русск. Техн. Общ. за 1901 г.

<sup>3)</sup> Wischin, Op. cit., pg. 6.

## 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 получения.

#### Литературныя данныя о нафтеновыхъ кислотахъ вообще.

Въ 1874 году Гелль и Медингеръ<sup>1)</sup> при обработкѣ щелочныхъ отбросовъ изолировали изъ нихъ смѣсь содержащихъ кислородъ веществъ кислой реакціи, которымъ въ послѣдствіи 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 калиемъ, 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 Медингеръ 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

<sup>1)</sup> Berl. Berichte, 1874, pg. 1216.

другъ отъ друга углеродистые атомы; въ послѣдствіе 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<sup>1)</sup>. Эти авторы произвели цѣлый рядъ элементарныхъ анализовъ отдѣльныхъ погоньевъ 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 Медингера; 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 соответствующихъ фракцій простымъ омыленіемъ при дѣйствіи спиртового раствора ѣдкаго калия. На основаніи элементарныхъ анализовъ авторы опредѣлили для кислотъ общую формулу  $C_nH_{2n-2}O_2$ , изомерную съ олеиновымъ рядомъ, найденную уже Гелль и Медингеромъ. 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.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 15, pag. 346.

Асканъ<sup>1)</sup> нѣсколько позже изслѣдовавшій выдѣленные изъ общей смѣси гепта и октонафтенковыя кислоты, съ достовѣрностью доказаль 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 соединений и ихъ близкое родство съ нафтенами.

Въ то же время Залозицкій<sup>2)</sup>, занимавшійся опредѣленіемъ формулы строенія деканафтеновой кислоты, не призналъ въ ней группы COOH; онъ считалъ нафтенковыя кислоты соединеніями сходными съ лактоалкоголями и придасть имъ соответствующую конституціонную формулу. Тѣмъ не менѣе выше приведенныя мнѣнія Марковникова и Аскана удержаны до настоящаго времени, такъ какъ вполне доказать свое мнѣніе Залозицкій не могъ: авторъ какъ на это указываетъ Асканъ<sup>3)</sup> 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 нафтенowychъ 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 нафтенowychъ кислотъ занимались также слѣдующіе авторы: Кремеръ и Бетхеръ<sup>1)</sup>, изолировавшіе пентадеканафтеновую кислоту, и Харичковъ<sup>2)</sup>, работавшій главнымъ образомъ надъ общей смѣсью всѣхъ нафтенowychъ 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 вполне точные, тѣмъ не менѣе другой способъ пока еще не найденъ.

Марковниковъ<sup>3)</sup> 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 нафтенowychъ кислотъ.

Конституція нафтенowychъ кислотъ и въ настоящее время является еще спорною. На основаніи добытыхъ данныхъ мы принуждены ихъ рассматривать 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.

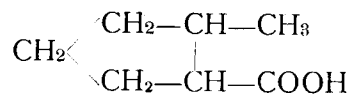
2) Ж. Р. Х. О. 29, pg. 691.

3) Ibid. 19 (1887,2), pg. 156.

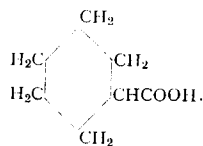
Слѣдовательно эти же самыя ядра мы принуждены искать и въ нафтеновыхъ кислотахъ.

Понятно, что существенное разъясненіе по этому вопросу могутъ лишь дать синтезы отдѣльныхъ кислотъ. Въ этомъ направленіи сдѣлано уже много изслѣдованій, такъ напр. полученіе Асканомъ<sup>1)</sup> и Марковниковымъ<sup>2)</sup> гексагидрозированной бензойной кислоты (обработкой бензойной кислоты въ щелочномъ растворѣ натріевой амальгамы при нагреваніи и пропусканіи углекислаго газа) доказало несомнѣнность ея съ изомерной гептанафтенной или, по номенклатурѣ Аскана, гексанафтенкарбоновой кислотой, имѣющей ту же формулу  $C_6H_{11}COOH$ . — Такъ какъ въ то время нафтены считались исключительно гексагидрогенизированными бензолами, то вслѣдствіе факта несомнѣнности гексанафтенкарбоновой и гексагидробензойной кислоты, въ ядрѣ нафтеновъ пришлось допустить и другую изомерную группировку, впоследствии дѣйствительно признанную, именно въ видѣ пентаметиленаго строенія.

Такимъ образомъ гексанафтенкарбоновую кислоту по Марковникову можно разсматривать какъ о—метил—пентаметиленкарбоновую кислоту<sup>3)</sup> съ формулой



въ отличіе отъ гексагидробензойной кислоты, имѣющей формулу:



Физическимъ изомеромъ гексанафтенкарбоновой кислоты Аскана является метило—пентаметиленкарбоновая кислота

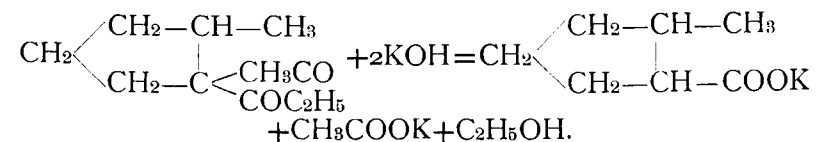
1) Berl. Berichte 1891, pg. 1864, 2617; 1892 pg. 886.

2) Ibid. 1892, pg. 370.

3) Ж. Р. Х. О. 1899., pg. 241.

Перкина и Кольмана<sup>1)</sup>, полученная синтетически двумя способами: 1) сплавленіемъ метил—пентаметилен—дикарбоновой

кислоты  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})_2 \end{array} \end{array}$  и 2) разложеніемъ посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго калия сложнаго эфира метил-ацетил-пентаметиленкарбоновой кислоты по уравненію:



Возможно конечно, что подобные изомеры находятся и въ готовомъ состояніи въ общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ, (для деканафтенной 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 лучший 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 Медингеръ<sup>2)</sup> 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 нафтеновыхъ кислотъ, получающіяся въ

1) Berl. Berichte 21., pg. 739.

2) Berl. Berichte — 1874, pag. 1216.

видѣ творожистаго осадка при прибавленіи раствора азотно-кислаго серебра къ нейтрализованному амміакомъ раствору нафтеновой кислоты. Въ послѣднее время Харичковымъ<sup>1)</sup> 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<sup>2)</sup>; 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 получаютъ эти соли въ чистомъ видѣ.

Харичковъ<sup>3)</sup> подробно изслѣдовавшій отношеніе нафтеновыхъ солей къ двумъ растворителямъ — водѣ и нафтенымъ углеводородамъ —, раздѣляетъ всѣ соли нафтеновыхъ кислотъ на слѣдующія 3 группы:

- 1) соли растворимыя въ водѣ, мало или вовсе нерастворимыя въ углеводородахъ: соли калия, натрія, всѣхъ щелочей и серебра; послѣднюю можно было бы и выдѣлить въ особую группу, какъ не растворимую въ водѣ и нерастворимую въ углеводородахъ<sup>4)</sup>;
- 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<sup>1)</sup> можетъ быть примѣнена для качественного 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 исчезаетъ 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 кристаллизационной 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<sup>2)</sup> примѣнялъ еще старый способъ съ сѣрной кислотой, по которому получалъ вполне удовлетворительные результаты.

Амиды, хлорангидриды, нитрилы изъ нафтеновыхъ кислотъ легко получаютъ 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<sup>3)</sup>.

1) Loco cit.

2) Berliner Berichte, 23, pag. 867.

3) Такая таблица приведена уже въ трудѣ И. Д. Купцова, но, къ сожалѣнію, въ нее вкрались нѣкоторыя ошибки и опечатки.

