

ИЗЪ ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ПРОФ. Г. В. ХЛОПИНА ВЪ ЮРЬЕВЪ.

ДАЛЬНѢЙШІЯ ИЗСЛѢДОВАНІЯ

ОТНОСИТЕЛЬНО ВРЕДНЫХЪ СВОЙСТВЪ

НЕФТИ И ЕЯ ПРОДУКТОВЪ

ДЛЯ РЫБЪ И ЖИВОТНЫХЪ.

Матеріалы по вопросу о необходимости огражденія Волги и другихъ русскихъ рѣкъ отъ загрязненія нефтяными продуктами съ санитарной точки зрѣнія.

ДИССЕРТАЦІЯ НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

И. Д. Рупциса.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія В. Демакова, Новый пер., д. № 7.

1901.



Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета. Юрьевъ, 8 мая 1901 г.

Декабрь В. Нурчинскій.

О Г Л А В Л Е Н І Е.

	СТРАН.
Введеніе	1
Литературная часть.	
I. Химическій составъ, физическія и біологическія свойства нефти и ея продуктовъ	3
Собственныя изслѣдованія.	
II. Предварительныя опыты	31
III. Опыты съ водными вытяжками изъ нефти и ея продуктовъ.	39
IV. Опыты съ нефтяными продуктами, плавающими на поверхности воды	61
V. Полученіе изъ нефти ядовитыхъ веществъ въ чистомъ видѣ.	73
VI. Вліяніе солей на растворимость нефти.	88
VII. Вліяніе нефтяныхъ кислотъ на рыбу, холоднокровныхъ и теплокровныхъ животныхъ.	95
VIII. Дезинфицирующія свойства нафтенowychъ кислотъ	109
Выводы	118
Положенія	123

0152807

В В Е Д Е Н І Е.

Загрязненіе рѣкъ вообще и особенно Волги нефтью—одинъ изъ важныхъ вопросовъ настоящаго момента, интересующій гигиенистовъ, Министерство Земледѣнія, рыбо-и нефтепромышленниковъ. Гигиенисты опасаются за здоровье десятковъ милліоновъ жителей, употребляющихъ загрязненную нефтью воду для питья. Министерство Земледѣлія опасается за рыбные запасы—этотъ, такъ сказать, насущный хлѣбъ бѣднаго населенія. Рыбопромышленники, огорчаясь уменьшеніемъ улововъ, приписываютъ это нефтяной пленкѣ, плавающей по поверхности Волги, и ходатайствуютъ о запрещеніи перевозки нефти въ деревянныхъ баржахъ. Нефтепромышленники, не желая тратить милліоны на обзаведеніе новымъ нефтянымъ флотомъ, всѣми силами стараются доказать безвредность нефти. Въ виду столкновенія разнообразныхъ и крупныхъ интересовъ, совершенно естественно то небезпристрастное отношеніе къ этому вопросу, какое наблюдается и въ жизни, и въ литературѣ. Недостаточность научно-установленныхъ фактовъ давала полную возможность трактовать вопросъ согласно желанію и интересамъ каждаго. И дѣйствительно, вопросъ о вредѣ нефти для рыбъ, поднятый докторомъ зоологіи О. А. Гриммомъ 10 лѣтъ назадъ, подвергся экспериментальному лабораторному и систематическому изслѣдованію только въ послѣдніе годы. До послѣдняго года не была извѣстна ни природа нефтяного яда, ни количество его въ нефти, ни та доза его, которая смертельно дѣйствуетъ на рыбу при различныхъ условіяхъ.

Когда я обратился къ глубокоуважаемому профессору Григорію Виталиевичу Хлопину за темой, онъ благосклонно предоставилъ мнѣ для разработки часть разрабатываемаго имъ самимъ вопроса о загрязненіи Волги нефтью. Я, конечно, дѣлалъ все, что было въ моихъ силахъ, но, если настоящая работа и имѣетъ кое-какіе положительныя результаты, то этимъ я всецѣло обязанъ своему учителю и неутомимому руководителю глубокоуважаемому профессору Григорію

Виталиевичу Хлопину, не жалѣвшему ни труда, ни времени на наблюдение и руководство моими изслѣдованіями и на обучение меня методамъ санитарныхъ изслѣдованій, за что считаю пріятнѣйшимъ долгомъ выразить ему мою искреннюю благодарность.

Приношу также глубокую благодарность д-ру зоологіи Оскару Андреевичу Гримму и Ивану Николаевичу Арнольду за опредѣленіе видовъ нѣкоторыхъ изъ бывшихъ въ моихъ опытахъ рыбъ.

ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ.

I.

Химическій составъ, физическія и биологическія свойства нефти и ея продуктовъ.

Горючіе газы, выходящіе изъ трещинъ земли на Апшеронскомъ полуостровѣ, были извѣстны уже въ глубокой древности. Въ мѣстахъ ихъ распространенія возникъ за нѣсколько столѣтій до Р. Х. культъ огнепоклонниковъ, которые устраивали тамъ свои храмы. Не менѣе знакома была маслянистая жидкость, постоянно сопровождающая горючіе газы. Эта жидкость получила впоследствии названіе нефти (отъ персидскаго «nafata» — вытекать). Смотри на нее, какъ на даръ боговъ, огнепоклонники признавали за ней чудодѣйственныя силы и поэтому употребляли ее какъ лекарство отъ разныхъ недуговъ. Употреблялась нефть, какъ внутреннее и какъ наружное средство. Высохшимъ подъ вліяніемъ солнца и воздуха масломъ они пользовались для поддерживанія священнаго огня въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ самыхъ источниковъ газовъ не было. Отсюда нефть, какъ хорошій горючій матеріалъ, нашла примѣненіе и для болѣе обыденныхъ цѣлей. Какъ таковой была она по свѣдѣніямъ Марка Паоло привезена въ 13 вѣкѣ даже въ Багдадъ, гдѣ ее, какъ и въ другихъ мѣстахъ, начали примѣнять для освѣщенія. Но сырая нефть для такихъ цѣлей не была пригодна. Чисто эмпирически былъ найденъ способъ очистки перегонкой. Перегнанную нефть въ Баку описываютъ еще въ 1735 и 1771 годахъ Лерхъ и Гмелинъ¹⁾.

Въ 1823 году три брата Дубинины, крестьяне, устроили въ Моздокѣ небольшой заводъ для очистки нефти по изобрѣтеннымъ ими способамъ, основаннымъ на дробной перегонкѣ. Дубинины занимались перегонкой и продажей своихъ продуктовъ въ русскихъ городахъ около 20-ти лѣтъ. Къ сожалѣнію, этотъ первый нефтяной заводъ въ мірѣ долженъ былъ окончить свое существованіе, такъ

¹⁾ Тумскій. Технологія нефти. I, 1891 г. стр., 9.

какъ предприниматели встрѣтили препятствія въ полученіи сырого продукта изъ казенныхъ нефтяныхъ источниковъ.

Одновременно съ Дубиниными начали въ Германіи и Англіи тоже, благодаря изслѣдованіямъ Reichenbach'a, перегонку смолистыхъ сланцевъ и горныхъ маселъ. Обработка этихъ продуктовъ совершенствовалась такъ быстро, что уже въ 50-хъ годахъ появился въ торговлѣ такимъ образомъ полученный продуктъ фотогенъ и предлагался, какъ дешевый матеріалъ для освѣщенія. Тогда начали и американцы обрабатывать свою пенсильванскую нефть, и продуктъ этой обработки—керосинъ—завоевалъ быстро себѣ все рынки міра. Въ Россіи же давно забыли про заводъ Дубининыхъ и открытый въ 1837 г., но скоро закрытый заводъ Воскобойникова.

Однако въ началѣ 60-хъ годовъ русскіе капиталисты, побуждаемые успѣхами американцевъ, приступили къ обработкѣ бакинской нефти и такимъ образомъ возникъ въ 1864 году первый нефтяной заводъ. Съ тѣхъ поръ росла разработка нефти постепенно; въ особенности же послѣ 1872 года, когда вошли въ употребленіе буравы для углубленія скважинъ. До 1872 года употреблялись лишь колодцы, изъ которыхъ нефть выкачивалась лошадиной силой. Эмпирически найденная очистка нефти посредствомъ перегонки совершенствовалась эмпирически и дальше, причемъ на каждомъ заводѣ и для каждаго сорта нефти употреблялись свои приемы, выработанные опытомъ. Наиболѣе цѣлесообразной перегонкой оказалась дробная перегонка, при которой полученныя фракціи обладаютъ тѣми или другими свойствами, необходимыми для опредѣленныхъ цѣлей.

На бакинскихъ заводахъ нефть передъ перегонкой освобождается отъ примѣшанной сопровождающей ее воды отстаиваніемъ. Затѣмъ получаютъ слѣдующіе продукты ¹⁾:

- 1) Бензинъ, перегоняющійся при t° до 150° , уд. вѣсъ 0,795, выходъ изъ нефти 1% — 5% .
- 2) Керосинъ, перегоняющійся при 150° — 270° уд. вѣсъ 0,825—0,829, выходъ изъ нефти 26% — 32% .
- 3) Соларовое масло легкое при 0,850 — 0,873, выходъ 10% .
- 4) Остатки или мазуть съ t° кипѣнія выше 270° , уд. вѣсъ 0,91—0,92, выходъ изъ нефти 50% — 54% .

Бензинъ, перегоняющійся до 100° , называется газоліномъ. Переработка этого легкаго бензина въ петролейный эфиръ и бензинъ русской фармакопеи въ Баку не дѣлается. Самымъ цѣннымъ продуктомъ является керосинъ, между тѣмъ, какъ фракціи бензина отъ

¹⁾ Тумскій. Обработка нефти 1891, стр. 118, 215 и слѣд.

120° — 150° служатъ бременемъ для заводовъ. Такимъ же бременемъ являлся раньше и мазуть, который теперь цѣнится не меньше другихъ нефтяныхъ продуктовъ. Мазуть даетъ громадный тепловой эффектъ и поэтому получаетъ все большее и большее распространеніе, какъ топливо для пароходовъ, желѣзныхъ дорогъ и для заводовъ. Кроме того, техника сумѣла приготовить изъ мазута еще болѣе цѣнные продукты — смазочныя масла, вытѣсняющія повсюду растительныя и животныя жиры. Приготовленіе этихъ маселъ требуетъ особой тщательности и производится перегонкой посредствомъ перегрѣтыхъ паровъ. Мазуть, подвергнутый перегонкѣ перегрѣтыми парами, даетъ ¹⁾:

- | | |
|---|---|
| 1) Соларовое масло тяжелое, уд. вѣса 0,885—0,90 | t° водяного пара 150° — 180° |
| 2) Веретеное | », 0,894—0,896 » 180° — 209° |
| 3) Машинное | », 0,901—0,910 » до 290 и выше |
| 4) Цилиндровое | », 0,912— 960 |
| 5) Остатокъ—гудронъ | |

Цилиндровое масло получается изъ такъ называемыхъ «концовъ» всѣхъ дистиллатовъ, которые сливаются вмѣстѣ и освобождаются отъ летучихъ частей отгонкой. Соларовыми маслами называются, какъ послѣднія керосинныя, такъ и первыя мазутныя фракціи.

Одной только перегонкой еще не заканчивается очистка нефтяныхъ продуктовъ. Сырые продукты перегонки все-таки болѣе или менѣе загрязнены. Такъ, на примѣръ, керосинъ коптитъ при горѣніи, смазочныя масла разбѣдаютъ металлическія части машины и т. д. Опять эмпирически былъ найденъ методъ устранить эти неудобства. Испробовавъ различныя химическія агенты, техника выбрала для очистки дистиллатовъ нефти только два, а именно: сѣрную кислоту и ѣдкій натръ. Примѣненіе ѣдкаго натра требуетъ отъ техника особенно много опытности, такъ какъ для каждаго сорта нефти необходимо найти экспериментальнымъ путемъ не только концентрацію щелочи, но и ея t° , въ противномъ случаѣ получается эмульсія, которая трудно отстаивается. Очисткѣ сѣрной кислотой и ѣдкимъ натромъ подлежатъ бензинъ, керосинъ и смазочныя масла. Только одно соларовое масло поступаетъ въ продажу частью не промытымъ. Обыкновенно же соларовое масло подвергается еще дальнѣйшей обработкѣ. Для этой цѣли смѣшивается послѣдній погонъ керосина, т. е. легкое соларовое масло съ первымъ отгономъ мазута—тяжелымъ масломъ и подвергается вторично перегонкѣ; при этомъ получаютъ:

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| 1) астралий, уд. в. 0,835—0,840 | } очищаются сѣрной кислотой |
| 2) пиронафтъ » » 0,857—0,862 | |

¹⁾ Тумскій, Op. cit 1896, стр. 88 и слѣд.

3) въ кубѣ остается соларовый деготь.

Соларовый деготь обрабатывается дальше и даетъ:

- 1) соларовое масло для отопленія,
- 2) вазелиновое или гарное масло уд. в. 0,860—0,870,
- 3) парфюмерное масло уд. в. 0,870,
- 4) деготь для отопленія.

Гудронъ, т. е. тотъ остатокъ въ кубѣ, который получается при отгонкѣ смазочныхъ маселъ отъ мазута, образуетъ при дальнѣйшей перегонкѣ:

1) Легкій отгонъ, не застывающій при обыкновенной t° , изъ котораго могутъ быть получены легкія свѣтильныя масла уд. в. 0,690—0,80 съ очень высокой t° вспышки.

2) Себонафтъ — застывающій при обыкновенной t° погонъ, который перерабатывается въ вазелинъ и парафинъ.

Вышеозначенные продукты разныхъ нефтяныхъ заводовъ далеко неодинаковы и замѣтно отличаются другъ отъ друга, какъ удѣльнымъ вѣсомъ, такъ и другими свойствами.

Техническая сторона обработки нефти совершенствовалась довольно быстро, между тѣмъ, какъ ея химическая натура была мало извѣстна. Хотя въ послѣднее 20-лѣтіе появился цѣлый рядъ работъ, касающихся изслѣдованія бакинской нефти, однако изслѣдованія и этой послѣдней еще далеко не закончены. Что же касается другихъ сортовъ нефти, хранящихся въ нѣдрахъ земли Россіи, то о нихъ и говорить нечего. За исключеніемъ первыхъ изслѣдованій Девиля¹⁾, произведеннаго элементарные анализы и опредѣлившаго нѣкоторыя физическія свойства кавказской нефти, до конца 70-хъ годовъ почти ничего не было извѣстно о химическомъ составѣ русской нефти. Изслѣдованія послѣднихъ 2-хъ десятилѣтій обнаружили въ кавказской нефти цѣлый рядъ органическихъ соединений, между которыми первое мѣсто занимаютъ углеводороды разной структуры, потомъ кислородъ, сѣру и азотъ содержащія вещества.

Углеводороды нефти. Техниками при перегонкѣ нефти было указано, что фракцій керосина изъ бакинской нефти гораздо меньше, а остатковъ больше, чѣмъ изъ американской, поэтому они считали нашу нефть хуже пенсильванской. Какъ другой отличительный признакъ русской нефти считался высокій уд. вѣсъ отдѣльныхъ фракцій. Подвергая изслѣдованію газولينъ и бензинъ, Менделѣевъ²⁾ изолировалъ изъ нихъ углеводороды метаннаго ряда. Болѣе обширныя изслѣдованія были произведены Бейльштейномъ и Курбатовымъ³⁾

¹⁾ Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества, томъ XV, стр. 237.

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XIII, стр. 455.

³⁾ Berliner Berichte, 1880, pag. 1818.

и одновременно Шюценбергеромъ и Ионинымъ. Названные авторы нашли въ низшихъ фракціяхъ, кромѣ парафиновъ и этиленовъ, еще новый рядъ углеводородовъ состава C_nH_{2n} . Бейльштейнъ и Курбатовъ признали ихъ идентичными съ открытыми Wreden'омъ гексагидробензолами и предлагали ихъ назвать парафенами. Наиболѣе подробныя изслѣдованія кавказской нефти принадлежатъ профессору Марковникову и его ученикамъ, работающимъ въ этой области химіи съ 1880 года.

Сначала Марковниковъ не признавалъ идентичности парафеновъ съ гексагидробензолами; онъ видѣлъ въ нихъ совершенно новый рядъ углеводородовъ, которымъ далъ названіе нафтены. Хотя впоследствии тождество парафеновъ, нафтеновъ и гексагидробензоловъ выяснилось, однако новые углеводороды удержали названіе нафтеновъ. Такихъ нафтеновъ было изолировано Марковниковымъ и Оглоблинымъ¹⁾ отъ C_7H_{14} — $C_{15}H_{30}$ съ точкой кипѣнія отъ 96° — 248° С. Количество нафтеновъ, содержащихся въ сырой нефти, авторы опредѣляли до 80%. Остальные 20% нефти состоятъ, кромѣ парафиновъ и олефиновъ, изъ ароматическихъ углеводородовъ, какъ то: псевдокумола, дурола, изодурола, діэтилтолуола, изоамила и углеводородовъ, принадлежащихъ къ рядамъ C_nH_{2n-10} и C_nH_{2n-12} . Точки кипѣнія послѣднихъ углеводородовъ до 300° . Углеводороды высшихъ фракцій почти что не изслѣдованы. Менделѣевъ и Кремеръ²⁾ подозреваютъ въ нихъ присутствіе терпеновъ. По Тумскому³⁾ фракціи выше 360° содержатъ нафтилены, ацетилены, терпены, политерпены и кристаллическіе углеводороды состава C_6H_2 и $C_{14}H_2$. Изъ дѣйствія сѣрной кислоты на фракціи маселъ и остатки Тумскій заключаетъ, что въ нихъ отсутствуютъ нафтены, которые почти индифферентно относятся къ сѣрной кислотѣ. Нафтены тоже не обладаютъ вязкостью и тяжестью, что свойственно высококипящимъ углеводородамъ.

По Кремеру³⁾, эти углеводороды должны быть отнесены къ той группѣ, къ которой принадлежатъ каучукъ и метатеребенъ. Однако, предположеніе названныхъ авторовъ еще ожидаетъ доказательствъ. Въ нефтяномъ дегтѣ профессоръ Любавинъ⁴⁾ нашелъ толуоль, ксилоль, антраценъ, фенантренъ и нафталинъ и полагаетъ, что эти вещества не находятся въ готовомъ видѣ въ нефти, но образуются

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XV, Изслѣдованія Кавказской нефти. Литература по нафтенамъ собрана у D-r R. A. Wischin. Die Naphthene (Cyclische polymethylen des Erdöls), 1901, Braunschweig.

²⁾ Тумскій. Технология нефти, стр. 85.

³⁾ Ibid., стр. 86.

⁴⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXXI, стр. 358.

при перегонкѣ. Изъ низкихъ фракцій (49°—51°) Марковниковъ ¹⁾ изолировалъ триметилэтильметанъ и пентаментилень.

Главные свойства, отличающія нафтенны отъ другихъ углеводородовъ, слѣдующія:

Нафтенны неспособны присоединять сѣрную кислоту, какъ изомерныя съ ними олефины. Съ бромомъ они даютъ продукты замѣщенія, а не присоединенія. Нитрирующія смѣси дѣйствуютъ на нихъ нитрирующимъ образомъ, хотя весьма трудно, чѣмъ они отличаются отъ парафиновъ. Сѣрная кислота дѣйствуетъ на нихъ весьма слабо, благодаря чему нафтенны отличаются отъ бензоловъ и приближаются къ парафинамъ. По отношенію къ окислителямъ нафтенны не такъ индифферентны, какъ парафины. Хромовая кислота и марганцево-кислый калий превращаютъ ихъ въ разныя соединенія нейтральнаго характера, кетоны и другія, но конечнымъ продуктомъ окисленія являются вода, угольная и уксусная кислоты. Окислители не только окисляютъ ихъ, но и уплотняютъ — этимъ свойствомъ, а именно, влияніемъ естественныхъ окислителей, окиси желѣза, гипса и воздуха — объясняется образованіе въ природѣ тяжелой нефти и горнаго дегтя. Окисленіе, предполагаетъ Марковниковъ ²⁾, происходитъ въ особенности на счетъ кислорода гипса, такъ какъ сопровождающая нефть вода ³⁾ никогда не содержитъ гипса, хотя въ окрестностяхъ гипсъ находится въ большомъ количествѣ.

Въ пользу этой теоріи говоритъ постоянное находженіе сѣры въ нефти. Въ настоящее время общепринято, что нафтенны представляютъ собой различныя степени гидрогенизаціи бензола, и Марковниковъ ⁴⁾ видитъ въ нихъ связующее звено между долгое время отдѣльно стоявшими эфирными маслами, которыя содержатъ терпены, и нѣкоторыми алкалоидами.

Бензолъ	$C_n H_{2n-6}$
Терпены	$C_n H_{2n-4}$
Нафтилены	$C_n H_{2n-2}$
Нафтенны	$C_n H_{2n}$

Изъ терпеновъ Марковниковъ посредствомъ восстановленія получилъ нафтенны и дѣйствіемъ хлористаго водорода на нафтенны — нафтилены, имѣющіе запахъ мятнаго масла. Впрочемъ, и въ бакинской нефти содержатся готовые терпены и нафтилены. Возможность перехода отъ нафтенновъ къ пиридиновымъ основаніямъ, къ кото-

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXXI, стр. 95, 215. В. Berichte, 1899. Н. 9 и 1900. Н. 12.

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XV, стр. 256.

³⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XIV, стр. 300.

⁴⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXI, стр. 130.

рымъ принадлежатъ многіе алкалоиды, доказана Коноваловымъ ¹⁾ превращеніемъ нононафтена въ нитросоединеніе, которое возстановляется оловомъ и соляной кислотой, причемъ получается нононафтенаминъ—изомеръ конинна. Съ другой стороны нафтенны находятся въ связи съ соединеніями жирнаго ряда, что доказалъ Зелинскій ²⁾, получившій синтетическій гексанафтенъ изъ диметилпимелиновой кислоты.

Кислородныя соединенія нефти. Присутствіе кислорода въ бакинской нефти доказано Марковниковымъ и Оглоблинымъ посредствомъ элементарнаго анализа. Сама нефть дала слѣдующія числа: С 86,87%, Н 12,19%, S 0,16% и O 0,9—0,8%. Кислородъ былъ найденъ во всѣхъ фракціяхъ, въ особенности въ керосинномъ (5,21%) и соларовомъ погонахъ.

Присутствіе кислорода объясняютъ способностью нефти поглощать кислородъ воздуха и принимать кислый характеръ. Такая кислая нефть способна растворять окиси металловъ и самые металлы. Въ золѣ профильтрованной нефти тѣ же авторы нашли 0,09% минеральныхъ частей, преимущественно окиси кальція, желѣза, алюминія и мѣди. Тумскій говоритъ, что металлорастворяющимъ свойствомъ обладаютъ всѣ неочищенные дестилляты, въ особенности же соларовое масло. Изъ кислотъ, находящихся въ нефти, Эйхлеромъ въ 1874 г. изолирована уксусная кислота. Честь открытія и изслѣдованія другихъ кислотъ принадлежитъ Марковникову, Оглоблину и Аскану. Для изолированія кислотъ Марковниковъ и Оглоблинъ ³⁾ обрабатывали мазуть крѣпкимъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия. Послѣ отгона спирта и промыванія остатка водой фильтратъ обрабатывался соляной кислотой и извлекался эфиромъ. Кислая эфирная вытяжка взбалтывалась затѣмъ со слабымъ растворомъ ѣдкаго натра, причемъ образовалось три слоя:

- 1) верхній, эфирный слой, содержащій маслянистые углеводороды,
- 2) средній, эфирный слой — смолистыя вещества,
- 3) нижній, водный слой—щелочныя соли кислотъ и фенолаты.

Всѣ три слоя сливаются въ отдѣльные сосуды. Затѣмъ, при обработкѣ соляной кислотой средній слой выдѣляетъ смолу отвратительнаго запаха, растворимую отчасти въ водѣ и углекислыхъ щелочахъ. Третій слой съ солями нефтяныхъ кислотъ выпаривается досуха и разлагается сѣрной кислотой, послѣ чего эфиромъ извлекаются нефтяныя кислоты. Эфирная вытяжка взбалтывается со слабымъ растворомъ ѣдкаго натра, и кислоты изъ слабо щелочнаго ра-

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXI, стр. 131.

²⁾ В. Berichte, 1895, стр. 700.

³⁾ Ж. Р. Ф. Х., т. XV, стр. 345.

створа осаждаются хлористымъ кальціемъ. Осадокъ кальціевыхъ солей кислотъ разлагаютъ сѣрной кислотой, и эфиромъ извлекаютъ свободныя кислоты. Жидкость, освобожденная отъ осадка кальціевыхъ солей кислотъ, подкисляется соляной кислотой и перегоняется. Въ перегонѣ посредствомъ бромной воды открываются фенолы. При дальнѣйшей перегонкѣ получаютъ маслообразныя капли, трудно растворяющіяся въ водѣ и напоминающія своимъ запахомъ этил-критоновую и валеріановую кислоты. Въ ретортѣ остаются бурныя маслообразныя кислоты, не переходящія съ парами воды. Особенно много кислотъ — нафтенowychъ кислотъ — Марковниковъ нашелъ въ керосинномъ и соларовомъ дистиллатахъ, въ машинномъ же маслѣ — мало.

Фенолы, по сообщеніямъ Тумскаго, находятся въ нефти въ весьма маломъ количествѣ; они еще не изслѣдованы. Въ жидкихъ щелочахъ они растворяются легко, но не въ углекислыхъ. Свойство сырыхъ нефтяныхъ дистиллатовъ бурѣть при стояніи надо приписать феноламъ.

Смолистыхъ веществъ Марковниковымъ выдѣлено изъ мазута до 3%, но они тоже еще не изслѣдованы.

Нужно сказать, что и нафтенowychъ кислоты также недостаточно изучены. Въ работахъ Марковникова, Оглоблина, Аскана и другихъ встрѣчаются противорѣчія, какъ по отношенію свойствъ самихъ кислотъ, такъ и по отношенію ихъ солей. Причина такого противорѣчія — трудное отдѣленіе гомологовъ и изомеровъ. Единственный способъ полученія чистыхъ кислотъ, примѣняющійся по настоящее время, состоитъ въ превращеніи ихъ въ эфиры, преимущественно въ метиловый эфиръ, и въ омыленіи послѣдняго. Дробной перегонкой невозможно отдѣлить кислоты, такъ какъ онѣ при этомъ частью разлагаются. Изъ производныхъ кислотъ необходимо указать на ихъ амиды — кристаллическія вещества, легко получающіяся при нагрѣваніи кислотъ съ амміакомъ въ запаянныхъ трубкахъ до 150°. Нафтенowychъ кислоты обладаютъ слабыми кислотными свойствами; онѣ вытѣсняють угольную кислоту изъ солей щелочныхъ земель, но сами избыткомъ угольной кислоты вытѣсняются. Въ сѣрной кислотѣ онѣ растворяются безъ измѣненія и выдѣляются водой. Соли мало характерны и для анализа непригодны; исключеніе составляетъ серебряная соль, которой иногда можно пользоваться для этой цѣли. Растворимость солей описана Харичковымъ¹⁾; онъ раздѣляетъ соли нафтенowychъ кислотъ на три группы:

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. 29, стр. 693.

1) Соли, растворимыя въ водѣ, но нерастворимыя въ углеводородахъ — соли, калия, натрія и серебра.

2) Соли, мало растворимыя въ водѣ, но растворимыя въ углеводородахъ — соли щелочныхъ земель.

3) Соли, мало или совсѣмъ не растворимыя въ водѣ, но легко растворимыя въ углеводородахъ — соли тяжелыхъ металловъ и алюминія. Изъ послѣдней группы особенно характерна мѣдная соль. Въ свѣже осажденномъ видѣ она имѣетъ слабоголубой цвѣтъ. Если послѣ осажденія къ смѣси прибавить бензинъ, то моментально происходитъ измѣненіе цвѣта, при чемъ бензинъ окрашивается въ зеленый цвѣтъ. (См. табл. на стр. 12).

Происхожденіе и конституція нафтенowychъ кислотъ представляются спорными. Марковниковъ полагаетъ, что это — кислоты нафтеноваго ряда, происходящія окисленіемъ нафтеновъ, и даетъ имъ формулу $C_nH_{2n-1}COH$. Для подтвержденія своего предположенія Марковниковъ приготовилъ хлоропроизводныя кислоты, дѣйствуя пятихлористымъ фосфоромъ и амміакомъ на хлорангидриды — амидовъ. Это — все производныя, свойственныя карбоновымъ кислотамъ. Противъ этого говоритъ только ихъ слабая кислотность и то обстоятельство, что автору не удалось кислоты получить прямымъ окисленіемъ нафтеновъ лабораторными способами. Асканъ¹⁾ считаетъ эти кислоты происходящими отъ нафтеновъ, такъ какъ кислоты можно превратить въ нафтены, хотя нафтеновъ нельзя окислять въ нафтенowychъ кислоты. Асканомъ была превращена гептанафтеновая кислота въ октонафтенъ. По мнѣнію Гелля, Мейдингера и Залозицкаго²⁾, нафтенowychъ кислоты — кислоты безъ карбоксильной группы и представляютъ собою лакталкоголи. Главной точкой опоры для выведенія такого заключенія опять послужила невозможность окислять нафтены въ нафтенowychъ кислоты. Остается невыясненнымъ этотъ спорный вопросъ и послѣ того, какъ Гольде въ 1893 г.³⁾ удалось превратить всю массу керосина, состоящую почти только изъ нафтеновъ, съ помощью щелочей и кислорода, въ нафтенowychъ кислоты, такъ какъ неизвѣстно, не происходитъ ли распадъ нафтеновъ при этомъ условіи на другіе углеводороды, могущіе окисляться. Всѣ авторы однако согласны въ томъ, что сырая нефть, хотя въ свѣжемъ состояніи можетъ и не содержать кислорода, поглощаетъ его при болѣе или менѣе продолжительномъ храненіи.

¹⁾ Berliner Berichte т. 27, стр. 2717.

²⁾ Berliner Berichte, т. 29, стр. 1808.

³⁾ По реферату Харичкова Ж. Р. Ф. Х. О., т. 29, стр. 691.

