



142,335. a.

Изъ гигиенической лабораторіи ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевскаго  
Университета.

---

**МЫЛА**  
**ИХЪ ХИМИЧЕСКІЙ СОСТАВЪ**  
И  
**ДЕЗИНФЕЦИРУЮЩІЯ СВОЙСТВА.**

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Ф. К. Рогенгагена.

Оппоненты: Проф. д-ръ С. Г. Чирвинскій, проф. д-ръ В.  
А. Афмасьевъ, проф. д-ръ Г. В. Хлопанъ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Штаба Стѣльн. Корп. Жанд. Пантелеймоновская, 9.  
1900





Изъ гигиенической лабораторіи ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевского  
Университета.

# МЫЛА ИХЪ ХИМИЧЕСКІЙ СОСТАВЪ

И

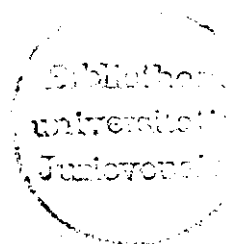
## ДЕЗИНФЕЦИРУЮЩІЯ СВОЙСТВА.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ МАГІСТРА ФАРМАЦІИ

Ф. К. Рогенгагена.

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



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Штаба Сѣвѣла. Корп. Жанд. Паше-леймоновская. 9.

1900

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета ИМПЕРАТОРСКАГО  
Юрьевскаго Университета.

Г. Юрьевъ, 9 Декабря 1900 года.

№ 1476.

Деканъ *В. Курчинскій.*

## О Г Л А В Л Е Н І Е

Введеніе . . . . .	1
I. Химическіе принципы, лежащіе въ основѣ пригото- вленія мыль. Исходные матеріалы . . . . .	4
II. Приготовленіе мыль . . . . .	19
III. Физическія свойства мыль . . . . .	25
IV. Мыло какъ медицинскій и гигиеническій препа- ратъ . . . . .	29
V. Оцѣнка дезинфицирующихъ свойствъ мыль . . . . .	38
VI. Методика . . . . .	51
VII. Результаты собственныхъ изслѣдованій и ихъ оцѣнка . . . . .	103
Выводы . . . . .	130
Положенія . . . . .	132



## В В Е Д Е Н І Е.

Мылами называется весьма характерная большая группа химических соединений, приготовляемых фабричным способом и сдѣлавшихся въ настоящее время предметомъ первой необходимости во всѣхъ культурныхъ странахъ.

Приготовление мылъ и ихъ употребленіе имѣютъ свою исторію, которая въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ представляетъ интересъ не только съ общекультурной но и специально съ гигиенической точки зрѣнія.

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

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

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

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

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

<sup>1)</sup> Les Corps gras industr. 12. 261. Refer. Handbuch d. Seifenfabrikation. 1896. 2.

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

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

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

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

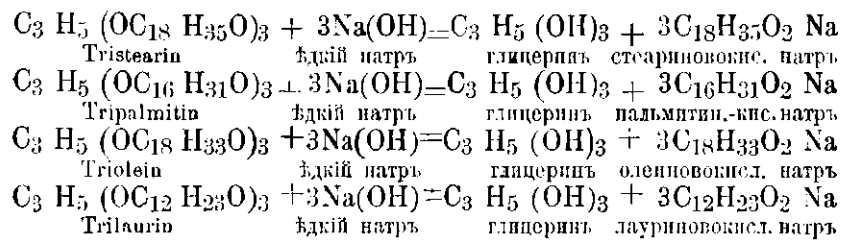
### **Химическіе принципы, лежащіе въ основѣ приготовленія мыль. Исходные матеріалы.**

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

---

<sup>1)</sup> Seifenfabrikant 1881 109.

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



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

Процессъ омыленія <sup>1)</sup> можетъ происходить <sup>1)</sup> черезъ тѣсное соприкосновеніе углекислой щелочи съ жиромъ (методъ, достойный упоминанія больше съ исторической точки зрѣнія,

<sup>1)</sup> Handwörterbuch d. Pharmacie 1896 Bd. II. 558.

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

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

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

Reouze <sup>1)</sup> сдѣлалъ наблюденіе, что сѣрнистыя щелочи тоже обладаютъ свойствомъ омылять жиры. Омыленіе происходитъ при обыкновенной температурѣ въ 5—10 дней, при подогрѣваніи же тотчасъ.

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

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

<sup>1)</sup> Dinglers polyt. Journal, 146, 450.

<sup>2)</sup> Laurent, Wagners Jahresberichte, 1865, 320

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

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

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

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

<sup>1)</sup> Эти данныя, какъ и слѣдующія при остальныхъ жирахъ и жирныхъ кислотахъ, заимствованы изъ Benedikt, *Analyse der Fette und Wachsarten*, 3-е Auflage 1897.

жить для приготовления ядроваго, эшвегерскаго и других мылъ.

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

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

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

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

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

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

на печеночную и рыбную или отбросовую. Большая часть ворвани добывается из тюленей, моржей, кашалотов и китов. Все эти животные имеют между кожей и собственно мышечным слоем более или менее толстый слой сала, из которого вытапливанием добывается ворвань. Спермацетъ, получаемый из кашалота менее употребителен в мыловаренной промышленности. Также меньшее значение имеет рыба ворвань, которая добывается из некоторых видов *Gadus*, главным образом из трески. Вывариванием рыбных отбросов добывают еще рыбу или отбросовую ворвань. Ворвань прежде представляла главный материал для производства сырого мыла, в последнее же время ворвань лишь мало или даже почти совсем не идет на приготовление мыла.

Из жиров и жирных масел, происходящих из растительного царства, многие употребляются в мыловаренном производстве. Из твердых растительных жиров особенно следует упомянуть о кокосовом, пальмовом масле и о масле, получаемом из зерен пальмовых плодов; они идут на приготовление самых различных сортов мыла.

Кокосовое масло есть жир, получаемый выдавливанием или вывариванием из семян кокосовой пальмы (*Cocos nucifera*). Оно характеризуется в отличие от всех остальных растительных жиров, исключая масла пальмовых зерен, необыкновенно высоким содержанием триглицеридов миристиновой и лауриновой кислот. Точка плавления жирных кислот  $24^{\circ} - 25^{\circ} \text{C}$ ., точка затвердения  $16^{\circ} - 20,4^{\circ} \text{C}$ ., иодное число 8,39—9,3, коэффициент омыления Koettstorfer'a 261,3.

Пальмовое масло тоже получается выдавливанием и вывариванием плодов различных родов пальм, главным образом *Avoira Elaeis* или *Elaeis guianensis* и *Elaeis melanosocsa*, именно из мясистой маслянистой части, окружающей орех. Точка плавления жирных кислот  $47,0^{\circ} - 50,0^{\circ} \text{C}$ ., точка затвердения  $42,7^{\circ} - 45,0^{\circ} \text{C}$ ., число омыления Koettstorfer'a 206,5—207,3, иодное число 53,4.

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

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

Изъ жидкихъ растительныхъ жировъ имѣютъ примѣненіе слѣдующіе: о л и в к о в о е м а с л о, извѣстное раньше всѣхъ маселъ, добывается выдавливаніемъ изъ мясистой части зрѣлыхъ плодовъ оливковаго дерева *Olea Europaeae*; они содержатъ около 50% масла.

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

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

С е с а м с к о е м а с л о, добывается изъ сѣмянъ *Sesamum orientale*. Сесамовыя сѣмена большею частью подвергають выжиманію три раза; оба первыя выжиманія происходятъ на холоду, третье въ теплѣ. Выжатыя на холоду масла служатъ для ѣды, выжимаемыя же въ теплѣ идутъ главнымъ образомъ на производство мыль. Точка плавленія жирныхъ кислотъ  $24^{\circ}$ — $30^{\circ}$  С., точка затвердѣнія,  $18,5^{\circ}$ — $28,5^{\circ}$  С., коэффициентъ омыленія Koettstorfer'a 199,3, іодное число 108,9—112,0.

К а м е л и н о в о е м а с л о, добывается изъ сѣмянъ *Camelina Sativa* или *Myadrum Sativum*. Оно производится въ незначительномъ количествѣ, а потому не имѣетъ большого значенія. Его употребляютъ вмѣсто льняного масла для сѣраго мыла. Точка плавленія жирныхъ кислотъ  $18^{\circ}$ — $20^{\circ}$  С., точка затвердѣнія  $14^{\circ}$ — $13^{\circ}$  С., іодное число 136,8.

Для мыловаренія въ новѣйшее время приобрѣло значеніе масло з е м л я н о г о о р ѣ х а или масло *Arachis*; это масло добывается изъ сѣмянъ земляныхъ орѣховъ *Arachis hypogaeae* и употребляется предпочтительно для мыль, приготовляемыхъ на холоду. Точка плавленія жирныхъ кислотъ  $27,7^{\circ}$ — $35,5^{\circ}$  С., точка затвердѣнія  $23,8^{\circ}$ — $36,0^{\circ}$  С., іодное число 95,5—103,4.

Р и ц и н н о е м а с л о, добывается выжиманіемъ изъ сѣмянъ *Ricinus communis*. Испорченныя сѣмена и остатки отъ фильтраціи масла, добытаго для медицинскихъ цѣлей, перерабатывается въ масло низшаго качества и употребляется главнымъ образомъ для производства прозрачныхъ мыль. Точка плавленія жирныхъ кислотъ  $13,0^{\circ}$  С., точка затвердѣнія  $3,0^{\circ}$ , іодное число 86,6—93,9.