## Свойства нафтеновыхъ кислотъ,

Кислоты.	Формула.	Консистенция.	Авторъ.	Уд. в. кислоты.
I. Гексанафтенкарбоновая или Гептанафтенная	$C_6H_{11}COOH$ или $C_7H_{12}O_2$	Жидкость	Асканъ <sup>1)</sup> Марковниковъ <sup>2)</sup>	0,95925 при 18,4° С. 0,9712 при 0° С.
II. Гептанафтенкарбоновая или Октанафтенная	$C_7H_{13}COOH$ или $C_8H_{14}O_2$	Жидкость	Асканъ <sup>3)</sup> Марковниковъ <sup>4)</sup>	0,9982 при 0° С. 1,0020 при 0° С.
III. Октанафтенкарбоновая или Нононафтенная	$C_8H_{15}COOH$ или $C_9H_{16}O_2$	Жидкость	Асканъ <sup>5)</sup> Марковниковъ <sup>6)</sup>	0,9893 при 0° С. 0,9902 при 0° С.
IV. Нононафтенкарбоновая или Деканафтенная	$C_9H_{17}COOH$ или $C_{10}H_{18}O_2$	Жидкость	Марковниковъ <sup>7)</sup> <sup>8)</sup>	—
V. Деканафтенкарбоновая или Ундеканафтенная	$C_{10}H_{19}COOH$ или $C_{11}H_{20}O_2$	Жидкость	Марковниковъ <sup>9)</sup> Гелль и Медингеръ <sup>10)</sup>	— 0,982 при 0° С.
VI. Ундеканафтенкарбоновая или Додеканафтенная	$C_{11}H_{21}COOH$ или $C_{12}H_{22}O_2$	Жидкость	Марковниковъ <sup>11)</sup> Залозницкій <sup>12)</sup>	— —
VII. Додеканафтенкарбоновая или Тридеканафтенная	$C_{12}H_{23}COOH$ или $C_{13}H_{24}O_2$	Жидкость	Харичковъ <sup>13)</sup>	—
VIII. Тридеканафтенкарбоновая или Тетрадеканафтенная	$C_{13}H_{25}COOH$ или $C_{14}H_{26}O_2$	—	—	—
IX. Тетрадеканафтенкарбоновая или Пентадеканафтенная	$C_{14}H_{27}COOH$ или $C_{15}H_{28}O_2$	Жидкость	Кремеръ и Бегхеръ <sup>14)</sup>	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° кипения кислоты.	t° кипения метилового эфира.	t° плавления амида.	Кальцевая соль.	Натровая соль.	Примѣчания.
215—217° С.	165,5—167,5° С.	123,5° С.	Изъ холодн. раств. — крист. изъ гор. аморф.	Неясно кристаллическ.	o. метилентамстиленкарбоновая 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	
237—238° С.	189—190° С.	128—129° С.	Въ эксикаторъ длинныя иглы	Бѣлый порошокъ.	т. п. з октонафтенная кислота
251—253° С.	211—213° С.	128—129° С.	—	—	
251° С.	205—206° С.	126—127° С.	—	не кристаллическая густая масса	
256—257° С.	отъ	121—123° С.	—	—	
257—258° С.	208—216° С.	101—105° С.	—	—	
265° С.	225—228° С.	—	—	—	
—	225—230° С.	126—129° С.	—	—	
258—261° С. безъ поправки	—	—	—	Консистенция меда	т. п. Петролейная кислота
265—285° С.	226—229° С.	—	—	—	
270—280° С.	—	—	—	—	
225—230° С. при 100 mm Hg	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
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 нафтенныхъ кислотъ въ технику.

Уже первые изслѣдователи нафтенныхъ кислотъ обратили вниманіе техниковъ на этотъ сырой матеріалъ, ожидающій надлежащей эксплуатаціи. Такъ Марковниковъ<sup>1)</sup> уже въ 1883 году предложилъ сырыя кислоты взамѣнъ жидкихъ жировъ при мыловареніи. Съ тѣхъ поръ для утилизаціи нафтенныхъ 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<sup>2)</sup> 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 mgr. 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

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 15, pag. 346.

<sup>2)</sup> 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  $C_8H_{12}$ — $C_8H_{18}$  и небольшого количества летучихъ кислотъ и феноловъ, главнымъ образомъ въ нафтенныхъ кислотахъ, представляющихъ главный по силѣ рыбный ядъ нефти. Цѣлымъ рядомъ опытовъ о вліяніи различныхъ солей на растворимость ядовитыхъ веществъ нефти и ся продуктовъ упоминаемый авторъ подтвердилъ указанный проф. Г. В. Хлопинымъ фактъ большей растворимости нефти въ рѣчной водѣ сравнительно съ водой морской<sup>1)</sup> 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 нафтенныхъ кислотъ мы разсмотримъ лишь самыя главныя; изъ нихъ насъ больше всего интересуютъ наблюденія надъ дезинфицирующими свойствами нафтенныхъ кислотъ.

Уже въ 1886 г. Земмлеръ<sup>2)</sup> указывалъ на то, что „нефтяное мыло“, подъ которымъ онъ подразумѣвалъ „смѣсь кислотной 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.

<sup>1)</sup> Купцисъ. Op. cit., стр. 89.

<sup>2)</sup> По докладу Харичкова печатанному въ 1901 г. объ утилизаціи отбросовъ обрабатывающей нефтяной промышленности.

Въ 1898 г. Кунце<sup>1)</sup> впервые предложилъ нефтяное мыло т. е. натровое мыло нафтенowychъ кислотъ, какъ антипаразитное средство.

Въ слѣдующемъ году Гансъ въ Триестѣ, раньше рекомендовавшій нафтенное мыло для уничтоженія древесныхъ паразитовъ, но не сдѣлавшій лабораторныхъ опытовъ, какъ это сдѣлалъ впоследствии Харичковъ, предложилъ вмѣсто мыла пользоваться свободными нафтенowymi кислотами или ихъ сложными эфирами. Последнее, по Харичкову, не цѣлесообразно, такъ какъ по его мнѣнiю преимущество эфировъ надъ чистыми кислотами и ихъ солями, едва ли значительно, при несравненно болѣе высокой цѣнѣ предлагаемыхъ соединений.

Харичковъ<sup>2)</sup> самъ изслѣдовалъ дѣйствiе чистыхъ кислотъ, а также и нѣкоторыхъ изъ ихъ солей на древесные паразиты — *Bac. amylobacter*, *Aspergillus niger* и *Polyporus*; онъ нашелъ, что 1% концентрация нафтенowychъ солей гесп. эмульсiй самыхъ кислотъ уже убиваетъ эти паразиты. Только натровыя соли, по его мнѣнiю, оказываются безсильными въ этой борьбѣ. Нужно однако замѣтить, что какъ разъ эти самыя соли были рекомендованы прежними авторами для защиты деревьевъ отъ паразитовъ. — На основанiи своихъ опытовъ Харичковъ предлагаетъ примѣненiе нафтенowychъ кислотъ и въ частности ихъ мѣдной соли, растворенной въ тяжеломъ бензинѣ для пропитыванiя желѣзнодорожныхъ шпалъ, съ цѣлью защиты отъ древесныхъ паразитовъ. Этимъ самымъ утилизировалось бы два малоцѣнныхъ продукта — углеводороды бензиновыхъ фракцiй, какъ уже выше сказано, въ бакинскихъ заводахъ дальше не обрабатываемые, и щелочные отбросы, въ частности выдѣленные изъ нихъ нафтенowychъ кислоты.

<sup>1)</sup> По реферату Харичкова 1901 г.

<sup>2)</sup> Харичковъ. О примѣненiи нефтяныхъ продуктовъ для пропитыванiя желѣзнодорожныхъ шпалъ.

Всѣ эти предложенiя касаются эксплуатацiи только сырыхъ нафтенowychъ кислотъ, какими онѣ получаютъ послѣ перваго выдѣленiя изъ щелочныхъ отбросовъ, безъ дальнѣйшей очистки. Извѣстно, что кислоты въ этомъ видѣ содержатъ еще различныя примѣси, какъ-то: сульфокислоты, летучiя кислоты, слѣды феноловъ и т. д. Вслѣдствiе этого является вопросъ, не должно ли часть замѣченныхъ антисептическихъ свойствъ приписать и этимъ постороннимъ примѣсямъ.

Въ силу этого соображенiя въ 1900 г. въ Гигиеническомъ институтѣ Юрьевскаго университета И. Д. Купцисомъ<sup>1)</sup> были начаты опыты надъ влiянiемъ чистыхъ нафтенowychъ кислотъ на патогенныя бактерiи. Результаты этихъ изслѣдованiй показали, что и чистыя нафтенowychъ кислоты обладаютъ положительными дезинфицирующими свойствами, убивая холерныя вибрионы въ концентрацiи 1:2000 менѣе, чѣмъ въ 5 минутъ; въ тотъ же короткiй срокъ дѣйствуютъ и на *Staphylococcus pyogenes alb. et flav* въ концентрацiи 1:200; а въ сильной эмульсiи (1:10) убиваютъ даже бациллы (со спорами) сибирской язвы. Подобные результаты сдѣлали весьма желательнымъ дальнѣйшее изслѣдованiе дезинфицирующихъ свойствъ нафтенowychъ кислотъ. Кромѣ того интересно было узнать, всѣмъ ли кислотамъ гомологическаго ряда принадлежитъ одинаковое дезинфицирующее дѣйствiе; затѣмъ важно было констатировать и отношенiе растворимыхъ въ водѣ солей нафтенowychъ кислотъ, въ частности натровыхъ, къ патогеннымъ бактерiямъ, такъ какъ сами кислоты вслѣдствiе неудобнаго эмульсированiя съ водой на практикѣ плохо примѣнимы.

Изученiе этихъ вопросовъ и составляетъ задачу настоящей работы, имѣющей слѣдовательно цѣлью:

<sup>1)</sup> 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 приготовления 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<sup>1)</sup>. 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 рациональнымъ, 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 неприятнымъ запахомъ. Послѣднее свойство по Вышину<sup>2)</sup> зависитъ лишь

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 15, 346.

<sup>2)</sup> Wischin. Die Naphtene. 1901, pag. 8.