Свойством нефти поглощать кислородъ попытались воспользо-ваться для практическихъ цѣлей. Такъ, Шаль ¹⁾ взялъ патентъ на способъ превращенія нефти посредствомъ кислорода воздуха въ присутствіи щелочи въ жирныя (?) кислоты. По способу Шаля пропускаютъ воздухъ въ присутствіи щелочи черезъ нефть, перегоняющуюся между 150°—400°. Щелочь постоянно возобновляется, чтобы связывать кислоты. Изъ полученныхъ продуктовъ низшіе члены кислотъ гомологическаго ряда должны найти примѣненіе въ парфюмеріи, средніе — давать съ глицериномъ жироподобныя субстанции, а высшія жирныя кислоты — хорошій матеріалъ для приготовления мыла.

Сѣру и азотъ содержащія вещества нефти. По изслѣдованіямъ Марковникова въ бакинской нефти находится 0,064% сѣры, въ закаспійской до 0,16%; но въ какой формѣ неизвѣстно. Кремеръ ²⁾ полагаетъ, что сѣра находится въ видѣ тиофеноподобныхъ соединеній; по Марбэри, Смиту ³⁾ и Харичкову ⁴⁾ въ видѣ сѣрнистыхъ соединеній органическихъ радикаловъ и тиоэфировъ. По Харичкову ⁵⁾ азотъ содержащее вещество изолировалъ изъ нефти Бандровскій и доказалъ его принадлежность къ классу алкалоидовъ. Въ 1892 г. это вещество было получено Залозицкимъ ⁶⁾ изъ галиційской нефти. Препаратъ представляетъ маслянистую жидкость, желтоватаго цвѣта съ запахомъ пиридина. Анализы хлорплатиновыхъ этого вещества показали принадлежность его къ гидрогенизированнымъ гомологамъ пиридина. Въ 1893 году выдѣлилъ азотистое вещество Тищенко изъ перегонныхъ гудрона отъ 190°—265°, но за недостаткомъ матеріала не изслѣдовалъ. При изслѣдованіяхъ влияния нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ въ 1898 ⁷⁾ и 1899 ⁸⁾ годахъ профессоръ Хлопинъ изолировалъ, какъ изъ нефти, такъ и изъ мазута при обработкѣ ихъ сѣрной кислотой азотъ содержащее вещество. Этого вещества содержится въ мазутѣ до $\frac{5}{1000}$ %; оно представляетъ собою маслянистую бурюю жидкость зеленоватаго отлива съ запахомъ пиридина; растворяется въ кислотахъ и даетъ некристаллическія соли желтаго цвѣта съ хлорной

¹⁾ *Mussprats Technische Chemie*. 1900, стр. 2232.

²⁾ *Ж. Р. Ф. Х. О.*, т. 31, стр. 568.

³⁾ *Berliner Berichte*, т. 22, стр. 3303.

⁴⁾ *Ж. Р. Ф. Х. О.*, т. 29, ст. 415.

⁵⁾ *Ж. Р. Ф. Х. О.*, т. 29, стр. 158.

⁶⁾ *Monatshefte für Chemie*, XIII, стр., 498.

⁷⁾ *Врачъ* № 51. 1898 г., отдѣльный оттискъ.

⁸⁾ *Berliner Berichte* 1900 г. № 15. Журналъ медицинскаго департамента 1899 г. Авотистыя основанія бакинской нефти, ихъ химическій составъ и физиологическія свойства.

СВОЙСТВА НАФТЕНОВЫХЪ КИСЛОТЪ.

КИСЛОТЫ.	Консистенция.	t° кипѣнія кислотъ.	t° кипѣнія метилового эфира.	t° плавленія амла.	Кристаллическія соли.	Нагрѣныя соли.	Авторы.	Примѣчанія.
Гексанафтеновая ¹⁾ . . .	Жидкость.	215—217 215—216	165—167 164—165	123,5 120—123,5	Кристаллическія.	—	Асканъ, Марковниковъ, Асканъ.	По Марковникову ²⁾ это α метилпара-таметилпара-бововая к.
Гептанафтеновая ³⁾ . . .	Жидкость.	237—239	190—192	133	—	Кристаллическія пластинки.	Асканъ.	
Октонафтеновая ⁴⁾ . . .	Кристал.	241—242	190	180—181	—	Кристаллическія пластинки.	Марковниковъ, по Wischlin'у.	
Орто-кислота . . .	Жидкость.	245	196—197	155—156	Тонкая пластинка.	Аморфна.	—	
Мета-кислота . . .	Жидкость.	239—241	192—194	22—221	Иглы.	Иглы.	—	
Пара-кислота . . .	Кристал.	246—247	189—190	128—129	Кристаллическія.	Иглы.	—	
α-кислота . . .	Жидкость.	237—238	189—190	128—129	Кристаллическія.	Блѣды порошковъ.	—	
β-кислота . . .	Жидкость.	251—253	202—206 211—213	126—127 128—130 116—118	Аморфна.	Аморфна.	Wischlin.	
Деканафтеновая ¹⁾ . . .	—	251—257	208	121—123	—	—	—	
Ундеканафтеновая ⁷⁾ . . .	—	257—261	до 216	201—205	—	—	—	
Додеканафтеновая ⁹⁾ . . .	—	225—228	216	201—205	—	—	—	
Тридеканафтеновая ¹⁰⁾ . . .	—	—	215—210	126—129	—	—	—	Идентична съ петролейной к. Тел-ла ⁸⁾ .
Тетрадеканафтеновая ¹⁰⁾ . . .	—	265—285	226—229	—	—	—	—	
Тридеканафтеновая ¹⁰⁾ . . .	—	225—230	—	—	—	—	Харичковъ.	

¹⁾ *Berliner Berichte*, т. 23, стр. 867 и т. 24, стр. 1864. ²⁾ *Ж. Р. Ф. Х. О.* т. 29, стр. 47. ³⁾ *Berliner Berichte*, т. 24, стр. 2710. ⁴⁾ *Ж. Р. Ф. Х. О.* т. 25, стр. 652. ⁵⁾ *Ж. Р. Ф. Х. О.* т. 27, стр. 3. ⁶⁾ *Ж. Р. Ф. Х. О.* т. 27, стр. 4. ⁷⁾ *Ж. Р. Ф. Х. О.* т. 15, стр. 346. ⁸⁾ *Berliner Berichte*, 1874, стр. 1216. ⁹⁾ *Ж. Р. Ф. Х. О.* т. 15, стр. 346. ¹⁰⁾ *Ж. Р. Ф. Х. О.* т. 29, стр. 692.

платиной, желтой кровяной кровью, хлористым кадмием, съ растворами йода и т. п. др. реактивами, дающими осадки съ пиридиновыми основаниями. Анализы вещества дали слѣдующій составъ.

I полученные въ 1898 г. изъ мазута: С 83,59% Н 9,87% N 6,54% атом. вѣсъ 215
II „ „ 1899 „ „ „ С 85,12% Н 9,32% N 5,56% „ „ 249

Почти одновременно весьма сходнаго состава вещество было получено Шестаковымъ ¹⁾ изъ кавказской нефти Романинскаго участка. На основаніи своихъ анализовъ профессоръ Хлопинъ заключаетъ, что выдѣленное имъ вещество принадлежитъ къ производнымъ пиридиноваго или хинолиноваго ряда и не представляетъ одного тѣла, но цѣлый рядъ гомологическихъ основаній. Авторъ выдѣлилъ шесть разновидностей этихъ основаній съ частичнымъ вѣсомъ отъ 104—308 ²⁾.

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 1898, стр. 873, протоколъ № 8, 3-го декабря.

²⁾ Присутствіе азотистыхъ основаній въ нефти проливаетъ нѣкоторый свѣтъ на происхожденіе нефти. Изъ многихъ теорій образованія нефти особеннаго вниманія заслуживаетъ теорія Engler'a (Berliner Berichte т. 21, стр. 1816), по которой нефть произошла изъ животныхъ и растительныхъ жировъ. Engler'у удалось приготовить искусственную нефть изъ жировъ и жирныхъ кислотъ при перегонкѣ ихъ при t° 300° — 400° подъ давленіемъ. Противниками этой теоріи было указано на то обстоятельство, что если бы нефть была животнаго происхожденія, то она должна была бы содержать много азота, котораго весьма много въ животныхъ и растительныхъ организмахъ. Потому было высказано сомнѣніе по поводу этой теоріи, такъ какъ казалось непонятнымъ скопленіе такого громаднаго количества животныхъ, дающихъ жиръ для столь большихъ и столь многочисленныхъ нефтяныхъ источниковъ.

Что касается азота, то присутствіе его констатировано въ нефти болѣе подробными изслѣдованіями. Такъ Reschall нашелъ азотъ въ американской нефти, Engler — въ эльзасской, Залозецкій въ австрійской, проф. Хлопинъ и Шестаковъ — въ русской нефти. Въ одномъ сортѣ американской нефти азота находится даже до 3%. Сравнительно малый процентъ содержанія азота можно объяснить тѣмъ, что образованіе нефти произошло въ двухъ фазахъ: 1) быстро разлагались азотъ содержащія части труповъ, 2) оставшіяся жиры при нагрѣваніи подъ давленіемъ далъ нефть. Такого рода разложеніе труповъ, гдѣ сначала исчезаетъ азотъ, мы замѣчаемъ при образованіи такъ называемаго жировоска.

Что касается такого громаднаго скопленія труповъ животныхъ, то оно и въ настоящее время встрѣчается. Если по какимъ-нибудь геологическимъ или биологическимъ причинамъ составъ воды въ моряхъ или заливахъ измѣняется, то гибнутъ и животныя и растенія, не успѣваюція привыкнуть къ новымъ жизненнымъ условіямъ. Если измѣняется составъ воды только въ какомъ-нибудь заливѣ, то тамъ будутъ умирать и скопляться животныя и рыбы, входящія изъ моря. Проф. Андрусовъ (Berliner Berichte, т. 33, стр. 14) нашелъ, что въ Карабугазскомъ заливѣ погибаетъ масса рыбъ, входящихъ туда изъ Каспійскаго моря, такъ какъ вода въ заливѣ черевчуръ концентрирована. Такія кладбища морскихъ животныхъ проф. Андрусовъ нашелъ и въ Черномъ морѣ, гдѣ въ нѣкоторыхъ мѣстахъ за отсутствіемъ морскихъ теченій образуется въ водѣ сероводородъ. Животныя, попадающія въ эту среду, также гибнутъ и отлагаются на днѣ моря.

Вышеописанный химическій составъ свойственъ не всѣмъ сортамъ русской нефти, а лишь бакинской, которая даетъ до 95% всей даваемой въ Россіи нефти. Однако, и въ Баку мало источниковъ съ совершенно тождественнымъ составомъ. Гораздо большее разнообразіе въ составѣ имѣется въ нефти другихъ мѣстностей, разбросанныхъ по всей имперіи. Наиболѣе извѣстные нефтяные залежи находятся въ Крыму, въ Кълецкой, Архангельской, Уфимской губерніяхъ, въ Закаспійской, Тургайской, Уральской областяхъ, въ окрестностяхъ Байкальскаго озера, на Новой Землѣ и Сахалинѣ. Нефть всѣхъ этихъ мѣстонахожденій, насколько можно судить по произведеннымъ весьма примитивнымъ изслѣдованіямъ, можно подвести или подъ одинъ или подъ другой изъ двухъ типовъ нефти:

I типъ, представителемъ котораго является Баку, содержитъ много кислородныхъ соединеній и мало парафина.

II типъ имѣетъ, наоборотъ, много парафина и незначительныя количества кислорода. Сюда принадлежитъ главнымъ образомъ челекенская нефть.

Благодаря работамъ Engler'a и его учениковъ, стало понятно почему составъ разныхъ нефтяныхъ источниковъ такъ различенъ. Engler'омъ доказано, что при перегонкѣ жировъ образуются парафины, олефины, ароматическіе углеводороды и нафтены.

Вслѣдствіе полимеризаціи непредѣльныхъ углеводородовъ, образуются высококипящія, тяжелые и вязкіе углеводороды, входящія въ составъ смазочныхъ маселъ.

Вязкость по Kramer'у условливается числомъ метильныхъ группъ въ продуктахъ полимеризаціи. Kramer ¹⁾ приготовилъ смазочныя масла полимеризаціей аллиловаго спирта — диметилдикумилметанъ и другихъ. Какъ извѣстно, полимеризаціи способствуютъ нѣкоторыя соли морского маточнаго раствора, въ особенности хлористый магній, на что указалъ Ochsenius ²⁾.

Engler ³⁾ доказалъ прямыми опытами, что полимеризація происходитъ даже безъ всякихъ солей. Такъ, свѣжеперегнаный керосинъ имѣлъ уд. вѣсъ 0,8105, а черезъ 9 лѣтъ 0,8221. Если мы признаемъ такія же самыя свойства за углеводородами и внутри земли, то весьма понятно, что при разныхъ условіяхъ будутъ совершаться различныя измѣненія въ свойствахъ нефти.

¹⁾ Berliner Berichte, т. 24.

²⁾ Musprats Chemie, IV изд., стр. 2126.

³⁾ Berliner Berichte, т. 30, стр. 2358.

Загрязненіе Волги нефтью.

Нефтяная промышленность развивалась весьма быстро, и ее сырые и готовые продукты столь же быстро распространялись не только по рѣкамъ Россіи, но и за границей. Самый главный путь, по которому эти продукты изъ Баку доходятъ до мѣста ихъ назначенія — это Волга. Одновременно съ ростомъ нефтяного производства и транспорта нефти по Волгѣ стали появляться жалобы волжскихъ рыбопромышленниковъ на быстрое уменьшеніе улововъ волжской рыбы, будто бы вслѣдствіе загрязненія рѣки нефтью. Для устраненія этого зла стали поступать ходатайства передъ правительствомъ объ установленіи обязательнаго транспорта нефти въ желѣзныхъ судахъ. На первый взглядъ такое обвиненіе нефти рыбопромышленниками могло показаться довольно неосновательнымъ: вѣдь для загрязненія такой громадной рѣки, какъ Волга, необходимы слишкомъ большія количества нефти. Кромѣ того, утверждалось, что нефть не можетъ вредно вліять на рыбу вслѣдствіе своей незначительной растворимости въ водѣ и вслѣдствіе своего малаго сравнительно съ водою удѣльнаго вѣса, потому что она плаваетъ на поверхности воды, сравнительно скоро теченіемъ воды уносится въ море, и рѣка такимъ образомъ дѣлается свободной отъ этой примѣси. На указанные пункты главнымъ образомъ нападаютъ нефтепромышленники, которымъ обязательный провозъ нефти въ желѣзныхъ судахъ причинилъ бы значительныя денежные затраты. Докторъ зоологіи О. А. Гриммъ, представитель Министерства Земледѣлія, вмѣстѣ со своими сотрудниками борется противъ такого оптимистическаго взгляда на серьезный вопросъ относительно загрязненія Волги нефтью съ 1891 года, имѣя въ виду исключительно защиту рыбнаго населенія рѣки. Въ 1897 г., во время своей командировки на Волгу въ составѣ комиссіи сенатора Михачева, проф. Хлопинъ могъ лично наблюдать, какихъ значительныхъ размѣровъ достигло загрязненіе Волги нефтью. Значительно подвинули вопросъ о вредѣ загрязненія нефтью научныя изслѣдованія относительно вліянія нефти на рыбу Н. А. Чермака и Арнольда и особенно работа проф. Г. В. Хлопина и студента Никитина, разсматривающая вопросъ о нефти не только съ точки зрѣнія вреда ея для рыбы, но и для здоровья людей. Въ послѣдніе 2—3 года интересъ къ нефтяному вопросу настолько возросъ, что Медицинскій Совѣтъ Министерства Внутреннихъ Дѣлъ, имѣя въ виду вредъ, могущій произойти вслѣдствіе загрязненія нефтью, какъ рыбнымъ промысламъ, такъ и въ санитарномъ отношеніи,

командировалъ лѣтомъ 1899 года комиссію, состоящую изъ проф.: Шидловскаго (предсѣдатель комиссіи), Діанина и Хлопина, доктора Шмидта и кандидата естественныхъ наукъ Арнольда для изслѣдованія загрязненія Волги нефтью и его послѣдствій на мѣстѣ.

Комиссія ¹⁾ во время проѣзда въ верхней части Волги неоднократно замѣчала влажающія на поверхности воды не только радужныя пленки нефти, но и громадныя нефтяныя полосы и пятна. Особенно часто эти пятна встрѣчались ниже Нижняго-Новгорода, а еще чаще ниже Саратова. Берега мѣстами были пропитаны нефтью, а вблизи нефтяныхъ каравановъ на берегахъ замѣтенъ слой нефти значительной толщины. Интересный случай накопленія большого количества нефти замѣченъ 4-го іюля 1899 г. г. Арнольдомъ у одного изъ низовыхъ рыбныхъ промысловъ, гдѣ всѣ живорыбные садки и окружающія ихъ пространства были покрыты слоемъ нефти толщиной въ нѣсколько пальцевъ. Эта нефть вылилась въ количествѣ 170.000 пудовъ изъ потерпѣвшей крушеніе нефтянки. Часть этой плававшей на водѣ нефти около 700 пудовъ была собрана для топлива. Въ упомянутомъ мѣстѣ рыбопромышленнику Комову пришлось пересадить осетровъ въ другія мѣста, такъ какъ они на первый день уже начали помирать. Другой случай массоваго загрязненія наблюдалъ г. Арнольдъ 22 іюня у села Балалеева, гдѣ слой нефти, плававшій на поверхности воды, былъ толщиной въ 1 палецъ. Аварія судна произошла около 40 верствъ выше того мѣста, гдѣ наблюденіе сдѣлано. Мѣстными жителями сообщено комиссіи, что вблизи Царицына нефть иногда скопляется надъ водой въ такихъ количествахъ, что становится выгоднымъ собирать ее. Жалоба, что волжская рыба иногда имѣетъ запахъ нефти тоже оправдалась, такъ какъ во время путешествія комиссіи 2 раза попадала въ уху стерлядь съ запахомъ нефти. Г. Арнольдомъ сообщены случаи, гдѣ бычки и раки имѣли до того сильный запахъ, что ихъ нельзя было ѣсть. Послѣ прибытія комиссіи въ Астрахань она взялась за изслѣдованіе волжской воды. Было изслѣдовано девять пробъ воды съ разныхъ глубинъ (отъ 2 — 14 футовъ). Вода была мутна и опалесцировала; послѣ стоянія въ ней образовался бурый осадокъ. Во всѣхъ пробахъ присутствіе нефти было указано какъ извлеченіемъ эфиромъ, такъ и реакціей проф. Діанина. Эта реакція основывается на томъ, что нефть съ крѣпкой сѣрной кислотой даетъ послѣ пребыванія въ теченіе 1—12 часовъ въ эксикаторѣ красное окрашиваніе, переходящее въ фіолетовое. Эта реакція, по мнѣнію проф. Діанина, принадлежитъ не всей нефти, но только одной составной части ея, которая

¹⁾ «Врачъ» за 1900 г., № 5.

упорно сопровождаетъ всѣ ея фракціи. Комиссія удалось констатировать присутствіе нефти не только въ водѣ, но и въ илѣ рѣки и въ илѣ резервуаровъ астраханскаго водопровода. Изъ 20 килограммовъ ила, взятыхъ изъ осадочныхъ бассейновъ астраханскаго водопровода, извлечено 8,0 граммовъ нефтяныхъ веществъ. Труба водопровода, находится отъ берега рѣки на разстояніи 18 сажень, и конецъ ея лежитъ на сажень подъ поверхностью воды. Если бы нефть загрязняла только поверхность воды, то никоимъ образомъ нельзя было бы найти ея въ глубокихъ слояхъ, изъ которыхъ труба водопровода беретъ воду. Комиссія объясняетъ присутствіе нефти въ илѣ тѣмъ, что взвѣшенные въ водѣ твердыя частицы ила и песку захватываютъ механически нефть съ собою и увлекаютъ на дно. Произведенный Комиссіей въ лабораторіи опытъ съ пескомъ и мазутомъ вполне подтвердилъ такое предположеніе. Заканчивая свои работы, комиссія *пришла къ заключенію, что загрязненіе Волги нефтью не только поверхностно, но и распространяется по всей толщинѣ воды, и нефть отлагается вмѣстѣ съ иломъ на дно рѣки.* Вслѣдствіе такого обширнаго распространенія нефть вредно влияетъ на растенія, насѣкомыхъ, животныхъ и человека и не можетъ не вызвать опасенія относительно санитарнаго благосостоянія тѣхъ мѣстностей, населеніе которыхъ вынуждено пользоваться волжскою водою.

Первое мѣсто между источниками загрязненія занимаетъ утечка нефти при транспортѣ. За исключеніемъ товарищества бр. Нобель, которое обыкновенно перевозитъ свои продукты въ желѣзныхъ судахъ, почти вся остальная нефть транспортируется въ весьма примитивныхъ деревянныхъ баржахъ—нефтянкахъ. Такъ какъ продукты прямо вливаются въ баржи, то, благодаря ихъ свойству просачиваться черезъ дерево, получается значительная потеря нефти, достигающая, по расчетамъ д-ра Гримма ¹⁾, въ новыхъ судахъ до 3%, для плохихъ вдвое больше. Эти %/о рассчитаны для дороги отъ Астрахани до Нижняго-Новгорода. Тумскій ²⁾ допускаетъ въ среднемъ лишь 2% утечки для деревянныхъ судовъ и 1% для желѣзныхъ, причемъ потеря при перевозкѣ въ послѣднихъ обуславливается неосторожной перекачкой. Въ Астрахань, откуда почти все количество нефти и ея продуктовъ транспортируется по Волгѣ изъ Баку было привезено:

¹⁾ Вѣстникъ Рыбпромыш. за 1891 г., стр. 380.

²⁾ Тумскій, Обработка нефти стр. 283.

Милліоны пудовъ ¹⁾.

Года.	Керосина.	Смазочныхъ маселъ.	Мазута.	Нефти.	Бензина.	Остальныхъ продуктовъ.
1890	22,59	0,56	85,47	4,91	0,11	0,26
1891	25,35	0,85	99,55	10,17	0,11	0,27
1892	24,68	0,98	104,27	10,46	0,10	0,30
1893	28,56	0,92	129,22	10,08	0,20	0,13
1894	20,93	1,47	174,87	14,30	0,28	0,39
1895	22,39	1,44	164,66	11,07	0,26	0,73
1896	24,73	2,18	171,17	21,92	0,15	0,74
1897	27,78	1,85	206,33	17,55	0,17	0,84
1898	27,37	2,17	228,33	32,81	0,23	1,06
1899	26,37	2,63	226,89	11,69	0,23	1,00
Итого	250,75	14,35	1582,66	144,92	1,84	5,82

Высчитывая изъ этого количества 3% утечки, получимъ до 60 милліоновъ пудовъ нефти и ея продуктовъ, которые въ продолженіе 10 лѣтъ попали въ рѣку только этимъ путемъ. При крушеніи баржей, которыя бывають ежегодно, выливаются въ Волгу сразу большія количества нефти. По Тумскому суда вмѣщаютъ въ себѣ 12—77000 куб. футовъ нефти. Не малые количества нефти, преимущественно въ видѣ мазута и смазочныхъ маселъ, попадаютъ въ рѣку въ видѣ отбросовъ при топкѣ и смазываніи волжскихъ пароходовъ. Надо указать еще на одинъ источникъ загрязненія, на который обратила вниманіе комиссія. Это трюмная вода. По расчетамъ Потылицына ²⁾, нефть, выдѣляющаяся изъ источниковъ, содержитъ, какъ примѣсь, воду до 50—90%. Эта вода, если она не совершенно отдѣлена отъ сырой нефти, осаждается на дно баржи и называется трюмной водою, отсюда она прямо выкачивается въ рѣку. Обыкновенно же трюмная вода состоитъ изъ просочившейся въ суда рѣчной воды, которая загрязняется уже въ баржахъ нефтью и ея продуктами. Потылицынъ анализировалъ воду, сопровождающую нефть, и нашелъ, что она имѣетъ щелочную реакцію и содержитъ

¹⁾ «Нефтяное Дѣло», 1900 г., № 7.

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 1882 стр. 300.

замѣтное количество солей органическихъ кислотъ, принадлежащихъ, по мнѣнію автора, къ жирному ряду. Твердыхъ веществъ содержится въ водѣ: NaCl — 1,212%, Na Br—0,012%, NaJ—0,0098%, Na₂CO₃—0,486%, CaCO₃ 0,004%, CO₃Mg—0,099% BaO₂ — 0,01%. Проф. Хлопинъ извлекъ эфиромъ изъ одного литра трюмной воды 0,52 гр. вещества желтобураго цвѣта съ ароматическимъ запахомъ. Въ изслѣдованномъ нами образцѣ трюмной воды, полученной изъ Царицына, найдено 0,25 гр. нефтяныхъ кислотъ въ 1 литрѣ. Ядовитость этой воды для рыбъ доказана нами опытами. Очень сильно способствуютъ загрязненію Волги также неаккуратная наливка и перекачка нефти въ баржи и пароходы и выкидываніе въ рѣку остатковъ изъ пароходовъ и нефтяныхъ баковъ.

На мѣстѣ обработки нефти получается также не мало загрязняющихъ воду продуктовъ. Бензинъ, какъ уже упомянуто, служитъ бременемъ для заводовъ и, по сообщеніямъ Тумскаго, въ Баку онъ иногда спускался въ море. На заводахъ накаплиются также большія количества такъ называемаго нефтяного мыла, состоящаго изъ щелочныхъ солей нафтеновыхъ кислотъ и получающагося при промываніи сырыхъ дестиллятовъ нефти ѣдкимъ натромъ. Въ недавнее время всѣ эти промывныя воды спускались въ Баку въ море. Какъ нефтяное мыло, такъ и другія промывныя воды закономъ запрещается выливать въ рѣки безъ предварительной очистки. Что эта очистка на практикѣ не совсѣмъ хорошо удаётся, можно видѣть изъ того, что на днѣ рѣкъ, находящихся вблизи нефтяныхъ заводовъ, можно констатировать присутствіе нефти. Такой фактъ указанъ г. Арнольдомъ ¹⁾ на Малой Невкѣ, гдѣ стоило только весломъ тронуть дно рѣки, чтобы всплыли на поверхность рѣки пленки нефтяныхъ продуктовъ, накопившихся отъ завода минеральныхъ маселъ г. Ропса. Попытки утилизировать нефтяное мыло пока не увѣнчались успѣхомъ. Въ послѣднее время въ Баку стали регенерировать мыло въ ѣдкій натръ, и на бакинскихъ заводахъ получается ежегодно до 125.000 пудовъ регенерированнаго ѣдкаго натра, между тѣмъ какъ для очистки керосина и смазочныхъ маселъ ежегодно употребляется до 300.000 пуд. ѣдкаго натра. Если же имѣть въ виду, что для промыванія употребляются лишь 1/2 — 2% растворы, то какъ громадно должно быть количество промывныхъ водъ? Способъ регенерированія употребляется только на большихъ заводахъ; что дѣлается съ нефтяными водами на малыхъ заводахъ, неизвѣстно. Регенерациіи подвергается иногда и сѣрная кислота, употреблявшаяся для промывки нефтяныхъ продуктовъ. Послѣ разбавленія ея водой выдѣ-

¹⁾ Вѣстникъ рыбпром. за 1897 г. стр. 193.

ляется смола, а сама кислота послѣ сгущенія опять идетъ для очистки нефти.

Нефтяная смола употребляется, какъ суррогатъ асфальта. Очистка сточныхъ водъ съ нефтяныхъ заводовъ, гдѣ она производится, даетъ очень плохіе результаты, какъ это видно изъ анализовъ проф. Пржбытка, относящихся къ двумъ петербургскимъ заводамъ. Реакція этихъ водъ была ясно щелочная, запахъ сильно нефтяной. Въ 1 литрѣ было найдено въ миллигр.

	Сухого остатка при 110°.	Сухого остатка послѣ прокалив.	Ангидр. сѣр. кисл.
Образецъ № 1	3665,2	2930,8	177,6
» № 2	686,8	408,0	215,6

Вліяніе нефти на рыбу.

Мнѣніе о вредномъ вліяніи нефти на рыбъ было высказано по чисто теоретическимъ соображеніямъ Соколовымъ ¹⁾ въ 1878 г. въ его брошюрѣ: «О рыболовствѣ въ сѣверо-западной части Каспійскаго моря». Затѣмъ съ 1881 г. неоднократно обсуждался этотъ вопросъ рыбопромышленниками, которыхъ поддерживалъ д-ръ зоологіи Гриммъ въ Имп. Россійскомъ обществѣ рыбоводства и рыболовства. Результатомъ разныхъ обсужденій явилось ходатайство передъ правительствомъ о запрещеніи перевозить нефть въ деревянныхъ баржахъ, оставшееся безъ результатовъ. Въ защиту прежняго транспорта нефти появился докладъ Одинцова, который основывается на опытахъ доктора зоологіи Никольскаго, пришедшаго къ заключенію, что нефть для рыбъ не вредна. Г. Никольскій ²⁾ произвелъ свои изслѣдованія въ Астрахани надъ мальками, помѣщенными въ банки, поверхность которыхъ заливалась нефтью и мазутомъ и пришелъ къ слѣдующимъ результатамъ:

1) Нефть не содержитъ ядовитыхъ началъ, но играетъ только механическую роль, преграждая обмѣнъ газовъ между водой и воздухомъ и можетъ обуславливать задушеніе рыбъ въ садкахъ и въ стоячихъ водахъ совершенно также, какъ причиной подобной смертности бываетъ ледь.

2) На Волгѣ, какъ во всѣхъ незамкнутыхъ бассейнахъ съ при-
токомъ воды, конечно не можетъ быть рѣчи о прегражденіи воздуха.

3) Тонкая пленка подвергается быстрому окисленію и разрушенію.

¹⁾ Хлопинъ и Никитинъ *op. cit.*, стр. 3.

²⁾ Вѣстникъ Рыбпром. 1894 стр., 108, цитир. по Хлопину и Никитину.

4) Рыба не отказывается отъ пищи, пропитанной нефтью.

5) Икра волжскихъ рыбъ не доступна влиянію нефти, такъ какъ она находится подъ поверхностью воды.