Масло сѣмянъ х л о п ч а т н и к а, называемое также к о т т о н о в ы м ъ масломъ, добывается путемъ выжиманія въ теплѣ изъ сѣмянъ хлопчатника (*Gossipium herbaceum* и другихъ видовъ

**Gossipium.** Употребление этого масла очень распространено. Оно идет на приготовление какъ твердыхъ, такъ и мягкихъ мылъ, но никогда не употребляется одно, а всегда вмѣстѣ съ другими жирами, послѣднее необходимо въ виду трудной омыляемости этого масла и непріятнаго запаха, которое издаетъ мыло, приготовленное изъ чистаго масла, послѣ долгаго лежанія. Точка плавленія жирныхъ кислотъ  $34^{\circ}$ — $40^{\circ}$  С., точка затвердѣнія  $30,5^{\circ}$ — $36,0^{\circ}$  С., іодное число 110,9—115,7.

**Миндальное масло,** добывается изъ миндалей, сѣмянъ *Amgdala communis* и косточекъ персиковъ путемъ выжиманія, очень пригодно для приготовленія туалетныхъ мылъ. Смѣсь изъ  $\frac{3}{4}$  кокосоваго и  $\frac{1}{4}$  миндальнаго масла доставляетъ очень хорошее, крѣпкое туалетное мыло. Продажное миндальное масло состоитъ большею частью изъ масла персиковыхъ косточекъ. Жирныя кислоты послѣдняго плавятся при  $3,0^{\circ}$ — $5,0^{\circ}$  С, іодное число 94,1—102,0.

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

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

**Подсолнечное масло,** добывается изъ сѣмянъ под-

солнечника *Helianthus annuus*, который воздѣлывается у насъ на югѣ Россіи. Масло это большею своею частью потребляется въ самой Россіи:—выжатое на холоду—какъ съѣдобное масло, выжатое же при высокой температурѣ—для производства лака, а въ мыловареніи—для приготовления сѣрыхъ мылъ. Точка плавленія жирныхъ кислотъ  $22^{\circ}-24^{\circ}$  С, точка затвердѣнія  $17^{\circ}-18^{\circ}$  С, коэффициентъ омыленія Коеттстофера 201,5, іодное число 124,5—134.

М а и с о в о е масло, содержащееся въ сѣменахъ *Zea Mais*, тоже идетъ на приготовленіе сѣраго мыла. Точка плавленія жирныхъ кислотъ  $18^{\circ}-20^{\circ}$  С, точка затвердѣнія  $14^{\circ}-16^{\circ}$  С, коэффициентъ омыленія Коеттстофера 198,4, іодное число 113—125.

Меньшее значеніе въ мыловареніи имѣеть маковое масло изъ *Paraver somniferum*, рѣповое масло, добываемое изъ различныхъ видовъ *Bassia*, масло *Madiae* изъ сѣмянъ *Madia sativa* и масло *Niger* или *Neger*, получаемое изъ сѣмянъ *Guizotia obifera*.

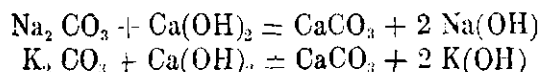
Если вмѣсто жира или жирныхъ маселъ взять ихъ жирныя кислоты и обработать ихъ ѣдкими щелочами, то само собою понятпо, получится тотъ же продуктъ, что и изъ соответственныхъ нейтральныхъ жировъ. Получаемая въ видѣ побочнаго продукта при производствѣ стеарина олеиновая кислота долго была единственной жирной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

Затѣмъ вслѣдствіе дороговизны глицерина многія стеариновые фабрики вынуждены были для добыванія его омылять различные нейтральные жиры, а отдѣленные жирныя кислоты продавать мыловарамъ. Такимъ образомъ находившееся въ продажѣ количество жирныхъ кислотъ значительно увеличилось. Самое большее примѣненіе имѣеть все же олеиновая кислота, называемая просто о л е и н о м ь или э л а и н о м ь, и в а л я л ь н ы й жиръ. Олеинъ употребляется для приготовления

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

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

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



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

---

<sup>1)</sup> Fresenius Z. f. analyt. Chem. 1896, 109.

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

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

Сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  встрѣчается въ продажѣ въ видѣ естественнаго (въ очень незначительномъ количествѣ) и искусственнаго продукта. Естественная сода почти совершенно вытѣснена искусственной; первая добывается путемъ выщелачиванія золы растений на морскихъ побережьяхъ и употребляется лишь въ тѣхъ странахъ, гдѣ добывается. Большая часть искусственной соды готовится въ настоящее время по способу Леблана и по усовершенствованному Salvay'емъ амміачному способу.

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

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

Меньшее значеніе представляетъ добываніе соды изъ криолита  $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{NaF}$  и электрическимъ путемъ. Искусственная сода поступаетъ въ продажу или въ видѣ пережженной (калципированной) и кристаллической съ 10 молекулами воды.

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

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

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

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

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

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

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

Въ качествѣ вспомогательнаго матеріала при производствѣ

мыла слѣдуетъ упомянуть воду, известъ и поваренную соль. Вода служитъ только для растворенія щелочей: изъ этого слѣдуетъ, что мягкой, бѣдной углекислотой водѣ отдается предпочтеніе, такъ какъ при употребленіи жесткой, богатой углекислотой воды, часть ѣдкихъ щелочей переводится въ недѣйствующія соединенія. Употребленіе извести имѣетъ цѣлью перевести углекислыя щелочи въ ѣдкія по вышеописанному способу. Пережженная известъ (CaO) получается нагрѣваніемъ углекислаго кальція (CaCO<sub>3</sub>) до 600° — 800° въ такъ называемыхъ кальціиныхъ печахъ; съ водой пережженная известъ входитъ въ химическое соединеніе, образуя гидратъ окиси кальція (Ca(OH)<sup>2</sup> гашенную известъ). Цѣнность извести для производства мыла зависитъ отъ содержанія ѣдкаго кальція.

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

Если къ раствору натропнаго мыла въ водѣ прибавить поваренной соли, то послѣдняя отнимаетъ изъ раствора опредѣленное количество воды, необходимое для ея растворенія; вслѣдствіи этого получаютъ отдѣльно растворъ соли и мыла. Калийныя мыла, напротивъ, разлагаютъ поваренную соль, при чемъ образуется хлористый калий и натропное мыло. Обмѣнъ этотъ совершается однако не вполне, полученное такимъ образомъ мыло всегда содержитъ и примѣсь калийнаго мыла и вслѣдствіе этого бываетъ мягче и растворимѣе мыла, вывареннаго изъ чистой натропной щелочи. Если мы перейдемъ теперь къ веществамъ, которыя употребляются въ мыловареніи не всегда въ качествѣ вспомогательныхъ средствъ въ истин-

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

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

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

самыя различныя вещества: жидкое стекло, крахмальный клейстеръ, глиноземъ, мѣль, гипсъ, кремневая пачья, талькъ, растворъ соды и поташа, растворъ поваренной соли, растворъ хлористаго калия, вода, клей, минеральныя масла и минеральныя жиры. (G. Kottmayer <sup>1)</sup>) нашель въ одномъ продажномъ мыльномъ порошокѣ (Pulv. saponis) 11,5% крахмала, 17,1% порошка талька и 13,8% кальціеваго мыла. Очень часто пользуются также способностью натронныхъ мылъ, приготовленныхъ изъ кокосоваго и пальмоваго масла, впитывать большое количество воды (до 70%), такъ какъ, не смотря на богатое содержаніе воды, такое мыло выглядываетъ сухимъ и твердымъ.

### Приготовленіе мылъ.

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

<sup>1)</sup> Pharm. Centralb. XXX Jahrg. 1889. s. 123.

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

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

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

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

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

тогда конопляное масло. Поэтому жителями некоторых прибрежных стран еще и до настоящего времени крепко держатся старинны и покупают только зеленое мыло, вследствие чего в тех местах, где конопляного масла мало и оно дорого, окрашивают теперь посредством индиго и ультрамариновой синьки сырое мыло из льняного масла в зеленый цвет. Прежде употреблявшиеся для сырого мыла жировыя вещества, ворвань и конопляное масло, находят в последнее время мало применения, их место заняло главным образом льняное масло. Способ приготовления различных, находящихся в продажѣ сырыхъ мылъ совершенно одинаковъ, только въ зависимости отъ того, какой употребляется жиръ и варится ли онъ съ чистымъ поташемъ, или въ смѣси съ определенной частью содоваго щелока, по наружному виду получаютъ различныя сорта мылъ.

При употребленіи преимущественно ѣдкой щелочи мыло дѣлается тверже, при большемъ содержаніи углекислой — напротивъ мягче. Такъ какъ при смѣшеніи калийпаго мыла съ поваренной солью часть его, благодаря двойному разложению, переводится въ натровое, то при калийномъ мылѣ этой операціи не производятъ, довольствуясь тѣмъ, что полученный продуктъ выпариваютъ до определенной консистенціи. Осадки и примѣси переходятъ по этому большею частью въ мыло. Естественное зерно натурального зернистаго мыла, состоящее изъ стеариновокислаго и пальмитиновокислаго калия, часто искусственно поддѣлываютъ, вводя въ гладкое прозрачное глицериновое мыло зернистыя массы, состоящія обыкновенно изъ крахмала, глины или извести. Для наполненія сырыхъ мылъ большое применение имѣетъ хлористый калий; къ простымъ сортамъ часто примѣшиваютъ картофельную муку или другія вещества. Н. Salzmer <sup>1)</sup> изслѣдовалъ большое количество сырыхъ мылъ на ихъ доброту и доказалъ недоброту большей части изъ нихъ. Въ фальсификаціи были найдены: картофельная мука, крахмалъ, клей, раститель-

<sup>1)</sup> Apoth. Zeitung, 1893, 148

ная слюзь, поташь, сода, калийный и натронный щелокъ, жидкое стекло, квасцы, сѣрпокислый калий, хлористый калий, мѣль, песокъ, кремнистая накипь, глина.