отъ примѣшанныхъ къ кислотамъ нѣкоторыхъ особыхъ веществъ, которыя при соотвѣтствующей очисткѣ или химической переработкѣ могутъ, быть можетъ, потерять свой неприятный 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 выставяла образцы нафтеновыхъ мылъ, содержащихъ отъ 20—30% нафтеновыхъ кислотъ<sup>1)</sup>.

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 счастью 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<sup>2)</sup> предлагалъ еще употреблять нафтеновыя кислоты для составленія т. н. сиккативовъ, т. е. скоро высыхающихъ масляныхъ красокъ. По изслѣдованіямъ

<sup>1)</sup> Exposition internationale universelle de Paris 1900. А. М. Schukoff St. Petersburg.

<sup>2)</sup> Харичковъ. Объ утилизаціи отбросовъ обрабатывающей нефтяной промышленности. Докладъ, 6 Іюня 1900.

автора получение 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, солароваго.

Для первой очистки густые отбросы разведены 4-хъ кратнымъ объемомъ дистиллированной воды, и въ теченіе

нѣсколькихъ сутокъ нагрѣвались на паровой банѣ до полного растворенія нафтеноваго мыла. Всплывшіе на поверхность нерастворившіеся углеводороды, судя по удѣльному вѣсу соларовое 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, плавающего 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, содержація 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° 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 9½ килограммъ сырыхъ кислотъ, т. е. около 38%; солароваго 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 раствореніемъ 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<sup>1)</sup>, впоследствии самъ опровергъ его<sup>2)</sup> 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<sup>3)</sup>, 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 см. Изъ общей массы нафтеновыхъ кислотъ послѣ нѣсколькихъ перегонокъ, были выдѣлены слѣдующія фракціи:

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. Т. 15, pag. 237.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. Т. 19. (1887) (2), pag. 156.

<sup>3)</sup> Berliner Berichte 20 (1887), pag. 598.

1) часть, кипящая ниже  $200^{\circ}\text{C}$ ; мутная отъ содержанія воды, съ сильнымъ запахомъ меркаптана, должно быть вслѣдствіе перешедшихъ сульфокислотъ; такъ какъ она не содержитъ извѣстныхъ нафтовыхъ кислотъ, то дальше и не обрабатывалась.

2) фракція  $200-270^{\circ}\text{C}$ . удѣльнаго вѣса 0,9545 по литературнымъ даннымъ содержитъ хорошо изученныя кислоты съ содержаніемъ въ частицѣ  $\text{C}_7-\text{C}_{11}$ . т. е. гепта, окто, нона, дека и ундеканафтовыми кислоты, и ихъ изомеры. На 100 частей кислотъ требуется для нейтрализаціи 20,53 частей сухаго ѣдкаго натра.

3) фракція  $270-310^{\circ}\text{C}$ . удѣльнаго вѣса 0,9653, на 100 частей кислотъ требуется для нейтрализаціи: 16,95 частей сухаго ѣдкаго натра. Содержитъ мало изслѣдованныя кислоты: додека, тридека, (тетрадека), пентадеканафтовыми кислоты и ихъ изомеры.

Всѣ эти фракціи получались совершенно прозрачными, безцвѣтными, безъ всякихъ признаковъ разложенія, за исключеніемъ фракціи  $200^{\circ}\text{C}$ ., мутной, вслѣдствіе содержанія воды.

Естественными отбросами этой перегонки являлись части послѣ отгонки отдѣльныхъ фракцій; они также оставлены для бактериологическаго изслѣдованія, подъ названіемъ неочищенныхъ нафтовыхъ кислотъ (*acida parthenica 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  $270^{\circ}\text{C}$ ., а „неочищенныя кислоты № III“ (*Acida cruda № III*) остатокъ послѣ отгонки кислотъ, кипящихъ до  $310^{\circ}\text{C}$ .

*Acida cruda № II*, (кипящая выше  $270^{\circ}\text{C}$ ) имѣютъ удѣльный вѣсъ 0,9807 (при  $15^{\circ}\text{C}$ ), густую, сиропообразную консистенцію и требовали для нейтрализаціи на 100 частей 14,62 частей сухаго ѣдкаго натра; онѣ прозрачны, чернобураго цвѣта. *Acida cruda № III* (кипящая выше  $310^{\circ}\text{C}$ ), имѣютъ удѣльный вѣсъ

0,9811 (при  $15^{\circ}\text{C}$ ), дегтеобразную консистенцію, 100 вѣсовыхъ частей ихъ для нейтрализаціи требовали 6,856 частей сухаго ѣдкаго натра; онѣ чернаго цвѣта, въ ѣдкомъ натрѣ не вполне растворимы, образуютъ остатокъ смолистообразнаго вещества.

Полученныя фракціи кислотъ  $200-270^{\circ}\text{C}$ . и  $270-310^{\circ}\text{C}$ . для дальнѣйшей очистки превращены въ 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  $1\frac{1}{2}$  частяхъ метилового спирта и къ полученной смѣси мало по малу прибавлялось  $\frac{1}{2}$  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 полного охлажденія, послѣ чего сложный эфиръ выдѣлялся прибавленіемъ избытка дистиллированной 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 платѣ, а въ разведенномъ состояніи, напоминающаго деревянное масло. Сложные эфиры уже послѣ первой перегонки получались совершенно безцвѣтными; но такъ какъ выше  $240-250^{\circ}\text{C}$ ., замѣчалось частичное разложеніе ихъ съ обугливаніемъ остающейся въ колбѣ части, то могли быть перегнаны лишь эфиры кипящіе до  $240^{\circ}\text{C}$ ., что соотвѣтствуетъ кислотамъ съ точкой кипѣнія  $200-270^{\circ}\text{C}$ . Мети-

ловый эфиръ фракціи кислотъ 270—310° С., былъ прямо подвергнутъ омыленію посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго калия и полученная калиевая 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 naphthenica cruda*, мы можемъ сопоставить результаты въ слѣдующей таблицѣ:

Первоначальная смѣсь сырыхъ кислотъ, т. е. *acida naphthenica 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. 1000 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 <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> до C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> .	0,9545	20,53
3) Фракція 270—310° С. =	12%	Отъ C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> до C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> .	0,96531	16,95
4) Остатокъ послѣ отгонки фракціи 200—270° С. ( <i>Acida naphthenica cruda</i> № II).	до 75%	Отъ C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> до C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> кромѣ того вышшіе гомол.	0,9807	14,62
5) Остатокъ послѣ отгонки фракціи 270—310° С. ( <i>Acida cruda</i> № III).	до 63%	Гомологи кипящіе выше 310° С. до сихъ поръ еще неизслѣдованные.	0,9811	6,85

Изолированіе отдѣльныхъ гомологовъ.

Первоначально имѣлось въ виду бактериологическое 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 выдѣленные изъ нея кислоты оставлены были цѣликомъ для бактериологическаго 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 холодильнике 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 зоти

разъ, при чемъ каждый разъ было обращено самое строгое вниманіе на правильную смѣну приемныхъ склянокъ, тѣмъ не менѣе нельзя было достигнуть полного уничтоженія побочныхъ фракцій, такъ что приходится признать, что описанный способъ раздѣленія гомологовъ кислотъ, принятый всѣми авторами за отсутствіемъ какого либо другого способа, не вполне удовлетворяетъ цѣли. Приходится изъ полученныхъ главныхъ фракцій снова выдѣлить части, дающія наибольшую гарантію на получение 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.

Главные фракціи, полученныя при этой дробной перегонкѣ, слѣдующія:

- 1) 162—168°, по литературнымъ даннымъ содержитъ гептанафтеную кислоту ( $C_7H_{12}O_2$ );
- 2) 185—190°, содержитъ октанафтеную кислоту ( $C_8H_{14}O_2$ );
- 3) 202—206°, содержитъ нонанафтеную кислоту ( $C_9H_{16}O_2$ );
- 4) 208—216°, } содержатъ изомерныя деканафтенковыя кислоты,
- 5) 220—225°, } формулы ( $C_{10}H_{12}O_2$ );
- 6) 225—230°, содержитъ должно быть, ундеканафтеную кислоту ( $C_{11}H_{20}O_2$ ).

Эти то фракціи и подвергнуты омыленію, выдѣленныя кислоты, послѣ разложенія ихъ калиевыхъ солей разведенной сѣрной кислотой, извлечены эфиромъ и послѣ отгонки послѣдняго получены въ чистомъ видѣ. Такъ какъ бактериологическое изслѣдованіе изолированныхъ кислотъ впоследствии 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, тридеканафтеная кислота, температуры кипѣнія метиловыхъ эфировъ которыхъ совсѣмъ еще не изслѣдованы. Такъ какъ 100 вѣсовыхъ частей эфира послѣ омыленія дали 67,0 вѣсовыхъ частей чистыхъ нафтенныхъ 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) гептанафтеную кислоту	— 6,66 гр.	= 1,32%
2) октанафтеную	" — 40,00 "	= 8,00%
3) нонанафтеную	" — 36,66 "	= 7,33%
4) деканафтеную	" — 60,00 "	= 12,00%
5) ундеканафтеную	" — 33,32 "	= 11,10%

Итого 176,68 гр. = 39,75%

остальныя 61,25%, слѣдовательно, приходятся на додека- и тридеканафтеновыя кислоты и на различные изомеры выше-приведенныхъ гомологовъ.