Для повѣрки этихъ положеній были произведены въ Самарѣ въ 1895 г. опыты проф. Чермакомъ¹⁾, который пришелъ къ инымъ результатамъ. Проф. Чермакъ посадилъ рыбокъ въ воду, взболтанную съ мазутомъ. Всѣ рыбы умерли быстро. То же самое случилось при наливаніи мазута на поверхность воды. При этомъ, однако, большія рыбки гораздо позже умирали, чѣмъ мальки, или только заболѣвали. Для выясненія вопроса, какъ долго мазутъ, подвергнутый влиянію солнца и атмосферныхъ осадковъ, продолжаетъ оказывать вредное дѣйствіе на рыбу, проф. Чермакъ облилъ полуведромъ мазута 1 кв. саж. дерна. Черезъ 18 дней былъ вырѣзанъ кусокъ и положенъ въ акварию; всѣ рыбы умерли. Черезъ 24 дня пропитанный мазутомъ дернъ не оказывалъ уже никакого вреднаго дѣйствія. По мнѣнію проф. Чермака, нефть дѣйствуетъ, какъ наркотическій ядъ: разстраиваетъ сперва координацію, затѣмъ повышаетъ рефлексы и, наконецъ, вызываетъ смерть. Къ результатамъ, подтверждающимъ ядовитое свойство нефти пришелъ и И. Н. Арнольдъ²⁾ работая въ Спб. биологической лабораторіи проф. Лесгафта. Арнольдъ приписываетъ ядовитое дѣйствіе азотъ содержащимъ основаніямъ нефти, опираясь главнымъ образомъ на то, что взболтанная съ мазутомъ вода имѣла щелочную реакцію и запахъ азотистаго соединенія амина (?), а также и на томъ, что нефтяныя основанія по своему составу должны быть отдаленными родственниками алкалоидовъ.

Изучая опыты прежнихъ изслѣдователей, проф. Хлопинъ³⁾ указалъ въ нихъ два существенныхъ пробѣла:

1) Никто изъ авторовъ не опредѣлялъ въ водѣ акваріевъ и банокъ, въ которыхъ производились опыты, раствореннаго въ водѣ кислорода, столь необходимаго для дыханія рыбъ.

2) Никто не опредѣлялъ количества растворенныхъ въ водѣ мазута и нефти и не установилъ количества яда, необходимаго для отравленія рыбъ.

Принимая во вниманіе эти пробѣлы, по мнѣнію проф. Хлопина, нѣтъ возможности съ достовѣрностью сказать, умирали ли рыбы, употреблявшіяся для опытовъ, дѣйствительно отъ нефтяного яда или отъ задушенія, а въ случаяхъ, гдѣ онѣ оставались живыми —

¹⁾ Вѣстникъ Рыбпромыш. за 1896 г.

²⁾ Вѣстникъ Рыбпромыш. за 1897 г., № 4.

³⁾ Вліяніе нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ и на качество ихъ воды. «Врачъ» 1898, № 51; и въ Revue Internationale de Pêche et de Pisciculture 1899, №№ 2 и 3.

не повліяло ли на это малое количество раствореннаго нефтяного яда. Съ цѣлью выяснитъ истину, проф. Хлопинъ со студентомъ Никитинымъ предприняли въ 1898 г. цѣлый рядъ изслѣдованій, исключивъ вышеуказанныя возраженія. Авторы сперва установили необходимое для дыханія рыбъ количество кислорода и поддерживали избытокъ кислорода во все время опытовъ, насыщая воздухомъ воду въ опытныхъ акваріяхъ. Растворенныя въ водѣ вещества нефти опредѣлялись титрованіемъ марганцевокислымъ калиемъ. Опыты производились въ банкахъ и акваріяхъ съ нефтью, мазутомъ и керосиномъ. При взбалтываніи нефти и мазута перешли составныя части названныхъ продуктовъ въ растворъ и послѣ выпариванія его получился остатокъ въ количествѣ отъ 0,6—14,62 грамма на литръ раствора. Для окисленія растворовъ посредствомъ марганцевокалиевой соли потребовалось значительное количество кислорода (до 37 мгг. на 1 литръ). Окисляемость особенно увеличивалась при взбалтываніи нефти и мазута съ 1% растворомъ ѣдкаго натра. Ядовитое дѣйствіе нефти на рыбъ величиною 10—15 сант. начиналось отъ такого раствора, одинъ литръ котораго требовалъ для окисленія больше 5 мгг. кислорода. При взбалтываніи керосина съ водой, вода не дѣлалась ядовитой для рыбъ. Однако ядовитое дѣйствіе появлялось при лежаніи керосина на поверхности воды. Во всѣхъ опытахъ, произведенныхъ, какъ съ растворами нефти и мазута, такъ и при наливаніи названныхъ продуктовъ на поверхность воды, замѣчалось весьма быстрое исчезновеніе раствореннаго въ водѣ кислорода. Въ виду того, что г. Арнольдъ предполагалъ причину умиранія рыбъ въ азотистыхъ основаніяхъ нефти, авторы попытались получить эти основанія и испытать ихъ дѣйствіе на рыбъ. Количества нефтяныхъ основаній, соотвѣтствующія 18,4 фунтамъ мазута, не оказали никакого вреднаго вліянія на рыбъ, между тѣмъ какъ на нее губительно дѣйствовали 50—100,0 нефти и мазута. На основаніи всего указаннаго проф. Хлопинъ высказалъ, что ядовитое начало нефти должно искать въ углеводородахъ нефти и ихъ ближайшихъ производныхъ. Подведя итоги своимъ работамъ, проф. Хлопинъ и г. Никитинъ пришли къ слѣдующимъ выводамъ:

1) Нефть, мазутъ и керосинъ представляютъ смертельный ядъ для рыбъ.

2) Отравляющее дѣйствіе нефтяныхъ продуктовъ соотвѣтствуетъ количеству растворяющихся изъ нефти въ водѣ веществъ.

3) Нефть и мазутъ растворяются въ водѣ въ такихъ количествахъ, что даютъ сухой остатокъ до 0,6—14,46 гр. на литръ и требуютъ для окисленія до 37,62 мгг. кислорода.

4) Русские нефть и мазуть содержат до $\frac{1}{2000}$ ‰ органических оснований.

5) Пиридинъ въ количествѣ 0,1 гр. на литръ воды не дѣйствуетъ ядовито на рыбъ.

6) Ядовитыя свойства нефти не зависятъ отъ органических оснований.

7) Огражденіе Волги отъ загрязненія нефтью есть дѣло большой важности экономической и санитарной.

Позднѣе, изучая дѣйствіе азотистыхъ оснований нефти, проф. Хлопинъ ¹⁾ констатировалъ, что они не абсолютно безвредныя, но дѣйствуютъ ядовито только въ весьма большихъ дозахъ: при содержаніи 0,721 грм. веществъ на 5 литровъ воды (что соответствуетъ 35-ти фунтамъ мазута). На основаніи этихъ изслѣдованій онъ пришелъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

1) Нефтяныя основанія, хотя и обладаютъ ядовитыми свойствами для рыбъ, но лишь въ такихъ сильныхъ концентраціяхъ, которыхъ не могло быть при нашихъ прежнихъ опытахъ надъ рыбами и которыя врядъ ли могутъ встрѣтиться въ естественныхъ условіяхъ, вслѣдствіе ничтожнаго ихъ содержанія въ нефти и нефтяныхъ остаткахъ.

2) Волге чувствительны къ дѣйствію азотистыхъ оснований молодая рыба (мальки).

3) На свинокъ, бѣлыхъ крысъ и мышей эти основанія при введеніи ихъ подъ кожу не оказываютъ никакого дѣйствія въ дозахъ отъ 10 до 55,4 mgr.

4) Кошка безъ всякихъ послѣдствій переноситъ 0,2315 гр. нефтяныхъ оснований при введеніи въ желудокъ.

5) Бактерицидными свойствами нефтяныя основанія не обладаютъ (по крайней мѣрѣ, при слабыхъ концентраціяхъ).

По этимъ причинамъ настоящее изслѣдованіе, какъ предыдущее, привело проф. Хлопина къ заключенію, что *ядовитыя для рыбъ свойства нефти не зависятъ отъ присутствія въ ней азотистыхъ оснований, а обуславливаются, по всей вѣроятности, углеводородами нефти и ихъ ближайшими химическими производными.*

Въ заграничной литературѣ вопросъ о вредномъ влияніи нефти на рыбу поднятъ лишь въ послѣднее время. Weigelt ²⁾, изслѣдовавшій въ 1888 г. довольно подробно дѣйствіе разныхъ фабричныхъ

¹⁾ Вѣстникъ общ. гигиены, судебной и практической медицины 1900 г. Азотистыя основанія бакинск. нефти, ихъ химическій составъ и физиологическія свойства. Berliner Berichte, Bd. XXXIII, N. 15. 1900.

²⁾ Archiv für Hygiene 1885, стр. 115.

отбросовъ и химическихъ веществъ на рыбъ, произвелъ только 2 опыта съ керосиномъ. Въ банки съ водой, покрытой слоемъ керосина, онъ опустилъ форель и линя. Первый опытъ продолжался четыре часа, другой—двадцать часовъ, но никакого вреднаго дѣйствія не было замѣтно. Въ Вормсѣ ¹⁾ въ 1897 г. на рыболовномъ съѣздѣ уже обсуждался вопросъ объ опасномъ дѣйствіи нефти на рыбу, а съѣзду, имѣющему быть въ 1900 г. въ Галиціи ²⁾, предстоитъ выработать мѣры противъ загрязненія Карпатскихъ рѣкъ нефтью, такъ какъ въ мѣстахъ съ развитой нефтепромышленностью рыба почти что исчезла. Изъ американскихъ рѣкъ указывается на Огайо ³⁾, гдѣ нефть служитъ причиной вымирания рыбы.

Кромѣ прямого влиянія нефти на рыбу, нельзя не указать и на тотъ вредъ, который приносится нефтью косвеннымъ путемъ. König ⁴⁾ указываетъ, что для хорошаго развитія рыбнаго населенія необходимы слѣдующія условія:

Вода при достаточномъ количествѣ кислорода должна содержать достаточное количество пищи животнаго и растительнаго происхожденія. Растенія, помимо этого, еще обогащаютъ воду кислородомъ. Уничтоженіе водныхъ растений влечетъ за собой и уничтоженіе въ ней животныхъ, въ особенности ракообразныхъ, служащихъ пищей для рыбъ. Случаи вреднаго дѣйствія нефти на растительность сообщаетъ проф. Эрисманъ ⁵⁾: около нефтяного завода въ с. Кумовѣ исчезла вся растительность. Вознагражденіе, которое потребовали себѣ крестьяне за причиненныя нефтью убытки, имъ было дано. Гриммомъ ⁶⁾ описаны случаи порчи травы, когда при спадѣ водъ Волги на дугахъ осаждалась плававшая на водѣ нефть. Основываясь на опытахъ Лена и Мориса Лерррюда, доказывающихъ вредъ нефти для личинокъ насѣкомыхъ, вслѣдствіе проникновенія нефти въ двигательныя трубы и послѣдующаго задушенія, Гриммъ ⁷⁾ высчитываетъ, что тонкая пленка нефти, плавающая на Волгѣ, ежегодно уничтожаетъ до 118 мил. пудовъ мошекъ. Опыты Арнольда ⁸⁾ показываютъ, что смерть личинокъ происходитъ не только отъ простого задушенія, но и вслѣдствіе отравленія растворенными въ водѣ нефтяными веществами. Особенно чувствительными къ нефти

¹⁾ Хлопинъ и Никитинъ р, О. cit.

²⁾ Арнольдъ. Вѣстн. Рыбпром. за 1899 г., стр. 487.

³⁾ Вѣстникъ Рыбпром. за 1899 г., стр. 487.

⁴⁾ Verunreinigung der Gewässer Band. I. 1899. Anforderungen an ein Fischereiwasser.

⁵⁾ Хлопинъ и Никитинъ, стр. 38.

⁶⁾ Вѣстн. Рыбпром. 1895 г., стр. 377.

⁷⁾ Вѣстникъ Рыбпром. 1892 г. № 3.

⁸⁾ Вѣстн. Рыбпром. 1897 г., стр. 189.

оказываются изъ ракообразныхъ дафній, служація главной пищей для рыбъ.

Въ настоящее время керосинъ рекомендуется для истребленія комаровъ, распространяющихъ лихорадку (малярію).

Видя вредное вліяніе нефти, какъ прямое, такъ и косвенное, на рыбное населеніе ихтиологи не безъ основанія пришли къ заключенію, что уменьшеніе рыбнаго богатства Волги и Каспійскаго моря, кромѣ хищнической неправильно организованной ловли рыбы, зависитъ также и отъ загрязненія воды нефтью. Такое убѣжденіе практически выразилось въ ходатайствѣ рыбопромышленниковъ объ обязательномъ транспортѣ нефти въ желѣзныхъ судахъ. Становясь на чистоэкономическую точку зрѣнія, вполне естественно можно задать себѣ вопросъ: стоитъ ли вообще ради нѣсколькихъ десятковъ тысячъ волжскихъ рыбаковъ стѣснять столь важный отдѣлъ отечественной промышленности, какъ нефтяная, регламентаціей способовъ транспорта?

Такой вопросъ имѣлъ бы, можетъ быть, значеніе, если бы можно было о доходности волжскихъ рыбныхъ промысловъ судить по доходности промысловъ на другихъ европейскихъ рѣкахъ. Нашъ Волжско-Каспійскій бассейнъ по рыбнымъ богатствамъ не имѣетъ себѣ равнаго въ Европѣ. Чтобы получить хотя приблизительное представленіе о его величинѣ, приведемъ нѣкоторыя данныя. Во время весенней путины, по д-ру Шмидту ¹⁾, занимаются рыбной ловлей въ устьѣ Волги около 100.000 человекъ рабочихъ. Стоимость же годового улова рыбы въ Каспійско-Волжскомъ промыслѣ превышаетъ 20 милліоновъ рублей. По отчетамъ Астраханскаго Управленія рыбными и тюленьими промыслами, въ 1897 г. ²⁾ было поймано главнымъ образомъ въ нижнихъ волжскихъ и окружныхъ морскихъ промыслахъ:

Сельдей . . .	70,4	милліоновъ	штукъ
Воблы . . .	285,1	»	»
Судака . . .	15,9	»	»
Лещей . . .	12,3	»	»
Сазана . . .	5,8	»	»
Щуки . . .	1,9	»	»
Миноги . . .	18,3	»	»
Бѣлорыбицы .	10.815	штукъ	
Лоха . . .	13.398	»	
Стерляди . .	74.889	»	

¹⁾ Н. Шмидтъ. Къ гигиенѣ рыбнаго промысла Диссерт. Москва. 1895

²⁾ Вѣстникъ Рыбопром. 1898 г., стр. 492.

Севрюгъ . . .	171.555	штукъ.
Осетровъ . .	188.078	»
Бѣлугъ . . .	45.556	»
2 милліона пудовъ мелкой рыбы		
20.450 пудовъ икры красной рыбы		
55.978	»	»
частиковой рыбы.		

Изъ одной Астрахани, по свѣдѣніямъ биржевого комитета, вывезено въ 1897 г. 10,2 милліоновъ пудовъ рыбы, стоимость которой оцѣнена въ 20,1 милліоновъ рублей. Что касается количества наиболѣе цѣнной красной рыбы, то въ Астраханскихъ промыслахъ въ 1898 г. оно опредѣлено въ 1.250.000 пудовъ. Свѣдѣній объ уловахъ въ другихъ мѣстностяхъ Волги, къ сожалѣнію, нѣтъ. Относительно статистики уменьшенія улововъ имѣются только данныя, касающіяся сельдей. Вотъ эти числа, составленныя Кузнецовымъ ¹⁾ за послѣднія 19 лѣтъ:

Въ 1879 г. поймано на Волж. промысл.	166,7	милл. шт. сельдей.
» 1880 г. » » » »	187,0	» » »
» 1881 г. » » » »	197,5	» » »
» 1883 г. » » » »	201,3	» » »
» 1884 г. » » » »	227,6	» » »
» 1885 г. » » » »	323,4	» » »
» 1886 г. » » » »	300,1	» » »
» 1887 г. » » » »	278,0	» » »
» 1888 г. » » » »	210,4	» » »
» 1889 г. » » » »	124,3	» » »
» 1890 г. » » » »	145,6	» » »
» 1891 г. » » » »	155,0	» » »
» 1892 г. » » » »	131,7	» » »
» 1893 г. » » » »	73,0	» » »
» 1894 г. » » » »	44,4	» » »
» 1895 г. » » » »	27,5	» » »
» 1896 г. » » » »	50,0	» » »
» 1897 г. » » » »	35,6	» » »
» 1898 г. » » » »	21,3	» » »

% отношеніе въ верховыхъ рѣчн. водахъ въ 1878 г. было	47,8%
» » низовыхъ » » » »	52,2%
» » верховыхъ » » » 1898 » »	8,6%
» » низовыхъ » » » 1898 » »	91,4%

Отношеніе между морскими и рѣчными ловами

Въ 1882 г. въ рѣкѣ ловлено	97,2%
» » » » морѣ »	2,8%
» 1898 » » рѣкѣ »	36,6%
» » » » морѣ »	63,4%

¹⁾ Вѣстн. Рыбопром. 1899 г., стр. 327.

Д-ръ Гриммъ приписываетъ уменьшеніе сельди главнымъ образомъ загрязненію Волги нефтью.

Слѣдуетъ также указать, что съ развитіемъ нефтяной промышленности въ Грозномъ въ рѣкѣ Суижѣ, загрязненной нефтяными отбросами, исчезли наиболѣе цѣнные сорта рыбы и остались только выносливые представители семействъ карповыхъ.

Какъ бы ни былъ великъ матеріальный убытокъ, происходящій отъ вымиранія волжской рыбы, однако онъ долженъ отступить на задній планъ, если будетъ доказанъ вредъ загрязненія воды нефтью для тѣхъ милліоновъ народонаселенія, которые употребляютъ для питья волжскую воду. Опасеніе вреднаго вліянія питьевой воды, содержащей въ себѣ нефть, на человѣка и животныхъ основывается не на прямыхъ, а на косвенныхъ доказательствахъ, такъ какъ непосредственныхъ опытовъ надъ вліяніемъ такой воды на человѣка пока еще не имѣется. Но зато описано достаточно много случаевъ отравленія людей нефтяными продуктами, которые собраны въ работѣ проф. Хлопина и Никитина ¹⁾. По Тумскому, рабочіе, занимающіеся буреніемъ нефти, испытываютъ сильное возбужденіе, затѣмъ головную боль. На заводахъ, гдѣ воздухъ насыщенъ парами нефти, рабочіе часто жалуются на головокруженія, а затѣмъ при продолжительномъ пребываніи въ такомъ воздухѣ наступаетъ обморокъ. Какъ лучшее средство противъ этихъ симптомовъ отравленія рекомендуется свѣжій воздухъ. Случаи остраго отравленія керосиномъ наблюдались послѣ втиранія его съ лѣчебной цѣлью и послѣ нечаянныхъ внутреннихъ приемовъ его. Появляющіеся при этомъ симптомы — головокруженіе, явленія легкаго опьянѣнія, тошноту и рвоту—Левинъ приписываетъ легкимъ нефтянымъ углеводородамъ. Отравленіе хлѣбомъ, печенымъ съ «патентованнымъ хлѣбнымъ масломъ», наблюдали въ Гамбургѣ въ 1895 г. По изслѣдованіямъ проф. Дунбара, это масло состоитъ изъ минеральнаго масла и, принятое внутрь въ дозѣ 1,0, вызываетъ, какъ у животныхъ, такъ и у людей тяжелые послѣдствія. По изслѣдованіямъ Феликса, принятая внутрь въ количествѣ 8—10,0 нефть раздражаетъ желудокъ и кишечникъ. Смертельные случаи отравленія нефтью описываютъ Коржинскій и Чермакъ. Первый случай наблюдался у самаго нефтянаго фонтана, а другой случай произошелъ при чисткѣ вагоновъ-цистернь двумя мальчиками. Къ сожалѣнію, въ литературѣ совершенно отсутствуютъ указанія относительно дѣйствія отдѣльныхъ нефтяныхъ продуктовъ—въ особенности минеральныхъ маселъ. Послѣднія получаютъ все большее и большее примѣненіе для фальсификаціи растительныхъ

маселъ и нерѣдко случается, что въ лавкахъ не дѣлаютъ разницы между деревянными и минеральными маслами.

По сообщеніямъ Маршева ¹⁾, одинъ крупный бакинскій заводъ изготовляетъ препаратъ безъ вкуса и запаха и отправляетъ за границу, гдѣ онъ употребляется, какъ подмѣсъ къ прованскому маслу для консервированія сардинокъ.

Въ 1899 г. академикомъ Овсяниковымъ и Кулябко ²⁾, были произведены изслѣдованія, вызванныя работами проф. Г. В. Хлопина и Никитина, надъ дѣйствіемъ Aether Petrolei ol. Petrae album и керосина. Опыты производились надъ лягушками, морскими свинками, кроликами и кошками. Авторы пришли къ заключенію, что нефть и ея продукты дѣйствуютъ на организмъ ядовито. Такъ какъ, по ихъ мнѣнію, они при своихъ опытахъ пользовались продуктами, свободными отъ азотистыхъ примѣсей, то ядовитое дѣйствіе они приписываютъ не азотистымъ веществамъ, а, какъ и проф. Хлопинъ, углеводородамъ нефти; по ихъ мнѣнію, степень ядовитости нефтяныхъ продуктовъ зависитъ отъ разныхъ свойствъ, напр. отъ растворимости и летучести ихъ. Какъ при вдыханіи, такъ и при введеніи этихъ продуктовъ подъ кожу симптомы отравленія получились одинаковые. При введеніи черезъ ротъ дѣйствіе гораздо слабѣе, и отравленіе наступаетъ только послѣ большихъ приемовъ. При всѣхъ способахъ введенія яда въ организмъ, но не черезъ ротъ обнаруживается сначала возбужденіе нервной системы, потомъ паденіе кровяного давленія и смерть. Кровь содержитъ метгемоглобинъ.

Однако, сообщенные академикомъ Овсяниковымъ и Кулябко результаты страдаютъ тѣмъ недостаткомъ, что осталось неизвѣстнымъ, чему, именно, приписать ядовитое дѣйствіе: углеводородамъ ли и какимъ именно, или другимъ составнымъ частямъ употребившихся ими нефтяныхъ продуктовъ, такъ какъ авторы предварительно не изслѣдовали введенныхъ въ организмъ ядовитыхъ веществъ, что необходимо было сдѣлать, такъ какъ нефтяные продукты весьма различны по составу и весьма измѣнчивы. Судя по тѣмъ свойствамъ, которыми авторы характеризуютъ свои препараты, можно предполагать, что они имѣли дѣло съ совершенно другими продуктами, чѣмъ тѣ, которые обыкновенно подъ этими названіями разумѣются. Такъ, на примѣръ, Aether petrolei кипѣтъ у нихъ при t° отъ 40° — 54° и имѣлъ уд. вѣсъ 0,65—0,66, между тѣмъ, какъ чистый петролейный эфиръ ³⁾ кипитъ между 50° — 60° , при

¹⁾ Вѣстникъ Рыбпром. за 1898 г. стр. 490.

²⁾ Записки Императ. Акад. наукъ Спб. 1899.

³⁾ Schmidt. Lehrbuch der pharm. Chemie II 1896 г., стр. 92. Тоже: Русская Фармакопея III изданія.

¹⁾ Хлопинъ и Никитинъ Op. cit., стр. 31.

уд. в. 0,65—0,67. Керосинъ у нихъ имѣлъ t° кипѣнія 76° — 90° , а на заводахъ керосинные погоны собираются при t° 150° — 300° . Какія составныя части и свойства приписываютъ авторы керосину «худшаго качества», неизвѣстно. Также неизвѣстно, какой препаратъ подразумѣвается подъ названіемъ *oleum petrae album*. Русская фармакопея разумѣетъ подъ этимъ именемъ нефть, перегнанную съ водяными парами. По Шмидту ¹⁾, въ медицинѣ обыкновенно употребляется естественное и перегнанное итальянское горное масло, которое состоитъ изъ углеводовъ предѣльныхъ, ароматическихъ, гидроароматическихъ съ измѣняющимся количествомъ кислородъ содержащихъ веществъ и смоль. Какимъ, именно, составнымъ частямъ нефтяныхъ продуктовъ принадлежатъ ядовитыя свойства, замѣченныя проф. Овсянниковымъ и Кулябко, осталось совершенно неизвѣстнымъ.

Имѣются также указанія на антисептическія свойства нефти. Древніе народы употребляли нефть противъ чыгги, и еще теперь въ медицинѣ нефть примѣняется какъ средство противъ чесотки. Народная медицина употребляетъ нефть во всевозможныхъ смѣсяхъ, какъ-то: «Баклановка», «Воронежскій элексиръ» и др. противъ холеры. То обстоятельство, что на нефтяныхъ заводахъ сравнительно рѣдко появляются эпидеміи и особенно рѣдко встрѣчается чахотка, послужило поводомъ предложить нефть, какъ средство противъ чахотки. Д-ръ Потаповъ ²⁾ антисептическія свойства приписываетъ «нафтѣ I и II» — веществамъ, полученнымъ изъ нефти.

Однако, существуютъ наблюденія, противорѣчащія вышеприведеннымъ и, повидимому, прямо отрицающія всякое вредное дѣйствіе нефти, какъ на людей, такъ и на рыбъ. По словамъ д-ра Буренина, на Константиновскомъ заводѣ пробовали жарить мясо съ нефтянымъ масломъ; о вредныхъ послѣдствіяхъ такихъ опытовъ онъ не упоминаетъ. Кузнецовымъ ³⁾ сообщенъ фактъ, что въ Печорѣ находятся нефтяные источники и, несмотря на это, уменьшенія рыбнаго богатства не замѣчается.

Эти противорѣчія не выяснятся до тѣхъ поръ, пока не будутъ выдѣлены и подробно изучены ядовитыя вещества нефти, пока не будетъ извѣстно, содержатся ли они во всѣхъ сортахъ нефти и въ какихъ именно количествахъ. Также необходимо узнать, находятся ли эти ядовитыя вещества во всѣхъ нефтяныхъ препаратахъ

¹⁾ Schmidt. стр. 106.

²⁾ Матеріалъ къ оцѣнкѣ обеззараживающихъ свойствъ нѣкоторыхъ производствъ нефти Спб. 1894 диссертація.

³⁾ Вѣстникъ рыбопром. 1898 г., стр. 492.

и, наконецъ, что самое важное, необходимо опредѣлить растворимость нефти и ея ядовитыхъ составныхъ частей въ естественныхъ водахъ. Несомнѣнно, на что указалъ проф. Хлопинъ, что воды различнаго состава будутъ растворять различныя количества составныхъ частей нефти, могущихъ въ большей или меньшей степени вредно вліять какъ на рыбное населеніе рѣкъ, такъ и на доброкачественность питьевой воды. Для выясненія нѣкоторыхъ изъ этихъ вопросовъ были предложены мнѣ проф. Г. В. Хлопинымъ слѣдующія задачи:

1) Экспериментальнымъ путемъ доказать присутствіе или отсутствіе ядовитыхъ для рыбъ веществъ въ нефти различнаго происхожденія и въ нѣкоторыхъ нефтяныхъ продуктахъ.

2) Изучить вліяніе различныхъ солей на растворимость нефти въ водѣ.

3) Изолировать нефтяной ядъ и опредѣлить его химическую натуру.

СОБСТВЕННЫЯ ИССЛѢДОВАНІЯ.

II.

Предварительные опыты.

Наши опыты надъ рыбами производились въ растворахъ нефти и ея продуктовъ, приготовленныхъ на водопроводной водѣ, въ стеклянныхъ банкахъ емкостью отъ 6 — 10 литровъ и въ акваріяхъ емкостью въ 120 литровъ. Чтобы убѣдиться, не вліяетъ ли губительно на рыбу какъ качество, такъ и количество водопроводной воды и не происходитъ ли смерть отъ недостатка кислорода или отъ избытка угольной кислоты, мы предварительно произвели нижеописанные опыты надъ тѣми же самыми рыбами, т. е. ершами, укляями, гольцами, лещами и плотвами, которыя мы обыкновенно употребляли для нашихъ опытовъ, въ тѣхъ же самыхъ банкахъ и съ той же самой водою, но только безъ растворенныхъ веществъ нефти. Изученіе этихъ условій жизни нашихъ опытныхъ рыбъ было тѣмъ болѣе необходимо, что изслѣдователи, отрицающіе всякое вредное дѣйствіе нефти на рыбу, высказали сомнѣніе относительно лабораторныхъ опытовъ, какъ не соответствующихъ естественнымъ условіямъ, и указывали на то, что рыба можетъ умереть при постановкѣ такихъ опытовъ безъ всякой нефти и вообще безъ вся-

употребленного для дыхания кислорода и по своей незначительности не могло вредить рыбамъ.

Тѣмъ не менѣе для полнаго убѣжденія интересно было установить смертоносныя для рыбъ количества угольной кислоты. Для достижения этой цѣли было положено 5 рыбъ въ 4 литра водопроводной воды, въ которую изъ прибора Киппа впускалась медленно струя угольной кислоты (Таблица III). Въ этой таблицѣ, какъ и въ слѣдующихъ, здоровое состояніе рыбы обозначено чертой —, поднятіе къ поверхности 0, повышение рефлексовъ 1, плаваніе брюшкомъ вверхъ 2, лежаніе на днѣ банокъ и замедленіе дыханія 3, смерть +.

Какъ видно, рыбы переносятъ очень большія количества свободной углекислоты. Вредное вліяніе ея наступаетъ только тогда, когда 1 литръ воды при 7,5° содержитъ больше 126 миллиграмм.; чтобы рыбы умерли, необходимо было растворить свыше 280 миллигр. У гольца даже такое количество не вызвало смерти, и онъ уже на другой день былъ здоровъ, хотя еще на 3-й день содержалось углекислоты въ 1 литрѣ воды на 56 миллигр. больше, чѣмъ въ началѣ опыта. Такія высокія количества углекислоты, конечно, никогда не могутъ скопляться отъ дыханія рыбъ ни въ банкахъ, ни въ аквариумахъ. Наоборотъ, при стояніи воды въ аквариумахъ иногда углекислота уменьшается черезъ нѣсколько дней, потому что водопроводная вода въ началѣ опыта имѣетъ 6°—8° и содержитъ больше углекислоты, чѣмъ послѣ нагрѣванія до комнатной t° 12—14°.