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

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

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

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

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

или механическими смѣсителями различной конструкции. Сосуды для приема готового мыла, холодильники, состоящие большею частью изъ дна и четырехъ боковыхъ стѣнокъ, раньше приготавливались вообще изъ дерева; въ настоящее же время они вытѣснены желѣзными формами.

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

#### Физическія свойства мыль.

Что касается растворимости различныхъ щелочныхъ мыль, то они растворяются въ алкоголь; горячіе алкогольные растворы салныхъ мыль при охлажденіи студневидно застываютъ, маслянистыхъ же — нѣтъ. Не растворяются мыла въ эфирѣ, бензолѣ, петролейномъ эфирѣ и хлороформѣ. Отношеніе мыль къ водѣ своеобразно. Въ то время какъ въ кипящей водѣ они даютъ прозрачный растворъ, приготовленные на холоду растворы не вполне прозрачны, мутны, опалесцируютъ т. е. растворяются не вполне. Относительно процессовъ, происходящихъ при дѣйствіи воды на мыло, взгляды расходятся. По Шевреулю<sup>1)</sup>, когда часть нейтральнаго стеариново-кислаго калия распускается въ водѣ, кислый стеариново-кислый калий отдѣляется въ видѣ блестящихъ перламутровыхъ кристалловъ, въ то время какъ гидратъ калия остается въ растворѣ. Если взять меньше воды, то выдѣляется смѣсь изъ кислаго и нейтральнаго стеариново-кислаго калия, а четвертая часть калия остается въ растворѣ. Очистительное дѣйствіе мыль объясняется

<sup>1)</sup> Seifenfabrikant 1886, 284.

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

<sup>1)</sup> Berzelius, Lehrbuch d. Chemie II Aufl. III 438.

<sup>2)</sup> Chem. Industr. 1881, 361, Ref. Ph. Centralhalle 1885, 20.

кислыя мыла и что основныя соли обладают свойством эмульгировать жиры. Взглядом Rotonді противорѣчатъ однако новыя работы F. Kraft'a и A. Stern'a, <sup>1)</sup> которые подвергли пальмитиново-кислый натрій дѣйствию различныхъ количествъ воды. Но 2 грамма мелко измельченной соли варились съ чистой водой, при чемъ при охлажденіи жидкости выдѣлялась микрокристаллическая съ перламутровымъ блескомъ масса, которая затѣмъ подвергалась дальнѣйшему изслѣдованію. Такимъ образомъ названные химики нашли, что, если сварить нейтральный пальмитиновокислый натрій въ количествѣ воды, превышающемъ въ 900 разъ его вѣсъ, то при охлажденіи образуется кислый пальмитиново-кислый натрій ( $C_{16}H_{31}O_2Na$   $C_{16}H_{32}O_2$ ) и что напротивъ при употребленіи меньшихъ количествъ воды получается смѣсь изъ кислыхъ и нейтральныхъ мылъ. Они нашли далѣе, что въ щелочныхъ фильтрахъ, которые получались при отдѣленіи кислыхъ мылъ, прибавленіе минеральной кислоты никогда не вызываетъ замѣтнаго осадка или помутнѣнія, что имѣло бы мѣсто, если бы жирно-кислыя щелочи разлагались на нерастворимыя кислыя и легко растворимыя основныя соли. Нейтральный стеариновокислый натрій относится такъ же, какъ и пальмитиновокислый. Чистый нейтральный олеиновокислый натрій растворяется по Kraft'у и Stern'у на холоду въ 10-ти частяхъ воды, что для стеариновокислаго и пальмитиновокислаго наблюдали только при нагреваніи. Однако въ то время какъ растворъ стеариновокислаго или пальмитиновокислаго патрія отъ большого количества горячей воды мутнѣетъ и явственно разлагается, растворъ олеиновокислаго патрія сначала и при дальнѣйшемъ прибавленіи воды остается прозрачнымъ и только 200 частей по вѣсу воды на часть мыла вызываютъ совершенно ничтожное помутнѣніе, которое, должно быть, состоитъ изъ мелкихъ маслянокислыхъ капелекъ; это помутнѣніе слабо замѣтно и при прибавленіи 900 частей воды, а послѣ прибавленія небольшого количества щелочи муть тотчасъ исчезаетъ.

---

<sup>1)</sup> Seifenfabrikant 1894, 669.



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

### **Мыло, какъ медицинскій и гигиеническій препаратъ.**

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

Эти требованія, выяснены по отношенію къ мыламъ Liebreich'омъ <sup>1)</sup>).

---

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der deutschen Gesellschaft für öffentl. Gesundheitspflege. Ref. Ph. Zeitung. 1886. 138.

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

Съ цѣлью усилить дѣйствіе мыла, терапия съ давнихъ временъ начинаетъ комбинировать ихъ съ различными медикаментами.

Такимъ образомъ возникли самыя разнородныя медицинскія мыла, которыя, благодаря работамъ Unna, Eichhoff'a, Geisler'a и многихъ другихъ, нашли очень широкое примѣненіе. Первымъ медицинскимъ мыломъ является онодельдокъ (растворъ камфоры, амміака и мыла въ алкоголь), затѣмъ примѣняемое противъ кожныхъ болѣзней и въ ветеринарной практикѣ петролейное мыло<sup>1)</sup>. Ciresoli<sup>2)</sup> предлагаетъ мыльный

<sup>1)</sup> Pharm. Centralhalle 19, pg. 74.

<sup>2)</sup> Ref. de Pharm. 1880, pg. 51.

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

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

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

<sup>1)</sup> Pharm. Centralhalle 11, 34.

<sup>2)</sup> Pharm. Centralhalle 10, 300.

<sup>3)</sup> Ref Pharm. Centralhalle 1884, 290.

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

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

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

Въ этой массѣ 4% масла остается свободнымъ. По этому

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

<sup>1)</sup> Pharm. Centralhalle 1885, 321.

<sup>2)</sup> Pharm. Centralhalle 1889, 672.

<sup>3)</sup> Rundschau f. Pharmacie, Chemie u. Hygiene. Jahrg. XVIII 3.

ляютъ твердое натровое мыло, послѣднее разлагаютъ разбавленной серной кислотой и хорошо вымыты жирныя кислоты обрабатываютъ калийнымъ шелекомъ. Чтобы помѣшать отвердевію мыла прибавляютъ въ небольшихъ количествахъ глицеринъ. Щелочное мыло готовится посредствомъ прибавленія 4% углекислаго калия, а пересыщенное жиромъ посредствомъ прибавленія къ мылу 3—4% ланолина.

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

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

<sup>3)</sup> Volkmausch Samml. Klin. Vorträge Leipzig.

Основное мыло состоитъ изъ жировой массы, содержащей  $\frac{3}{4}$  чистаго сала и на  $\frac{1}{4}$  чистаго оливковаго масла; этотъ жиръ съ необходимымъ количествомъ натровой щелочи омыляется въ нейтральное мыло. Dr. Eichhoff кромѣ того ввелъ на ряду съ мылами въ кускахъ и порошкообразныя мыла <sup>1)</sup>. Последнія должны дополнять кусковыя мыла, такъ какъ ихъ сухая форма представляетъ больше гарантіи въ прочности многихъ лекарственныхъ веществъ. Другія преимущества по Eichhoff'у порошковая форма приобретаетъ тѣмъ, что, благодаря отвѣщиванію, ее можно лучше дозировать, чѣмъ кусковыя мыла; далѣе тѣмъ, что можно мочить лишь то количество, какое нужно для даннаго дѣйствія, и что его употребленіе стоитъ дешевле. Для аптекарей порошковатыя мыла представляютъ необыкновенный интересъ; именно, тогда какъ для приготовленія мылъ въ кускахъ нужны машинныя приспособленія, порошковатыя мыла можно готовить въ каждой аптекѣ. Какъ основой Eichhoff рекомендуетъ пользоваться нейтральными мылами, а именно смѣсью изъ 75% нейтральнаго стеариноваго и 25% медицинскаго мыла.

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

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

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

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

<sup>1)</sup> Pharm. Centrallhalle, 1894.

этому при соприкосновении мыла с водой происходит отщепление щелочи, так что при употреблении нейтрального мыла <sup>1)</sup>, лишь незначительное количество щелочи может оказывать действие, тем не менее и этим мылам, согласно заявлениям Liebreich'a, нельзя отказать во вредном действии на кожу. Поэтому требование избытка жирных кислот или жира с гигиенической точки зрения должно считаться совершенно законным.

Если мы рассмотрим действие чистого мыла с гигиенической точки зрения, то окажется, что оно имеет большое значение, так как, удаляя механически как с поверхности кожи, так и с загрязненной одежды пыль, грязь и прочие носители инфекционного материала (микроорганизмов), оно тем самым предохраняет от заболзания. Чистым мылом приписывается также и непосредственно дезинфицирующая способность, так как они при более или менее продолжительном воздействии должны в известной степени действовать убивающе на бактерии. Дальнейшим шагом в этой области является усиление вышеуказанного действия мыла с помощью сильных дезинфицирующих средств — сулемы и карболовой кислоты. Примешивая к мылам последние вещества, мы пытаемся достигнуть более полного разрушения, герм. умерщвления инфекционных зародышей. Из всех дезинфицирующих мыл самыми распространенными являются карболовое и сулемовое, которые в предлагаемой работе будут рассмотрены особенно тщательно, как с химической точки зрения, так и со стороны их дезинфицирующих способностей.