Замѣтимъ еще, что Асканъ<sup>1)</sup> для гептанафтенной 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 гептанафтенной 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 раствореніемъ 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 алкоголемъ. 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

<sup>1)</sup> 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, постоянного 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 стеклянкахъ съ притертыми пробками скоро сырѣетъ, пріобрѣтая снова медообразную консистенцію, то изъ сухой, превращенной въ порошокъ, соли, раствореніемъ въ дистиллированной водѣ приготовленъ былъ основной 20% растворъ, разбавленіемъ котораго уже получались вполнѣ желательныя для бактериологическаго изслѣдованія концентрации. 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.

Нафтенное 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 нафтенныхъ 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 нафтенныхъ кислотъ въ готовомъ мылѣ равнялось 30%. Такъ какъ для приготовления нафтеннаго мыла были употреблены смѣси кислотъ, окрашенныя въ болѣе или менѣе темный цвѣтъ, (названныя выше *acida naphthenica 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 нафтенныя кислоты. Реакція эта, какъ уже выше сказано, особенно примѣнима для отличія нафтеннаго отъ обыкновеннаго мыла и основана на раствореніи синей мѣдной соли нафтенныхъ 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: 1 куб. с. м. раствора нафтенныхъ кислотъ (съ определеннымъ 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 нафтенныхъ. Приливая теперь 6 куб. с. м. бензина, послѣ взбалтыванія мы получили болѣе или менѣе сильное окрашиваніе бензина въ зеленый цвѣтъ отъ растворенія мѣдной нафтенной соли. При тѣхъ же условіяхъ параллельно былъ поставленъ контрольный опытъ съ растворомъ казанскаго мыла. Намъ приходилось работать съ растворами нафтеннаго мыла; но желательнѣе было определенно знать процентное содержаніе нафтенныхъ кислотъ въ томъ нафтенномъ мылѣ, которое получилось изъ нашего раствора, если бы изъ него удалить воду. Вычисленіе производилось такъ: нашъ растворъ состоитъ изъ нафтенныхъ кислотъ, ѣдкаго натра и казанскаго мыла. Въсѣ этихъ трехъ веществъ въ суммѣ долженъ равняться въсу сухаго нафтеннаго мыла, съ тѣмъ же содержаніемъ нафтенныхъ кислотъ. Вычисляя отношеніе послѣднихъ къ 100 частямъ нафтеннаго мыла, мы и получимъ процентное содержаніе въ немъ нафтенныхъ кислотъ. Пояснимъ все сказанное примѣромъ: Первый нашъ самый крѣпкій растворъ содержалъ въ двухъ куб. с. м. 0,3117 гр. нафтенныхъ кислотъ, 0,1856 гр. ѣдкаго натра и 0,02 граммъ казанскаго мыла. Въсѣ раствореннаго нафтеннаго мыла равнялся слѣдовательно:

$$\begin{array}{r} 0,3117 \\ + 0,1856 \\ \hline 0,02 \\ \hline = 0,5173 \text{ граммамъ}; \end{array}$$

въ 0,5173 гр. мыла содержалось 0,3117 гр. нафтенныхъ кислотъ, а въ 100,0 гр. " "  $\frac{0,3117 \times 100}{0,5173} = 60,25\%$  нафт. кисл.

## Результаты проверки реакции Харичкова.

Процентное содержание нафтеновых кислотъ въ твердомъ мылѣ.	Окрашивание бензина.	Окрашивание 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 реакцій приближается къ концу.
1%	Окрашивание очень близко къ контрольному	слабо-синеватый	незначительная	Результатъ реакціи сомнительный.
1/2%	какъ контролн.	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 отбѣнокъ 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 свѣтъ на условія жизнедѣятельности патогенныхъ бактерій какъ въ мѣстахъ ихъ обычнаго накопленія, такъ и въ искусственныхъ 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 болѣзнетворными микроорганизмами. Общепринятые 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 эмульсии, 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 бактеріального матеріала, находящагося въ соприкосновеніи съ испытываемымъ средствомъ, слѣды дезинфекціоннаго средства должны быть вполне 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 концентрации 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 спеціальное 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 бактериологическаго изслѣдованія предметы и инструменты должны быть до опыта тщательно стерилизованы, также какъ и питательныя среды, употребляемая 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<sup>1)</sup> эмульсированія кислотъ посредствомъ прибавленія равнаго количества соды, не могъ вполне 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 бактериологическихъ 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 вполне удовлетворительные резуль-

1) И. Д. Купцисъ, *op. cit.*, pag. 97.

таты. Эмульсія получалась равномерная, вполне выдерживала стерилизацію въ Коховскомъ паровомъ котлѣ и хорошо смѣшивалась съ водой. Гумми-арабика требовалось половинное количество относительно нафтеновыхъ кислотъ, что можно выразить слѣдующимъ рецептомъ:

Rp. Acid. naphthenic. p. i.  
Gummi arabic p. 1/2.  
Aq. Destillat p. i.  
m. f. emulsio  
adde: aq. destillata q. sufficit.

По этому рецепту были приготовлены основныя 20% эмульсии, 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. Эмульсии эти стерилизовались въ Коховскомъ паровомъ котлѣ 3 дня по 20 минутъ, послѣ чего онѣ употреблялись для опытовъ. До и послѣ стерилизаціи эмульсии были вполне равномерны, 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  $t^{\circ}$  въ  $37^{\circ}$  C.

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 находиться только въ чрезвычайно большомъ разведеніи. Количество 1% эмульсии, 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 вибрионы росли еще при концентраціи эмульсии 1:2000, то понятно такимъ ничтожнымъ количествамъ кислотъ нельзя было придавать никакого задерживающаго ростъ значенія.

Всѣ культуры до опыта сначала изслѣдовались микроскопически и на присутствіе въ нихъ характерныхъ для различныхъ 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 эмульсии при опытахъ съ бульонными культурами бактерій разбавлялись какъ разъ вдвое (на 0,5 куб. с. м. эмульсии пришлось 0,5 куб. с. м. бульонной культуры бактерій), то понятно получился растворъ какъ разъ въ

2 раза слабѣе, что весьма облегчило точную работу. Всего нами изслѣдованы 4 фракціи нафтенowychъ кислотъ, а именно:

- 1) общая смѣсь всѣхъ нафтенowychъ 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 бактерии переносились въ стерилизованный бульонъ, который на двое сутокъ оставленъ былъ въ термостатѣ. Выросшіе бактерии при испытаніи 24 часовой бульонной культуры съ азотистымъ калиемъ и сѣрной кислотой<sup>1)</sup> дали ясную индоловую реакцію;

<sup>1)</sup> Условія редакціи: на 10 смм культуры прибавлено 1 смм 1/50 0/0 воднаго раствора азотисто-кислаго калия 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.<sup>1)</sup>

*Bact. Coli commun.* + общая смѣсь всѣхъ нафтенowychъ кислотъ:

Время дѣйствія и результаты.

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

<sup>1)</sup> Примѣчаніе: Во всѣхъ нижеприводимыхъ опытахъ знакъ + означаетъ ростъ, знакъ (+) слабый задержанный ростъ, знакъ — отсутствіе роста.

## Опыт № III.

*Bact. Coli* comm. + фракція кислотъ  
270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	(+)

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № IV.

*Bact. Coli* comm. + фракція кислотъ выше  
310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № V.

*Bact. Coli* comm. + натровая соль общей смѣси  
кислотъ<sup>1)</sup>.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	(+)	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

<sup>1)</sup> Примѣчаніе: 1) Приготовление натров. солей см. химич. часть;  
2) Всѣ растворы натров. солей прозрачны, слабо  
щелочн. реакціи.

## Опыт № VI.

*Bact. Coli* comm. + натровая соль фракціи кис-  
лотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1 : 10	+	+	+	(+)	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № VII.

*Bact. Coli* comm. + натровая соль фракціи кис-  
лотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1 : 10	+	+	+	+	+	+	(+)	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № VIII.

*Bact. Coli* comm. + натровая соль фракціи кис-  
лотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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 *Vac. Coli comup.* весьма слабое. Только 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> эмульсія фракціи кислотъ 200—270<sup>0</sup> черезъ 2 часа способна убить эти бактеріи.

Натровыя соли всѣхъ фракцій дѣйствуютъ нѣсколько сильнѣе чистыхъ кислотъ, такъ 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> растворъ натровыхъ солей общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ производитъ стерилизацію черезъ 2 часа, 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> растворъ натровой соли фракціи 200—270<sup>0</sup> С. — черезъ 1 часть.

## II. Опыты съ *Vacill. Turphi abdominal.*

*Vacill. Turphi* 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<sup>0</sup>/<sub>0</sub> винограднаго сахара.

### Опытъ № IX.

*Vac. turphi* + вся смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

#### Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	(+)	—
<i>Vac. turph.</i> + 3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

### Опытъ № X.

*Vac. turphi* + фракція кислотъ 200—270<sup>0</sup> С.

#### Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	(+)	—	—	—	—
1:25	+	+	—	—	—	—	—	—
1:10	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Vac. turphi</i> + 3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

### Опытъ № XI.

*Vac. turphi* + фракція кислотъ 270—310<sup>0</sup> С.

#### Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	(+)	—

Контроль: обильный ростъ.

### Опытъ № XII.

*Vac. turphi* + фракція кислотъ выше 310<sup>0</sup> С.

#### Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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 привитія бациллоу. Вскрытіе мыши обнаружило характерные признаки измѣненной внутреннихъ 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	—	—	—	—	—
Bac. antr.+3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>								
Acid. carb.	+	+	+	+	+	+	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: Судя по отношенію бациллъ (со спорами) сибирской язвы къ 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствору карболовой кислоты, вирулентность культуры не высокая. Въ данномъ случаѣ 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> эмульсія нафтеновыхъ кислотъ въ своей силѣ не уступаетъ дѣйствію 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора карболовой кислоты.

## Опытъ № XVIII.

Bacill. anthracis + фракція кислотъ 200—270<sup>0</sup> С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1:10	—	—	—	—	—	—	—	—
Bac. antr.+3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>								
Ac. carb.	+	+	+	+	+	+	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: Здѣсь уже 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> эмульсія кислотъ приближается къ дѣйствію 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора карболовой кислоты.

## Опытъ XIX.

Bacill. anthrac. + фракція кислотъ 270—310<sup>0</sup> С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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<sup>0</sup> С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
г: 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
г: 100	+	+	+	+	+	+	+	+
г: 25	+	+	+	+	+	+	+	+
г: 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

## Опытъ № XXIII.

*Bacill. anthrac.* + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
г: 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
г: 100	+	+	+	+	+	+	+	+
г: 25	+	+	+	+	+	+	+	+
г: 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

## Опытъ № XXIV.

*Bacill. anthrac.* + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
г: 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
г: 100	+	+	+	+	+	+	+	+
г: 25	+	+	+	+	+	+	+	+
г: 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: натровая соль всѣхъ фракцій не оказываетъ никакого дѣйствія на ростъ.

Выводы: Бациллы и споры сибирской язвы менѣе способны противостоятъ дѣйствію нафтеновыхъ кислотъ въ сравненіи съ *Bact. Coli commun.* и отчасти *Bacill. Turphi abdom.* Замѣчательно совершенное не дѣйствительность натровыхъ солей даже фракціи кислотъ 200—270° С.

На *Bact. Coli commun.* и *Bacill. Turphi* 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 вибрионовъ. Запятовидные бациллы въ всячей каплѣ подъ микроскопомъ показали оживленное произвольное движеніе. Окрашенный препаратъ вполне доказалъ чистоту культуры.

## Опытъ № XXV.

*Vibrio cholerae asiatic.* + вся смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
г: 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
г: 2000	+	+	+	+	+	—	—	—
г: 1000	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Vibr. chol.</i> + 3% Acid. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XXVI.

*Vibrio cholerae asiatic.* + фракція кислотъ  
200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	—	—	—	—	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XXVII.

*Vibrio cholerae asiatic.* + фракція кислотъ  
270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	—	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XXVIII.

*Vibrio cholerae asiatic.* + фракція кислотъ  
выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:1000	+	+	(+)	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XXIX.

*Vibrio cholerae asiatic.* + натровая соль общей  
смѣси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты.

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XXX.

*Vibrio cholerae asiatic.* + натровая соль фракціи  
кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XXXI.

*Vibrio cholerae asiatic.* + натровая соль  
фракціи кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XXXII.

*Vibrio cholerae asiatic.* + натровая соль  
фракции кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	—
1:1000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: на холерные вибрионы 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 фракцій кислотъ 200—270° С. = 10 мин.,
- 3) " " " 270—310° С. = 1 час.,
- 4) " " " выше 310° С. = 24 "

Концентрація эмульсии 1:1000 убиваетъ холерныхъ вибрионовъ меньше, чѣмъ въ 5 минутъ, а только фракція кислотъ выше 310° С. при этой концентраціи убиваетъ черезъ 1/2 часа.

V. Опыты съ *Staphylococcus pyogen. aureus.*

## Опыт № XXXIII.

*Staphylococcus pyogen. aur.* + общ. смѣсь всѣхъ  
кислотъ.

Время дѣйствія и результаты.

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—
Staphyloc. + 3% Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XXXIV.

*Staphylococcus pyogen. aur.* + фракція кислотъ  
200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XXXV.

*Staphylococcus pyogen. aur.* + фракція  
кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XXXVI.

*Staphylococcus pyogen. aur.* + фракція  
кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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°.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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, причеъ при послѣднемъ разведеніи стерилизація поступаетъ:

- 1) у общей смѣси кислотъ — чер. 1/2 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, причеъ:

- 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. 1/2 часа,
- 4) натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С. — чер. 2 часа.

Издѣсь слѣдовательно натровыя соли различныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ вполне сохраняютъ дезинфицирующее свойство самихъ кислотъ, дѣйствуя однако слабѣе.

VI. Опыты съ *Staphylococcus pyogen. flavus*.

## Опытъ № XXI.

*Staphylococcus pyogen. flav.* + общая смѣсь  
всѣхъ кислотъ.

## Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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° С.

## Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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° С.

## Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	—	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опытъ № XLIV.

*Staphylococcus pyogen. flav.* + фракція кислотъ  
выше 310° С.

## Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опытъ № XLV.

*Staphylococcus pyogen. flav.* + натровая соль  
общей смѣси кислотъ.

## Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:200	+	+	+	—	—	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опытъ № XLVI.

*Staphylococcus pyogen. flav.* + натровая соль  
фракціи кислотъ 200—270° С.

## Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XLVII.

Staphylococc. ruogen. flav. + натровая соль  
фракции кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № XLVIII.

Staphylococc. ruogen. flav. + натровая соль  
фракции кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	+	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## VII. Опыты съ Staphylococcus ruogen. alb.

## Опыт № XLIX.

Staphylococc. ruogen. alb. + общая смѣсь  
кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

## Опыт № I.

Staphylococc. ruogen. alb. + фракція кислотъ  
200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1 : 1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LI.

Staphylococc. ruogen. alb. + фракція кислотъ  
270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	34 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	—	—	—	—	—	—	—
1 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LII.

Staphylococc. ruogen. alb. + фракція кислотъ  
выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LIII.

*Staphylococcus pyogen. alb.* + натровая соль всей смѣси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:200	+	+	+	—	—	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LIV.

*Staphylococcus pyogen. alb.* + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LV.

*Staphylococcus pyogen. alb.* + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LVI.

*Staphylococcus pyogen. alb.* + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 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 гроздекока 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 наступастъ 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

*Streptococc.* +  
3% *Ac. carb.* — — — — — — — —

Контроль: обильный ростъ.

## Опытъ № LVIII.

*Streptococcus pyogenes albus* + фракція  
кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LXIII.

*Streptococcus pyogenes albus* + натровая соль  
фракции кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LXIV.

*Streptococcus pyogenes albus* + натровая соль  
фракции кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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.* губительно дѣйствуютъ всѣ фракции нафтеновыхъ кислотъ въ концентраціи 1:200—(1/2%), уничтожая этотъ микробъ меньше, чѣмъ черезъ 5 минутъ.

Эмульсія фракции 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—(1/2%) дѣйствуетъ слабо именно:

- для 1) натровой соли общей смѣси всѣхъ кислотъ чер. 24 часа,
- 2) натровой соли фракции кислотъ 200—270° С. чер. 2 часа,
- 3) натровой соли фракции кислотъ 270—310° С. чер. 48 часовъ.
- 4) Натровая соль фракции кислотъ выше 310° С. и въ 48 часовъ не убиваетъ *Streptococ. pyog. alb.*

IX. Опыты съ *Bacill. ruosyanus*.

Для бактериологическихъ опытовъ также употреблены двухдневные культуры этого микроба сине-зеленаго гноя.

## Опыт № LXV.

*Bacill. ruosyanus* + общая смѣсь всѣхъ кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—
Вас. руосян. + 3% Ас. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LXVI.

*Bacill. ruosyaneus* + фракція кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	—	—	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LXVII.

*Bacill. ruosyaneus* + фракція кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LXVIII.

*Bacill. ruosyaneus* + фракція кислотъ  
выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	—	—	—	—	—	—
4:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LXIX.

*Bacill. ruosyaneus* + натровая соль общей  
смѣси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	—	—	—	—	—	—
4:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LXX.

*Bacill. ruosyaneus*. + натровая соль фракціи  
кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LXXI.