Относительно органическихъ веществъ, происходящихъ отъ выдѣленія рыбъ, мы можемъ констатировать, что даже довольно значительное количество ихъ не оказывало вреднаго вліянія; былъ сдѣланъ такой опытъ: послѣ того, какъ 6 рыбъ прожило въ 6 литрахъ воды 7 дней, и окисляемость воды увеличилась до 4,56 миллигр., туда была впущена уклейка, которая прожила еще 7 дней и была вынута здоровой. Такимъ образомъ эта уклейка могла жить въ водѣ въ 5 разъ больше загрязненной, чѣмъ она могла бы загрязнить ее сама въ тотъ же періодъ времени.

Чтобы нельзя было приписать нашей водопроводной водѣ какой-нибудь особенно благоприятный для жизни рыбъ составъ, мы приведемъ результатъ ея изслѣдованія, сдѣланнаго нами въ октябрѣ 1900 г.

Въ 1 литрѣ воды содержалось въ миллиграммахъ:

K	1,354	KCl	2,58
Na	11,154	NaCl	36,0
SO ₃	9,0	CaCl ₂	3,19
Cl	26,91	CaSO ₄	15,3

Т А Б Л И Ц А III.
Количества растворенной въ водѣ углекислоты, смертельныя для рыбъ.

ВРЕМЯ.	Миллигр. свободной и подуглекисляемой CO ₂ въ 1 литрѣ.	Прибавилось миллигр. свободной CO ₂ въ 1 литрѣ.	Кислорода въ 1 литрѣ.	t° воды.	Давленіе воздуха.	Плотва 9,0 гр.	Голецъ 14 гр.	Уклейка 12 гр.	Окунь 8,5 гр.	Ершъ 8 гр.	Лещъ 10 гр.	ЗАМѢЧАНІЯ.
Въ началѣ опыта.	150		7,0	6°	770 мм.	—	—	—	—	—	—	
Черезъ 1/2 ч.	222	72		7°		—	—	—	—	—	—	
» 3/4 »	276	126,0		7,5°		—	—	—	—	—	—	
» 1 »	296,1	146,1		8,0°		2	—	2	2	2	0	
» 1 1/2 »	342,0	192,0		8,5°		2	2	2	2	2	2	
» 2 »	437,0	287,0		10°		2	2	2	2	2	2	
» 2 1/2 »	438,6	288,6		10,5°		2	2	2	2	2	2	
» 3 1/2 »	447,0	297,0		11°		+	+	+	+	+	+	
» 4 »	413,0	263,0	4,1	12°	772 мм.							Прекращено пускать CO ₂
» 6 »												
» 10 »												
» 24 »												
» 48 »	20,6	56,0										Опытъ прекращенъ.

MgO 38,2	CaCO ₃ 237,66
CaO 141,3	MgCO ₃ 79,8
CO ₂ 306,17	CO ₂ свобод-
Fe ₂ O ₃ } слѣды	ной и полу-
SiO ₂ } слѣды	связанной } 160,0
Кислорода при 8° 7,1 снт.	Fe ₂ O ₃ } слѣды
	SiO ₂ } слѣды
	Кислорода при 8° 7,1 снт.

На основаніи этихъ опытовъ приходимъ къ заключенію, что наши обыкновенныя опытные рыбы: плотвы, лещи, гольцы, уклей, ерши и окуни могутъ жить въ водопроводной водѣ безъ особеннаго вреда гораздо болѣе продолжительное время, чѣмъ то, которое они жили въ нижеописанныхъ опытахъ съ нефтью, если въ опытныхъ сосудахъ имѣется воды около 1 литра на 2 рыбки величиною 8—15,0 грм.; при этомъ не имѣетъ значенія ни количество выдѣленныхъ рыбами органическихъ веществъ, ни количество выдѣленной ихъ дыханіемъ углекислоты за такое короткое время, а важно только содержаніе раствореннаго въ водѣ кислорода. На основаніи нашихъ опытовъ слѣдуетъ признать, что приблизительно при 1 к. снт. кислорода въ литрѣ рыбки начинаютъ себя чувствовать плохо, а при 0,5—0,8 к. снт. на литрѣ, смотря по индивидуальности и роду рыбы умираютъ.

Всѣ эти предварительныя изслѣдованія, какъ и позднѣйшія, произведены при t° не ниже 6° и не выше 14°, обыкновенно между 10°—12° С.

Въ нижеописанныхъ опытахъ съ нефтью рыбы были поставлены всегда въ гораздо лучшія условія, чѣмъ въ предварительныхъ опытахъ. Такъ при опытахъ въ банкахъ приходилось воды на каждыхъ 2-хъ рыбъ отъ 5—10 литровъ и около 80 литровъ для рыбъ въ акваріяхъ. Кислорода обыкновенно содержалось не менѣе 1,5 к. снт. на литрѣ, и опыты продолжались не мѣсяцы, а отъ нѣсколькихъ часовъ до 6 дней. Опредѣленіе раствореннаго въ водѣ кислорода производилось по способу Винклера¹⁾, а полусвязанная и свободная углекислота опредѣлялась по способу Петтенкофера²⁾.

¹⁾ Г. В. Хлопявъ. Къ методикѣ опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода. Диссертация. Москва. 1896 г.

²⁾ Lehmann. Die Methoden der practischen Hygiene. 1901, стр. 206.

III.

Опыты съ водными вытяжками нефти и ея продуктовъ.

При изслѣдованіи вліянія нефтяныхъ продуктовъ на рыбъ нами употреблялась какъ бакинская нефть съ ея продуктами, такъ и грозненская, а именно:

	Уд. вѣсь.
Нефть сырая балаханская	0,861
» » биби-эйбатск.	0,872
» » грозненская	0,893
Петролейный эфиръ	0,663 съ точкой кипѣнія между 50°—60°
Бензинъ	0,681 » » » 61°—80°
Лигроинъ	0,716 » » » 81°—120°
Тяжелый бензинъ	0,763 » » » 121°—150°
Керосинъ бакинскій	0,825 » » » 145°—305°
» изъ грозн. нефти	0,830 » » » 151°—270°
Соларовое масло	0,891
Пиронафть »	0,858
Веретенное »	0,896
Машинное »	0,905
Цилиндровое »	0,911
Мазутъ бакинскій	0,916
» грозненскій	0,920

Бакинская нефть и ея продукты, по просьбѣ проф. Хлопина, были присланы бесплатно товариществомъ бр. Нобель изъ Петербурга, а грозненскіе нефтяные препараты частью собраны нами лично въ Грозномъ, частью приготовлены въ гигиеническомъ институтѣ изъ сырой нефти. Для приготовленія растворовъ и производства опытовъ надъ рыбами мы воспользовались тѣми же методами, которые примѣнялъ проф. Хлопинъ въ своихъ прежнихъ работахъ о вредномъ вліяніи нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ. Нефть и ея продукты взбалтывались съ водопроводной водой. Послѣдняя послѣ кратковременнаго отстаиванія профильтровывалась черезъ тщательно промытый плотный двойной бумажный фильтръ, причемъ наблюдалось, чтобы нефтяные продукты не оставались на фильтрѣ безъ воды. Убѣдившись въ микроскопъ, что фильтратъ не содержитъ механически примѣшанныхъ частицъ нефти, мы опредѣляли количество растворенныхъ въ водѣ органическихъ веществъ посредствомъ марганцеваго калия въ кислотномъ растворѣ по

способу Кубеля. Взбалтывание нефти и ее продуктов продолжалось короткое время — обыкновенно 5 минут, а отстаивание 1 часъ, такъ какъ предварительными опытами было найдено, что продолжительное взбалтывание весьма незначительно увеличивает количество растворенныхъ веществъ и все, что растворяется изъ нефти въ водѣ, растворяется довольно быстро, какъ это видно изъ слѣдующихъ опытовъ. Взбалтывались 50 к. снт. мазута съ 5-ю литрами водопроводной воды 5 минутъ, и черезъ часъ вода отфильтровывалась. На окисленіе органическихъ веществъ, растворившихся въ 1 литрѣ воды, требовалось, 4,47 миллигр. кислорода. При такихъ же условіяхъ взбалтывались другіе 50 к. снт. мазута въ продолженіе 3-хъ дней, каждый день 5 разъ по 10 минутъ, и еще третья проба въ продолженіе 10-ти дней ежедневно 5 разъ по 10 минутъ. Для окисленія перваго раствора нужно было на 1 литрѣ 4,62 миллигр. кислорода, а для втораго — 5,06 миллигр. кислорода.

Рыбы брались каждый разъ новыя, прожившія, по крайней мѣрѣ, недѣлю въ акваріяхъ лабораторіи, гдѣ онѣ кормились червями, хлѣбомъ, сушеной печенью и маленькими рыбешками. Во время опытовъ растворенный въ водѣ кислородъ тщательно контролировался и въ случаѣ недостатка его посредствомъ воздушнаго насоса устанавливалась норма, необходимая для дыханія рыбъ. Рядомъ съ опытными банками были поставлены контрольныя, не содержащія нефтяныхъ продуктовъ. Опыты съ растворами нефти прекращались по истеченіи 6 сутокъ. Въ акваріяхъ и контрольныхъ банкахъ уклеики обыкновенно бодро плавали приблизительно на половинѣ глубины, плотва и лещи большею частью держались на днѣ сосуда, хотя иногда и поднимались къверху. Окунь, ерши и гольцы исключительно жили только на днѣ банокъ или акваріа. Образъ жизни рыбъ однако рѣзко измѣнялся, какъ только нефтяные продукты содержали ядовитыя вещества. Сначала замѣчается какое-то возбужденіе, рыбы поднимаются къ поверхности воды и жадно хватаютъ воздухъ, хотя въ водѣ раствореннаго кислорода въ избыткѣ. Потомъ слѣдуютъ сильно повышенныя рефлексы и плаваніе брюхомъ вверхъ, послѣ чего рыбы лежатъ спокойно брюхомъ вверхъ на днѣ банокъ. Дыханіе дѣлается все медленнѣе и медленнѣе, судя по движеніямъ жабръ, пока не наступаетъ смерть. Повышеніе рефлексовъ вызывается не всеми ядовитыми растворами. Для краткости въ нижеприведенныхъ таблицахъ (съ IV по XXX) отдѣльныя стадіи отравленія рыбъ обозначены одними и тѣми же знаками.

Т А Б Л И Ц А IV.

Водная вытяжка изъ петролейнаго эфира.

Здоровое состояніе обозначается чертой	—
Подыманіе къ поверхности воды.	0
Повышеніе рефлексовъ.	1
Плаваніе брюхомъ вверхъ	2
Лежаніе на днѣ и замедленное дыханіе	3
Смерть	+

Мѣсяцъ и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и												IV.							
	I. 0,5 куб. с. петролейнаго эфира.					II. 1 куб. с. петролейнаго эфира.					III. 2 куб. с. петролейнаго эфира.		Провѣрочная.							
	Время дня.	Плотва 8 грм.	Окунь 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. t° воды.	Гольцы 12 грм.	Ершь 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. t° воды.	Плотва 12 грм.	Окунь 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. t° воды.	Плотва 13 грм.	Ершь 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. t° воды.			
12/xi	12 ч.			0,6	7,0	8°			0,58	7,0	8°			0,68	7,0	8°		0,3	7,0	8°
	1/2 1 ч.	—	—				—	—												
	1 ч.	—	—				1	1				1	1							
	2 ч.	—	—				1	1				2	2							
	3 ч.	—	—				1	1				2	3							
	4 ч.	—	—				1	1				3	+							
	5 ч.	—	—		5,4	10°	1	1		6,0	10°	+		5,9	10°				5,2	10°
	7 ч.	—	—				1	1												
	9 ч. в.	—	—				1	1												
13/xi	9 ч. у.	—	—				1	1												
	12 ч.	—	—				1	1												
	6 ч.	—	—				—	—												
	9 ч. в.	—	—				—	—												
14/xi	9 ч. у.	—	—				—	—												
	12 ч.	—	—				—	—												
	6 ч.	—	—				—	—												
	9 ч. в.	—	—				—	—												
15/xi	9 ч. у.	—	—		2,2	11°	—	—		2,4	11°								2,3	11°

Замѣчаніе. Растворы совершенно прозрачны, такъ какъ, повидимому, такія малыя количества петролейнаго эфира въ 5 литрахъ воды растворяются вполнѣ.

Т А Б Л И Ц А XI.

Водная вытяжка из веретенного масла.

Месяц и число.	Взято 5 литров водопроводной воды и												IV. Провѣрочная.						
	I. 10 куб. с. веретенного масла.				II. 50 куб. с. веретенного масла.				III. 500 куб. с. веретенного масла.										
	Время дня.	Улейка 11 грм.	Ершь 7 грм.	Окисляемость.	Куб. с. 0 въ литрѣ.	° воды.	Улейка 12 грм.	Плотва 10 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Улейка 12 грм.			Лещь 9,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	
10/III	12 ч.			2,7	7,0	7°			2,9	7,0	7°			3,3	7,0	7°	0,3	7,0	7°
	1 ч.																		
	2 ч.																		
	3 ч.																		
	4 ч.																		
	5 ч.				6,2	10°			6,3	10°				6,0	10°			6,0	10°
	7 ч.																		
	9 ч.																		
11/III	9 ч. у.																		
	12 ч.				4,6	10°			4,3	10°				4,1	10°			4,3	10°
	9 ч.																		
12/III	12 ч.				3,0	12°			3,1	11°				3,0	11°			2,9	10°
	9 ч. в.																		
13/III	12 ч.				1,8	11°			1,9	12°				1,7	12°			1,8	12°
	9 ч.																		
14/III	12 ч.				1,4	13°			1,6	13°				1,4	13°			1,4	13°
	9 ч.																		
15/III	12 ч.				3,2	11°			3,0	11°				4,0	11°			2,8	11°
	9 ч.																		
16/III	12 ч.				1,6	11°			1,7	11°				2,4	11			1,4	11°

Т А Б Л И Ц А XII.

Водная вытяжка из пиронафта.

Месяц и число.	Взято 5 литров водопроводной воды и												IV. Провѣрочная.							
	I. 10 куб. с. пиронафта.				II. 50 куб. с. пиронафта.				III. 500 куб. с. пиронафта.											
	Время дня.	Улейка 11 грм.	Плотва 9,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Улейка 13 грм.	Плотва 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Улейка 12,5 грм.			Плотва 10,5 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.		
1/III	12 ч.			3,2	6,8	12°			3,3	7,1	12°			3,03	7,08	12°		0,3	7,0	9°
	1 ч.																			
	2 ч.																			
	3 ч.																			
	4 ч.																			
	5 ч.				5,59	12°	0	0	5,78	12°	0	0		5,84	12°			5,4	12°	
	7 ч.										0	0								
	9 ч. в.	0																		
2/III	9 ч. у.	0																		
	12 ч.				3,98	10°			4,06	10°				4,11	10°			4,61	10°	
	9 ч.																			
3/III	12 ч.				2,62	13°			2,54	13°				2,60	13°			2,81	13°	
	9 ч. в.																			
4/III	12 ч.				1,96	11°			2,03	11°				1,97	11°			2,08	11°	
	9 ч.																			
5/III	12 ч.				1,71	9°			1,82	9°				1,80	9°			1,86	9°	
	9 ч. в.																			
6/III	12 ч.				3,80	10°			4,24	10°				3,20	10°			4,5	10°	
	9 ч. в.																			
7/III	12 ч.			4,3	2,82	11°			4,51	2,82	11°			4,51	1,76	11°		1,62	2,34	11°

Т а б л и ц а XIII.

Водная вытяжка изъ машиннаго масла.

Мѣсяць и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и												IV. Провѣрочная.	
	I. 10 куб. с. машиннаго масла.			II. 50 куб. с. машиннаго масла.			III. 50 куб. с. машиннаго масла.							
	Время дня.	Углейка 11 грм. Плотва 10 грм. Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Углейка 12 грм. Лещь 10 грм. Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Углейка 11 грм. Окунь 9,5 грм. Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Углейка 12 грм. Плотва 10,5 грм. Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.					
1/III	12 ч.	3,13	6,9 12°	3,29	7,1 12°	3,45	7,1 12°	0,3	6,92 12°					
	1 ч.													
	2 ч.													
	3 ч.													
	4 ч.													
	5 ч.		5,5 12°		5,6 12°		5,56 12°		5,4 12°					
	7 ч.													
	9 ч.													
2/III	9 ч. у.													
	12 ч.		4,01 10°		3,95 10°		4,12 10°		4,06 10°					
	9 ч.													
3/III	12 ч.		2,60 13°		2,71 13°		2,81 13°		2,66 13°					
	9 ч.													
4/III	12 ч.		1,98 11°		2,0 11°		2,15 11°		2,04 11°					
	9 ч.													
5/III	12 ч.		1,8 9°		1,76 9°		1,9 9°		1,78 9°					
	9 ч.													
6/III	12 ч.		4,6 10°		3,45 10°		5,2 10°		2,9 10°					
	9 ч.													
7/III	12 ч.	4,2	2,9 11°	4,3	3,0 11°	4,36	4,6 11°	1,24	2,26 11°					

Т а б л и ц а XIV.

Водная вытяжка изъ цилиндраваго масла.

Мѣсяць и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и												IV. Провѣрочная.	
	I. 10 куб. с. цилиндраваго масла.			II. 50 куб. с. цилиндраваго масла.			III. 500 куб. с. цилиндраваго масла.							
	Время дня.	Углейка 11 грм. Плотва 11 грм. Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Углейка 12 грм. Окунь 8 грм. Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Углейка 10 грм. Голецъ 12 грм. Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Углейка 9 грм. Плотва 11 грм. Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.					
10/III	12 ч.	3,0	7,0 7°	3,0	7,0 7°	3,2	7,0 7°	0,3	7,0 7°					
	1 ч.													
	2 ч.													
	3 ч.													
	4 ч.													
	5 ч.		5,9 10°		5,9 10°		6,0 10°		5,8 10°					
	7 ч.													
	9 ч.													
11/III	9 ч. у.													
	12 ч.		4,5 10°		4,7 10°		4,5 10°		4,3 10°					
	9 ч. в.													
12/III	9 ч. у.		3,2 10°		3,1 10°		3,0 10°		2,9 10°					
	12 ч.													
	9 ч. в.													
13/III	12 ч.		1,9 12°		1,5 12°		2,0 12°		1,8 12°					
	9 ч.													
14/III	12 ч.		1,4 13°		1,4 12°		1,6 12°		1,4 13°					
	9 ч.													
15/III	12 ч.		3,5 11°		4,1 11°		3,2 11°		2,8 11°					
	9 ч.													
16/III	12 ч.	4,1	1,9 11°	4,7	1,7 11°	4,4	2,7 11°	1,5	1,4 11°					

*

Т а б л и ц а XIX.

Водная вытяжка из биби-эйбатской нефти.

Мѣсяцъ и число,	Взято 5 литровъ водопроводной воды и											IV. Провѣрочная.											
	I. 10 куб. с. нефти.					II. 50 куб. с. нефти.				III. 100 куб. с. нефти.													
	Время дня.	Плотва 10 грм.	Уклейка 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Плотва 12 грм.	Ершь 13 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Голецъ 16 грм.	Окунь 4 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Плотва 13 грм.	Окунь 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.		
7/x	12 ч.			2,4	7,0	8°			5,2	7,0	8°			10,5	7,0	8°			0,3	7,0	8°		
	1 ч.	0	0				0	0				0.1.2	0.1.2										
	2 ч.	0	1				1.2	1				3	3										
	3 ч.	0	1				2	2				3	3										
	4 ч.	1	2				2	2				3	+										
	5 ч.	1	2		6,2	10°	3	3		5,0	10°	3			4,8	10°				4,3	10°		
	7 ч.	1	3				3	3				+											
	9 ч.	2	3				3	+															
8/x	9 ч. у.	3	3				3																
	12 ч.	3	+		4,0	10°	3																
	6 ч.	3					3																
	9 ч.	3					+			3,6	10°									3,4	10°		
9/x	9 ч. у.	3																					
	12 ч.	2																					
	3 ч.	2																					
	6 ч.	2																					
	9 ч.	1																					
10/x	9 ч. у.	0			2,1	11°															1,9	11°	
	12 ч.	0																					
	6 ч.	0																					
	9 ч.	0																					
11/x	9 ч. у.	—			2,0	10°																1,8	10°

Разсматривая вышеописанные опыты, мы прежде всего замѣчаемъ, что нѣкоторые нефтяные продукты содержатъ вещества, чрезвычайно ядовито дѣйствующія на рыбъ. Такъ 1—2 снт. петролейнаго ээира, бензина, лигроина, т. е. низкія фракціи нефти, на 5 литровъ воды даютъ гибельные для рыбъ растворы. При сильно повышенныхъ рефлексакъ наступаетъ быстрая смерть обыкновенно въ продолженіе 2—3 часовъ. Далѣе, такія же ядовитыя вещества содержатъ соларовое масло, мазуть и сырая нефть-грозненская, бибиэйбатская и балаханская; однако, чтобы сдѣлать воду ядовитой, этихъ веществъ нужно гораздо большія количества: 10—50 к. снт. на 5 литровъ воды. При этомъ заболѣваніе наступаетъ гораздо медленнѣе, чѣмъ при употребленіи первыхъ продуктовъ, но за то болѣзнь продолжается нѣсколько дней. Иногда послѣ тяжелыхъ симптомовъ отравленія наступаетъ опять выздоровленіе. И здѣсь заболѣваніе протекаетъ при сильно повышенныхъ рефлексакъ. Исключеніе составляютъ только растворы солароваго масла, гдѣ повышеніе рефлексовъ очень незначительно.

Хорошо очищенный керосинъ, пиронафтъ, машинное, веретенное и цилиндрическое масла даже въ громадныхъ количествахъ (500 сст. на 5 литровъ воды) не даютъ ядовитыхъ растворовъ. Переходный препаратъ отъ ядовитыхъ легкихъ фракцій къ неядовитому керосину составляетъ фракція нефти, кипящая между 120—150° (Putzoël). Приготовленные изъ него растворы вызываютъ только заболѣваніе, но не смерть. Неодинаковая картина отравленія и то обстоятельство, что ядовитое вещество находится въ различныхъ даже не сосѣднихъ фракціяхъ (бензинъ-соларовое масло), даютъ право предполагать, что мы имѣемъ дѣло не съ однимъ ядомъ, а съ нѣсколькими. Это предположеніе подтверждается, если обратимъ вниманіе на окисляемость различныхъ растворовъ.

Въ растворахъ низшихъ фракцій нефти рыбы умираютъ быстро, хотя окисляемость всего 0,6—0,7 миллигр. на литръ. Окисляемость неядовитаго слабого раствора петролейнаго ээира такая же, какъ и крѣпкаго раствора (20 к. снт. на 5 литровъ воды). То же самое замѣчается и въ растворахъ бензина и лигроина, такъ что мѣриломъ растворенныхъ ядовитыхъ веществъ въ растворахъ низшихъ фракцій марганцево кали служить не можетъ. Иначе обстоитъ дѣло съ растворами высшихъ и среднихъ фракцій. Керосинъ, пиронафтъ, машинное, веретенное и цилиндрическое масла даютъ растворы съ окисляемостью около 3 миллигр.; все равно приготовленъ ли растворъ изъ 10 или изъ 500 к. снт. продукта, однако, растворы эти не ядовиты. Точно также не смертельны растворы мазута съ окисляемостью въ 3 миллигр., но здѣсь съ увеличеніемъ мазута

возрастает окисляемость, а съ нею и ядовитость. То же наблюдается при соларовомъ маслѣ и съ сырой нефтью. Только при нефти окисляемость раствора, при которой наступаетъ смерть ниже, чѣмъ напр. при мазутѣ, что обуславливается присутствіемъ составныхъ частей низшихъ фракцій, не поддающихся окисленію марганцевымъ калиемъ.

Не всѣ рыбы относятся одинаково къ разнымъ концентраціямъ нефтянаго яда. Для сравненія дѣйствія и для опредѣленія количества яда, начинающихъ гибельно вліять на нашихъ обыкновенныхъ рыбъ,—уклей, ершей, окуней, плотву, гольцовъ и лещей, нами произведены слѣдующіе опыты: приготовлялись водныя вытяжки изъ мазута съ водопроводной водой и разбавлялись водой до желаемой концентраціи. Въ такіе растворы впускались рыбы, по возможности, одинаковой величины. (Табл. XX).

Т а б л и ц а XX.

Опредѣленіе концентрацій водныхъ вытяжекъ мазута, оказывающихъ вредное вліяніе на рыбъ.

Время дня.	О к и с л я е м о с т ь в ы т я ж к ы																									
	1 миллигр.			2 миллигр.			3 миллигр.			2,5 миллигр.			3,5 миллигр.			4 миллигр.										
	Мѣсяцъ и число.	Плотва 10 грм.	Уклейка 11 грм.	Окунь 10 грм.	Лещь 11 грм.	Мѣсяцъ и число.	Плотва 11 грм.	Уклейка 12 грм.	Окунь 12 грм.	Лещь 12 грм.	Мѣсяцъ и число.	Плотва 10 грм.	Уклейка 10 грм.	Окунь 10 грм.	Лещь 10 грм.	Мѣсяцъ и число.	Плотва 12 грм.	Уклейка 11,5 грм.	Окунь 10,0 грм.	Лещь 11,5 грм.	Мѣсяцъ и число.	Плотва 12 грм.	Уклейка 12,5 грм.	Окунь 12,0 грм.	Лещь 10,5 грм.	
9 ч. утра.	10/1					21/1					22/1					24/1					31/1					
10 »																										
11 »																										
12 часовъ.																										
1 час.																										
2 »																										
3 »																										
5 »																										
7 »																										
9 ч. веч.	11/1					22/1					23/1					25/1					26/1					
9 ч. утра.																										
3 час.																										
9 ч. веч.	12/1					23/1					24/1					26/1					27/1					
9 ч. утра.																										
3 час.																										
9 ч. веч.	13/1					24/1					25/1					27/1					28/1					
9 ч. утра.																										
12 час.																										
9 ч. веч.	14/1					25/1					26/1					28/1					29/1					
12 час.																										
6 »	15/1					26/1					27/1					29/1					30/1					
12 »																										
6 »	16/1					27/1					28/1															
9 ч. утра.																										

Разсматривая вышеприведенныя данныя, мы получаемъ слѣдующіе выводы:

Чрезвычайно ядовитые въ растворахъ петролейный эфиръ и бензинъ, плавая на поверхности воды, не убиваютъ рыбу, даже если количество ихъ въ нѣсколько разъ превышаетъ ту концентрацію раствора, въ которомъ рыбы умираютъ. Это зависитъ отъ того, что петролейный эфиръ и бензинъ скоро улетучиваются. Въ нашихъ опытахъ отъ петролейнаго эфира даже и запаха не осталось на другой день, а бензинъ совершенно исчезъ на четвертый день.

Ядовитые въ растворахъ — мазутъ, сырая нефть и соларовое масло убиваютъ рыбу и въ томъ случаѣ, если они плаваютъ на поверхности воды. Крайне быстрое смертельное отравленіе наступаетъ отъ солароваго масла.

Неядовитые въ растворахъ нефтяные продукты: керосинъ, пиронафтъ и веретенное масло, наоборотъ, губятъ рыбу, будучи налиты на поверхность воды. При этихъ опытахъ побочныя обстоятельства роли не играли. Кислорода было совершенно достаточно и содержаніе углекислоты или совсѣмъ не измѣнялось, или колебалось только весьма незначительно. На этомъ основаніи причину смерти рыбъ мы должны искать въ образованіи въ неядовитыхъ до того самихъ по себѣ продуктахъ ядовитыхъ веществъ.

Образованіе этого яда совершается тѣмъ быстрее, чѣмъ больше поверхность сосуда, въ которомъ находятся рыбы. Такъ въ аквариі пиронафтъ умерщвлялъ 5 рыбъ въ продолженіе 10—18 дней, между тѣмъ, какъ въ банкахъ тотъ же пиронафтъ даже въ 2—3 раза большихъ количествахъ смерти не вызывалъ, а вызывалъ только первые симптомы отравленія — плаваніе у поверхности воды. На разность въ степеняхъ ядовитости указываетъ еще то, что въ акварияхъ окисляемость была постоянно больше, чѣмъ въ банкахъ. Такое же явленіе замѣчается въ опытахъ съ керосиномъ и веретеннымъ масломъ. Смерть наступаетъ гораздо скорѣе, если употребленные для опыта нефтяные продукты выставить нѣсколько дней на солнце. Въ опытахъ, въ которыхъ употреблялись такого рода нефтяные продукты рыбы умирали и въ банкахъ.

Нефтяные продукты при лежаніи на воздухѣ рѣзко измѣняются. Черезъ нѣсколько дней тонкая маслянистая пленка превращается въ хлопчатую массу, которая постепенно осаждается на дно сосуда. Слѣдовательно, нефть не совсѣмъ уничтожается въ рѣкѣ, какъ это полагаетъ г. Никольскій, но претерпѣваетъ какія то до сихъ поръ не изслѣдованныя измѣненія и отлагается на днѣ рѣки. Этимъ объясняется и нахожденіе нефти въ илѣ на днѣ рѣки, какъ было доказано выше упомянутой комиссіей, командированной Медицин-

скимъ Совѣтомъ на Волгу въ 1899 г. Такое отложеніе происходитъ не только при участіи взвѣшенныхъ въ водѣ твердыхъ частицъ, но и безъ нихъ, такъ какъ оно имѣетъ мѣсто и въ водѣ совершенно прозрачной; его нельзя объяснить и образованіемъ какихъ-либо трудно растворимыхъ соединеній нефти съ растворенными въ водѣ солями, такъ какъ оно происходитъ и въ дистиллированной водѣ.

V.

Полученіе изъ нефти ядовитыхъ веществъ въ чистомъ видѣ.