Как мы уже видели, свободная щелочь (содержащаяся почти во всех продажных мылах) уже при употреблении чистого мыла оказывает вредное влияние на кожу. К этому в нашей работе присоединяется еще вопрос, насколько химическое соединение веществ, входящих в состав мыла, в состоянии оказывать вредное влияние на прибавленные медикаменты. Химия дает на это ответ: поскольку присоеди-

---

<sup>1)</sup> Сравнительно с мылами, не содержащими свободной щелочи.

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

<sup>1)</sup> Pharm. Centralhalle 1885, 320.

<sup>2)</sup> Pharm. Centralhalle 1890.

<sup>3)</sup> Pharm. Centralhalle 1890, 170.

<sup>4)</sup> Pharm. Centralhalle 1886, 58 и 248.

стойкое сулемовое мыло. Сулемовое мыло уже по внешнему виду не должно отличаться от обыкновенного мыла; сѣрыя пятна, выступающія на немъ, указываютъ на начало возстановленія сулемы; эти пятна позднѣе совершенно покрываютъ мыло, сообщая ему грязно-сѣрый видъ. Въ химико-бактеріологическомъ институтѣ Dr. Aufrecht'a въ Берлинѣ <sup>1)</sup> были тоже изслѣдованы различныя сулемовыя мыла. Рядомъ съ безупречными кусками въ одномъ  $\frac{1}{2}\%$  сулемовомъ мылѣ фирмы, пользующейся хорошей репутацией, было найдено лишь 0,07%. При всемъ томъ изъ результатовъ этого изслѣдованія вытекаеть, что многіе куски мыла имѣли недостатки, причина которыхъ зависитъ отъ нецѣлесообразнаго способа производства. Приготовленіе этихъ мылъ, какъ извѣстно, производится въ большинствѣ случаевъ такимъ образомъ, что лекарственныя примѣси прибавляются къ горячей, расплавленной мыльной массѣ, благодаря чему происходитъ частичное улетучиваніе или разложеніе медикаментовъ. Чтобы устранить эти недостатки, въ послѣднее время были пущены въ продажу также мягкія медицинскія мыла. Послѣднія ведутъ свое происхожденіе изъ лабораторіи Dr. Stephan'a въ Берлинѣ, имѣютъ консистенцію крема, почти безъ запаха, совершенно гомогенны, нейтральной реакціи и легкорастворимы въ алкогольѣ и водѣ. Очень цѣлесообразнымъ является упаковка этихъ мылъ въ трубкахъ, которыя защищаютъ ихъ отъ воздуха, свѣта и какого бы то ни было загрязненія извнѣ.

Были изслѣдованы: 1% сулемовое мыло найдено = 0,962% Hg Cl<sub>2</sub>.  
5% карболовое " " = 3,682% C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> OH.

### Оцѣнка дезинфицирующихъ свойствъ мылъ.

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

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitung, 1873. № 65.

Дезинфекціей въ собственномъ смыслѣ слова называютъ способы умерщвленія патогенныхъ микроорганизмовъ.

Вещества, обладающія такими свойствами называются дезинфекціонными средствами.

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

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

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

Труднѣе выяснить дѣйствіе такихъ важныхъ дезинфекціонныхъ средствъ какъ феноль, сулема и другіе, такъ какъ они не обладаютъ рѣзкими химическими свойствами. Weyland <sup>1)</sup> полагаетъ, что дезинфекціонная способность растворовъ фенола, сулемы и цѣанистыхъ соединений ртути находится въ связи съ ихъ способностью осаждать бѣлки. Однакожь этимъ онъ не желаетъ сказать, что всѣ бѣлокъ осаждающія соединения обладаютъ и сильными дезинфицирующими свойствами, наприм. спиртъ и дубильная кислота. Въ этой послѣдней оговоркѣ видна неосновательность его вывода.

Къ болѣе опредѣленному выводу въ послѣднее время пришли Krönig и Paul <sup>2)</sup>. Въ ихъ обширномъ изслѣдованіи они приходятъ къ слѣдующимъ выводамъ.

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

---

<sup>1)</sup> Centralblatt für Bacteriologie und Parasitenkunde XXI Band №20—21.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Hygiene u. Infectiouskrankheiten Band. XXV. pg. 1.

2) Дезинфекционная способность растворов солей не только зависит от концентрации растворенного металла, но и от характера солей и растворителя.

3) Растворы солей, в которых металл составляет часть сложного иона, вследствие чего концентрация металл-ионов очень мала, дезинфицируют в высшей степени слабо.

4) Действие соли не только зависит от удельного действия иона металла (катиона), но и от действия аниона и от действия не диссоциированной части.

5) Галогидные соединения ртути (также роданистыя и цианистыя ея соединения) действуют пропорционально степени их диссоциации.

6) Дезинфекционная способность водных растворов сулемы ослабляется прибавлением галогидных соединений металлов и от соляной кислоты. По всей вероятности это ослабление дезинфекционной способности зависит от уменьшения электролитической диссоциации.

7) Дезинфекционная способность растворов азотно-кислой, сѣрно-кислой и уксусно-кислой ртути значительно усиливается от умеренного прибавления поваренной соли.

8) Кислоты дезинфицируют в общем пропорционально степени их диссоциационной способности, то есть соответственно концентрации находящегося в растворе иона водорода. Анионы, как не диссоциированные частицы фтористоводородной кислоты, азотной кислоты и трихлоруксусной кислоты, обладают сильно выраженным ядовитым действием. Это действие с разбавлением отходит на второй план перед ядовитыми ионами — водорода.

9) Водные окиси калия, натрия лития и аммония дезинфицируют пропорционально их степени диссоциации, то есть соответственно концентрации находящихся в растворе ионов — гидроксильных (ОН).

Водородные ионы действуют более ядовито на споры сибирской язвы и еще в большей степени на *Staphylococcus ruogenes aureus*, чѣм гидроксильные ионы при той же концентрации.

10) Дезинфекционная способность галоидовъ: хлора, брома, іода ослабляется соответственно ихъ обыкновенному химическому соотношенію т. е. съ повышеніемъ атомнаго вѣса.

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

Хлоръ не подходитъ къ этому ряду ибо онъ обладаетъ болѣе сильнымъ и специфическимъ дѣйствіемъ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Мы брали 5% растворъ сулемы и 25 к. сан. этого раствора взбалтывали съ 1,0 *ferrum reductum* въ теченіи четверти часа. Въ параллельныхъ опытахъ мы брали 25 к. сан. того же раствора сулемы съ прибавленіемъ 5% хлористаго натра и 1,0 *ferrum reductum*, взбалтывая тоже въ теченіи  $\frac{1}{4}$  часа. Послѣ фильтраціи мы опредѣлили содержаніе оставшейся въ растворѣ (еще не разложившейся) сулемы въ 10 к. сан. фильтра.

I. Чистый растворъ сулемы обработанный Fe; неразложившаяся Hg Cl<sub>2</sub> — 2,34%.

II. Чистый раствор сулемы обработанный Fe; неразложившаяся  $\text{HgCl}_2$  — 1,47%.

III. Раствор сулемы съ Fe и 5% NaCl; неразложившаяся  $\text{HgCl}_2$  — 1,21%.

IV. Раствор сулемы съ Fe и 5% NaCl; неразложившаяся  $\text{HgCl}_2$  — 3,90%.

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

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

Вышеупомянутымъ авторамъ Кренигу и Паулу<sup>1)</sup> мы обязаны тѣмъ, что имѣемъ строго опредѣленные условія опытовъ, которыя мы и въ настоящей работѣ по мѣрѣ возможности соблюдали.

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

2) Служащія объектомъ сравненія бактеріи должны имѣть одинаковую стойкость.

3) Количество взятыхъ для опыта бактерій должно быть одинаковое.

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

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

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

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

---

<sup>1)</sup> Op. cit.

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

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

Несовпаденіе результатовъ прежнихъ работъ по большей части объясняются несоблюденіемъ вышеупомянутыхъ условий опытовъ.

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

Первый занимался вопросомъ о дезинфекціонной способности простыхъ мылъ Robert Koch <sup>1)</sup>. Онъ нашелъ что растворъ калийнаго мыла 1:5000 ослабляетъ произростаніе бациллъ сибирской язвы; растворъ 1:1000 совершенно задерживаетъ ростъ. На основаніи этого наблюденія калинное мыло предлагалось для всеобщаго примѣненія.

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

Di Mattei <sup>3)</sup> работавшій съ 2½ и 10% растворами натронаго мыла получалъ болѣе благоприятные результаты. Онъ смѣшивалъ культуры различныхъ микроорганизмовъ съ растворомъ мыла и переносилъ послѣ этого отъ времени до времени 1—2 к. сая. смѣси на питательную среду.

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

<sup>1)</sup> Mittheilungen d. Kaiserl. Gesundheitsamtes Bd. I 235.

<sup>2)</sup> München. med. Wochenschrift 1885 № 36—37.

<sup>3)</sup> Baumgartens Jahresberichte 1889, 501.

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

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

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

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

Jolles <sup>3)</sup> производитъ опыты съ 5-тью различными мылами, содержащими въ среднемъ 66,54—68,41% жирныхъ кислотъ, 7,30—10,10% щелочи и 0,004—0,065% свободной щелочи.

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Hygiene u. Infectiouskrankheiten 1890 Bd. X, 395.

<sup>2)</sup> Archiv. f. Hygiene 1893 Bd. XVIII 335.

<sup>3)</sup> Zeitschrift. f. Hygiene u. Infectious krankheiten 1893 Bd. XV 160.