*Bacill. ruosyaneus*. + натровая соль фракціи  
кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	(+)	—	—	—	—	—	—
4:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

## Опыт № LXXII.

*Bacill. ruosyaneus* + натровая соль остатка кислот выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 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 дѣйствию нафтеновыхъ кислотъ *Bacill. ruosyaneus*. Для него недостаточно 1/2% концентрации эмульсии, а требуется по крайней мѣрѣ 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% эмульсии. Для большей наглядности конечные результаты бактериологическаго изслѣдованія сопоставлены въ слѣдующихъ таблицахъ:

### Конечные результаты бактериологическаго изслѣдованія нафтеновыхъ кислотъ.

#### I. Общая смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

Полная стерилизація получалась: <sup>1)</sup>

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ac. carbol.
<i>B. Coli com.</i>	Не получалась даже отъ 10% эмульсии								Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Typhi</i>								10:100	Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Anthracis</i>				10:100					Стерил. чер. 24 ч.
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	1:1000					1:2000			Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. aur.</i>	1:200			1:1000					Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. flav.</i>	1:200		1:1000						Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. alb.</i>	1:200		1:1000						Стерил. чер. 5 м.
<i>Streptococ. pyog. alb.</i>	1:200								Стерил. чер. 5 м.
<i>Bacill ruosyaneus.</i>	1:100					1:200			Стерил. чер. 5 м.

#### II. Фракція кислотъ 200—270° 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.
<i>B. Coli com.</i>						10:100			Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Typhi</i>	10:100			1:25	1:100				Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Anthracis</i>	10:100							1:25	Стерил. чер. 24 ч.
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	1:1000	1:2000							Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. aur.</i>	1:1000								Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. flav.</i>	1:1000								Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. alb.</i>	1:1000							1:2000	Стерил. чер. 5 м.
<i>Streptococ. pyog. alb.</i>	1:200					1:1000			Стерил. чер. 5 ч.
<i>Bacill ruosyaneus</i>	1:100			1:200					Стерил. чер. 5 ч.

<sup>1)</sup> Стерилизація обозначена знакомъ — ;  
Цифры означаютъ крѣпость эмульсии.

## III. Фракція кислотъ 270—310° С.

Полная стерилизація получалась :

Для бактерий.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ас. carbol.
<i>B. Coli com.</i>	Не получалась даже отъ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> эмульсии.								Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Typhi</i>								10:100	Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Anthrac.</i>			10:100						Стерил. чер. 24 ч.
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	1:1000				1:2000				Стерил. чер. 5 м.
<i>Staph. pyog. aur.</i>	1:200		1:1000						Стерил. чер. 5 м.
<i>Staph. pyog. flav.</i>	1:200	1:1000							Стерил. чер. 5 м.
<i>Staph. pyog. alb.</i>	1:200	1:1000							Стерил. чер. 5 м.
<i>Streptococ. pyog. alb.</i>	1:200								Стерил. чер. 5 м.
<i>B. pyocyaneus.</i>	1:100							1:200	Стерил. чер. 5 м.

## IV. Фракція кислотъ выше 310° С. (Остатокъ.)

Полная стерилизація получалась :

Для бактерий.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ас. carbol.
<i>B. Coli com.</i>	Не получалась даже отъ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> эмульсии.								Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Typhi</i>	Не получалась даже отъ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> эмульсии.								Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Anthracis</i>	Не получалась даже отъ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> эмульсии.								Стерил. чер. 24 ч.
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	1:200			1:1000					Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphylococ. pyogen. aur.</i>	1:200			1:1000					Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphylococ. pyogen. flav.</i>	1:200		1:1000						Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphylococ. pyogen. alb.</i>	1:200		1:1000						Стерил. чер. 5 м.
<i>Streptococ. pyog. alb.</i>	1:200								Стерил. чер. 5 м.
<i>B. pyocyaneus.</i>	4:100		1:100						Стерил. чер. 5 м.

## V. Натровая соль общей смеси кислотъ.

Полная стерилизація получалась :

Для бактерий.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ас. carbol.
<i>B. Coli com.</i>						10:100			Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Typhi</i>							10:100		Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Anthracis</i>	Не получалась даже отъ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> раствора.								Стерил. чер. 24 ч.
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	1:1000						1:2000		Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. aur.</i>	1:100				1:200		1:1000		Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. flav.</i>	1:100			1:200			1:1000		Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. alb.</i>	1:100			1:200			1:1000		Стерил. чер. 5 м.
<i>Streptococ. pyog. alb.</i>	1:100						1:200		Стерил. чер. 5 м.
<i>B. pyocyaneus.</i>	4:100		1:100						Стерил. чер. 5 м.

## VI. Натровая соль фракції кислотъ 200—270° С.

Полная стерилизація получалась :

Для бактерий.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ас. carbol.
<i>B. Coli com.</i>					10:100			1:25	Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Typhi</i>	10:100		1:25		1:100				Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Anthracis</i>	Не получалась даже отъ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> раствора.								Стерил. чер. 24 ч.
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	1:1000			1:2000					Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. aur.</i>	1:100	1:200	1:1000						Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. flav.</i>	1:200		1:1000						Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. alb.</i>	1:200		1:1000						Стерил. чер. 5 м.
<i>Streptococ. pyog. alb.</i>	1:100					1:200			Стерил. чер. 5 м.
<i>B. pyocyaneus.</i>	1:100						1:200		Стерил. чер. 5 м.

## VII. Натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Полная стерилизация получалась:

Для бактерий:	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ac. carbol.
<i>B. Coli com.</i>								—	Стерил. чер. 5 м. 10:100
<i>B. Typhi</i>						10:100			Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Anthracis.</i>	Не получалась даже отъ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> раствора								Стерил. чер. 24 ч.
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	1:1000					1:2000			Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. aur.</i>	1:200		1:1000						Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. flav.</i>	1:200		1:1000			1:2000			Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. alb.</i>	1:200		1:1000			1:2000			Стерил. чер. 5 м.
<i>Streptococ. pyogen. alb.</i>	1:100							1:200	Стерил. чер. 5 м.
<i>B. pyocyaneus.</i>	4:100		1:100						Стерил. чер. 5 м.

## VIII. Натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С. (остатка).

Полная стерилизация получалась:

Для бактерий:	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ac. carbol.
<i>B. Coli com.</i>	Не получалась даже отъ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> раствора.								Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Typhi</i>						10:100			Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Anthracis</i>	Не получалась даже отъ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> раствора.								Стерил. чер. 24 ч.
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	1:200		1:1000					1:2000	Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. aur.</i>	1:200					1:1000			Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. flav.</i>	1:200					1:1000			Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. alb.</i>	1:200				1:1000				Стерил. чер. 5 м.
<i>Streptococ. pyog. alb.</i>	1:100								Стерил. чер. 5 м.
<i>Bacill. pyocyaneus</i>	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:

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.
<i>B. Coli commun.</i>	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
<i>B. Typhi</i>	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.	"	"
<i>B. Anthracis</i>	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	"	"
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	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.
<i>Staphylococcus pyogenes aureus.</i>	1:1000 чер. 1/2 ч.	1:1000 чер. 24 ч.	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 1/2 ч.	1:1000 чер. 1/2 ч.	1:1000 чер. 2 ч.	1:1000 чер. 2 ч.
<i>Staphylococcus pyogenes flavus.</i>	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.
<i>Staphylococcus pyogenes albus.</i>	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.
<i>Streptococcus pyogenes albus</i>	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 24 ч.	1:200 чер. 2 ч.	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 48 ч.	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 5 м.
<i>Bacill. pyocyaneus</i>	1:200 чер. 2 ч.	1:100 чер. 15 м.	1:200 чер. 1/2 ч.	1:200 чер. 24 ч.	1:100 чер. 15 м.	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 рекомендовать для замѣны послѣднихъ на практикѣ, напр., при дезинфекціи холерныхъ испражнений.

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 изолированные кислоты (гепта-, окто-, нона-, дека и ундеканафтенныя) не введены въ кругъ изслѣдованія.

Результаты нашего бактериологическаго изслѣдованія нафтенныхъ 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 полученные имъ числа должны сравнивать съ числами, полученными нами для фракціи кислотъ 200—270° С.<sup>1)</sup>, при чемъ оказывается:

Кислоты Купциса <sup>1)</sup> .		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.		

<sup>1)</sup> Собственно въ кислотахъ И. Д. Купциса слѣдуетъ предполагать и кислоты кипящія 270—310° С., болѣе слабо дѣйствующія.

### Бактеріологическое изслѣдованіе нафтеннаго мыла.

Всего нами приготовлены 3 сорта нафтеннаго мыла:

- 1) мыло, содержащее 30% Ас. cruda № I,
- 2) " " 30% " " № II,
- 3) " " 30% " " № III.

Опыты произведены такимъ образомъ, что къ 0,5 куб. с. м. 20% стерилизованнаго раствора мыла, 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% Ас. 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 нафтенное мыло слѣдовательно на Bacill. Typhi дѣйствуетъ значительно сильнѣе основнаго мыла, производя стерилизацію уже черезъ 15 минутъ. Для убиванія холерныхъ вибрионовъ требовалось даже менѣе 5, а для Staphylococcus pyogenes aur. менѣе 10 минутъ.

## Опытъ № II.

Мыло содерж. 30% Ас. crud. № II.