Несмотря на приведенныя многочисленныя изслѣдованія надъ вреднымъ дѣйствіемъ нефти на рыбу, оставался еще открытымъ вопросъ, какія изъ громаднаго числа органическихъ соединеній, входящихъ въ составъ нефти, обладаютъ ядовитыми свойствами? Работами проф. Хлопина было доказано, что предполагаемая г. Арнольдъ азотистая основанія вслѣдствіе крайне незначительнаго ихъ содержанія въ нефти не могутъ обусловить того вреднаго дѣйствія, какимъ обладаютъ нефтяные продукты; при этомъ имъ было высказано предположеніе, что ядовитость присуща нефтянымъ углеводородамъ и ихъ ближайшимъ производнымъ. Наша задача состояла теперь въ систематическомъ изученіи различныхъ группъ соединеній, входящихъ въ составъ нефти, и именно веществъ, извлекаемыхъ изъ нефти ѣдкими щелочами и нефтяныхъ углеводородовъ, такъ какъ нефтяныя основанія, т. е. кислая вытяжка изъ нефти уже была изслѣдована проф. Г. Хлопинымъ.

Адъ низшихъ фракцій нефти. Опыты показали, какъ уже нами было сказано, что мы имѣемъ дѣло съ нѣсколькими ядами, содержащимися какъ въ низшихъ, такъ и въ высшихъ фракціяхъ нефти.

Разсмотримъ теперь, что именно ядовитаго содержится въ низшихъ фракціяхъ.

Благодаря изслѣдованіямъ Менделѣева, Бейльштейна, Курбатова, Марковникова, Engler'a и другихъ, извѣстно, что низшія фракціи нефти, кипяція до 200°, главнымъ образомъ состоятъ изъ предѣльныхъ углеводородовъ. Какъ примѣси къ нимъ, встрѣчаются олефины, ароматическіе углеводороды, нафтены, триметиленъ, пентаметиленъ. Кромѣ того, въ неочищенныхъ дистиллатахъ содержатся азотистыя основанія и кислоты. Чтобы получить чистые предѣльные углеводороды, мы обрабатывали петролейный эфиръ, бензинъ и лигровинъ дммящейся сѣрной кислотой, которая сульфуритуетъ ароматическіе углеводороды, полимеризуетъ олефины и удаляетъ нѣкоторыя другія примѣси.

Послѣ удаленія сѣрной кислоты при помощи раздѣлительной воронки, продукты обрабатывались растворомъ ѣдкаго натра и, наконецъ, промывались водой. Такимъ образомъ приготовленные дестиллаты могли только содержать предѣльные углеводороды, не вступающіе съ сѣрной кислотой въ реакцію. Опыты съ ними, произведенные на рыбахъ съ растворами этихъ углеводородовъ, убивали ихъ въ короткое время, какъ явствуетъ изъ опытовъ. Такимъ образомъ ядомъ низшихъ фракцій нефти являются низшіе члены предѣльныхъ углеводородовъ состава C_5H_{12} — C_9H_{18} , которые именно и составляютъ петролейный эфиръ, бензинъ и лигроинъ.

На практикѣ эти углеводороды большого вреда причинить не могутъ. Будучи въ растворахъ крайне ядовиты, они не достигаютъ той степени ядовитости, если находятся на поверхности воды. Въ произведенныхъ нами опытахъ съ 50 куб. снт. петролейнаго эфира на поверхности 80 литровъ воды рыбы даже не заболѣвали, что весьма понятно, такъ какъ эти продукты быстро улетучивались. При $t^{\circ} 12^{\circ}$ отъ 50 куб. снт. петролейнаго эфира, налитаго на поверхность воды, черезъ 8 часовъ не оставалось даже запаха. Отъ такого же количества бензина уже на другой день не было слѣдовъ. Лѣтомъ, когда именно и производится транспортъ нефти, это испареніе совершается еще гораздо скорѣе. Выставленная на солнцѣ сырая нефть (толщина слоя 4 куб. снт.) теряла въ продолженіе 3 часовъ въ своемъ вѣсѣ:

Бибейбатская	20%
Балаханская	8%
Грозненская	28%

Окружающая температура равнялась 28° — 34° R. Малая потеря балаханской нефти, содержащей въ свѣжемъ состояніи даже больше летучихъ углеводородовъ, чѣмъ бибейбатская, объясняется тѣмъ, что она уже при нещадательномъ транспортѣ потеряла большую часть своихъ летучихъ веществъ.

Ядъ высококипящихъ фракцій. Неядовитость тяжелаго бензина (120° — 150°) и керосина исключаетъ изъ ядовитыхъ веществъ главную ихъ составную часть, углеводороды — нафтены состава C_9H_{18} — $C_{16}H_{34}$, кипящіе между 135° — 250° . Также исключаются предѣльные углеводороды C_8H_{18} — $C_{16}H_{34}$, которые кипятъ между 125° — 271° C.

Въ виду того, что въ опытахъ съ мазутомъ ядовитыя вещества, переходили въ водный растворъ, мы попытались получить безвредный мазутъ, извлекая его водой. Это удалось безъ особеннаго труда. Опытъ былъ произведенъ слѣдующимъ образомъ: 100 грам. мазута взбалтывались 5 минутъ съ 5 литрами водопроводной воды при $t^{\circ} 10^{\circ}$, послѣ чего водная вытяжка была слита сифономъ. На

оставшійся въ бутылкѣ мазутъ наливалось опять 5 литровъ водопроводной воды и взбалтывалось по-прежнему. Такимъ образомъ была получена и вторая вытяжка. Изъ того же мазута были послѣдовательно приготовлены еще 3 вытяжки.

На окисл. орган. веш. на 1 литръ I вытяжки пошло	8,24	миллигр. кислор.
» » » » II » »	6,31	» »
» » » » III » »	4,02	» »
» » » » IV » »	3,21	» »
» » » » V » »	2,9	» »

Уклейка вѣсомъ 12 грм., положен. въ I вытяжку умерла черезъ 9 час.
 » » 10 » » II » » 34 »
 » » 11,5 » » III » заболѣла (плавала брюшкомъ вверхъ), но уже на третій день никакихъ ненормальныхъ явленій не было замѣтно. Въ банкахъ съ 4 и 5 вытяжкой уклеи въ продолженіе 6 дней даже не заболѣли.

Изъ другихъ 100 гр. того же мазута, при тѣхъ же условіяхъ, какъ и въ предыдущемъ опытѣ, было приготовлено 5 вытяжекъ, но на *дестиллированной* водѣ, которая на окисленіе растворенныхъ веществъ потребовали: I вытяжка — 3,2 миллигр. кислорода; II — 3,0; III—3,18; IV—2,8 и V—2,9 миллигр. кислорода. Уклеи вѣсомъ 10—12 гр., положенныя въ эти вытяжки, даже не заболѣли.

Эти 2 опыта показываютъ, что растворимость мазута гесп. его ядовитыхъ веществъ обусловливается солями, находящимися въ водопроводной водѣ. Принимая во вниманіе послѣднее обстоятельство, а также опытъ, произведенный въ 1898 г., проф. Хлопнымъ съ 1% ѣдкимъ натромъ и мазутомъ, гдѣ получилась окисляемость 826,5 миллигр. на 1 литръ воды, казалось крайне вѣроятнымъ, что растворимыя ядовитыя вещества нефти имѣютъ кислотный характеръ. Кислоты эти должны быть въ водѣ трудно растворимы, но должны давать съ солями водопроводной воды растворимыя соли.

Для извлечения предполагаемаго кислотнаго нефтянаго яда мы поступали слѣдующимъ образомъ: 1000 грм. мазута взбалтывали съ 5 кратнымъ объемомъ $\frac{1}{2}$ % раствора ѣдкаго калия 5 минутъ. Послѣ отстаиванія воду сливали сифономъ и съ мазутомъ повторяли прежнюю операцію, но только съ $\frac{1}{4}$ % растворомъ КОН. Потомъ мазутъ промывался дестиллированной водою до нейтральной реакціи. Вода (5 литр. на 300 гр. мазута), взболтанная съ мазутомъ, обработаннымъ слабой щелочью, не сдѣлалась болѣе ядовитой для рыбъ. При лежаніи 300 гр. такого мазута въ банкѣ, содержащей 10 литровъ водопроводной воды, вода тоже не приобрѣла ядовитыхъ свойствъ, такъ какъ уклейка вѣсомъ 12 гр. жила подъ слоемъ такого ма-

зута 16 дней и была, повидимому, здоровой вынута из сосуда, въ которомъ производился опытъ. Такимъ образомъ былъ полученъ безвредный мазутъ; слѣдовательно, его ядовитыя составныя части должны были перейти въ щелочную волную вытяжку. При извлеченіи ядовитыхъ началъ удобнѣе всего примѣнять щелочь указанной концентраціи. Болѣе сильная щелочь образуетъ эмульсію, которая трудно отдѣляется отъ мазута и кромѣ того растворяетъ изъ него другія нежелательныя составныя части. Для извлеченія ядовитыхъ веществъ изъ щелочной вытяжки она и промывная вода сгущались на водяной банѣ, и послѣ подкисленія соляной кислотой, взбалтывалась съ эфиромъ; эфиръ отгонялся и въ остаткѣ получилась желтая быстро бурѣющая на воздухѣ масса пріятнаго запаха. Эта послѣдняя обрабатывалась 95% спиртомъ (1 объемъ массы на 3 объема спирта), причемъ получались:

I часть, нерастворимая въ спиртѣ, и II, растворимая въ спиртѣ. *Нерастворимая часть*, черное смолистое вещество остраго запаха, не растворяющееся въ водѣ, но по прибавленіи къ послѣдней небольшого количества углекислаго натра дающее мутный растворъ. 1,8 гр. этого вещества на 1 литръ воды, что соотвѣтствуетъ 480 гр. мазута, растворенные въ водѣ съ прибавленіемъ соды, въ продолженіе 6 дней не оказали никакого вреднаго дѣйствія на рыбъ. Изъ *второй, растворимой въ спиртѣ части*, спиртъ удалялся, и остатокъ растворялся также въ растворѣ углекислаго натра. По прибавленіи хлористаго кальція получился 1) творожистый осадокъ, быстро слипающійся и состоящій изъ кальціевыхъ солей нафтенныхъ кислотъ, 2) растворъ пріятнаго запаха. Этотъ растворъ по подкисленіи сѣрной кислотой подвергался перегонкѣ. Получился перегонъ съ сильнымъ запахомъ, мутный; въ немъ плавали маслянистыя капли. Посредствомъ бромной воды въ перегонѣ, какъ и въ самой жидкости, возможно доказать присутствіе феноловъ. 100 гр. этого перегона (соотв. 260 гр. мазута) на 1 литръ воды вызвали у рыбъ сильныя судороги и смерть на второй день. Отъ 50 гр. перегона на 1 литръ воды получаютъ точно также судороги, однако рыбы не умирали. Повидимому, *вещество, вызывающее судороги, находится въ этомъ перегонѣ и состоитъ изъ слѣдовъ феноловъ и летучихъ кислотъ*, до сихъ поръ еще не изслѣдованныхъ. Нужно замѣтить, что судороги вызываются также легкими углеводородами нефти (кип. до 120°). Однако количество феноловъ и летучихъ кислотъ не большое: 300 кб. с. перегона, соотв. 1000 грм. мазута, нейтрализовались ѣдкимъ натромъ и выпаривались до-суха. По разложеніи соляной кислотой эфиромъ извлечено 0,4 грм. кислотъ и феноловъ. Фенолы и летучія кислоты находятся только въ мазутѣ и сырой нефти. Въ соларовыхъ маслахъ ихъ нѣтъ, вслѣд-

ствіе чего въ опытахъ у заболѣвшихъ рыбъ повышенныхъ рефлексовъ не наблюдалось.

Осадокъ кальціевыхъ солей нафтенныхъ кислотъ разлагался соляной кислотой, и свободныя нафтенныя кислоты желтаго цвѣта и слабого запаха были извлечены эфиромъ. *Нѣсколько миллигр. кислотъ на литръ водопроводной воды оказывались смертельными для рыбъ, не вызывая судорогъ.* Итакъ, нефтяной ядъ вышнихъ фракцій состоитъ изъ кислотъ нефти, преимущественно изъ нафтенныхъ кислотъ, къ которымъ въ сырой нефти и мазутѣ присоединяются незначительныя количества феноловъ и летучихъ кислотъ. Тѣмъ же способомъ были извлечены кислоты изъ сырой нефти и солароваго масла. Изъ сырой нефти должны быть предварительно отдѣлены фракціи, кипящія до 120°.

Чтобы опредѣлить, какія количества ядовитыхъ веществъ, т. е. нафтенныхъ кислотъ, летучихъ кислотъ и феноловъ находятся въ различныхъ нефтяныхъ продуктахъ, мы ихъ извлекали вышеописаннымъ способомъ, и кромѣ того, примѣняли еще другой способъ, основанный на томъ, что нефтяныя кислоты и фенолы въ спиртѣ растворяются. Мы растворяли свѣтлые нефтяные продукты въ смѣси спирта и эфира (2 : 1), и титровали растворы посредствомъ $\frac{1}{10}$ нормальнаго спиртового раствора ѣдкаго натра, причемъ индикаторомъ служилъ фенолфталеинъ. Темноокрашенные продукты, какъ мазутъ и нефть, были обработаны нѣсколько разъ 95% спиртомъ и въ соединенныхъ вытяжкахъ опредѣлена кислотность.

	Извлечено кислоты въ %	Для нейтрализаціи кислоты въ 100 грм. продукта потребовалось к. с. $\frac{1}{10}$ N.NaOH.
Петролейный эфиръ	»	»
Бензинъ продажный	»	»
» собственнаго приготовленія	»	»
Керосинъ, присланный Нобелемъ	»	0,35
» грозненскій	»	0,2
» собственнаго приготовленія	»	0
Пиронафатъ	»	0,1
Веретеное масло	»	0,15
Машинное »	»	0,1
Цилиндровое »	»	0,2
Нефть бибиѣбатская	0,83	25,0
» балаханская	1,12	35,6
» грозненская	0,3	43,2
Мазутъ бакинскій	1,12	25,0

	Иявле- чено ки- слоть въ %	Для нейтрализаціи кислоты въ 100 грм. продукта потребова- лось к. с. $\frac{1}{10}$ N.NaOH.
Мазуть грозненскій	1,24	36,5
Соларовое масло уд. вѣса 0,880	2,82	68,4
» » » » 0,891	3,2	72,3

Къ этимъ ядовитымъ веществамъ слѣдуетъ еще прибавить тѣ ядовитые углеводороды, которые находятся въ сырой нефти различнаго происхожденія и кипятъ ниже 120°. Въ находящихся въ нашемъ распоряженіи образцахъ сырой нефти количество этихъ ядовитыхъ веществъ слѣдующее:

Въ библѣйбатской	5,25%
» балаханской	3,25 »
» грозненской	9,75 »

Малое содержаніе вышеупомянутыхъ углеводородовъ въ 2 первыхъ образцахъ нефти объясняется улетучиваніемъ при транспортѣ.

Изъ литературы нафтеновыхъ кислотъ видно, что онѣ содержатся какъ въ сырой нефти такъ и во всѣхъ дестиллатахъ; въ особенности же много ихъ во фракціямъ керосина и солароваго масла. Изъ сырыхъ дестиллатовъ нафтеновыя кислоты удаляются ѣдкимъ натромъ, такъ что дестиллаты послѣ очистки щелочью и промыванія водою поступаютъ въ продажу свободными отъ нафтеновыхъ кислотъ. По этой причинѣ мы и не получили ядовитодѣйствующихъ водныхъ растворовъ даже отъ весьма большихъ количествъ керосина, пиронафта, веретеннаго, машиннаго и цилиндроваго маселъ (500 к. снт. продукта на 5 литровъ водопроводной воды). Не смотря на многочисленныя работы Марковникова и его учениковъ, Аскана и Харичкова и др., эти кислоты еще мало изучены, такъ какъ онѣ представляютъ собою цѣлый рядъ гомологическихъ и изомерныхъ соединеній, трудно поддающихся отдѣленію. Въ чистомъ видѣ кислоты можно получить посредствомъ омыленія ихъ сложныхъ эфировъ, особенно метиловаго. Кромѣ того, Харичковъ предлагаетъ способъ перегонки сырыхъ кислотъ въ разрѣженномъ пространствѣ. Сложные эфиры приготавлились нами изъ щелочныхъ отбросовъ керосинныхъ фракцій грозненской нефти по общему способу, примѣненному Марковниковымъ: дѣйствіемъ сухого HCl на спиртовый растворъ кислотъ, предварительно выдѣленныхъ изъ щелочныхъ отбросовъ, причемъ насыщеніе производилось не постоянно, а съ перерывами. Образующіеся эфиры отдѣлялись въ дѣли-

тельной воронкѣ, промывались растворомъ соды и перегонялись. Въ перегонѣ получалась такимъ образомъ смѣсь метиловыхъ эфировъ слабожелтаго цвѣта и пріятнаго фруктоваго запаха. Эфиры, подвергнутые фракціонированной перегонкѣ дали слѣдующія фракціи:

1) фракція отъ	105° — 189°
2) » »	190° — 197°
3) » »	202° — 206°
4) » »	208° — 215°
5) » »	216° — 225°
6) » »	226° — 229°
7) » »	230° — 245°
8) » »	246° — 270°
9) » »	выше 270°

Судя по температурѣ кипѣнія метиловыхъ эфировъ, во второй фракціи должны находиться эфиры гепта- и октонафтеновыхъ кислотъ, во фракціи 3—нононафтеновой кислоты, въ 4 фракціи эфиры деканафтеновыхъ кислотъ, а въ 6 фракціи—додеканафтеновой кислоты. Какимъ кислотамъ принадлежатъ эфиры, кипящіе выше 230°, въ литературѣ никакихъ данныхъ не имѣется.

Послѣ омыленія эфировъ нафтеновыхъ кислотъ ѣдкимъ калиемъ и разложенія калиевой соли сѣрной кислотой, чистыя нафтеновыя кислоты извлекались эфиромъ. Въ чистомъ видѣ нафтеновыя кислоты представляютъ собою безцвѣтныя или слабоокрашенныя маслянистыя жидкости своеобразнаго запаха. На воздухѣ онѣ бурбуютъ.

Образованіе нефтяныхъ кислотъ въ природѣ. Принимая во вниманіе опытъ, произведенный проф. Хлопинымъ въ 1898 г., и опыты, произведенные нами въ настоящей работѣ, гдѣ рыбы въ акваріяхъ и банкахъ, покрытыхъ тонкимъ слоемъ керосина или нѣкоторыми другими неядовитыми дестиллатами нефти, умирали черезъ нѣсколько дней, приходится допустить, что нефтяной ядъ, состоящій изъ кислотъ нефти, образуется не только въ сырой нефти, но и въ дестиллатахъ ея, если ихъ подвергнуть дѣйствію кислорода воздуха. Выходя изъ этого предположенія, мы занялись превращеніемъ неядовитыхъ продуктовъ въ ядовитые, причемъ имѣли въ виду условія, какія имѣются въ природѣ. Неядовитые продукты подвергались 14 дневному воздѣйствію солнца, воздуха и атмосферныхъ осадковъ. Изъ 50 куб. снт. такихъ продуктовъ съ 5 литрами водопроводной воды приготавливались растворы 5 минутнымъ взбалтываніемъ и послѣдующимъ фильтрованіемъ. Съ такими растворами были произведены нижеописанные опыты (таблица XXXI).

Такимъ образомъ вполне ядовитыми удалось сдѣлать керосинъ, пиронафтъ, веретенное, машинное, цилиндрическое и неядовитое соларовое масло; особенно ядовитыми сдѣлались керосинъ и пиронафтъ, менѣе вреднымъ—цилиндрическое масло. Ядовитого дѣйствія совсѣмъ не обнаружили мазутъ и биби-эйбатская нефть, до опыта освобожденные отъ нефтяныхъ кислотъ.

Интересенъ тотъ фактъ, что всѣ нефтяные продукты подвергнутые окисленію сдѣлались болѣе растворимыми въ водѣ. Приготовленные обыкновеннымъ способомъ растворы изъ 50 куб. снт. продукта на 5 литровъ воды требовали для окисленія растворенныхъ органическихъ веществъ въ литрѣ раствора слѣдующія количества кислорода:

	До окисленія на воздухѣ:	Послѣ окисленія на воздухѣ:
Керосинъ, присланный Нобелемъ.	2,85 mgr.	16,8 mgr.
Пиронафтъ	3, 0 »	12,6 »
Веретенное масло	3, 1 »	10,7 »
Машинное »	2,99 »	9,3 »
Цилиндрическое »	3,15 »	9,8 »
Неядовитое соларовое масло . .	3,08 »	12,3 »
» мазутъ »	2,69 »	6,7 »
» биби-эйбатская нефть	3, 2 »	7,1 »

Растворы нефти и мазута послѣ окисленія опалесцируютъ и фильтрованіемъ черезъ двойную пропускную бумагу ихъ нельзя сдѣлать прозрачными.

Когда былъ установленъ фактъ, что неядовитые сами по себѣ продукты могутъ превращаться въ ядовитые, сама собою явилась необходимость выяснитъ, можетъ ли превращаться при естественныхъ условіяхъ все количество нефти и ея продуктовъ въ ядовитыя нефтяныя кислоты или только часть ихъ? На сколько намъ извѣстно изъ литературы, объ этомъ не имѣется никакихъ данныхъ, хотя съ практической точки зрѣнія количество могущихъ образоваться кислотъ имѣетъ не малый интересъ. Существуютъ указанія Марковникова, Тумскаго, Харичкова и техниковъ, перегоняющихъ нефть, относительно того, что сырая нефть можетъ и не содержать кислотъ, и что больше всего кислотъ содержится въ такъ называемой озерной нефти, т. е. нефти, которая сохраняется въ земляныхъ резервуарахъ, куда она спускается при появленіи очень богатаго фонтана, когда нѣтъ возможности быстро переработать ее, или сохранять въ цистернахъ и желѣзныхъ резервуарахъ.

Для количественнаго опредѣленія образовавшихся кислотъ мы примѣняли слѣдующій методъ: нефть и ея продукты разливались

по 25 грм. въ 200-граммовыя аптекарскія банки и подвергались дѣйствію солнца и кислорода воздуха. Черезъ извѣстное время на изслѣдуемый продуктъ наливался 95% спиртъ, смѣсь сильно взбалтывалась и черезъ день спиртовая вытяжка отдѣлялась, послѣ чего продукты вторично извлекались спиртомъ. Соединенныя вытяжки титровались $\frac{1}{10}$ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра.

Имѣя въ виду, что естественные окислительные процессы подвергаются сильнымъ колебаніямъ въ зависимости не только отъ кислорода воздуха, но и отъ температуры и свѣта, мы старались выяснитъ вліяніе нѣкоторыхъ изъ этихъ условій на образованіе кислотъ. Съ этой цѣлью мы предприняли три ряда опытовъ:

I-й рядъ произведенъ въ г. Юрьевѣ отъ 15-го апрѣля до 15-го мая 1899 г. Банки въ продолженіе мѣсяца подвергались воздѣйствію воздуха и солнца. Окружающая t° была не высока, но зато на нефть и ея продукты падали прямые солнечныя лучи.

II-я группа опытовъ произведена въ Грозномъ съ 15-го іюля до 15-го августа 1900 г., гдѣ, помимо солнечныхъ лучей, дѣйствовала на наши продукты и жара южнаго лѣта.

III-й рядъ опытовъ въ октябрѣ былъ поставленъ опять въ Юрьевѣ, причѣмъ такимъ образомъ, чтобы къ банкамъ былъ свободный доступъ только кислорода воздуха, но не солнечныхъ лучей (Табл. XXXII на стр. 84 и 85).

Сопоставляя полученныя нами цифры этихъ 3-хъ рядовъ опытовъ, на первый взглядъ замѣчаемъ, что въ нефти и ея продуктахъ дѣйствительно образуются кислоты и что ихъ образованіе зависитъ отъ весьма разнообразныхъ условій. Въ мазутѣ количество кислотъ увеличивается незначительно. Гораздо больше кислотъ образуется въ сырой нефти, гдѣ высшій предѣлъ ихъ достигаетъ 21%—27% того количества, которое уже имѣлось. Продукты, не содержащія кислотъ—керосинъ, пиронафтъ и смазочныя масла—приобрѣтаютъ ихъ въ громадныхъ количествахъ.

Важнѣйшими условіями, вліяющими на образованіе кислотъ, являются кислородъ воздуха и температура, а, главнымъ образомъ, солнечныя лучи, что явствуетъ изъ нижесказаннаго. Въ I-мъ и II-мъ ряду опытовъ количество образующихся кислотъ рѣзко отличается. Въ первой группѣ опытовъ была средняя t° выше, и солнечныя лучи имѣли свободный доступъ, чего не было въ III-й группѣ. Лучше всего шло окисленіе въ опытахъ II-го ряда, гдѣ вмѣстѣ съ солнечными лучами вліяла высокая t° . Здѣсь въ продолженіе 10—14 дней образовалось наибольшее количество кислотъ, какое вообще можетъ образоваться въ сырой нефти. Для пиронафта, керосина и смазочныхъ маселъ мѣсячный срокъ оказался короткимъ для того, чтобы

всѣ количества веществъ, могущихъ дать кислоты, превратились въ кислоты. Для доказательства малой степени ядовитости продуктовъ III-го ряда мы растворяли въ 5-ти литрахъ водопроводной воды 50 куб. снт. керосина, находившагося съ 5-го октября по 5-ое ноября на открытомъ воздухѣ при отсутствіи доступа солнечныхъ лучей. Рыбы въ этомъ растворѣ въ продолженіе 6-ти дней даже не заболѣвали; между тѣмъ, какъ тотъ же керосинъ, бывший въ апрѣлѣ 10 дней на солнцѣ, давалъ крайне ядовитые растворы. Этимъ и объясняется различное вліяніе керосина, налитаго на поверхность воды осенью и весной. Въ послѣднемъ случаѣ былъ для опытовъ взятъ керосинъ, стоявшій 3 дня на солнцѣ.

Къ сожалѣнію, этотъ отдѣлъ не могъ быть подробнѣе разработанъ, за отсутствіемъ въ настоящее время года — зимой — необходимыхъ климатическихъ условий. Надѣмся, что болѣе подробное изслѣдованіе, которое продолжается, выяснитъ вліяніе на окисленіе нефти и другихъ условий, существующихъ въ природѣ. Несомнѣнно, что при окисленіи играетъ немаловажную роль и толщина слоя продукта, присутствіе воды и содержаніе въ водѣ разныхъ солей.

Въ виду вышеизложеннаго, вполне естественно является вопросъ, какимъ углеводородамъ приписать способность окисляться въ ядовитыя нефтяныя кислоты при условіяхъ, существующихъ въ природѣ. Появленіе кислотъ въ различномъ количествѣ не только въ столь близко расположенныхъ мѣстонахожденіяхъ нефти, какъ Биби-Эйбатъ, Балахани и Грозномъ, но и въ разныхъ скважинахъ одного и того же района, указываетъ на то, что и углеводороды, изъ которыхъ образуются кислоты, находятся въ нихъ не въ одинаковомъ количествѣ и что происхожденіе этихъ углеводородовъ зависитъ отъ какихъ-нибудь второстепенныхъ обстоятельствъ. Петролейный эфиръ и бензинъ, содержащій пентанъ, гексанъ, гептанъ и парафинъ, состоящій изъ предѣльныхъ углеводородовъ C_{21} — C_{27} , въ нашихъ опытахъ не превратились въ ядовитыя кислоты. Эти факты исключаютъ возможность превращенія предѣльныхъ углеводородовъ въ ядовитыя кислоты.

Если допустимъ, что нефтяныя кислоты образуются вслѣдствіе окисленія нафтеновъ при обыкновенной температурѣ, то слѣдовало бы ожидать, что при лежаніи нефти на воздухѣ будетъ возможно превращать въ кислоты 80% нефти, такъ какъ она содержитъ 80% нафтеновъ, и почти весь керосинъ, такъ какъ онъ состоитъ главнымъ образомъ изъ нафтеновъ. Опыты, однако, не подтвердили этого предположенія. Изъ нефти и керосина при окисленіи на воздухѣ получилось только нѣсколько процентовъ кислотъ, слѣдовательно,

если нафтены окисляются въ ядовитыя кислоты, то далеко не всѣ. Чтобы выяснитъ роль нафтеновъ въ образованіи ядовитыхъ кислотъ, былъ поставленъ слѣдующій опытъ. Свободный отъ кислотъ и не ядовитый для рыбъ керосинъ Нобеля обрабатывался нѣсколько разъ дымящейся сѣрной кислотой, для превращенія могущихъ въ немъ содержаться вслѣдствіе нетщательной заводской очистки ароматическихъ углеводородовъ въ сульфокислоты. При этомъ сульфуривались бы по той же причинѣ оставшіяся пиридиновыя основанія, полимеризовались и образовали алкилосѣрные кислоты и углеводороды этиленоваго ряда; такимъ образомъ послѣ послѣдовательной промывки водой, щелочью и опять водой получался керосинъ, состоящій главнымъ образомъ изъ нафтеновъ и предѣльныхъ углеводородовъ. Этотъ керосинъ, не дающій ядовитыхъ для рыбъ растворовъ, подвергался фракціонированной перегонкѣ. Собранныя въ предѣлахъ 10° фракціи подвергались въ маѣ мѣсяцѣ дѣйствию воздуха и солнечныхъ лучей. Фракціи до 220° , содержащія углеводороды нафтены съ 8—12 атомами углерода въ частицѣ, въ продолженіе трехъ недѣль не дали кислотъ. Во фракціяхъ до 270° ихъ образовалось крайне мало. Изъ остатка, находившагося въ ретортѣ и кипѣвшаго свыше 270° извлечены кислоты, отсутствовавшія въ керосинѣ до перегонки и, слѣдовательно, образовавшіяся во время ея. Освобожденный отъ кислотъ остатокъ былъ способенъ вновь окисляться на воздухѣ. Этимъ доказывается, что фракціи до 220° , содержащія нафтены, на воздухѣ не окисляются, а окисляются углеводороды, кипящія выше, и что свободныя кислоты образуются при перегонкѣ нефти.

Вышекипящія фракціи, судя по тому, насколько онѣ изучены Тумскимъ, Кремеромъ и другими, состоятъ изъ рядовъ болѣе непредѣльныхъ углеводородовъ — терпеновъ, нафтиленовъ и другихъ мало изученныхъ углеводородовъ, а не изъ нафтеновъ, такъ какъ послѣдніе обладаютъ иными химическими и физическими свойствами.