Выполнение опыта было следующее:

Вибрионам холеры давали произрастать в 20 к. сан. 10% мясном бульонѣ при 25° С. в теченіи 5 дней, а затѣмъ смѣшивали культуру съ 100 к. цен. стерелизованнаго раствора мыла известной концентрации, сохранявшагося при 15° С. Черезъ 1—2, 10, 30, 60 минутъ 6 и 24 часа брали по 0,1 к. цен. смѣси для насѣва культуръ на желатиновыхъ пластинкахъ. При температурѣ 15° С. мыла в 9—10% растворѣ вибрионы умирали в теченіи 1—2 минутъ.

При взаимодействіи в теченіи 10 минутъ растворы всѣхъ мылъ вполне убивали вибрионныя культуры. При 30-ти минутномъ дѣйствіи получились хорошіе результаты уже съ 2% растворомъ, а при трехъ изъ пяти, взятыхъ для опыта мылъ, даже съ 1% растворомъ. В теченіи 6 часовъ получалась полная стерелизациа даже съ 0,6% растворомъ мыла. При повышеніи температуры дезинфекціонная способность мылъ еще болѣе усиливалась.

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

Такъ какъ при прежнихъ опытахъ всѣ мыла имѣли приблизительно одинаковую силу, то на этотъ разъ работа производилась только съ однимъ образцомъ мыла слѣдующаго состава: 67,44% жирныхъ кислотъ, 10,4% щелочи и 0,044% свободной щелочи. Бациллы тифа погибали при температурѣ 4—8° С. в 1% растворѣ мыла черезъ 12 часовъ; съ 3% растворомъ в теченіи 2 часовъ; в 6% в теченіи 15-ти минутъ. При 18° С. дѣйствіе было слабѣе, 1% растворъ мыла убивалъ при этой температурѣ только в теченіи 24-хъ часовъ, 3% в теченіи 12 часовъ, 6% в теченіи 30 минутъ. При температурѣ в 30° С. дезинфекціонное дѣйствіе растворовъ

<sup>1)</sup> Zeitschrift. f. Hygiene u. Infectionskrankheiten, 1895. Bd. XXI 130.

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

Лолесъ приходитъ, на основаніи вышеупомянутыхъ опытовъ, къ заключенію, что растворамъ мыла присуща значительная дезинфекціонная способность по отношенію къ даячаще встречающимся патогеннымъ микроорганизмамъ, и что они могутъ служить наиболѣе цѣлесообразнымъ средствомъ спеціально для дезинфекціи больничнаго бѣлья.

R. Reithoffer<sup>1)</sup> также избралъ объектомъ для своихъ опытовъ вибрионы холеры, бактерію тифа и *Bacterium coli commune*. Онъ производилъ работы съ тремя образцами мыла, съ калийнымъ мыломъ, содержащимъ 39,0% воды, съ миндальнымъ натровымъ мыломъ, (содержащимъ нитробензолъ) съ 34,3% воды и съ калийнымъ мыломъ, приготовленнымъ по патентованному способу, съ 8,9—13,8% воды (различныя куски). Всѣ три образца содержали только слѣды свободной щелочи.

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

Reithoffer придерживался при своихъ опытахъ слѣдующей схемы:

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

<sup>1)</sup> Archiv. f. Hygiene Bd. XXVII. Heft. 4.

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

1) 10% растворы убивали всѣ разновидности вибрионовъ въ теченіи  $\frac{1}{2}$  минуты.

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

3) 1% растворъ убивалъ черезъ 3—5 минутъ вибрионовъ Massana, и въ теченіи  $\frac{1}{2}$  минуты вибрионовъ другого происхожденія.

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

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

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

Предположеніе, что прибавленный для аромата нитробен-

золь усиливает дезинфекционную способность растворов мыла, было подтверждено контрольными опытами автора.

А. Serafini <sup>1)</sup> в статье под заглавием: «Beitrag zum experimentellen Studium der Desinfectionsfähigkeit gewöhnlicher Waschseifen», представляет нам также богатый материал. Автор испытал действие 9-ти различных образцов мыла на вибрионъ Massana. Мыла все были исследованы и содержали в среднемъ 7,8—32,5% воды, 54,7—78,4% жирныхъ кислотъ, 6,0—9,7 щелочи и 0,9—29,8% в водѣ нерастворимыхъ веществъ, свободная щелочь не определялась. Кроме того в 2 образцахъ найдена смола: в одномъ 15%, в другомъ 36%.

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

Выводы работы Serafini слѣдующіе:

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

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

<sup>1)</sup> Archiv f. Hygiene Bd. XXXI 1898, 368

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift. f. Hygiene u. Infections Krankheiten, Bd. XXVII, 1886.

<sup>2)</sup> Pharm. Centralhalle Bd. XXVII, 1886.

язвой шелковыя нити на  $\frac{1}{2}$ , 2, 3, 4 и 5 минутъ. Затѣмъ, обмывши нитки предварительно дистиллированной водой, переносили ихъ на желатиновыя пластинки. Ни на одной изъ нитей нельзя было замѣтить въ теченіи 8 дней развитія бактерій.

Geisler <sup>1)</sup> работалъ съ мыломъ, содержащимъ 2% сулемы. Опыты производились аналогично вышеупомянутымъ съ сибирской язвой съ одинаковыми результатами.

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

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

Nocht <sup>2)</sup> сообщаетъ, что содержащій 5% фенола растворъ мыла убиваетъ сибире-язвенныя споры при 50° С. въ теченіи 6 дней; холера, тифъ и *Staphylococcus aureus* погибали уже отъ 1  $\frac{1}{2}$ % содержанія фенола въ холодномъ растворѣ мыла въ теченіи полчаса.

Также производилъ опыты съ растворами карболоваго мыла Reithoffer <sup>3)</sup>.

При этомъ выяснилось, что эти растворы дезинфицируютъ значительно слабѣе соответственныхъ чистыхъ растворовъ фенола. 1% растворъ фенола убивалъ *Staphylococcus pyogenes aureus* черезъ  $\frac{1}{2}$  часа, между тѣмъ какъ тотъ же растворъ послѣ прибавленія 3% калийнаго мыла давалъ тотъ же результатъ только въ теченіи 1  $\frac{1}{2}$  часовъ. Reithoffer предполагаетъ, что часть фенола связывается щелочью легко разлагающагося мыла, и, благодаря этому, теряетъ свое дѣйствіе.

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

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

<sup>1)</sup> Pharm. Centralhalle, 1889, 676.

<sup>2)</sup> Ibid.

<sup>3)</sup> Archiv. f. Hygiene, Bd. XVII, Heft. 4.

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

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

*Въ химической части:*

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

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

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

*Въ бактериологической части:*

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

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

а) *Hydrargyrum oleiosum*.

б) растворовъ мыла съ прибавленіемъ сулемы.

3) Установленіе дезинфекціонной способности чистыхъ растворовъ фенола сравнительно

а) съ растворомъ фенолнатрія.

б) съ растворомъ карболоваго мыла.

### Методика.

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

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

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

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

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

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

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

Löwe <sup>2)</sup> предложилъ сначала высушивать при низкой температурѣ (60° — 70°), чтобы затѣмъ медленно восходить до 100° — 105° и при послѣдней высушивать до постояннаго вѣса.

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

---

<sup>1)</sup> Benedikt. Analyse d. Fette 246.

<sup>2)</sup> Wagners Jahresberichte 1879. 512.

<sup>3)</sup> Chemik. Zeitung 7. 568.

прибавляют около 25 к. с. алкоголя, подогревают при постоянном помешивании на водяной бане и, наконец, высушивают в сушильном ящике при  $100^{\circ}\text{C}$ . до постоянного веса.

Leo Lichtenstein <sup>1)</sup> применял этот способ, пользуясь конечною температурою в  $104^{\circ}\text{C}$ . Тоже в E. Spaeth <sup>2)</sup> и S. Grünhut <sup>3)</sup> применяют метод Gladding'a модифицируя лишь способ поддержания конечной температуры высушивания, а именно названные исследователи применяют 3-х часовое высушивание в сушильном водяном шкафу. При этом E. Spaeth указывает, что получаемые им результаты несколько выше, но в ряде результатов, получаемых при прямом высушивании мыла.

Watson Smith <sup>4)</sup> предлагает быстро выполнимый и для технических целей достаточно точный метод, представляющий по этому большой интерес и заслуживающий более подробного описания:

5—10 грм. размельченного мыла подогревают в фарфоровом тигле в песочной бане в течение 20—30 минут, пока стеклянная пластинка, которую держат над тиглем, больше уже не вспотевает, по удалении пламени. Само собою разумеется, что следует тщательно избегать пригорания мыла.

Simand <sup>5)</sup> при определении содержания воды в мылах пользуется обезвоженным при  $105^{\circ}\text{C}$ . жирным маслом. 5 гр. мыла поливают в фарфоровой чашке 100 граммами масла и нагревают при  $105^{\circ}\text{C}$ . до тех пор, пока перестают выделяться пузырьки пара.

Следует признать, что все приведенные методы не совсем безупречны, если принять во внимание следующие возможные источники ошибок. Сюда относятся: частое присут-

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitschrift Jg. 29. 90.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angewand. Chemie 1896. 5.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 1899. 261.

<sup>4)</sup> Journal Soc. Dyers u Colourists I 31 Ref. Benedikt Analyse d. Fette 247.

<sup>5)</sup> Der Gerber 1891 № 388—391 Ref. Benedikt Analyse d. Fette 247.

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

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

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

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

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

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

Опредѣленіе глицерина. Мало дѣятельная химическая природа глицерина служитъ причиною большихъ

трудностей при количественном опредѣленіи его. Насколько многочисленны способы качественного опредѣленія глицерина, настолько недостаточны методы количественнаго опредѣленія.