Время дѣйствія :

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.
B. Coli com.	мыло съ 30% Ас. сг. № II	+	+	+	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	—	—	—
B. Typhi	мыло съ 30% Ас. сг. № II	+	+	+	(+)	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	(+)	—
B. Anthracis	мыло съ 30% Ас. сг. № II	+	+	+	+	+	+
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	+	+
Vibrio Cholerae asiat.	мыло съ 30% Ас. сг. № II	—	—	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	(+)	—	—	—	—
Staphyloc. pyog. aur.	мыло съ 30% Ас. сг. № II	+	+	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	—	—	—	—

## Опытъ № III.

Мыло содерж. 30% Ас. сг. № III.

Время дѣйствія :

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.
B. Coli com.	мыло съ 30% Ас. сг. № III.	+	+	+	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	—	—	—
B. Typhi	мыло съ 30% Ас. сг. № III.	+	+	+	(+)	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	(+)	—
B. Anthracis	мыло съ 30% Ас. сг. № III.	+	+	+	+	+	+
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	+	+
Vibrio Cholerae asiat.	мыло съ 30% Ас. сг. № III.	+	(+)	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	(+)	—	—	—	—
Staphyloc. pyog. aur.	мыло съ 30% Ас. сг. № 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 Ас. crud. № I, т. е. общей смѣсью кислотъ, изъ которыхъ

низшія кислоты еще не удалены. Это вполне совпадаетъ съ результатомъ общаго бактериологическаго изслѣдованія нафтеновыхъ кислотъ, по которому низшіе гомологи нафтеновыхъ кислотъ обладаютъ болѣе сильными дезинфицирующими свойствами, чѣмъ высшіе.

При приготовленіи медицинскаго мыла изъ нафтеновыхъ кислотъ, рациональнѣе 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) очищенные 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).

	Контр. + сода.		+ Ас. ср. № I.		+ Ас. ср. № II.		+ Ас. ср. № III.		Фрак. 200-270° С.		Фрак. 270-310° С.		На-соль всей смеси кислотъ.	
	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S
Тотчасъ послѣ смѣшенія.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 ч.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 2 ч.	+	+	+	+	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	+
Чер. 3 ч.	+	(+)	+	(+)	+	-	+	-	+	-	+	-	+	(+)
Чер. 6 ч.	+	-	+	-	(+) <sup>2</sup>	-	(+)	-	(+)	-	(+)	-	+	-
Чер. 1 день.	+	(+)	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	- <sup>3</sup>	-	(+)	-	+
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 исчезнованію его въ остальныхъ банкахъ едва ли можно придать большое значеніе.

Съ исчезнованіемъ (или уменьшеніемъ) сѣроводорода, измѣнился и гнилостный запахъ, принимая непріятный, какъ бы кислый отгѣнокъ.

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.		Ас. ср. № I.		Ас. ср. № II.		Ас. ср. № III.		Фракція 200-270° С.		Фракція 270-310° С.		На-соль всей смеси.	
	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S	Запахъ.	H <sub>2</sub> S
Тотчасъ послѣ 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 гнющей жидкости измѣнился, принимая кислый отгѣнокъ, въ какомъ видѣ онъ уже дальше сохранился безъ измѣненія.

## Опытъ № III.

Въ объемистыя банки разлито по 20 куб. с. м. гнющаго мяснаго сока, къ которому прибавлено 20 куб. с. м. 20% эмульсии нафтеновыхъ кислотъ, эмульсированныхъ посредствомъ гумми-арабика. Каждая стеклянка слѣдовательно содержала 10% растворъ нафтеновыхъ кислотъ.

	Контроль		Ac. cr. № I.		Ac. cr. № II.		Ac. cr. № III.		Фракція 200-270° С.		Фракція 270-310° С.		Na-соль Фракція всей смѣс.	
	Запахъ	H <sub>2</sub> S.	Запахъ	H <sub>2</sub> S.	Запахъ	H <sub>2</sub> S.	Запахъ	H <sub>2</sub> S.	Запахъ	H <sub>2</sub> S.	Запахъ	H <sub>2</sub> S.	Запахъ	H <sub>2</sub> S.
Точ. послѣ смѣшенія	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 ч.	+	+	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	+
Чер. 2 ч.	+	(+)	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	(+)
Чер. 3 ч.	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—
Чер. 6 ч.	+	(+)	+	(+)	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—
Чер. 1 день	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 2 дня	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 6 дней	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)

## 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 5 куб. с. м. 10% эмульсии нафтеновыхъ кислотъ, эмульсированныхъ съ 5% растворомъ соды.

Во время опыта пробирки **не** взбалтывались.

	Контр. + сода		Ac. cr. № I.		Ac. cr. № II.		Ac. cr. № III.		Фракція 200-270° С.		Фракція 270-310° С.		Na-соль Фракція всей смѣс.	
	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ
Точка 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<sup>1)</sup>.

	Контр. + сода		Ac. cr. № I.		Ac. cr. № II.		Ac. cr. № III.		Фракція 200-270° С.		Фракція 270-310° С.		Na-соль Фракція всей смѣс.	
	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ
Точка 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 прийти къ заключенію, что нафтеновыя кислоты, какъ несоцищенные, такъ и очищенные, 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 гнѣющей жидкости. Въ химическую же реакцію съ веществами, обуславливающими 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 водою до получения жидкой кашицы. Послѣдняя въ количествѣ 80 грм. розлита въ обыкновенныя банки и къ ней прибавлено 20 грм. эмульсии 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., 1/2 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 часть		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	#	мѣстами разжижена	+	не разжижена	Чер. 2 дня
" № II	+	не разжижена	+	"	+	"	+	"	(+)	"	
" № III	(+)	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	
" № IV	+	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	
Контроль:	#	разжижена	(+)	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	
Банка № I	#	мѣстами разжижена	#	мѣстами разжижена	#	мѣстами разжижена	#	мѣстами разжижена	#	мѣстами разжижена	Чер. 3 дня
" № II	+	не разжижена	+	"	+	"	+	"	+	"	
" № III	+	"	+	"	+	"	+	"	+	"	
" № IV	(+)	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	
Контроль:	+	разжижена	(+)	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	
Банка № I	#	мѣстами разжижена	#	мѣстами разжижена	#	мѣстами разжижена	#	мѣстами разжижена	#	мѣстами разжижена	Чер. 4 дня
" № II	+	не разжижена	+	"	+	"	+	"	+	"	
" № III	+	"	+	"	+	"	+	"	+	"	
" № IV	(+)	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	
Контроль:	+	разжижена	(+)	"	(+)	"	(+)	"	(+)	"	

Желатина во всѣхъ чашкахъ совершенно разжижена чер. 5 дней.

Слѣдовательно уже концентрація 1:1000 (при дѣйстви въ продолженіи двухъ часовъ) въ состояніи была задержать разжиженіе желатины на 1 день. Болѣе сильныя концентрации способны задержать ростъ фекальныхъ бактерій, а также и разжиженіе желатины прямо пропорціонально ихъ концентрации 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 впоследствии 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 гноероднымъ бактеріямъ, что дѣлаетъ ихъ клиническое изученіе весьма желательнымъ.

Вслѣдствіе этого соображенія, нами и начаты опыты надъ влияніемъ 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 собакамъ, введены эмульсированныя посредствомъ гумми-арабика, отдѣльныя фракціи кислотъ, при помощи зонда въ желудокъ.

### А. Опыт над морскими свинками.

#### Опыт I.

Морским свинкам впрыснуты под кожу ниже обозначенных количества стерилизованной общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ. Вліяніе впрыскиваній констатировано ежедневнымъ взвѣшиваніемъ животныхъ.

№№	Поль животныхъ	Сколько введено подъ кожу	Примѣчанія	Вѣсъ животныхъ въ граммахъ													
				Черезъ 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 см.	Болезнен. явленій не замѣчено	390	362	340	330	310	335	355	362	393					
2	тоже	1 см.	тоже	420	410	440	455	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	тоже	1,5 см.	тоже	385	365	355	375	—	390	—	—	—	—	—	—	—	—
4	тоже	1,5 см.	тоже	380	362	350	340	343	355	370	382	—	—	—	—	—	—
5	тоже	2,5 см.	тоже	610	595	576	540	545	546	570	590	605	—	—	—	—	—
6	тоже	3,0 см.	Произведены два укула	553	545	530	520	513	520	530	550	—	—	—	—	—	—

Опыты прекращены, вслѣдствіе неудобствъ вводить еще большія количества нафтеновыхъ кислотъ. Кроме довольно рѣзкаго паденія (за исключеніемъ № 2), вѣса, болезненныхъ явленій не замѣчено.

#### Опыт № II.

Свинкамъ впрыснуты стерилизованныя кислоты фракціи 200—270° С.