Изъ составныхъ частей нефти, по изслѣдованіямъ Марковникова, способностью окисляться на воздухѣ отличаются нафтены, имѣющіе въ составѣ группу СН, нафтилены и, какъ общеизвѣстно, терпены. Во всякомъ случаѣ углеводороды, дающіе окисленіемъ на воздухѣ ядовитыя кислоты, слѣдуетъ искать только отчасти среди нафтеновъ, а главнымъ образомъ между этими углеводородами *болѣе непредѣльными, чѣмъ нафтены*. Въ пользу такого предположенія говоритъ и то обстоятельство, что Голлю и Мейдингеру изъ смолы удалось извлечь кислоту, идентичную съ ундеканафтенной, а смолы представляютъ собою продуктъ окисленія терпеновъ.

Углеводороды, дающіе нефтяныя кислоты, образуются при перегонкѣ нефти. Въ сырой нефти они находятся только въ весьма незначительномъ количествѣ. На это указываетъ тотъ фактъ, что въ суммѣ дистиллатовъ находится больше кислотъ, чѣмъ въ самой нефти. Способностью высококипящихъ углеводородовъ нефти разлагаться на болѣе легко кипящія уже теперь пользуются на практикѣ. На этомъ свойствѣ и основанъ такъ называемый Crackings-process, дающій изъ высококипящихъ частей мазута еще бензинъ и керосинъ. Въ составъ этихъ вторичныхъ фракцій входятъ не только предѣльные углеводороды, но и олефины, нафтены и болѣе ихъ непредѣльные углеводороды. Далѣе на образованіе кислотъ при перегонкѣ указываетъ то, что нѣкоторые хорошо очищенные дистиллаты, подвергнутые вторичной перегонкѣ, должны быть вторично очищаемы. Если при образованіи кислотъ температура играетъ такую важную роль на заводахъ и въ лабораторіяхъ, то нельзя отрицать, что она играетъ роль и въ природѣ, въ особенности въ глубокихъ слояхъ нефтеносныхъ земель.

То обстоятельство, что Гольде, какъ сообщаетъ Харичковъ, удалось при $t^{\circ} 400^{\circ}$ въ присутствіи щелочи превратить весь керосинъ въ кислоты, еще не доказываетъ, что это превращеніе произошло прямо изъ нафтеновъ. Аналогично другимъ углеводородамъ нефти, и нафтены при этой t° могли распадаться на болѣе непредѣльные углеводороды, какъ напр. распадается бензолъ при пропусканіи его черезъ раскаленные трубки, образуя между прочимъ ацетиленъ.

VI.

Вліяніе солей на растворимость нефти.

На основаніи предыдущихъ опытовъ мы приходимъ къ убѣжденію, что нефть и ея продукты, равно какъ и нефтяной ядъ, могутъ преимущественно дѣйствовать въ растворенномъ видѣ. Фактъ значительной растворимости нефти въ водѣ былъ доказанъ опытами проф. Хлопина, поэтому мы задались цѣлью только подробнѣе изучить условія растворимости нефти и нефтяного яда. Марковниковъ и Оглобинъ, занимавшіеся изслѣдованіемъ нефти, нашли, что она въ водѣ мало растворима, хотя придаетъ водѣ вкусъ и запахъ. То же самое повторяетъ Бунге. Эти указанія, конечно, относятся только къ растворимости нефти въ дистиллированной водѣ. Растворимость въ естественныхъ водахъ, содержащихъ разныя соли, должна быть, разумѣется, другая, въ силу того, что соли даютъ съ нѣкоторыми составными частями нефти то болѣе, то менѣе растворимыя въ

водѣ соединенія. Такъ, проф. Хлопинъ нашелъ, что въ водѣ Юрьевского водопровода растворилось такое количество мазута, которое дало отъ 0,6—14,0 гр. сухого остатка на 1 литръ.

Конечно, въ настоящее время нельзя опредѣлить, что именно растворяется въ водѣ и въ какомъ именно количествѣ, потому что еще изучены не всѣ разнообразныя составныя части нефти и неизвѣстны методы ихъ количественныхъ отдѣленій и опредѣленій. При настоящей работѣ насъ менѣе интересовали количества растворяющихся въ водѣ углеводородовъ, чѣмъ растворимость кислотъ, которыя и обуславливаютъ вредное дѣйствіе нефти на рыбъ. Что соли различнаго состава вліяютъ на растворимость кислотъ неодинаково, видно изъ вышеописанныхъ опытовъ; дистиллированная вода, взболтанная съ мазутомъ, дала недовитый для рыбъ растворъ съ окисляемостью 2,6 миллигр. на литръ. Тотъ же самый мазутъ сдѣлалъ ядовитую водопроводную воду, содержащую хотя и немного солей. Такая же рѣзкая разница между водой Волги и водой Каспійскаго моря замѣчена проф. Хлопинымъ, участвовавшимъ въ комиссіи Медицинскаго совѣта 1899 г. Вода Волги, бѣдная солями, съ мазутомъ дала окисляемость 26,12 миллигр. (окисляемость волжской воды 6,43 mgr.); наоборотъ вода Каспійскаго моря, изобилующая солями, только 17,44 миллигр. (окисляемость воды Каспійскаго моря 6,1 mgr.). Эти два примѣра указываютъ, что какъ количество, такъ и качество солей вліяютъ на растворимость нефти въ водѣ.

При опытахъ съ отдѣльными солями мы поступали слѣдующимъ образомъ.

(I) 10 к. сант. нефти взбалтывали въ продолженіе 5 минутъ съ 1 литромъ дистиллированной воды, къ которой было прибавлено опредѣленное количество извѣстныхъ солей. Черезъ 2 ч. 100 к. сант. воды отфильтровывали для опредѣленія растворенныхъ органическихъ веществъ по способу Кубеля, а остальное количество раствора послѣ вторичнаго пятиминутнаго взбалтыванія оставляли на 24 часа въ покоѣ, послѣ чего производили второе опредѣленіе. Затѣмъ, съ той же самой нефтью, но только освобожденной отъ нафтеновыхъ кислотъ, приготовляли съ тѣми же солями растворы (II), въ которыхъ органическія вещества опредѣлялись тѣмъ же способомъ.

Растворъ I далъ общее количество органическихъ веществъ.

Растворъ I—II— количество миллигр. кислорода, ушедшаго, главнымъ образомъ, на окисленіе нефтяныхъ кислотъ.

Температура воды во время приготовленія раствора колебалась между 11° и 15° С. Результаты сопоставляемъ въ таблицѣ (XXXIII).

Эти цифры доказываютъ, что

- 1) Растворимость сырой нефти больше, чѣмъ мазута.
- 2) Растворимость названныхъ продуктовъ, освобожденныхъ отъ кислотъ, гораздо меньше, чѣмъ съ кислотами, изъ чего слѣдуетъ, что кислоты — главная растворимая въ водѣ часть нефти.
- 3) На растворимость названныхъ нефтяныхъ продуктовъ оказываютъ громадное влияние соли.

Если мы примемъ растворимость нефтяныхъ продуктовъ въ дистиллированной водѣ за единицу для сравненія, то по отношенію къ этой нормѣ *уменьшаютъ* растворимость: хлористый натръ, хлористый калий, хлористый кальцій, хлористый магній, гипсъ, сѣрно-кислый натръ и магній.

Увеличиваютъ растворимость: углекислыя соли кальція и магнія. Присутствіе этихъ солей уже въ количествахъ 0,1 гр. на литръ весьма неодинаково влияетъ на растворимость нефтяныхъ продуктовъ, содержащихъ, кислоты и на таковыя безъ кислотъ. Такъ, углекислый кальцій увеличиваетъ растворимость мазута по отношенію къ раствору его, приготовленному на дистиллированной водѣ, на 2,62 mgr. углекислый магній—на 1,67 mgr., а по отношенію къ раствору мазута, приготовленному изъ мазута безъ кислотъ, CaCO₃—на 3,2 mgr. и MgCO₃ на 2 mgr. Подобное увеличеніе растворимости встрѣчается и въ растворахъ сырой нефти въ присутствіи углекислаго кальція и магнія.

Теперь мы можемъ объяснить причину, почему именно въ дистиллированной водѣ, взболтанной съ мазутомъ, у насъ рыбы не умирали, а умирали въ вытяжкахъ приготовленныхъ изъ водопроводной воды. Это произошло потому, что послѣдняя содержала 0,23 гр. CaCO₃ и 0,099 гр. MgCO₃ на литръ. Эти соли дали съ ядовитыми и трудно-растворимыми въ дистиллированной, кислотами легко растворимыя соединенія. Ничтожное содержаніе хлоридовъ и сульфатовъ не было въ состояніи уменьшить растворяющее дѣйствіе углекислыхъ солей. Теперь спрашивается, какая будетъ растворимость нефти, гесп. ея ядовитыхъ кислотъ, въ водахъ, въ которыхъ присутствуютъ соли, увеличивающія растворимость вмѣстѣ съ солями, уменьшающими ее въ разныхъ пропорціяхъ? Вліяніе хлоридовъ и сульфатовъ на растворимость нефти почти одинаково. Такъ какъ въ естественныхъ водахъ больше всего встрѣчаются CaCO₃, MgCO₃, NaCl и MgSO₄, то мы приготовили растворы съ этими солями и получили слѣдующіе результаты (таблица XXXIV).

*

Т А Б Л И Ц А XXXIII.

Потребовалось миллиграммовъ кислорода на окисленіе органическихъ веществъ въ 1 литръ раствора приготовленнаго на дистиллированной водѣ съ расчетомъ 0,1 грм. нижепоминанныхъ солей на 10 куб. сант. слѣдующихъ нефтяныхъ продуктовъ.

Вещь солей.	Бакинскаго мазута.				Валаханской нефти.				Дибн-эбатской нефти.			
	Содержащаго кислотъ.		Не содержащаго кислотъ.		Содержащей кислотъ.		Не содержащей кислотъ.		Содержащей кислотъ.		Не содержащей кислотъ.	
	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.	Черезъ 2 часа.	Черезъ сутки.
CaCO ₃ раств. въ водѣ, со-держ. CO ₂	2,60	2,91	2,0	2,4	3,8	4,3	1,86	2,3	3,25	3,85	1,82	2,22
MgCO ₃ раств. въ водѣ, со-держ. CO ₂	2,41	2,33	1,95	2,4	3,1	3,06	1,93	2,22	3,15	3,74	2,0	2,18
NaCl	2,01	2,2	1,62	1,88	2,9	3,2	2,0	2,1	3,09	3,44	1,78	2,0
CaCl ₂	2,01	2,27	1,38	1,95	3,16	3,3	1,8	2,0	3,01	3,51	2,15	1,81
MgCl ₂	2,0	2,26	1,9	2,14	2,7	2,96	1,73	1,96	3,09	3,7	2,15	2,21
Na ₂ SO ₄	2,15	2,28	2,05	2,12	2,8	3,1	1,96	2,3	2,95	3,1	1,83	2,12
MgSO ₄	2,0	2,15	1,8	2,03	2,93	3,3	1,62	2,28	3,06	3,27	1,90	2,0
K ₂ SO ₄	2,33	2,0	2,03	2,62	2,76	3,32	1,84	1,98	3,13	3,14	1,90	2,12
CaSO ₄	2,4	2,71	2,0	2,26	2,76	3,46	2,08	2,21	2,98	3,33	1,78	2,1
NaHCO ₃	2,8	3,0	2,0	2,8	3,15	3,85	2,28	2,62	3,20	3,24	1,96	2,18
CaCO ₃	4,09	5,6	2,0	2,09	5,42	5,7	1,9	2,08	5,0	5,47	2,33	2,73
CaCO ₃ раств. въ водѣ, со-держ. CO ₂	4,26	5,5	2,1	2,25	5,21	5,83	1,9	2,28	4,87	5,46	2,16	2,36
MgCO ₃	3,98	4,8	1,8	2,03	5,10	5,5	1,86	2,13	5,8	5,87	1,73	1,93
MgCO ₃ раств. въ водѣ, со-держ. CO ₂	4,4	4,8	2,2	2,7	5,0	5,42	1,82	1,97	5,6	5,70	1,68	1,9

Т А Б Л И

Приготавливались растворы обыкновенным способом из 50 куб. сант. бакинскаго
Опыты производились

№№ опы-товъ.	НАИМЕНОВАНИЕ СОЛЕЙ.	Увеличивалась окисляемость рас-твора послѣ прибавленія мазута.
1	Безъ солей	На 2,6 миллигр. въ литрѣ.
2	0,5 грм. NaCl	» 2,1 » » »
3	2,5 грм. NaCl	» 1,9 » » »
4	25,0 грм. NaCl	» 1,88 » » »
5	50,0 грам. NaCl.	» 1,73 » » »
6	0,5 грм. MgSO ₄	» 2,0 » » »
7	2,5 грм. MgSO ₄	» 2,1 » » »
8	25,0 грм. MgSO ₄	» 1,8 » » »
9	50,0 грм. MgSO ₄	» 1,62 » » »
10	0,5 грм. NaCl + 0,5 грм. MgSO ₄	» 2,2 » » »
11	10,00 грм. NaCl + 10,0 грм. MgSO ₄	» 1,96 » » »
12	0,5 грм. CaCO ₃	» 4,09 » » »
13	0,5 грм. MgCO ₃	» 3,98 » » »
14	0,5 грм. CaCO ₃ + 0,5 грм. MgCO ₃	» 4,12 » » »
15	0,5 грм. CaCO ₃ + 0,5 грм. NaCl	» 4,12 » » »
16	0,5 грм. CaCO ₃ + 25,0 грм. NaCl	» 3,42 » » »
17	0,5 грм. CaCO ₃ + 50,0 грм. NaCl	» 3,21 » » »
18	0,5 грм. MgCO ₃ + 0,5 грм. NaCl	» 4,0 » » »
19	0,5 грм. MgCO ₃ + 25,0 грм. NaCl	» 3,36 » » »
20	0,5 грм. MgCO ₃ + 25,0 грм. MgSO ₄	» 3,43 » » »
21	0,5 грм. MgCO ₃ + 10,0 грм. MgSO ₄ + 10,0 NaCl	» 3,80 » » »
22	0,5 MgCO ₃ + 0,5 CaCO ₃ + 10,0 MgSO ₄ + 10 NaCl	» 3,86 » » »

Ц А XXXIV.

мазута, 5 литровъ дистиллированной воды и нижепоименованными солями.
не дольше 6 сутокъ.

Результаты опытовъ съ рыбой.	Контрольные опыты съ тѣми же солями въ дистил-лированной водѣ, но безъ мазута.
Плотва вѣсомъ 10,0 } слегка заболѣвали.	Плотва вѣсомъ 12,0 } не заболѣвали.
» » 8,0 } » »	» » 10,0 } » »
» » 12,0 } » »	» » 11,0 } » »
» » 10,0 } » »	» » 13,0 } » »
» » 13,0 } » »	» » 14,0 } » »
» » 16,0 } » »	» » 11,0 } » »
» » 12,0 } плавали иногда брю-хомъ вверхъ, но въ теченіи 6 дней не умирали.	» » 21,0 } » »
» » 14,0 } » »	» » 11,0 } » »
» » 13,0 } умерла черезъ 48 час-совъ.	» » 20,0 } иногда плаваютъ брюхомъ
» » 8,0 } была больна 62 час., а потомъ постепенно выздоровѣла.	» » 10,0 } вверхъ, на 4 день, по види-мому, привыкли.
» » 13,0 } слегка заболѣвали.	» » 11,0 } не заболѣвали.
» » 16,0 } » »	» » 12,0 } » »
» » 8,0 } » »	» » 18,0 } » »
» » 6,0 } » »	» » 12,0 } » »
» » 15,0 } » »	» » 8,0 } держатся обыкновенно подъ
» » 12,0 } » »	» » 20,0 } поверхностью воды.
» » 18,0 } умер. черезъ 42 ч.	» » 12,0 } очень безпокойна, 1-й д. плав.
» » 10,0 } умер. черезъ 38 ч.	» » 7,0 } иногда брюхомъ вверхъ.
» » 10,0 } слегка заболѣвали.	» » 13,0 } не заболѣвали.
» » 11,0 } » »	» » 13,0 } » »
» » 17,0 } » »	» » 12,0 } очень безпокойны.
» » 12,0 } » »	» » 9,0 } » »
» » 13,0 } умер. черезъ 26 ч.	» » 9,0 } не заболѣвали.
» » 7,0 } » »	» » 13,0 } » »
» » 14,0 } » » 24 »	» » 20,8 } » »
» » 12,0 } » » 28 »	» » 18,0 } » »
» » 20,0 } » » 23 »	» » 13,0 } » »
» » 11,0 } » » 19 »	» » 14,0 } » »
» » 11,0 } » » 20 »	» » 13,0 } » »
» » 12,0 } » » 18 »	» » 17,0 } » »
» » 18,0 } » » 12 »	» » 18,0 } » »
» » 16,0 } » » 14 »	» » 7,0 } » »
» » 21,0 } » » 29 »	» » 12,0 } иногда плаваютъ брюхомъ
» » 13,0 } » » 23 »	» » 15,0 } вверхъ, особенно 1-й день.
» » 16,0 } » » 16 »	» » 30,0 } не заболѣвали.
» » 14,0 } » » 23 »	» » 20,0 } » »
» » 17,0 } » » 12 »	» » 12,0 } » »
» » 7,0 } » » 8 »	» » 18,0 } » »
» » 16,0 } » » 18 »	» » 16,0 } очень безпокойны, особенно
» » 12,0 } » » 18 »	» » 18,0 } въ первый день.
» » 21,0 } » » 24 »	» » 13,0 } очень безпокойны, особенно
» » 20,0 } » » 17 »	» » 8,0 } въ первый день.
» » 30,0 } » » 32 »	» » 12,0 } очень безпокойны, особенно
» » 26,0 } » » 19 »	» » 14,0 } въ первый день.

Изъ предыдущихъ данныхъ можно сдѣлать слѣдующіе выводы:

1) Въ вытяжкахъ мазута съ окисляемостью, увеличенною углекислыми солями кальція и магнія, рыбы умираютъ (опыты 10—22).

2) Присутствіе довольно значительныхъ количествъ хлористаго натра и сѣрнокислаго магнія (до 5 грм. на литръ) почти на столько же уменьшаютъ окисляемость и вмѣстѣ съ нею и ядовитость нефти, какъ и 0,1 гр. этихъ солей на 1 литръ. Въ присутствіи этихъ солей въ количествахъ 0,1—5,0 грм. на литръ безъ углекислаго кальція и магнія рыба не погибаетъ (опыты 3, 4, 7, 8, 10, 11). Заболѣваніе рыбъ въ опытѣ № 9 объясняется тѣмъ, что на прѣсноводную рыбу, помимо мазута, вредно дѣйствовалъ крѣпкій растворъ хлористаго натра, что доказывается и провѣрочнымъ опытомъ.

3) Значительныя количества хлористаго натра и сѣрнокислаго магнія отъ 0,5—5,0 на 1 литръ, хотя уменьшаютъ растворимость, обусловленную 0,1 грм. углекислыхъ солей кальція и магнія, но это уменьшеніе отъ такихъ количествъ хлоридовъ и сульфатовъ никогда не доходитъ до того, чтобы сдѣлать вытяжку изъ мазута безвредной.

Для большинства прѣсныхъ водъ, гдѣ преобладающими солями являются углекислый кальцій и магній, а хлоридовъ и сульфатовъ содержится мало, конечно, уменьшеніе растворимости нефти вслѣдствіе ихъ присутствія не можетъ имѣть мѣста и поэтому такія воды, т. е. рѣчныя и озерныя будутъ весьма удобными растворителями нефти *resp.* ядовитыхъ нефтяныхъ кислотъ.

Гораздо больше, чѣмъ въ вышеописанныхъ опытахъ, уменьшается окисляемость въ присутствіи углекислаго кальція, если такія вытяжки изъ мазута содержатъ еще большія количества хлоридовъ и сульфатовъ.

Но произвести опыты надъ рыбами съ такими крѣпкими растворами мы не имѣли возможности, такъ какъ въ провѣрочныхъ банкахъ наши прѣсноводныя рыбы болѣли. Для насъ крайне интересно было произвести опыты съ вытяжками нефти, приготовленными съ водой Каспійскаго моря. Для этой цѣли мы сами приготовили воду Каспійскаго моря соотвѣтственно анализу Лебединцева ¹⁾ изъ

NaCl	0,780
KCl	0,044
MgCl ₂	0,054
MgSO ₄	0,304
CaSO ₄	0,084
CaCO ₃	0,0164 (въ видѣ двууглекислой соли).
H ₂ O	98,7176.

¹⁾ Ж. Рыбпромышл. 1898 г., стр. 32,

Для опытовъ мы взяли плотву, такъ какъ она живетъ и въ морѣ. Къ полученнымъ здѣсь результатамъ нужно отнестись осторожно, опять таки по той причинѣ, что наши прѣсноводныя рыбы, перенесенныя въ такую соленую морскую воду въ началѣ опыта заболѣвали отъ соленой воды. Такимъ образомъ, смерть нашихъ рыбъ въ морской водѣ нельзя приписать цѣликомъ мазуту или нефти, однако въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ рыбы не умирали, опытомъ безусловно доказано, что въ растворѣ не содержалось столько нефтяного яда, чтобы убить рыбу. (Таблица XXXV на стр. 354).

Изъ таблицы видно, что въ растворѣ нефти въ морской водѣ окисляемость получалась меньшая, чѣмъ въ растворѣ нефти въ водопроводной водѣ. То же самое замѣчается на соларовомъ маслѣ и мазутѣ. Слѣдовательно, изъ нефти и ея продуктовъ въ морскую воду переходило гораздо меньше нафтеновыхъ кислотъ, чѣмъ въ водопроводную воду. Въ растворѣ мазута заболѣли всѣ рыбы, но умерла изъ 4 только одна плотва. Въ растворахъ нефти вмѣстѣ съ кислотами, повидимому, оказывали вредное вліяніе на рыбу и легкіе углеводороды нефти, на растворимость которыхъ соли замѣтно не вліяютъ. Что вліяніе этихъ послѣднихъ дѣйствительно имѣло мѣсто, видно изъ того, что по прошествіи 3-хъ дней, когда углеводороды изъ раствора въ открытой банкѣ улетучивались, вновь положенная плотва (13 грм.), хотя заболѣла, но не умерла. Въ растворѣ солароваго масла и вторая плотва, положенная туда, также черезъ 3 дня умерла. Въ послѣднемъ случаѣ могли только вліять кислоты. Повидимому, кислоты солароваго масла сами по себѣ легче растворимы въ водѣ. Они даже въ дистиллированной водѣ растворимы въ такихъ количествахъ, что рыба умираетъ. Въ дистиллированной водѣ растворяются также легкіе углеводороды и рыбы погибли въ этихъ растворахъ. Растворима въ дистиллированной водѣ часть кислотъ изъ керосиновыхъ фракцій, но легче всего растворяются кислоты изъ бензиновыхъ фракцій. Труднѣе всѣхъ растворимы кислоты мазута. Въ этомъ нѣтъ ничего страннаго, т. к. растворимость органическихъ кислотъ въ водѣ по мѣрѣ увеличенія вѣса ихъ частицы и точки кипѣнія обыкновенно также уменьшается.

VII.

Вліяніе нефтяныхъ кислотъ на рыбу, холоднокровныхъ и теплокровныхъ животныхъ.

На основаніи предварительныхъ опытовъ мы пришли къ заключенію, что нефтяныя кислоты представляютъ весьма сильный

3/xii	Мѣсяцъ и число.		Время дня.				Биби-Эйбатской нефти			Согарована масла.			Бакнинскаго мазута.			I. Противочная банка.			II. Противочная банка.												
	12 ч.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.	5 ч.	Плотва 12 грм.	Плотва 16 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 13 грм.	Плотва 9 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 11 грм.	Плотва 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 12 грм.	Плотва 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.	Плотва 9 грм.	Плотва 17 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	t° воды.
12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	0,1	0,1	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	0,1	0,1	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	1	1	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	1 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	3 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	4 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	5 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	6 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	7 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	9 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	10 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	11 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°
12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	12 ч.	2	2	12,6	4,8	11°	0	0	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°

Т а в л и ц а XXXV.

Растворы приготовлялись изъ 5 литровъ воды Каспійскаго моря (по анализу Лебединцева) и 50 куб. с.

ядъ для рыбъ; далѣе естественно явился вопросъ, какъ относятся къ этому яду рыбы *разныхъ* породъ и какія количества его дѣйствуютъ на рыбу губительно. При нижеописанныхъ опытахъ мы не употребляли химически чистыхъ кислотъ, но брали смѣсь всѣхъ кислотъ и феноловъ балаханской и бибиэбатской нефти, такъ какъ эти сорта нефти и получаемый изъ нихъ мазутъ являются главными загрязнителями Волги. Одинъ грм. такой смѣси нефтяныхъ кислотъ растворялся съ прибавленіемъ 1 грм. соды въ 1 литръ дистиллированной воды, такъ что 1 куб. снт. раствора содержалъ 1 милигр. кислотъ. Для опытовъ съ рыбами мы прибавляли извѣстное число куб. снт. этого основнаго раствора къ 1 литру воды для получения раствора кислотъ опредѣленной концентраціи. Чтобы убѣдиться, что вредное дѣйствіе не принадлежитъ прибавленному къ водѣ углекислому натру, были поставлены контрольные опыты. Оказалось, что въ растворахъ 1 грм. соды на 1 литръ воды (т. е. 100—200 разъ больше соды, чѣмъ въ опытахъ) чувствительные къ яду уклей, ерши и окуни жили въ продолженіе 6 дней и не заболѣвали. Кромѣ того, въ настоящихъ опытахъ соды въ свободномъ состояніи не было, такъ какъ она съ одной частью кислотъ образуетъ натріевую соль, которая эмульгируетъ другую часть кислотъ. Благодаря этому свойству нетрудно было распредѣлить въ акваріяхъ кислоты равномерно до желательной концентраціи. Въ природѣ играютъ роль только кальціевыя соли, но вслѣдствіе ихъ малой растворимости въ водѣ, было неудобно ихъ примѣнять при производствѣ лабораторныхъ изслѣдованій, хотя мы убѣдились на опытѣ, что онѣ настолько растворялись въ водѣ, что вода дѣлалась весьма ядовитой для рыбъ.

Опыты съ растворами кислотъ опредѣленныхъ концентрацій производились въ акваріяхъ емкостью въ 120 литровъ, причемъ каждый опытъ длился не болѣе 6 сутокъ при соблюденіи всѣхъ необходимыхъ для жизни рыбъ условій.

Воды на каждый опытъ приходилось не меньше 40 литровъ. Рыбы брались для опытовъ каждый разъ новыя и послѣ того, какъ онѣ прожили, по крайней мѣрѣ, 3—5 дней въ лабораторіи.

Несмотря на всѣ старанія не всегда было возможно достать рыбъ разныхъ породъ; весьма затруднительно было получить рыбъ хоть приблизительно одинаковой величины, что необходимо для сравнительныхъ опытовъ. Опыты, обозначенные черной звѣздочкой, — произведены въ г. Мариуполѣ съ водой рѣки Кальміуса (таблица XXXVI); маленькимъ крестикомъ помѣчены рыбы, опредѣленіе которыхъ было сдѣлано О. А. Гримомъ и И. Н. Арнольдсомъ.

Т а б л и
Вліяніе нефтяного яда на

Семейства рыбь.	№№ опытов по видамъ рыбь.	НАИМЕНОВАНИЯ РЫБЬ.	При содержаніи 3 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.							При содержа на 1 литръ		
			Въсь рыбы.	Плаваніе подь по-верхностью воды.	Повышенные реф-лексы.	Плаваніе брюхоомъ вверхъ.	Едва замѣтное ды-ханіе.	С м е р т ь.	Выздоровленіе.	№№ опытовъ.	Въсь рыбы.	Плаваніе подь по-верхностью воды.
Черезъ сколько часовъ												
Siluridae.	1	Silurus glanis. (Сомъ).	83,0	—	—	—	—	—	2	250,0	10	
Esocidae.	1	Esox lucius (Щука).	7,0	6	8	10	—	—	28	3	8,0	20
	2		25,1	10					13	4	7,0	16
Muraenidae.	1	Anguilla vulgaris (Угорь).								1	400,0	10
Cyprinidae.	1	Cyprinus carpio (Коропь)*.	24,0	—	—	—	—	—	3	31	—	
	2		39,0	—	—	—	—	—	4	46	—	
•	1	Cyprinus vimba (Тарань) * +.	18,0	—	—	—	—	—	3	22,0	12	
	2		26,0	—	—	—	—	—				
•	1	Carassius auratus * + (Золотая рыбка).	10,0	—	—	—	—	—	2	12,0	—	
	1	Carassius aurat var. * (Серебряная рыбка) +	8,0	—	—	—	—	—	2	7,0	—	
•	1	Abramis brama (Лещь)	18,0	10	—	—	—	—	12	4	10,0	10
	2	Idem	10,0	—	—	—	—	—	5	12,0	18	
•	3	Idem	15,0	—	—	—	—	—	6	15,0	20	
	1	Gobio fluviatilis . . . (Голецъ).	10,0	—	—	—	—	—	2	12,0	12	
•	2								3	13,0	10	
	1	Scardinius erythropht. (Плотва).	10,1	3	6	—	—	—	11	3	10,0	1
•	2		15,0	2	8	—	—	—	20	4	25,0	2
	1	Carassius vulgar. (Карась)	27,0	—	—	—	—	—	2	19,0	—	
•	1	Squalius cephalus. (Язь).	15,0	—	—	—	—	—	2	35,0	3	
•	1	Alburnus lucida (Уклея-ка).	10,0	1	2	4	6	28	3	10,0	1	
	2		15,0	2	3	6	8	31	4	12,0	1	

Ц а XXXVI.
рыбу различныхъ породъ.