Самый старый способ прямого выдѣленія и взвѣшиванія глицерина даетъ при анализѣ мыль крайне неточные результаты, вслѣдствіе улетучиванія глицерина, во время высушиванія его до постояннаго вѣса. Гох'у <sup>1)</sup> мы обязаны первымъ указаніемъ метода опредѣленія глицерина, дающаго еще болѣе удовлетворительные результаты. Упомянутый изслѣдователь основалъ свой способъ на свойствѣ глицерина въ сильно щелочномъ растворѣ окисляться при обыкновенной температурѣ въ присутствіи марганцево-кислаго калия въ щавелевую и угольную кислоту.

Benedikt и Zsigmondy <sup>2)</sup> измѣнили и усовершенствовали упомянутый методъ, это видоизмѣненіе Benedikt'a и Zsigmondy'и оказалось вполне достигающимъ цѣли, поэтому оно примѣнялось и нами.

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

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

---

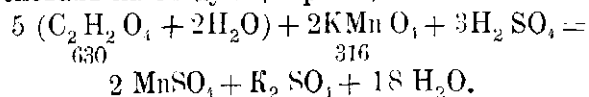
<sup>1)</sup> Chemiker Zeitung 9. 66.

<sup>2)</sup> Ibid. 9. 975.

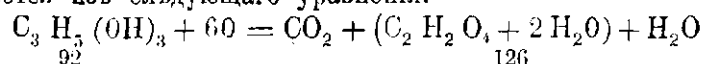
ваться въ зеленый цвѣтъ, и сдѣлается голубою или черно-ватою. вмѣсто этого можно также употреблять тонко измельченный порошокъ марганцевокислаго калия. Смѣсь подогревается до кипѣнія, причемъ выпадаетъ перекись марганца и жидкость принимаетъ красный цвѣтъ; затѣмъ прибавляютъ столько, но не больше, сѣрнистой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

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

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



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



слѣдовательно при установкѣ раствора марганцевоксилого калия, употребляемаго для титрованія (1000 — 6,3 щавелевой кислоты), каждый потраченный к. с. послѣдняго соотвѣтствуетъ 0,0016 грм. глицерина.

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

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

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

Правда, Johnstone <sup>2)</sup> указалъ, что масляная кислота при окисленіи переходитъ почти вполнѣ въ щавелевую кислоту.

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

Allen <sup>3)</sup> предлагаетъ замѣнять прибавку сѣрнистой кислоты

<sup>1)</sup> Benedikt Analyse d. Fette 184.

<sup>2)</sup> Chem. N. 63, 11 Ref. Benedikt Analyse d. Fette 184.

<sup>3)</sup> Commercial organic. Analysis London 1876. Ref. Benedikt Analyse Fette 183.

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

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

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

<sup>1)</sup> Jnangural-Dissertation Leipzig 1890 Ref. Benedikt. Analyse d. Fette 184.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1891 Heft. 13.

<sup>3)</sup> Benedikt Analyse d. Fette 185.

Сало . . . . .	196,5	10,72	$\left\{ \begin{array}{l} 9,94 \\ 9,98 \\ 10,21 \end{array} \right.$	7,84		
Коровье масло . . . . .	227	12,51			11,59	10,59

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

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

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

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

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. 1891. 560 Ref. Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuchungen u. Hygiene Jahrg. 5. 298.

<sup>2)</sup> Chem. Zeitung. 1889. 659.

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

Пользуясь результатами, полученными по способу ацети-лированія какъ сравнительными данными, Legler, Burghardt, Gross и Veau, равно какъ и Nehner <sup>1)</sup> рекомендуютъ однако другой способъ опредѣленія глицерина, основанный на окисленіи глицерина двухромовокислымъ калиемъ въ присутствіи сѣрной кислоты; причемъ обратно титруется непотраченный двухромовокислый калий.

G. Ganter <sup>2)</sup> тоже пользуется двухромовокислымъ кали для окисленія растворовъ глицерина, но опредѣляетъ не избытокъ двухромовокислаго кали, а объемнымъ путемъ образовавшуюся углекислоту.

Plançon и Herbig <sup>3)</sup>, равно и Suhr <sup>4)</sup> рекомендуютъ окисленіе марганцевокислымъ кали въ кислое растворѣ (въ присутствіи сѣрной кислоты).

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

---

<sup>1)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1889. 8. 4; The Analys. 12. 44. Ref. Benedikt Analyse d. Fette 186.

<sup>2)</sup> Zeitschr f. analyt. Chem. 1895. 34. 421.

<sup>3)</sup> Benedikt Analyse d. Fette 187.

<sup>4)</sup> Тоже.

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

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

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

Расчетъ — разница между потраченными к. с. натронной щелочи и взятыми для изслѣдованія 30 к. с. нормальной сѣрной кислоты — производится на окись натрія, причемъ согласно уравненію:  $98\text{H}_2\text{SO}_4 : 62\text{Na}_2\text{O} = 0,049 : 0,031$  каждому потраченному к. с. нормальной сѣрной кислоты соответствуетъ 0,031 грм.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Нормальные растворы получались слѣдующимъ образомъ: продажная химически чистая щавелевая кислота растворялась, растворъ разбавлялся нѣсколькими каплями соляной кислоты и при частомъ помѣшиваніи кристаллизовался. Изъ полученной кристаллической муки ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) послѣ ея высушиванія между фильтровальной бумагой, брали 63 грм. и растворяли въ литрѣ. По этому раствору производилась установка ѣдкой щелочи, причемъ химически чистая водная окись натрія растворялась въ небольшомъ количествѣ концентрированнаго спирта и сквозь стеклянную вату отфильтровывалась отъ нерастворимыхъ примѣсей (соды и др.), за-

тѣмъ разбавлялась такимъ количествомъ воды, чтобы 10 к. с. натронной щелочи точно соответствовали 10 к. с. щавелевой кислоты; такимъ образомъ каждый к. с. раствора содержалъ  $0,04\text{Na}(\text{OH})$ . Нормальная натронная щелочь, которой заразъ мы приготовляли нѣсколько литровъ, сохранялась въ бутылѣ, снабженной трубкою съ натронъ—калькомъ, чтобы воспрепятствовать поступленію углекислоты изъ воздуха. Съ бюреткой, предназначенной для титрованія, бутылъ была соединена такимъ образомъ, что наполненіе бюретки производилось снизу; бюретка, съ своей стороны, сверху была замкнута трубкою съ натронъ—калькомъ. Для приготовления нормальной сѣрной кислоты, которая въ 1 к. с. должна содержать 0,019 грм.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  мы разводили 52 к. с. химически чистой сѣрной кислоты водою до литра и, по охлажденіи, растворъ устанавливали по отношенію къ нормальной натронной щелочи такимъ образомъ, что 10 к. с. кислоты требовали для нейтрализаціи точно 10 к. с. раствора щелочи.

Чтобы окончательно убѣдиться въ правильности своихъ нормальныхъ растворовъ, мы брали въ 3 пробахъ нормальной сѣрной кислоты и определяли содержаніе сѣрной кислоты гезр.  $\text{SO}_3$  вѣсовымъ путемъ. Сѣрная кислота при соблюденіи всѣхъ мѣръ предосторожности осаждалась 1% хлористымъ баріемъ, осадокъ собирался на фильтрѣ, послѣдній сжигался, и изъ полученнаго сульфата барія разсчитывалось количество сѣрнаго ангидрида ( $\text{SO}_3$ ) по слѣдующей формулѣ:

$\text{BaSO}_4 \ 233 : \text{SO}_3\text{SO} = \text{найд. количество} : X$ . т. е. умноженіемъ найденнаго вѣса сѣрнокислаго барита на коэффициентъ 0.3434.

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

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

Предшествующее относилось къ качественному опредѣленію въ мылахъ свободной щелочи и мы должны указать вкратцѣ на цѣлый рядъ предложенныхъ методовъ качественного опредѣленія. Такъ Stas <sup>4)</sup> растираетъ растворъ мыла съ каломе-

---

<sup>1)</sup> Chem. Zeitung 1889. 119.

<sup>2)</sup> Apotheker Zeitung 1897. 177.

<sup>3)</sup> Hellenberg. Annalen 1897.

<sup>4)</sup> Benedikt Analyse d. Fette 248.

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

Naschold <sup>2)</sup> примѣняетъ азотнокислую закись ртути, дающую черную окраску.

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

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

Для количественнаго опредѣленія свободныхъ щелочей Поре <sup>3)</sup> растворяетъ около 30 гм. мыла въ абсолютномъ алкоголѣ, причемъ свободныя и жирнокислыя щелочи переходятъ въ растворъ, углекислая же (также кремнекислая и борнокислая) щелочь задерживается; фильтруетъ и фильтратъ титруетъ послѣ прибавленія феноль-фталена  $\frac{1}{10}$  нормальной соляною кислотою.

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

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

<sup>1)</sup> Zeitsch. f. analyt. Chemie 5, 292.

<sup>2)</sup> Benedikt Analyse d. Fette 248.

<sup>3)</sup> Chem News 43 219. Ref. Benedikt Analyse d. Fette 248.

<sup>4)</sup> Benedikt Analyse d. Fette 248.

раствору мыла застывать во время фильтрации, Spaeth <sup>1)</sup> предложил извлечение мыла слѣдующимъ способомъ:

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

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

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

Въ Фармацевтическомъ журналѣ <sup>4)</sup> указано, что при по-

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angewandte Chemie 1896, 5.

<sup>2)</sup> Helffenberger Annalen 1887, 1888, 1889.

<sup>3)</sup> Benedikt Analyse d. Fette 250.

<sup>4)</sup> Pharm. Zeitschr. 1892, 599.

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

Указывая на недостатокъ пробы мыль на свободную щелочь, (Geisler <sup>1)</sup>) рекомендуетъ производить ее (пробу) помощью сулемы при непосредственномъ увлажненіи мыла, слѣдовательно безъ растворенія и обусловленной этимъ ошибки отъ диссоціаціи.