№№	Поль животныхъ	Сколько введено подъ кожу	Примѣчанія	Вѣсъ животныхъ въ граммахъ													
				Черезъ 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 см.	Особыхъ болезненныхъ явленій не замѣчено	535	510	502	490	475	476	480	505	530					
8	тоже	0,45 см.	тоже	575	552	540	535	530	533	530	545	570					
9	тоже	1,5 см.	тоже	410	385	370	372	—	378	380	390	—					
10	тоже	3,0 см.	Впрыснуто въ 2-хъ приемъ животныя заболѣли черезъ 2 часа послѣ впрыскиванія: потеря равновѣсія, паденіе на бокъ.	485	—	—	—	—	—	—	—	—					
11	тоже	4,0 см.		565	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
			Свинка № 10 умерла черезъ 6 ч. послѣ впрыскиванія.														
			„ № 11 „ „ 9 „ „ „														

Здѣсь слѣдовательно, кроме 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 бактериологическихъ опытахъ, проявила горяздо болѣе сильное дѣйствіе, чѣмъ общая смѣсь всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ. Вскрытіе свинки, произведенное ассистентомъ Гигиеническаго института Д-ромъ А. И. Раммуль, не обнаружило никакихъ характерныхъ измѣненій внутреннихъ органовъ такъ же, какъ и во всѣхъ другихъ опытахъ.

#### Опыт № III.

Морскимъ свинкамъ впрыснуто опредѣленное количество стерелизованныхъ кислотъ фракціи 270—310° С.

№№	Поль животныхъ	Сколько впрыснуто подъ кожу	Примѣчанія	Вѣсъ животныхъ въ граммахъ													
				Черезъ 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.					
12	Самецъ.	1,5 см.	Особыхъ болезнен. явленій не замѣч. Свинка нѣсколько скучна, мало подвижна, черезъ 1½ сутки умерла.	370	310	300	—	315	330	350	—	—					
13	тоже	1,5 см.		375	360	—	—	—	—	—	—	—	—				
14	тоже	2,0 см.	Особенныхъ болезненныхъ явленій не замѣчено.	405	390	382	380	390	394	—	—	—					
15	тоже	2,0 см.		415	390	385	386	—	395	410	—	—	—				

Смерть свинки № 13 пришлось отнести не къ дѣйствию 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 большую дозу кислотъ.

Такимъ образомъ дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ при введеніи подъ кожу морскимъ свинкамъ довольно слабо, такъ какъ смертельной дозой является лишь 3 грам. фракціи 200—270° С. (самой сильной), что равняется приблизительно 6,0 граммамъ на килограммъ вѣса опытнаго животнаго. —

Опыты съ кислотными остатками выше  $310^{\circ}\text{C}$ . 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 нафеновыя кислоты даны исключительно *per os*, посредствомъ желудочнаго зонда, при чемъ кислоты были эмульсированы посредствомъ гумми-арабика. Такъ какъ по даннымъ, полученнымъ изъ опытовъ надъ морскими свинками, вредное дѣйствіе нафеновыхъ 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; вѣсъ данное ей мясо. Вѣсъ ся = 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  $200-270^{\circ}\text{C}$ .

Начало опыта 11 час. 40 мин.

12 час. 10 мин. Сонлива, лежитъ спойкойно.

12 „ 15 „ Сонъ. Будучи разбужена, очевидно трудно ориентуруется. 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 реагируют на свѣтъ. Поставлена на ноги, не въ состоянїи 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 рег ос. 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 нафтенowychъ 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°С, совсѣмъ отсутствовало возбужденное состояніе.

Такимъ образомъ нафтеновыя кислоты въ дозахъ 5-ти граммъ, представляютъ собой специфическій ядъ для кошекъ.

### В. Опытъ надъ собакой.

Такъ какъ проф. Хлопинымъ въ I полугодіи 1902 г. уже были произведены опыты надъ дѣйствіемъ изолированной нами общей смѣси нафтенowychъ кислотъ на собакъ, при чемъ собака вѣсомъ около 6½ кило оказалась совершенно индиферентной даже къ громадному пріему въ 10,0 гр. кислотъ, намъ оставалось лишь изслѣдовать ихъ хроническое дѣйствіе, которое могло бытъ имѣть мѣсто при продолжительномъ введеніи безвредныхъ разовыхъ дозъ.

Опыты наши произведены надъ собакою вѣснвей въ началѣ опыта 9500 граммъ (около 23¾ фунта), вполне здоровой, моча которой была совершенно нормального состава.

Приведемъ здѣсь полученные нами результаты:

Опыты произведены съ общей смѣсью всѣхъ нафтенowychъ кислотъ, эмульсированныхъ посредствомъ гумми-арабика. Кислоты даны рег ос посредствомъ желудочнаго зонда<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Собака молодая, по сообщенію хозяина 8 мѣс.

Число дня опыта.	Вѣсъ собаки.	Сколько дано.	М о ч а.	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.	тоже
14/X	—	5,0 "	" " "	Рвоты не было.
15/X	9300 гр.	5,0 "	" " "	Рвота черезъ 2 час.
16/X	—	5,0 "	" " "	" " 8 "
17/X	—	5,0 "	" " "	" " 7 "
18/X	8800 гр.	5,0 "	" " "	" " 3 "
19/X	—	5,0 "	" " "	" " 1 "
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 концентраціи 1:100, вполне могутъ замѣнить 3% растворъ карболовой кислоты.
- 2) *Staphylococci pyogenes* aug., flav. et alb. убиваются уже эмульсією нафтеновыхъ кислотъ концентраціи 1:1000 менѣе чѣмъ черезъ 30 минутъ.
- 3) *Vibrio Cholerae asiaticae* 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, специальное дезинфицирующее средство противъ холерныхъ бациллоу и гноеродныхъ микробовъ.
- 9) На практикѣ сами кислоты вполне могутъ быть замѣнены ихъ натровыми солями, которыя хотя и дѣйствуютъ слабѣе нафтеновыхъ кислотъ, но по своимъ антисептическимъ свойствамъ относительно холерныхъ вибрионовъ и

гноеродныхъ бактерій не уступаютъ дѣйствию 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 состояннн сплошь покрываютъ поверхность гннющей жидкости.
- 11) Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ не въ состояннн нисколько маскировать гнилостный запахъ.
- 12) Способъ получения отдѣльныхъ гомологовъ нафтеновыхъ кислотъ въ чистомъ видѣ посредствомъ омыленнн ихъ сложныхъ эфировъ, долженъ считаться не вполне удовлетворяющимъ своей цѣли.
- 13) Ядовитость нафтеновыхъ кислотъ для собакъ и морскихъ свинокъ незначительна.
- 14) Нафтеновыя кислоты представляютъ собой специфическнй ядъ для кошекъ.
- 15) Ядовитыя свойства отдѣльныхъ фракцнй нафтеновыхъ кислотъ, такъ же какъ и ихъ дезинфицирующнй свойства, уменьшаются съ увеличеннмъ содержаннн углеродистыхъ атомовъ въ частицѣ кислотъ; больше всего выражены въ фракцнн 200—270° С.
- 16) Характерной картиной при отравленнн кошекъ нафтеновыми кислотами является слѣдующая: рвота, сонливость, параличъ конечностей, особенно заднихъ, и, главнымъ образомъ, потеря равновѣснй; кошка валится на бокъ и при паденнн перевортывается на спину.
- 17) Судя по вышеизложеннымъ признакамъ и скоро наступающей смерти, нафтеновыя кислоты приходится причислить къ нервнымъ ядамъ, вѣроятно дѣйствующимъ непосредственно на головной мозгъ.

## Положеннй.

- 1) Сильное антисептическое дѣйствие всѣхъ фракцнй нафтеновыхъ кислотъ на гноеродныхъ бактернй заслуживаетъ вниманнй.
- 2) Клиническое и фармакологическое изслѣдованнй нафтеновыхъ кислотъ было бы весьма своевременно.
- 3) Было бы желательно ввести въ курсъ для фармацевтовъ анализъ мочи, а также преподаваннй основныхъ началъ бактернйологии, насколько это потребно для аптечной практики.
- 4) Желательно, чтобы гг. врачи на рецептахъ обозначали точно способъ употребленнй лекарства, вмѣсто практикуемыхъ: „какъ сказано, внутреннее, наружное, по назначеннй.
- 5) Желательно, чтобы рецепты писались врачами на печатныхъ имянныхъ бланкахъ.
- 6) Желательно выработка цѣлебнаго способа стерилизацнй лекарственныхъ веществъ.
- 7) При современной университетской подготовкѣ губерскнй фармацевты должны бы подвергаться особому экзамену по предмету изслѣдованнй питательныхъ веществъ и по анализу мочи.

## Оглавление.

Введение . . . . .	5
--------------------	---

**Литературная часть.**

Глава I. Несколько 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 технику . . . . .	32

**Собственныя изслѣдованія.**

Глава I. Химическая часть.	
Выдѣленіе нафтеновыхъ кислотъ изъ отбросовъ . . . . .	39
Очистка сырыхъ кислотъ . . . . .	41
Изолированіе отдѣльныхъ гомологовъ . . . . .	45
Нагровыя соли отдѣльныхъ фракцій кислотъ . . . . .	48
Нафтеное 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 жи- вотныхъ . . . . .	104
Общіе выводы . . . . .	113
Положенія . . . . .	115