Повышенные реф-лексы.	Плаваніе брюхоомъ вверхъ.	Едва замѣтное ды-ханіе.	С м е р т ь.	Выздоровленіе.	№№ по видамъ.	При содержаніи 10 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.							При содержаніи 20 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.						
						Въсь рыбы.	Плаваніе подь по-верхностью воды.	Повышенные реф-лексы.	Плаваніе брюхоомъ вверхъ.	Едва замѣтное ды-ханіе.	С м е р т ь.	Выздоровленіе.	№№ опытовъ.	Въсь рыбы.	Плаваніе подь по-верхностью воды.	Повышенные реф-лексы.	Плаваніе брюхоомъ вверхъ.	Едва замѣтное ды-ханіе.	С м е р т ь.
отъ начала опыта появляются симптомы отравленія.																			
15	—	—	—	24	3	400,0	3	7	14	26	36	5	720,0	1	1	3	6	12	
					4	425,0	2	8	19	23	35								
24	31	38	48		5	77,0	3	4	10	13	16								
18	24	28	36		6	137,0	8	9	13	17	22								
				15	2	400	48	70	78	96	120	3	280,0	20	24	28	34	52	
—	—	—	—	—	5	20,0	—	—	—	—	—	7	20,0	2	4	7	9	26	
—	—	—	—	—	6	30,1	—	—	—	—	—	8	25,0	3	3	11	22	38	
14	26			30	4	28	13	15	28	32	40	5	20,0	8	13	17	21	26	
—	—	—	—	—	3	9,0	6	—	—	—	—	18	4	15,0	4	9	11	12	16
—	—	—	—	—	3	5,0	3	8	13	—	—	22	4	5,0	2	2	6	7	8
15	26	48	72		7	11,0	12	15	25	35	60	9	12,0	6	10	15	18	20	
27	46	72	120		8	18,0	16	27	36	40	45								
36	48	63	136																
16	22	28	43		4	14,0	8	13	21	26	31	6	11,0	1	2	2	3	14	
15	20	25	36		5	10,0	7	12	13	20	25								
1	4	12	26		5	12,0	1	1	2	3	11	7	15,0	1	1	2	4	8	
4	7	25	84		6	20,1	2	3	3	8	26								
—	—	—	—	—	3	28,0	2	4	5	22	41	4	35,0	2	3	7	12	18	
4	6	11	24		3	25,0	2	2	5	12	28	4	30,1	1	1	3	7	17	
1	2	9	21		5	8,0	1	1	1	2	6	7	16,0	1	1	1	1	3	
1	3	12	29		6	15,0	1	1	1	3	8								

Т А Б Л И Ц А

Семейства рыбь.	№№ опытовъ по видамъ рыбь.	НАИМЕНОВАНИЯ РЫБЬ.	При содержаніи 3 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.							При содержа на 1 литръ		
			Въсь рыбы.	Плаваніе подь по-верхностью воды.	Повышенные реф-лексы.	Плаваніе брюхоомъ вверхъ.	Едва замѣтное ды-ханіе.	С м е р т ь.	Выздоровленіе.	№№ опытовъ.	Въсь рыбы.	Плаваніе подь по-верхностью воды.
Черезъ сколько часовъ												
Cyprinidae.	1	Tinca vulgaris. (Линь).	36,0	—	—	—	—	—	1	—	—	
Scombroideae.	1	Scomber scomber * + (Скумбрия).	28,0	—	—	—	—	—	2	23,0	2	
Clupeidae?	1	Alburnus chalcoides *.	24,0	3	—	—	—	16	4	26,0	1	
	2	(Шамая) +.	34,0	2	—	—	—	7	5	37,0	3	
	3	Idem	37,0	2	—	—	—	9	6	39,0	2	
,	1	Clupea Caspia *.	19,0	2	4	7	—	18	3	26,0	1	
	2	(Пузанокъ) +	23,0	2	3	4	—	22	4	28,0	1	
Percidei.	1	Perca fluviatilis (Окунь)	8,0	6	18	25	—	48	4	10,0	3	
	2	Idem	10,0	5	20	28	—	35	5	15,0	3	
	3	Idem	15,0	6	15	—	—	25	6	15,0	2	
,	1	Acerina cernua (Ершь)	5,0	1	1	2	4	6	3	10,0	1	
	2	Idem	12,0	1	1	3	4	12	—	—	—	
,	1	Lucioperca sandra. (Су-дакъ)	45,0	—	—	—	—	—	2	120,0	3	
,	1	Acerina rossica *.	15,0	3	8	12	18	38	2	20,0	4	
Gaddidae.	1	Lotea vulgaris. (На-лимъ)	25,0	6	—	—	—	18	2	22,0	4	
Gobiidae.	1	Gobius ratau * (Бы-чокъ) +	20,0	—	—	—	—	—	4	22,0	—	
	2		26,0	—	—	—	—	—	5	31,0	—	
	3		30,0	—	—	—	—	—	—	—	—	
,	1	Accipenser ruthenicus* (Стерлядь)	120,0	—	—	—	—	—	2	145,0	6	
									3	85,0	6	
Cyclostomata.	1	Petromizon fluviatilis.	38,0	—	—	—	—	—	3	48,0	—	
	2	(Миннога)	52,0	—	—	—	—	—	4	46,0	—	

XXXVI. (Окончаніе)

ни 5 мгрм. кислотъ водопроводной воды.						При содержаніи 10 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.						При содержаніи 20 мгрм. кислотъ на 1 литръ водопроводной воды.								
Повышенные ре-флексы.	Плаваніе брюхоомъ вверхъ.	Едва замѣтное ды-ханіе.	С м е р т ь.	Выздоровленіе.	№№ опытовъ.	Въсь рыбы.	Плаваніе подь по-верхностью воды.	Повышенные реф-лексы.	Плаваніе брюхоомъ вверхъ.	Едва замѣтное ды-ханіе.	С м е р т ь.	Выздоровленіе.	№№ опытовъ.	Въсь рыбы.	Плаваніе подь по-верхностью воды.	Повышенные ре-флексы.	Плаваніе брюхоомъ вверхъ.	Едва замѣтное ды-ханіе.	С м е р т ь.	
отъ начала опыта появляются симптомы отравленія.																				
—	—	—	—	—	—	2	70,0	36	48	72	—	—	144	3	90	21	30	34	47	98
4	4	7	12	—	—	7	49,0	2	3	9	11	15	—	—	—	—	—	—	—	—
2	4	7	21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	4	11	28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	10	17	26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1	2	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1	4	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	6	7	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	8	10	16	—	—	7	10,0	1	1	1	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—
3	12	18	22	—	—	8	45,0	2	2	6	10	15	—	—	—	—	—	—	—	—
4	16	18	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1	2	8	—	—	4	12,1	1	1	1	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—
8	10	16	32	—	—	3	400,0	18	24	52	96	120	—	—	—	—	—	—	—	—
5	8	13	27	—	—	3	22,0	1	2	2	4	12	—	—	—	—	—	—	—	—
8	9	13	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	6	18,0	1	10	16	20	28	—	8	20,0	1	7	10	14	19
—	—	—	—	—	—	7	23,0	1	15	—	—	—	24	9	24,0	1	8	12	17	22
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	30,0	2	3	8	15	20
9	12	15	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	8	12	23	—	—	5	56,0	6	20	—	—	—	—	7	40,0	3	10	—	18	36
—	—	—	—	—	—	6	50,0	3	18	—	—	—	—	8	57,0	3	20	—	24	28

Не одинаковая величина взятых для опытов рыб не позволяет сделать вполне точного сравнения ядовитого действия нефтяного яда на рыб разных пород. Нельзя вычислить также количество яда на определенный вес и время, так как действие его крайне изменчиво в зависимости от индивидуальности рыб. В общем относительно чувствительности рыб к нефтяному яду можно сделать следующие выводы:

Весьма чувствительно к нефтяному яду:

Из с. ганойдовъ — стерлядь.

Всѣ бывшіе въ опытахъ представители с. окуневыхъ

» » » » » с. сельдей.

Довольно чувствительны к яду также щука, сомъ, налима. Большинство названных рыб, весомъ около 10—40 грм. хорошо переносятъ 3 миллигр. ядовитыхъ нефтяныхъ кислотъ въ 1 литрѣ воды. Исключеніе составляютъ маленькіе ерши, которые при этой концентрации умираютъ. Гораздо слабѣе действуетъ нефтяной ядъ на бычковъ, большинство карповыхъ и на угрей. Изъ семейства карповыхъ коропы, золотыя и серебряныя рыбы весомъ 20—30 грм. переносятъ, даже не заболѣвая, 10 миллигр. кислотъ. Линь, карась при 5 миллигр. на 1 литрѣ даже не заболѣваютъ, а умираютъ только при 10 миллигр. и то черезъ довольно продолжительное время. Исключеніе изъ карповыхъ составляютъ уклейки, которыя заболѣваютъ еще при 3 мгр. Ни одна изъ бывшихъ въ нашихъ опытахъ рыбъ не выдержала 20 миллигр. кислотъ въ 1 литрѣ: въ такихъ растворахъ всѣ умирали черезъ очень короткое время. Иногда ошибочно считающаяся за рыбу минога также выдерживаетъ довольно крѣпкіе растворы нефтяныхъ кислотъ и умираетъ только при 10—20 млгр. этихъ кислотъ на литрѣ.

Опыты надъ мальками и икрой.

Гораздо губительнѣе влияют нефтяныя кислоты на мальковъ и икру.

Опыты съ мальками сига.

Въ 5 чашекъ, содержащихъ по 2 литра воды было положено по 10 мальковъ сига 14 дневнаго возраста. Вода часто мѣнялась $t^{\circ} = 6^{\circ} - 8^{\circ}$.

Чашка № 1 содержитъ въ 1 литрѣ 1 миллигр. кислотъ.

» № 2	»	»	2	»	»
» № 3	»	»	3	»	»
» № 4	»	»	4	»	»
» № 5	»	»	5	»	»

Изъ этихъ мальковъ умерли въ продолженіе:

	Первыхъ 12 час.	Вторыхъ 12 час.	На другой день.	На 3-й день.	На 4-й день.	На 5-й живы.
№ 1	0	0	0	3	4	0
№ 2	0	0	2	6	2	0
№ 3	0	3	6	1		0
№ 4	4	4	2	—		0
№ 5	7	2	1	—		0
въ пров.	0	0	0	1	2	0

Опыты съ икрой сига.

Въ 2 чашки положено по 25 икринокъ. Въ 1 чашку налита вытяжка изъ мазута съ водопроводной водой 1 : 5000, которая мѣнялась; t° воды 6—9°. Чашка II провѣрочная.

Вышли изъ икринокъ:

Въ чашкахъ.	На 1-й день.	На 2-й день.	На 3-й день.	На 4-й.	Не вышло.
I	7	8	3	0	7
II	0	0	11	10	4

Мальки послѣ выхожденія изъ икры въ чашкѣ № I положены въ другую чашку съ чистой водой безъ ядовитыхъ веществъ и умирали:

Въ чашкахъ.	На 1-й день.	На 2-й день.	На 3-й день.	На 4-й день.	На 5-й день.	Живы.
I	5	6	2	2	3	
II	0	0	1	1	19	

Опыты съ икринками форели.

Въ чашки съ 2 литрами воды положено по 30 икринокъ форели. Вода часто мѣнялась, чтобы поддержать t° не выше 8°. Чашка I содержитъ 4 миллигр. кислотъ нефти въ 1 литрѣ. Чашка II провѣрочная.

Въ чашкахъ.	Во I-е полчас.	Во II-е полчас.	На 2-й день.	На 3-й день.	На 4-й день.
№ 1	21	9	—	—	—
№ 2	0	0	12	16	2

Вышедшие мальки из № I сейчас положены в воду безъ ядовитыхъ кислотъ и умирали.

Въ чашкахъ.	На 1-й день.	На 2-й день.	На 3-й день.	На 4-й день.	На 5-й день.
№ 1	17	13	—	—	—
№ 2	0	0	0	0	30 живы.

Изъ этихъ опытовъ явствуетъ, что нефтяной ядъ способствуетъ преждевременному выходу эмбрионовъ изъ икры, вслѣдствіе чего они являются мало жизнеспособными и скоро погибаютъ.

Вышеописанные опыты показываютъ, что для того, чтобы убить рыбу величиною 8 — 15 гр. въ продолженіе нѣсколькихъ сутокъ необходимо около 5 миллигр. нефтяныхъ кислотъ на 1 литръ. То обстоятельство, что для рыбъ величиною въ 50 — 100 гр. потребовалось больше кислотъ, зависитъ отъ ихъ величины. Дальше мы видѣли, что для мальковъ и икры, губительное дѣйствіе нефтяного яда наступаетъ въ гораздо болѣе слабыхъ растворахъ. Однако, принимая во вниманіе, что животные способны привыкать къ нѣкоторымъ даже очень ядовитымъ веществамъ, если ихъ давать въ постепенно увеличивающихся дозахъ, было очень интересно произвести такого рода наблюденія относительно растворовъ нефти въ водѣ. Хотя производить опыты надъ влияніемъ малыхъ дозъ яда продолжительное время довольно хлопотливо, а опыты съ одной или двумя рыбами мало убѣдительны, тѣмъ не менѣе мы продѣлали нѣсколько такихъ опытовъ какъ съ растворами мазута, такъ и съ кислотами нефти.

Опыты съ вытяжками изъ мазута постепенно увеличивающейся крѣпости.

Вытяжка изъ мазута приготовлялась взбалтываніемъ мазута съ водопроводной водою; послѣ отстаиванія фильтратъ разбавлялся чистой водопроводной водою желательной окисляемости. Въ 40 литровъ такого раствора впушено 10/хп 5 рыбъ. Ядовитая вода въ акваріи ежедневно мѣнялась, причемъ концентрація растворенныхъ веществъ постепенно увеличилась t° воды все время опыта колебалась между 6° и 14°, обыкновенно 10°—12°. Вслѣдствіе такой частой перемѣны воды акваріи, кислорода никогда не было меньше 4,5 снт. на 1 литръ. Рыбы кормились хлѣбомъ, сушеной печенью, маленькими кусками мяса. Въ провѣрочномъ акваріи содержались 5 такихъ же рыбъ при равныхъ условіяхъ, но безъ растворимыхъ частей мазута.

Т А Б Л И Ц А XXXVII.

Опыты съ хроническимъ отравленіемъ рыбъ водными вытяжками изъ мазута.

Время отъ начала опыта.	Число и мѣсяцъ.	Миллиграммы О на окисленіе органическихъ веществъ одного литра раствора.	Плотва 11,0 гр.	Уклейка 12,0 гр.	Окунь 9,0 гр.	Ершь 9,0 гр.	Голецъ 12,0 гр.	ПРИМѢЧАНІЯ.
1—30 дней.	10/хп—10/г	0,5 мгр.	—	—	—	—	—	Окунь, ершь и плотва не реагируютъ на дотрагиваніе до нихъ пальцами.
30—35 „	10/г—15/г	1 „	—	—	—	—	—	
35—40 „	15/г—20/г	1,5 „	—	—	—	—	—	
40—45 „	20/г—25/г	1,75 „	—	—	—	—	—	
45—47 „	25/г—27/г	2 „	0	0	0	0	0	
47—50 „	27/г—30/г	2 „	0	1	0	0	0	
50—51 „	30/г—31/г	2,25 „	0	1	0	2	1	
52—53 „	1/п	2,25 „	0	1	2	+	1	
53 „	2/п	2,25 „	1	1	3	—	0	
54 „	3/п	2,25 „	2	2	+	—	2	
55 „	4/п	2,5 „	1	3	—	—	2	
56 „	5/п	2,5 „	0	+	—	—	2	
57 „	6/п	2,5 „	0	—	—	—	1	
58—59 „	7/п—8/п	2,5 „	0	—	—	—	0	
60 „	9/п	2,75 „	1	—	—	—	1	
60—61 „	10/п—11/п	2,75 „	0	—	—	—	1	
62—65 „	12/п—15/п	2,75 „	0	—	—	—	—	
66 „	15/п	3,0 „	0	—	—	—	—	
67 „	16/п	3,0 „	0	—	—	—	—	
68 „	17/п	3,0 „	3	—	—	—	—	
69 „	18/п	3,0 „	+	—	—	—	0	
70—72 „	19/п—21/п	3,0 „	—	—	—	—	0	
73—75 „	22/п—24/п	3,0 „	—	—	—	—	2	
76—77 „	25/п—26/п	3,0 „	—	—	—	—	3	
78 „	27/п	3,0 „	—	—	—	—	+	

Въ провѣрочномъ акваріи всѣ рыбы здоровы кромѣ ерша, который ночью 3/п выскочилъ на полъ.

Опыты съ растворами нефтяныхъ кислотъ постепенно усиливающейся крѣпости.

Къ 60 литрамъ водопроводной воды въ акваріи прибавлялся растворъ нефтяного яда, т. е. кислотъ нефти и феноловъ до желательной концентраціи. Въ эту воду положено 3-го октября 10 рыбъ и 1 минога. Вода мѣнялась въ акваріи два раза въ день, и рыбы кормились, какъ обыкновенно, хлѣбомъ, сушеной печенью и маленькими кусками мяса. Ядовитость раствора увеличивалась постепенно.

Т а б л и ц а XXXVIII.

Опыты съ хроническимъ отравленіемъ рыбъ нефтяными кислотами.

Время отъ начала опыта.	Число и мѣсяць.	Миллигрм. яда въ 1 литрѣ воды.	Окунь 5,0 грм.	Окунь 15,0 грм.	Плотва 9,0 грм.	Плотва 20,0 грм.	Ершь 4,0 грм.	Ершь 12,0 грм.	Гольецъ 5,0 грм.	Гольецъ 18,0 грм.	Щука 9,0 грм.	Лещъ 3,0 грм.	Лещъ 7,0 грм.	Многа 35,0 грм.
1— 5 дней.	3/x— 8/x	1 mgr.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 »	9/x	1 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7 »	10/x	1 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8 »	11/x	1 »	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	—
9 »	12/x	1 »	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	—
10 »	13/x	1 »	1	—	0	—	—	—	—	—	—	0	0	—
11 »	14/x	1 »	2 и 3	—	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
12 »	15/x	1 »	+	—	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
13 »	16/x	1 »	—	—	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
14 »	17/x	1 »	—	—	0	—	0	—	щука прогло- тила.	—	—	0	0	—
15 »	18/x	1 »	—	0	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
16 »	19/x	1 »	—	0	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
17 »	20/x	1,5 mgr.	—	0	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
18 »	21/x	1,5 »	—	0	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
19 »	22/x	1,5 »	—	0	0	—	0	—	—	—	—	0	0	+
20 »	23/x	1,5 »	—	0	0	—	0	—	—	—	—	0	0	—
21 »	24/x	1,5 »	—	0	0	—	0	—	—	—	—	+	0	—
22 »	25/x	1,5 »	—	0	0	—	0	—	—	—	—	—	—	—
23 »	26/x	1,5 »	—	0	0	—	2 и +	—	—	—	—	—	—	—
24 »	27/x	1,5 »	—	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25 »	28/x	1,5 »	—	0	3 и +	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25—28 »	28/x—1/xI	1,5 »	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28—43 »	1/xI—15/xI	1,5 »	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
43—58 »	15/xI—1/xII	2 mgr.	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
59 »	2/xII	2 »	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60—70 »	3/xII—10/xII	2 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
71 »	11/xII	3 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75 »	15/xII	3 »	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—
76 »	16/xII	4 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Эти двѣ группы опытовъ показываютъ, что рыбы не привыкаютъ къ нефтяному яду, даже и въ томъ случаѣ, если количество яда только постепенно увеличивается. Замѣчается наоборотъ *хроническое* отравленіе. Такъ, напримѣръ, въ опытахъ I группы ершь и окунь умираютъ при окисляемости 2,25—2,5 мгрм.; между тѣмъ, какъ эта незначительная окисляемость или совсѣмъ не вызываетъ симптомовъ остраго отравленія или только весьма легкіе. Проживая около 2—2½ мѣсяцевъ въ растворахъ мазута съ 3 миллигр. окисляемости, плотвы и гольцы погибаютъ; для остраго же отравленія ихъ необходимо болѣе 5 миллигр. окисляемости. Картина отравленія здѣсь измѣняется. Отравленіе выражается только въ плаваніи подъ поверхностью воды съ слабовыраженнымъ повышеніемъ рефлексовъ; вторая и третья стадии отравленія крайне непродолжительны. Такія же явленія наблюдаются у рыбъ, находящихся въ растворѣ кислотъ (II группа опытовъ). Ерши, окуни и лещи, не умирающіе въ растворахъ съ содержаніемъ 1—2 мгр. кислотъ въ 1 литрѣ въ продолженіе 6 сутокъ, погибаютъ, если эти растворы дѣйствуютъ болѣе продолжительное время. Для болѣе стойкихъ рыбъ — для гольцовъ, плотвы и щуки и 3 мгр. яда оказались недостаточнымъ для отравленія. Онѣ остались здоровыми вплоть до прекращенія опыта т. е. въ теченіи 76 дней. Здоровой осталась также минога, что и понятно, такъ какъ и для остраго отравленія для миноги необходимо 10—20 миллиграм. кислотъ на 1 литрѣ воды.

Опыты надъ раками, лягушками, собаками и человѣкомъ.

Нафтенковыя кислоты дѣйствуютъ не только ядовито на рыбу, но и на другихъ животныхъ, напримѣръ, на раковъ, лягушекъ и собакъ.

Опыты съ раками.

Въ 5 банокъ съ 6 литрами воды положено по одному раку.

1 банка содержитъ 3 mgr. кислотъ въ литрѣ. Въсь рака 36 гр.
2 » » 4 » » » » » » 28 »
3 » » 5 » » » » » » » 40 »
4 » » 8 » » » » » » » 38 »
5 » » 10 » » » » » » » 42 »
6 банка провѣрочная.

Въ двухъ первыхъ банкахъ раки не умерли въ продолженіе 6 сутокъ.

Въ 3 банкѣ онъ былъ мертвъ черезъ 60 часовъ

» 4 » » » » » 42 »

» 5 » » » » » 18 »

» провѣрочной банкѣ раки здоровы.

Опыты съ лягушками.

№ I. Въ 2 акварія положено по 2 лягушки. Акварій № 1 содержитъ 30 литровъ воды съ 10 миллигр. кислотъ въ 1 литрѣ. Акварій № 2 провѣрочный. Въ продолженіе 4 дней замѣтныхъ измѣненій у лягушекъ не наблюдалось.

№ II. Въ оба акварія налито по 30 литровъ воды и положено по 2 лягушки. Акварій № 1 содержитъ 50 миллигр. кислотъ на литръ. Другой—провѣрочный. Начало въ 12 часовъ дня.

Въ акварія № 1 черезъ 2 часа лягушки очень безпокойны, постоянно стараются держать голову надъ водой. Черезъ 6 часовъ съ большимъ трудомъ поднимаются вверхъ.

Въ 10 часовъ вечера обѣ мертвы.

№ III. Въ акварія съ 30 литрами воды, содержащей 0,4 гр. кислотъ положено въ 9 часовъ утра 2 лягушки. Въ 10 часовъ онѣ очень безпокойны. Въ 11 часовъ уже не поднимаются вверхъ и въ 1 часъ обѣ мертвы.

Опыты съ кошками.

№ 1. 0,51 гр. кислотъ изъ мазута, полученныхъ омыленіемъ метиловаго эфира нафтенныхъ кислотъ, введено рег ос кошкѣ, вѣсившей 2,85 килограмма. Полчаса кошка была покойна; затѣмъ появилась рвота; черезъ 2 часа кошка не могла стоять на ногахъ, и будучи поднята на ноги, тотчасъ же ложится на животъ; черезъ 4 часа заснула глубокимъ сномъ, во время котораго дышала ускоренно; черезъ 7 часовъ продолжала спать и, будучи поставлена на лапы, сейчасъ же падала. Къ 12 часамъ другого дня начала ходить; къ 8 часамъ была выпущена изъ клѣтки, но ходила не долго. На третій день утромъ стала ѣсть и, повидимому, совершенно выздоровѣла.

№ 2. 1,83 гр. смѣси всѣхъ кислотъ изъ нефти, предварительно растворенныхъ при помощи 0,5 гр. углекислаго натра въ водѣ, введено кошкѣ, вѣсившей 2,55 килогр. рег ос въ желудокъ. Черезъ 5 минутъ рвота; черезъ $\frac{1}{2}$ часа заднія лапы парализованы; черезъ часъ спитъ и ускоренно дышетъ; черезъ 2 часа, будучи разбужена, не можетъ держаться на переднихъ лапахъ; черезъ 5 часовъ лежитъ и едва дышетъ; черезъ 9 часовъ умерла.

№ 3. Кошкѣ, вѣсомъ 3,2 килогр. введено черезъ зондъ въ желудокъ въ 11 часовъ дня 4 гр. кислотъ предварительно эмульсированныхъ съ Gummi arabicum и водой. Черезъ $\frac{1}{2}$ часа кошка, повидимому, здорова, ѣстъ данную ей рыбу. Черезъ 1 часъ нѣсколько сонлива. Черезъ $1\frac{1}{2}$ часа дрожитъ и не можетъ хорошо

ходить. Черезъ 2 часа рвота; заднія лапы парализованы. Черезъ $2\frac{1}{2}$ часа крѣпко спитъ. Если разбудить и поставить на ноги, не можетъ стоять и на переднихъ ногахъ; оставленная въ покоѣ скоро опять засыпаетъ. Лежитъ такъ 8 часовъ. Дыханье становится все слабѣе и слабѣе. Иногда появляются судороги. Въ 10 час. 30 мин. вечера мертва.

Опытъ съ собакой.

Собака, вѣсившей 12,3 килогр. введено рег ос 3,5 гр. кислотъ. Черезъ 2 часа рвота, послѣ которой собака цѣлый день спала; будучи поднята на ноги, сейчасъ же опять ложилась; пищи не принимала. На другой день была здорова. На 3 день той же собаке было дано 8 гр. кислотъ. Собака спала всего 2 часа и черезъ пять часовъ уже могла ѣсть.

Вліяніе нафтенныхъ кислотъ на человѣка.

Авторомъ было принято въ 9 часовъ вечера 0,6 гр. смѣси всѣхъ чистыхъ нафтенныхъ кислотъ. Вкусъ ихъ горьковатый, чрезвычайно жгучій, долго остающійся во рту. Во время проглатыванія вещества замѣчаются явленія задыханія, которыя однако тотчасъ проходятъ, какъ только кончается актъ глотанія. Для маскированія этихъ неприятныхъ свойствъ, вещества принимались съ пряностями, черезъ полчаса чувствовалась тошнота, рвота однако не было, чувства тяжести въ желудкѣ; другихъ явленій замѣчено не было. Ночью сонъ спокойный. На слѣдующее утро все еще чувствуется тотъ же неприятный вкусъ во рту. Недѣлю спустя, принято въ 8 часовъ вечера 1,0 гр. тѣхъ же кислотъ. До опыта t° 37°, пульсъ 84; дыханіе 22. Въ 9 часовъ 30 мин. сильное чувство жженія, неприятная тяжесть въ желудкѣ, t° 37,1, пульсъ 84, дыханіе 22. Въ 12 час. ночи жженіе прошло; тяжесть въ желудкѣ осталась, была тошнота и отрыжка. Въ 8 час. на другой день еще чувствовалась тяжесть въ желудкѣ. Пульсъ 78, t° 36,8, дыханіе 21. Другихъ явленій не замѣчено.

VIII.

Дезинфицирующія свойства нафтенныхъ кислотъ.

Какіе бы способы для уничтоженія загрязненія рѣкъ ядовитыми нефтяными кислотами предложены не были, всѣ они требуютъ болѣе или менѣе значительныхъ денежныхъ затратъ. Наиболее дорогою является замѣна деревянныхъ баржей для перевозки нефти желѣзными, при которыхъ потеря нефтяныхъ продуктовъ вмѣстѣ съ перекачкой не будетъ превышать $\frac{1}{2}$ —1%. Какъ мы видѣли, кромѣ

утечки нефти въ рѣки при перевозкѣ, послѣднія загрязняются нефтяными продуктами еще и другими путями. Заводскіе щелочные отбросы мѣстами, какъ напр. въ Грозномъ, спускаются въ землю; то же самое дѣлается на заводахъ и съ промывными водами, которыя въ концѣ концовъ все-таки попадаютъ въ рѣки. Было бы гораздо рациональнѣе, если бы сырая нефть и мазуть еще до транспорта въ желѣзныхъ судахъ освобождались отъ кислотъ, что однако безъ убытка для нефтепромышленниковъ и потребителей нефти было бы только возможно тогда, когда получающіяся при такой обработкѣ нефтяныя кислоты имѣли бы цѣнность, оплачивающую затраты по ихъ выдѣленію изъ нефти. Тогда утилизируются бы и заводскіе щелочные отбросы. Что примѣненіе отброснаго продукта повышаетъ его цѣну, показываетъ намъ исторія съ мазутомъ. Лѣтъ 25 тому назадъ мазуть иногда спускали въ море, подобно бензину, потому что онъ не имѣлъ достаточнаго примѣненія. Однако, со времени примѣненія его, какъ топлива, для паровыхъ, желѣзнодорожныхъ и другихъ котловъ, все быстро измѣнилось. Теперь цѣна мазута равна цѣнѣ нефти, и онъ составляетъ главный продуктъ производства нѣкоторыхъ заводовъ. Какъ быстро распространилось употребленіе его на желѣзныхъ дорогахъ, показываютъ слѣдующія цифры: въ 1886 г. потреблялось 5,78 милліоновъ пудовъ, въ 1890 г. — 17,6 милл. пуд., а въ 1896 г. — 62,5 милл. пудовъ.

Правда, существуютъ попытки утилизировать нефтяныя кислоты, но всѣ онѣ еще не имѣли успѣха. Первые изслѣдователи нефтяныхъ кислотъ Марковниковъ и Оглоблинъ предложили употреблять ихъ для приготовления мыла, вмѣсто жировъ. Но нефтяныя мыла не распространяются, потому что выгода для фабрикантовъ, получающаяся вслѣдствіе дешевизны кислотъ, теряется вслѣдствіе того, что нефтяное мыло получается очень бѣднымъ водою, что фабриканту, конечно, не выгодно. Не распространяются также другія техническія примѣненія кислотъ, напр. приготовленіе сиккативовъ съ нефтяными кислотами ¹⁾. Гораздо больше успѣха обѣщаетъ примѣненіе нефтяныхъ кислотъ, основанное на ихъ антисептическихъ свойствахъ, но въ этомъ направленіи сдѣлано очень мало изслѣдованій. Что нефть обладаетъ нѣкоторыми антисептическими свойствами, знали уже древніе, такъ какъ употребляли нефть, въ особенности засохшую на солнцѣ, для бальзамированія труповъ. Наша народная медицина, какъ было указано раньше, еще въ настоящее время примѣняетъ нефть наружно противъ чесотки; нефть

¹⁾ Харичковъ. Нефтяное дѣло, 1900 г. № 12.