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

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

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

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

<sup>1)</sup> Pharm. Centralhalle 1899.

занный Г. М. Ногномъ <sup>1)</sup> источникъ ошибокъ, зависящій отъ наступающаго при раствореніи необезвоженнаго вещества, разжиженія абсолютнаго алкоголя, а вслѣдствіе этого и растворенія углекислыхъ щелочей рядомъ съ свободными.

Gräger <sup>2)</sup> рекомендуетъ выдѣленіе мыла въ водномъ растворѣ помощью насыпченія поваренною солью и послѣдующее опредѣленіе остающихся въ растворѣ карбоната и свободной щелочи путемъ титрованія; за вычетомъ опредѣляемой по Норе свободной щелочи, получается щелочь, связанная съ углекислотою. На основаніи аналогіи этого способа съ методомъ Dieterich'a для опредѣленія свободной щелочи и здѣсь примѣнимо сказанное уже тамъ о неудобствѣ этого способа.

Далѣе находящіеся въ мылѣ въ небольшомъ количествѣ бура и силикаты, которые, какъ сказано, не растворяются въ алкоголь, могутъ при своемъ раствореніи въ водѣ и послѣдующемъ титрованіи вызвать бѣльшій расходъ кислоты, чѣмъ это требовалось бы для опредѣленія углекислыхъ щелочей. Для избѣжанія этого источника ошибокъ предложено прямое опредѣленіе углекислоты т. е. разложеніе мыла соляною кислотою и собираніе выдѣляющейся углекислоты въ взвѣшенныхъ трубкахъ съ натръ-известью или въ кали-аппаратахъ.

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

Опредѣленіе общаго количества жира. Аналогично щелочамъ подъ терминомъ общее количество жира мы понимаемъ опредѣленіе всѣхъ жирныхъ кислотъ мыла и жиръ, оставшійся неизмѣненнымъ при омыленіи (нейтральный жиръ).

Для опредѣленія <sup>3)</sup> общаго содержанія жира мы растворяли 5—10 гр. мыла въ небольшомъ количествѣ воды и

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. chem. Industrie 1887, 85. Ref. Benedikt, Analyse d. Fette 250.

<sup>2)</sup> Polyt. Notizblatt 12. 177 Ref. Benedikt Analyse der Fette. 250.

<sup>3)</sup> Benedikt Analyse der Fette 252.

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

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

Въ виду этого, для упрощенія были предложены разные методы. Такъ Е. Мауер<sup>1)</sup> полагаетъ практически виолцѣ пригоднымъ и быстрымъ методомъ, по которому высушивание выдѣленныхъ жирныхъ кислотъ производится путемъ нагреванія въ полукруглой чашкѣ надъ небольшимъ пламенемъ, пока не прекращается трескъ, обусловленный удаленіемъ водяныхъ паровъ, и пачинается развитіе паровъ жирныхъ кислотъ.

Samelson<sup>2)</sup> растворяетъ выдѣленный жирный кружокъ въ абсолютномъ спиртѣ, выпариваетъ послѣдній и высушиваетъ затѣмъ въ теченіи часа въ водяномъ сушильномъ шкафу.

Ни предложенная Gawalowsky'мъ<sup>3)</sup> замѣна предложенная Samelson'омъ растворяющаго средства петролейнымъ эфиромъ,

<sup>1)</sup> Benedikt Analyse d. Fette 253

<sup>2)</sup> Chemik. Zeitg. 1888, 355.

<sup>3)</sup> Zeitsch. f. analyt. Chem. 21, 219.

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

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

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

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

<sup>1)</sup> Dingler, Journal, 125, 385.

<sup>2)</sup> Chem. News 43, 218, Ref. Benedikt Analyse d. Fette 254.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Chemie 23, 100.

<sup>4)</sup> Тоже 26, 27.

<sup>5)</sup> Chem. Zeitung, 1891, 33.

<sup>6)</sup> Тоже, 1890, 1442.

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 5.

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

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

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

Этотъ же методъ, по Benedikt'у <sup>1)</sup> оказывается небезупречнымъ, такъ какъ незначительная часть эфирнаго раствора растворяется въ алкогольно-водномъ слоеѣ.

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

Pons <sup>7)</sup>, Schulze <sup>8)</sup>, равно Meister <sup>9)</sup> предлагаютъ свой методъ для объемнаго опредѣленія жирныхъ кислотъ въ мылахъ.

<sup>1)</sup> Benedikt, Analyse d. Fette 256.

<sup>2)</sup> Polyt. Centralbl. 1854. 667 Ref. Benedikt Analyse d. Fette.

<sup>3)</sup> Wagners Jahresberichte 1865. 320.

<sup>4)</sup> Dinglers Journal 159. 308.

<sup>5)</sup> Benedikt, Analyse d. Fette 257.

<sup>6)</sup> Журналъ Русск. Общ. охран. народн. здравія 1891 г. № 8—9.

<sup>7)</sup> Wagners Jahresberichte 1865. 320.

<sup>8)</sup> Dinglers Journal 191. 245.

<sup>9)</sup> Berlin. Berichte 1873. 1742 Ref. Benedikt Analyse d. Fette 258.

Исходя изъ нормального мыла, которое можетъ быть выбираемо по желанію и служить объектомъ для сравненія, названные авторы пользуются для этой цѣли Clark'овскимъ способомъ опредѣленія жесткости воды, основанномъ на нерастворимости въ водѣ жирнокислыхъ солей щелочныхъ земель. Прибавляя такимъ образомъ къ мыльному раствору растворъ солей кальція или барія, получаютъ выдѣленіе жирныхъ кислотъ въ видѣ солей извести геср. барита; конецъ реакціи узнается по потерѣ способности образовывать пѣну. Основныя черты всѣхъ, предложенныхъ на этомъ принципѣ опредѣленій жирныхъ кислотъ, въ сущности однѣ и тѣ же, такъ что можемъ ограничиться описаніемъ одного метода Pons'a. Последній беретъ для титрованія растворъ хлористаго кальція, такъ приготовленнаго, чтобы 1 к. с. этого раствора точно соответствовалъ 0,01 гр. мыла съ извѣстнымъ содержаніемъ жирныхъ кислотъ, ( $\text{Na}_2\text{O}$  6% жирныхъ кислотъ 64%, воды 30%), слѣдов. 1 к. с. раствора хлористаго кальція въ состояніи прекратить образованіе пѣны въ мыльномъ растворѣ, содержащемъ 0,01 гр. вышеуказаннаго состава мыла. 10 к. с. нормального раствора хлористаго кальція и около 20 к. с. дистиллированной воды наливаются въ бутылъ съ стекляною пробкою, вмѣстимостью въ 60—80 к. с. Съ другой стороны 10 грш. изслѣдуемаго мыла растворяются въ 100 к. с. алкоголя, причемъ нерастворимыя части отфильтровываютъ и изслѣдуютъ отдѣльно. Затѣмъ растворъ разводятъ до литра и даютъ приливающего изъ бюретки въ растворъ хлористаго кальція до тѣхъ поръ пока пѣна послѣ взбалтыванія будетъ оставаться нѣкоторое время.

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

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

растворимых солей свинца, конецъ реакціи устанавливается съ помощью іодъ-кали-бумажки (образованія  $Pb I_2$ ).

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

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

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

Опредѣленіе свободныхъ жирныхъ кислотъ производится аналогично опредѣленію свободныхъ щелочей раствореніемъ выдѣленнаго нижеуказаннымъ способомъ жира въ абсолютномъ спиртѣ и титрованіемъ полученнаго раствора 1/10 нормальнымъ растворомъ фдкого натра.

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

При выборѣ экстрагирующаго средства мы предпочли петролейный эфиръ на основаніи данныхъ Volley'a Perutz'a и другихъ, по которымъ этиловый эфиръ извлекаетъ изъ воднаго раствора большія количества мыла. Сдѣланное Gottlieb'омъ <sup>1)</sup> предложеніе, переводить сначала жирныя кислоты

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

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

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

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

1) Benedikt. Analyse d. Fette 259.

2) Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes. Ref. Ibid. 259.

3) Chemik. Zeitung 1896. XX. 38.

4) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 570.

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

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

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

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

100 ч. олеиновой кислоты даютъ ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) даютъ — 96,81 ч. ангидрида олеиновой кислоты ( $C_{36}H_{68}O_3$ ).

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

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

<sup>1)</sup> Repertorium d. anal. Chem. 4. 165 и 6. 202.

посрединѣ, и запаивной на узкомъ концѣ. Въ расширенную часть трубки кладется изслѣдуемый жиръ; трубка соединяется съ термометромъ, ставится въ бокаль наполненный водою и подогревается. Температура при которой капля жира только начинаетъ вытекать, есть «начальная точка плавленія»; конечной точкою плавленія называется та температура, при которой изслѣдуемая капелька жира становится прозрачною. Очень распространенъ способъ опредѣленія точки плавленія предложенный Ролемъ<sup>1)</sup> по которому устанавливается температура при которой жиръ становится жидкимъ.

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

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

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

<sup>1)</sup> Wiener Academie—Berichte 6. 587. Ref. Benedikt. Analyse. d. Fette. 96.

<sup>2)</sup> F. Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungs-methoden. 1893, Bd. II, s. 458.