входитъ также, какъ составная часть въ различныя лекарственныя смѣси, напр., противъ холеры («Баklangка», «Воронежскій элексиръ» и др.). Даже въ недавнее еще время мѣсто нахождения нефти, переполненныя газами, считались нѣкоторыми врачами свободными отъ заразныхъ болѣзней. Это утвержденіе, однако, не оправдывается. Послѣдняя холера свирѣпствовала въ Баку болѣе, чѣмъ въ какомъ нибудь другомъ городѣ. Изъ отчетовъ бакинскаго больничнаго врача Саркиса ¹⁾ за 1898 годъ видно, что изъ 1389 больныхъ рабочихъ на нефтяныхъ промыслахъ значительное число болѣло инфекціонными болѣзнями, напр.:

315	человѣкъ	болѣли	маляріей
205	»	»	брюшнымъ тифомъ
5	»	»	возвратнымъ »
131	»	»	дизентеріей
142	»	»	гриппомъ
39	»	»	катарральн. воспал. легкихъ
27	»	»	крупознымъ » »
13	»	»	оспой
1	»	»	скарлатиной
6	»	»	дифтеріей
7	»	»	корью
2	»	»	коклюшемъ
1	»	»	рожей
11	»	»	бугорчаткой
2	»	»	столбнякомъ
8	»	»	цынгой.

Изъ другихъ болѣзней бросается въ глаза большое число нервныхъ болѣзней, какъ-то: 42 случая нервныхъ судорожныхъ болѣзней, 9 случаевъ воспаления головного мозга, 1 случай воспаления спинного мозга и 1 случай эпилепсии. Хроническія сыпи появились у 27 больныхъ, и экзема мазутика—болѣзнь специфическая для работающихъ на нефтяныхъ заводахъ — у 8 больныхъ.

Такимъ образомъ, переполненному нефтяными газами воздуху какихъ-нибудь антисептическихъ свойствъ приписать нельзя.

Иначе обстоитъ дѣло съ нелетучими нефтяными кислотами. На ихъ антисептическія свойства сперва обратилъ вниманіе Генрихъ Землеръ въ 1886 году ²⁾ и предложилъ нефтяное мыло для уничтоженія зародышей насѣкомыхъ. Потомъ Гансъ ³⁾ въ Триестѣ

¹⁾ Нефтяное дѣло, 1899 г. № 3.

²⁾ По реферату Харичкова: Нефтяное дѣло, 1900 г. № 8.

³⁾ Рефератъ Харичкова: Нефтяное дѣло, 1900 г. № 8.

рекомендовалъ примѣнять нефтяное мыло для уничтоженія паразитовъ деревьевъ. Въ послѣднее время онъ совѣтуетъ вмѣсто мыла употреблять кислоты и ихъ эфиры. У насъ въ Россіи, гдѣ нефтяныхъ кислотъ имѣется въ изобиліи, никто изъ врачей на нихъ не обратилъ вниманія, одинъ только химикъ Харичковъ производилъ изслѣдованія съ чистыми кислотами надъ древесными паразитами. Но за то существуетъ у насъ много патентованныхъ антисептическихъ средствъ, приготовленныхъ изъ нефти разными изобрѣтателями. Разсматривая способы приготовленія этихъ средствъ, на первый взглядъ видно, что препараты эти въ общемъ представляютъ отбросы отъ перегонки нефти, состоящіе главнымъ образомъ изъ солей сульфокислотъ, нефтяныхъ кислотъ, феноловъ и смолистыхъ веществъ, въ смѣси съ свободной сѣрной кислотой, или со щелочью. Никто изъ этихъ изобрѣтателей не попытался изолировать отдѣльныя составныя части и испытать отдѣльно ихъ антисептическія свойства.

Разсмотримъ эти вещества поближе.

Въ 1892 году докторъ Бартошевичъ ¹⁾, изслѣдуя разныя фракціи нефти, нашелъ, что бензинъ хорошее антисептическое средство; изъ нефтяныхъ остатковъ Бартошевичъ приготовилъ препаратъ, которому далъ названіе «дезинфектинъ». Дезинфектинъ получается авторомъ двумя способами. По старому способу 1892 года: на 100 частей мазута наливается 20 частей крѣпкой сѣрной кислоты, хорошо размѣшивается, и хорошо отстаивается; послѣ этого получаютъ 2 слоя: къ *нижнему* смолистому слою прибавляется 10% ѣдкаго натра и дезинфектинъ готовъ. По новому способу 1895 г. ²⁾ д-ръ Бартошевичъ, послѣ обработки мазута сѣрной кислотой беретъ не нижній, а *верхній* слой, къ которому и прибавляетъ затѣмъ 10% ѣдкаго натра. Очевидно, что эти два способа даютъ и два различныя «дезинфектина».

Цѣлая серія препаратовъ патентована Шевелинымъ ³⁾.

1. Нафтїоль. Получается изъ продуктовъ перегонки нефти, кипящихъ не выше 270°. Эти продукты смѣшиваются съ сѣрной кислотой, при чемъ опять образуются два слоя, изъ которыхъ нижній смолистый служитъ исходнымъ матеріаломъ для полученія нафтїола именно нейтрализаціей амміакомъ.

Нафтїоль отъ углеводовъ освобождается повторнымъ раствореніемъ въ водѣ и удаленіемъ верхняго слоя, состоящаго изъ

углеводородовъ. Такъ что въ сущности дезинфектинъ д-ра Бартошевича — состоитъ изъ натріевой соли кислотъ мазута, а нафтїоль Шевелина — изъ аммоніевыхъ солей тѣхъ же кислотъ фракціи керосина. Оба препарата кромѣ того содержатъ еще углеводороды и смолистыя вещества.

2. Нафтоэкстрактъ Шевелина—это точь въ точь дезинфектинъ Бартошевича.

3. Сульфонафтенъ Шевелина есть нафтоэкстрактъ, изъ котораго свободная щелочь и сѣрнокислый натръ удалены.

4. Нафта I и II содержитъ помимо органическихъ веществъ свободную сѣрную кислоту.

Д-ръ Потаповъ нашелъ, что въ этихъ препаратахъ содержится:

	Въ нафтѣ I.	Въ нафтѣ II.
Сѣрной кислоты	19%	29%
Сѣрнистой >	1,1%	2%
Желѣзнаго купороса	1,5%	1%
Органическихъ веществъ	14%	10,5%
Остальное вода.		

По словамъ Шевелина, оба эти препарата—побочные продукты, получающіеся при приготовленіи нафтїола.

Мы, конечно, въ нихъ видимъ только отбросную сѣрную кислоту, получающуюся при очисткѣ керосина и содержащую сульфокислоты, нефтяныя кислоты, сульфурированные фенолы и основанія нефти.

Вышеописанныя вещества, какъ вещества неопредѣленнаго и непостояннаго состава, само собою разумѣется, не могутъ дать при изслѣдованіи ихъ антисептическихъ свойствъ одинаковыхъ результатовъ.

Подвергая изслѣдованію свой дезинфектинъ 1892 г. Бартошевичъ нашелъ, что 20% эмульсія его убиваетъ: *V. Anthracis* черезъ 24 часа. *V. Typhi*, *Staphylococcus*'и, *Streptococcus*'и убиваются 12% эмульсіей. Дезинфектинъ содержитъ избытокъ ѣдкаго натра, который уже самъ по себѣ убиваетъ бактерии, что признаетъ и д-ръ Бартошевичъ. По его изслѣдованіямъ бульонъ, содержащій 30% 2%-го раствора ѣдкаго натра убиваетъ *V. anthracis*, а бульонъ содержащій 25% этого раствора уничтожаетъ остальные имъ изслѣдованныя бактерии. Изъ этого ясно, что преимущество дезинфектина передъ растворомъ ѣдкаго натра не большое.

Д-ръ Потаповъ подвергалъ изслѣдованію препараты Шевелина и нашелъ при этомъ, что нафтїоль можетъ служить дезодорирующимъ средствомъ для разныхъ отбросовъ, помойныхъ ямъ, но антисепти-

¹⁾ Военно-Мед. Журн. 1892 г. и Врачъ, 1892 г. № 46.

²⁾ О новомъ дезинфецирующемъ веществѣ нефти. Харьковъ, 1895 г.

³⁾ Потаповъ. Матеріалы къ оцѣнкѣ обеззараживающихъ свойствъ нѣкоторыхъ производныхъ нефти. Диссертація. Спб. 1894.

ческими свойствами онъ не обладаетъ. Изъ всѣхъ препаратовъ Шевелина антисептично дѣйствуютъ только «нафта I и II» т. е. 20%—30% раствора сѣрной кислоты съ примѣсью сѣрнистой кислоты и желѣзнаго купороса. Но такъ какъ и въ этомъ случаѣ въ уничтоженіи бактерій принимала участіе и сѣрная кислота, то остается неизвѣстнымъ сколько пользы принесли бы «нафта I и II» безъ сѣрной кислоты и другихъ дезинфезирующихъ примѣсей. Д-ръ Бартошевичъ и Шевелинъ приготавливали антисептическія средства изъ кислотъ и щелочныхъ вытяжекъ нефти. Совершенно иначе приготавливаетъ свое вещество Авдіясъвичъ¹⁾ которымъ онъ предлагаетъ пропитывать дерево для защиты отъ паразитовъ. Принципъ приготовления нефтяного антисептического средства Авдіясъвича такой: нагрѣвать мазуть или нефть при высокой t° , при чемъ должны образоваться фенолы, нафталинъ и антраценъ — вещества антисептическія. Проверая способъ приготовления вещества Авдіясъвича, Харичковъ нашелъ, что при такой манипуляціи, за исключеніемъ слѣдовъ феноловъ, такихъ антисептическихъ веществъ со-всѣмъ не образуется.

Обратимся теперь къ изслѣдованіямъ Харичкова²⁾, работавшаго съ чистыми веществами—нафтеновыми кислотами. Харичковъ имѣлъ въ виду предложить нафтеновыя кислоты, какъ антисептическое средство для пропитыванія желѣзнодорожныхъ шпаль, почему его опыты произведены преимущественно надъ древесными паразитами; *B. amylobacter*, *Aspergillus niger* и *Polyporus* (какой видъ не указано). Харичковъ нашелъ что вышеназванные микроорганизмы и грибки не развиваются на питательной средѣ, содержащей 1% нафтеновыхъ кислотъ. Натріевыя и кальцевыя соли нафтеновыхъ кислотъ, по Харичкову, не обладаютъ антисептическими свойствами, но мѣдныя, цинковыя и желѣзныя соли дѣйствуютъ антисептически, въ особенности мѣдная. Примѣненіе этой послѣдней и рекомендуетъ Харичковъ для пропитыванія желѣзнодорожныхъ шпаль, такъ какъ она трудно растворяется въ водѣ и не вымывается ею, что имѣетъ мѣсто съ хлористымъ цинкомъ, мѣднымъ купоросомъ и сулемой—средствами обыкновенно примѣняемыми для этихъ цѣлей. Неудобенъ только самый способъ пропитыванія дерева, предложенный Харичковымъ. Онъ долженъ совершаться подъ давленіемъ съ лигроиннымъ растворомъ соли и возможенъ только на нефтяныхъ заводахъ, гдѣ находятся, какъ щелочные отбросы, такъ и лигроинъ,

¹⁾ Харичковъ. О примѣненіи нефтяныхъ продуктовъ для пропитыванія. Ж. Д. Шпаль.

²⁾ Op. cit.

въ качествѣ побочныхъ продуктовъ. Несмотря на эти неудобства, все таки не исключается возможность примѣнять мѣдную соль нафтеновыхъ кислотъ по способу Харичкова и другихъ надобностей, гдѣ необходимо уничтожить древесныхъ паразитовъ.

Что-же касается изслѣдованія дѣйствія чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ на патогенные микробы, то насколько можно судить по имѣющейся у насъ литературѣ, таковыхъ пока еще сдѣлано не было и по этой причинѣ мы считали не лишнимъ такіе опыты произвести.

Мы попытались выяснитъ, возможно ли вообще изъ отбросовъ нефти приготовить какія-нибудь антисептическія средства и какъ велика ихъ дезинфецирующая сила. Такъ какъ при очисткѣ керосина получаютъ въ большомъ количествѣ щелочныя соли нафтеновыхъ кислотъ, эти кислоты, представляя собою дешевый матеріалъ, могли бы найти себѣ сбытъ, если бы обладали антисептическими свойствами. При нашихъ опытахъ мы пользовались химически чистыми кислотами отъ керосинныхъ фракцій. Для изслѣдованія ихъ антисептическихъ свойствъ мы поступали слѣдующимъ образомъ:

Въ широкія пробирки наливалось по 4—5 ссм. бульона съ опредѣленнымъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ. Пробирки стерилизовались въ коховскомъ аппаратѣ 3 дня по 20 минутъ. Въ каждую пробирку затѣмъ прибавлялось стерилизованной пипеткой 0,5 ссм. двухдневныхъ бульонныхъ же культуръ бактерій. Смѣсь, представляющая собою равномерную эмульсію, оставялась опредѣленное время въ покоѣ, послѣ чего 3 платиновыхъ ушка съ нафтеновымъ бульономъ съ бактеріями переносились въ новую пробирку, содержащую 5 ссм. чистаго стерилизованнаго бульона. Эта послѣдняя пробирка ставилась на 6 часовъ въ термостатъ при 37° для того, чтобы оставшіяся не убитыми нафтеновой эмульсіей бациллы, могли развиться и такимъ образомъ, не ускользнуть при прививкѣ на твердыя питательныя среды. По истеченіи этихъ 6 часовъ изъ каждой пробирки производились прививки на агаръ, который потомъ держался при 37° въ термостатѣ. Опытъ считался оконченнымъ, если по истеченіи 5 сутокъ роста бактерій на пластинкахъ и въ пробиркахъ съ агарь-агаромъ не замѣчалось. Время воздѣйствія нафтеновыхъ кислотъ на бактеріи равнялось 5,15 и 60 минутамъ и иногда 24—30 часамъ. Болѣе продолжительныхъ опытовъ мы не дѣлали по той причинѣ, что такіе опыты представляютъ только лабораторный интересъ и для практическихъ цѣлей, для которыхъ имѣлось въ виду примѣненіе кислотъ, не имѣютъ значенія. Не считаемъ лишнимъ отмѣтить, что отъ каждой пробирки

было сделано по 2 прививки и что во всех случаях одновременно производились контрольные опыты без кислот. Перенесение эмульсий, состоящих из нафтеновых кислот и бактерий предварительно в бульонъ, а не прямо на пластинки, мы считали необходимымъ по той причинѣ, что безъ этого могла быть перенесена на агаръ сама дезинфецирующая эмульсія, которая могла задержать ростъ бактерий. Въ бульонѣ, имѣющемъ слабо щелочную реакцію нейтрализовались тѣ ничтожныя количества кислотъ, которыя могли быть перенесены въ бульонъ вмѣстѣ съ бактеріями на платиновомъ ушкѣ. Натріевыя соли нафтеновыхъ кислотъ, какъ извѣстно, изъ изслѣдованій Харичкова, не имѣютъ антисептическихъ свойствъ, но если бы эти соли таковыми и обладали, то все таки онѣ не могли въ нашихъ условіяхъ оказать вліяніе потому, что находились въ чрезчуръ сильномъ разведеніи. Три ушка 1% эмульсіи вѣсили 0,009 грм., слѣдовательно, содержали 0,00009 грм. чистыхъ кислотъ. Эти послѣднія, перенесенныя въ 5 см. чистаго бульона, даютъ разведеніе 1:55,555,555. Конечно, не было основанія приписывать этимъ количествамъ солей нафтеновыхъ кислотъ какое либо дѣйствіе, такъ какъ въ концентраціяхъ 1:4000 всѣ бациллы, которыя мы употребляли для опытовъ, росли хорошо. Для опытовъ мы употребляли *B. coli commune*, *B. typhi abdominalis*, *Staphylococcus albus*, *flavus* и *aureus*, *Vibrio cholerae* и споровую форму *B. Anthracis*. *B. Anthracis* были получены изъ крови зараженной небольшой бѣлой крысы, которая умерла черезъ 3 сутокъ, и содержали споры.

Таблица XXXIX.

Испытаніе дезинфецирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ.

Примѣчаніе. Знакъ + означаетъ ростъ бактерій; — отсутствие роста; (+) задержанный ростъ.

а) Опыты съ 1/40% эмульсіей нафтеновыхъ кислотъ.

	Время воздѣйствія.					
	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
<i>Vibrio cholerae</i> . . .	+	+	+	+	(+)	+
<i>Staphylococcus albus</i> .	+	+	+	+	+	+
» <i>flavus</i> .	+	+	+	+	+	+
» <i>aureus</i>	+	+	+	+	+	+
<i>B. anthracis</i> . . .	+	+	+	+	+	+
» <i>coli commune</i> . .	+	+	+	+	+	+
» <i>typhi</i>	+	+	+	+	+	+

б) Опыты съ 1/20% эмульсіей нафтеновыхъ кислотъ.

	Время воздѣйствія.					
	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
<i>Vibrio cholerae</i> . . .	—	—	—	—	—	+
<i>Staphylococcus albus</i> .	+	+	+	+	+	+
» <i>flavus</i> .	+	+	+	+	+	+
» <i>aureus</i>	+	+	+	+	+	+
<i>B. anthracis</i>	+	+	+	+	+	+
» <i>coli commune</i> . .	+	+	+	+	+	+
» <i>typhi</i>	+	+	+	+	+	+

в) Опыты съ 1/10% эмульсіей.

	Время воздѣйствія.					
	6 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
<i>Vibrio cholerae</i> . . .	—	—	—	—	—	+
<i>Staphylococcus albus</i> .	+	—	—	—	—	+
» <i>flavus</i> .	+	—	—	—	—	+
» <i>aureus</i>	+	+	—	—	—	+
<i>B. anthracis</i>	+	+	+	+	+	+
» <i>coli commune</i> . .	+	+	+	+	+	+
» <i>typhi</i>	+	+	+	+	+	+

г) Опыты съ 1/2% эмульсіей.

	Время дѣйствія.					
	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
<i>Vibrio cholerae</i> . . .	—	—	—	—	—	+
<i>Staphylococcus albus</i> .	—	—	—	—	—	+
» <i>flavus</i> .	—	—	—	—	—	+
» <i>aureus</i>	+	—	—	—	—	+
<i>B. typhi</i>	+	+	+	+	+	+
» <i>coli commune</i> . .	+	+	+	+	+	+
» <i>anthracis</i>	+	+	+	+	+	+

д) Опыты съ 1% эмульсіей.

	Время дѣйствія.					
	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
<i>B. anthracis</i>	+	+	+	+	+	+
» <i>typhi</i>	+	+	+	+	+	+
» <i>coli commune</i> . .	+	+	+	+	+	+

е) Опыты съ 4% эмульсіей.

	Время дѣйствія.					
	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
<i>B. anthracis</i>	+	+	+	(+)	—	+
» <i>coli commune</i> . .	+	+	+	(+)	—	+
» <i>typhi</i>	+	+	+	(+)	—	+

г) Опыты съ 10⁰/₀ эмульсией.

Время дѣйствія.

	5 мин.	15 мин.	1 часъ.	24 ч.	30 ч.	Контрольные.
<i>V. anthracis</i>	—	—	—	—	—	+
» <i>turhi</i>	+	+	+	—	—	+
» <i>coli commune</i>	+	+	+	—	—	+

Изъ вышеописанныхъ опытовъ слѣдуетъ, что весьма чувствительны къ нафтеновымъ кислотамъ холерныя бациллы, которыя умираютъ уже черезъ 5 минутъ въ эмульсияхъ 1:2000. Растворы 1:1000 убиваютъ стафилококковъ черезъ 15—60 минутъ. Бацилла сибирской язвы требуетъ для своего уничтоженія 4⁰/₀ эмульсии. На *V. coli commune* и *turhi* нафтеновыя кислоты дѣйствуютъ слабо: такъ 4⁰/₀-я эмульсія убиваетъ *Vac. turhi* черезъ 30 часовъ; 10⁰/₀-я эмульсія дѣйствуетъ въ теченіи 1 часа.

На основаніи этихъ изслѣдованій мы можемъ признать нафтеновыя кислоты за хорошее антисептическое средство, въ особенности при дезинфекціи холерныхъ испраженій и бѣлья.

ВЫВОДЫ.

1. Ядовитостью, доказанной по отношенію къ бакинскому мазуту и сырой бибиэбатской нефти проф. Хлопнинымъ, обладаютъ нефть и мазутъ и другихъ мѣстонахожденій, въ особенности соларовыя масла, петролейный эфиръ, бензинъ и лигроинъ.

2. Хорошо очищенные заводскимъ путемъ керосинъ, пиронафтъ, веретенное, машинное и цилиндрическое масла не содержатъ ядовитыхъ веществъ, однако послѣднія образуются какъ въ керосинѣ, (что было уже раньше доказано проф. Хлопнинымъ), такъ и во всѣхъ остальныхъ выше названныхъ не ядовитыхъ нефтяныхъ продуктахъ и именно въ томъ случаѣ, если они плаваютъ на поверхности воды или подвергаются дѣйствію солнца и воздуха въ присутствіи воды.

3. Составъ нефтянаго яда:

а) предѣльные углеводороды, кипящіе въ предѣлахъ отъ 40—120° т. е. углеводороды состава C_5H_{12} — C_8H_{18} .

б) незначительное количество летучихъ кислотъ и феноловъ.

в) органическія основанія, не имѣющія практическаго значенія (Хлопинъ).

г) нафтеновыя кислоты, которыя представляютъ главный рыбный ядъ нефти.

4. Количество ядовитыхъ углеводородовъ, встрѣчающихся въ различныхъ сортахъ продажной нефти.

въ бибиэбатской	5,25 ⁰ / ₀
» балаханской	3,25 ⁰ / ₀
» грозненской	9,75 ⁰ / ₀

Количество нефтяныхъ кислотъ, феноловъ и летучихъ кислотъ вмѣстѣ:

въ бакинскомъ мазутѣ	1,12 ⁰ / ₀
» грозненскомъ »	1,24 ⁰ / ₀
» бибиэбатской нефти	0,83 ⁰ / ₀
» балаханской »	1,12 ⁰ / ₀
» грозненской »	1,3 ⁰ / ₀
» соларовомъ маслѣ уд. в. 0,880 .	2,82 ⁰ / ₀
» » » » » 0,891 .	3,2

5. Образование кислотъ нефти въ природѣ совершается преимущественно подъ влияніемъ солнечныхъ лучей и лѣтней т° при доступѣ кислорода воздуха. При такихъ благоприятныхъ условіяхъ всѣ составныя части сырой нефти, которыя вообще могутъ дать ядовитыя вещества, въ теченіе 2-хъ недѣль превращаются въ кислоты. Однако количество вновь образующихся кислотъ не превышаетъ 15—20⁰/₀ того количества, которое уже имѣлось.

6. Въ мазутѣ количество кислотъ не увеличивается.

7. Образование кислотъ въ керосинѣ, пиронафтѣ и смазочныхъ маслахъ совершается въ широкихъ размѣрахъ. Мѣсячнаго срока, даже при самыхъ благоприятныхъ условіяхъ, недостаточно для образования всего того количества кислотъ, которое вообще въ этихъ продуктахъ можетъ образоваться. Количество кислотъ образовавшееся въ продолженіи мѣсяца при самыхъ благоприятныхъ условіяхъ, было такое, что для нейтрализаціи ихъ потребовалось:

Въ керосинѣ	24,9	ссп.	¹ / ₁₀	норм.	спирт.	раствора	ѣдкаго	натра
» »	48,6	»	»	»	»	»	»	»
» соларов. мас.	97,4	»	»	»	»	»	»	»
» веретен.	24,4	»	»	»	»	»	»	»
» машин.	12,15	»	»	»	»	»	»	»

8. Способность окисляться на воздухѣ въ ядовитыя для рыбъ вещества, слѣдуетъ приписать не предѣльнымъ углеродамъ, можетъ быть, даже не нафтенамъ, а, по всей вѣроятности, углеводородамъ болѣе непредѣльнымъ, чѣмъ нафтены.

9. Эти углеводороды и продукты ихъ окисленія — кислоты присутствуютъ не только въ сырой нефти, но образуются также при перегонкѣ нефти.

10. Вредное влияние, оказываемое нефтью на рыбу, находится в зависимости от растворимости в воде легких предельных углеводородов и нефтяных кислот. Предельные углеводороды, кипящие до 120° , летучие кислоты, фенолы и нефтяные кислоты фракций керосина и соляровых масел растворимы во всякой воде в таких количествах, что могут отравить рыбу. На растворимость кислот мазута, главного загрязняющего Волгу продукта, оказывают громадное влияние имьющиеся в воде соли. Столь значительная растворимость кислот мазута, вследствие которой вода становится ядовитой для рыб, зависит исключительно от присутствия в воде двууглекислых солей кальция и магния. С этими солями трудно растворимые в воде нефтяные кислоты дают легко растворимые соединения:

11. Хлориды и сульфаты в малых количествах, в каких они встречаются в пресной воде, не оказывают на растворимость нефтяных кислот заметного влияния. Только значительные их количества, соответствующая содержанию их в морской воде; *понижают*, растворимость нефтяных кислот. В силу этого лучшими растворителями ядовитых нефтяных кислот являются мягкая речная и озерная вода.

12. Легкие предельные углеводороды нефти, кипящие до 120° в концентрациях 1 : 5000—1 : 3000 действуют смертельно на рыб. Отравление наступает очень быстро при сильном повышении рефлексов.

13. Гораздо более ядовиты нефтяные кислоты. Ядовитое действие их на разные сорта рыб различно, при этом не столь важную роль играет величина рыбы (в пределах 10—800 гр.), сколько порода. Ни одна из наших опытных рыб даже весом более двух фунтов не могла выдержать 20 миллигр. нефтяных кислот на 1 литр воды. Наименьшее содержание кислот, при котором рыбы умирали, были 3—5 миллигр. на литр. Таким образом смертоносная концентрация раствора нефтяных кислот колеблется между 1 : 333.000—1 : 50.000.

14. Чувствительнее всего к нефтяному яду представители семейств осетровых (Ganoidei), окуней Percoidel) сельдей (Clupeidae) шука Dscoipal), сомы (Rilividal). Дальше противостоят им ужи, карповые (Cyprinidae) и бычки.

15. При довольно продолжительном — 2—3 месячном воздействии нефтяного яда на рыбу, привыкание к нему не наблюдается, а замечается, наоборот, хроническое отравление.

16. Гораздо губительнее, чем на рыбу (весом 10—100 гр.) нефтяные кислоты влияют на мальков и икру. Они вызывают

преждевременное выходение из икры эмбрионов, слабых и мало способных к борьбе за существование.

17. Нефтяные кислоты — смертельный яд и для холоднокровных животных — для раков и лягушек.

18. Нефтяные кислоты смертельный яд для кошек и не безвредны для собак. Весьма характерными симптомами отравления этих животных являются паралич конечностей и глубокий сон, переходящий в смерть.

19. Человеку однократные приемы в 0,5 гр.—1,9 гр. чистых кислот заметного вреда не причиняют.

20. Для успешной борьбы против загрязнения рек ядовитыми нефтяными кислотами необходимо найти для них применение, которое бы им придавало ценность. Такое применение нефтяные кислоты могут найти в качестве дезинфекционного средства. По их ценным и антисептическим свойствам они могут конкурировать с очень дорогой карболовой кислотой, так как эти кислоты уничтожают холерных вибрионов в эмульсиях 1 : 2090, стафилококков 1 : 1000 в очень короткое время. На сибирезавенные бактерии они действуют смертельно в 4% эмульсиях. Дальше противостоят их действию тифозные бактерии и *V. coli commune*. Передние два рода бактерий не погибают от 10% эмульсии через час, а от 4% эмульсии только через 30 часов действия.

ПОЛОЖЕНІЯ.

1. Если въ скоромъ времени не будутъ приняты мѣры къ огражденію Волги и другихъ рѣкъ отъ загрязненія нефтяными продуктами и если это загрязненіе будетъ происходить въ такихъ же размѣрахъ, какъ и до сихъ поръ, то наступитъ со временемъ полное исчезновеніе волжской рыбы вслѣдствіе прямо и косвенно вредныхъ вліяній нефти, независимо отъ хищническаго лова рыбы.

2. Антисептическія свойства нафтеновыхъ кислотъ заслуживаютъ вниманія.

3. Дезинфицирующая сила сулемы на практикѣ нерѣдко преувеличивается.

4. Различные результаты изслѣдованій относительно стойкости споръ бацилл сибирской язвы противъ сулемы не столько зависятъ отъ самихъ споръ, сколько отъ концентраціи раствора сѣрнистаго аммонія, которымъ удаляется сулема изъ изслѣдуемаго объекта.

5. Уничтоженіе аптечныхъ садовъ имѣетъ два весьма печальныхъ послѣдствія:

1) уменьшеніе интереса фармацевтовъ къ изученію ботанической систематики и

2) все большее и большее исчезновеніе растительныхъ лечебныхъ средствъ изъ медицины, которыя очень часто только тогда обладаютъ хорошимъ дѣйствіемъ, если они собраны, высушены и приготовлены при соблюденіи всѣхъ правилъ науки.

6. Чисто теоретическое изученіе въ фармакогнозіи микроскопическаго строенія растений безъ практическихъ занятій не приноситъ фармацевту-практику никакой пользы и составляетъ только лишнюю трату времени какъ для преподавателя, такъ и для учащагося.

7. Развитію фармаціи и примѣненію фармацевтическихъ знаній на практикѣ въ возможно широкихъ размѣрахъ препятствуетъ у насъ въ Россіи то обстоятельство, что въ составъ Врачебныхъ Управъ и Медицинскаго Департамента не входятъ фармацевты какъ полноправные члены, а только какъ члены совѣщательные, такъ что начальствомъ надъ фармацевтами являются врачи, которые часто не достаточно знакомы съ практикой фармацевтическаго дѣла, вслѣдствіе чего при ревизіи аптекъ очень часто наблюдается полное игнорированіе научныхъ требованій и обращеніе черезчуръ большаго вниманія на безполезныя формальности.