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

**Точка застыванія.** Для опредѣленія точки застыванія мы пользовались методомъ Dabican'a <sup>1)</sup>. Реактивная пробирка длиною въ 10—12 и шириною, въ 1,5—2 сант. наполнялось до  $\frac{2}{3}$  жиромъ и подогревалась. Какъ только  $\frac{2}{3}$  этого жира приходила въ расплавленное состояніе, подогреваніе прекращается; жиръ перемѣшивается и тогда вся масса по большей части становится жидкою; въ противномъ случаѣ слѣдуетъ продолжать нагрѣваніе. Затѣмъ въ средину этой массы опускають въ перпендикулярномъ направленіи шарикъ термометра съ дѣленіемъ въ  $\frac{1}{2}$  и отмѣчаютъ температуру, какъ только съ краевъ начинается кристаллизація; затѣмъ помѣшиваютъ термометромъ, температура при этомъ нѣсколько падаетъ, но снова подымается до первоначально отмѣченной высоты, на которой и остается по крайней мѣрѣ 2 минуты; это и есть точка застыванія.

Въ полученныхъ т. о. точки плавленія, и застыванія поправки не вводилось.

**Опредѣленіе іоднаго числа по Нібл'у.** Іодное число показываетъ сколько процентовъ іода можетъ войти въ химическое соединеніе съ жиромъ, и опредѣляетъ такимъ образомъ содержаніе въ жирѣ ненасыщенныхъ жирныхъ кислотъ. Для производства опытовъ требуются слѣдующіе растворы <sup>2)</sup>.

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

<sup>1)</sup> Benedikt Analyse d. Fette. 99.

<sup>2)</sup> Тоже, 150.

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

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

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

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

5. Крахмальный клейстеръ. Свѣже приготовленный 1% клейстеръ.

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

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

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

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

Опредѣленіе коэффиціента омыленія или числа Köttsdorfer'a показываетъ, сколько требуется миллиграммовъ ѣдкаго кали для полного омыленія 1 гр. жира, т. е. необходимое для омыленія жира количество гидрата кали въ %.

Для опредѣленія коэффиціента омыленія <sup>1)</sup> готовятъ въ запасъ <sup>1/2</sup> нормальную соляную кислоту, титръ которой установленъ по гидрату кали и алкогольный растворъ ѣдкаго кали точно установленный обычнымъ путемъ. Для приготовления послѣдняго растворяютъ около 30 г. очищеннаго алкоголемъ ѣдкаго кали въ небольшомъ количествѣ воды, разводятъ до 1 литра виннымъ спиртомъ, свободнымъ отъ сивушныхъ маселъ, оставляютъ стоять на день и фильтруютъ въ бутылъ, закупоренную каучуковой пробкою съ отверстіемъ. Въ отверстіе вставляется пипетка въ 25 к. с., на верхній конецъ которой надѣта каучуковая трубка съ зажимомъ. Бутылъ помѣщается въ умѣренномъ тепломъ мѣстѣ.

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

<sup>1)</sup> Benedikt Analyse d. Fette 133.

опредѣленія, индикатор опорожняется совершенно одинаковымъ образомъ: это лучше всего достигается отсчитываніемъ стекающихъ капель. Затѣмъ колбочку покрываютъ воронкою или вставляютъ въ нее стеклянную трубку, служащую холодильникомъ для обратнаго тока, подогреваютъ на водяной банѣ при частомъ взбалтываніи до слабого кипѣнія, въ которомъ оставляютъ жидкость 15 минутъ, а при трудно омыляющихся жирахъ 30 минутъ и обратно титруютъ  $\frac{1}{2}$  N. соляной кислотой послѣ прибавки 1 к. с. спиртнаго раствора феполь-фталейна.

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

Разница между найденнымъ при обратномъ титрованіи числомъ миллиграммовъ гидрата кали и тѣмъ, которое находилось въ 25 куб. с. ѣдкого кали до опыта, рассчитывается на 1 г. жира; это и будетъ коэффициентъ омыленія.

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

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

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

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

Далѣе многіе образцы изъ изслѣдованныхъ нами мыль обнаружили присутствіе спирта, который опредѣлялся т. о.: мыло растворялось въ водѣ, перегонялось съ прибавленіемъ кусковъ помзы и къ части дистиллата прибавлялись іодъ и ѳдкій кали. Образование іодоформа указывало на присутствіе спирта.

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

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

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

незначительно, что о влиянии его на дезинфицирующие свойства их не может быть и речи, так что и с этой точки зрения не было надобности в количественном определении алкоголя.

О присутствии некоторых неорганических посторонних примесей в исследованных нами мылах мы можем судить по количеству золы: таковое определение нами и производилось следующим образом: 5 — 10 гм. предварительно высушенного мыла озоляли осторожно в фарфоровом тигле известного веса, охлаждали в эксикаторе и после охлаждения взвешивали.

Более подробное исследование минеральных составных частей мыла производилось в нерастворимом в спирту остатке мыла. Последний определялся таким образом, что мелко изрубленное мыло сушат сначала при более низкой температуре, а потом при 100 градусах. Высушенное мыло обливают 8—10 кратным количеством абсолютного спирта и на водяной бане слегка нагревают. Нерастворимая в спирте часть вымывают спиртом, сушат при 100 градусах и взвешивают. В этом нерастворимом остатке могут содержаться:

- 1) В воде растворимые соли, хлориды, сульфаты и карбонаты щелочей, растворимое стекло, бура и т. п.
- 2) В воде нерастворимые минеральные вещества как напр. мѣль, глина, кремнеземъ и т. п.
3. Органические вещества: крахмалъ, декстрины, клей и растительная слизь.

Для определения присутствия углекислой, кремниевой и борнокислой щелочи выщелачивают полученный выше описанным путем нерастворимый остаток холодной водой, фильтруют и определяют в фильтрате щелочь, связанную с угольной, кремневой и борной кислотами, посредством титрования соляной кислотой с Метилоранжем.

Затем жидкость подкисляли соляной кислотой и выпаривали, причем выделялась кремневая кислота, если таковая содержалась в мыле в виде жидкого стекла.

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

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

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

Прибыль въ вѣсѣ аппарата показываетъ количество выдѣляемаго угольнаго ангидрида ( $\text{CO}_2$ ).

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

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

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

Изъ методовъ, предложенныхъ Sutherlands'омъ <sup>1)</sup>, Vohls'омъ <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Zeitsch. f. analyt. Chem. 6, 259.

<sup>2)</sup> Dinglers Journal 201, 53.

Jean'омъ <sup>1)</sup>, Verfoed'омъ <sup>2)</sup>, Storch'омъ <sup>3)</sup> и Моравскимъ <sup>4)</sup>, мы сочли наиболее подходящимъ методъ Storch'a.

Выдѣляемая описаннымъ способомъ жирныя кислоты растворяются въ уксусномъ ангидридѣ  $[(C_2H_3O)^2O]$ , охлаждаются и осторожно смѣшиваются съ сѣрной кислотой уд. вѣса 1,53. Въ присутствіи смолистыхъ веществъ является интенсивное, хотя и скоро исчезающее красно-фіолетовое окрашивание.

При этомъ нужно указать, что растворъ долженъ до смѣшенія съ сѣрной кислотой быть достаточно охлажденнымъ, такъ какъ иначе окрашивание наступаетъ такъ быстро, что реакцію легко просмотрѣть.

Указаніе Ulzer'a <sup>5)</sup>, что реакція эта свойственна не всемъ смоламъ, но главнымъ образомъ пригодна для опредѣленія сосновыхъ смолистыхъ веществъ и ланифоли, могло служить только оправданіемъ для нашего выбора.

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

<sup>1)</sup> Chem. News 26, 207. Ref. Benedikt Analyse d. Fette 218.

<sup>2)</sup> Ibid. 217.

<sup>3)</sup> Ber. d. oesterreich. Ges. f. Förder. d. chem. Ind. 1887, 93. Refer. Benedikt Analyse d. Fette 203.

<sup>4)</sup> Mitth. d. Technol. Gewerbe-Museums in Wien. Ref. Benedikt, Analyse der Fette, 216, 2.

<sup>5)</sup> Ibid. 217.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 21, 585.

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

Нельзя не замѣтить, что много разъ были указаны недостатки примененнаго нами метода. Такъ самъ Gladding считаетъ пужной слѣдующую поправку; а именно на каждые 10 к. с. эфирнаго раствора вычитать изъ полученныхъ результатовъ 0,003359 гр. oleиновой кислоты. Alder Wright и Thompson<sup>1)</sup> стараются дополнить эту поправку. Лесковичъ<sup>2)</sup> указываетъ на ошибки до нѣсколькихъ процентовъ не отрицая однако за методомъ его преимуществъ предъ другими предложенными способами.

Въ виду того, что опредѣленіе представляло для насъ второстепенное значеніе, мы не сочли пужнымъ пользоваться слишкомъ обстоятельнымъ, хотя отличающимся своею точностью методомъ Twitschel<sup>3)</sup>.

### Опредѣленіе фенола въ карболовыхъ мылахъ.

Первый способъ, найденный нами въ литературѣ относительно опредѣленія фенола въ карболовыхъ мылахъ, былъ предложенъ и разработанъ въ Перми профессоромъ Хлопнинымъ въ 1890 году<sup>4)</sup>. Методъ его основанъ на томъ, что феноль легко перегоняется съ помощью водянаго пара изъ

<sup>1)</sup> Chem. News 53, 165. Ref. Benedikt. Analyse d. Fette 222.

<sup>2)</sup> Journal, Soc. Chem. Ind., 1893, 503. Ref. Benedikt. Analyse d. Fette 222.

<sup>3)</sup> Journal, Soc. Chem. Ind., 1891, 804. Ref. Benedikt. Analyse d. Fette 223.

<sup>4)</sup> Журналъ руск. общ. охран. народ. здравія 1891 № 8—9.

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

Приборъ для перегонки состоитъ изъ колбы въ  $\frac{1}{2}$  литра вмѣстимости, въ пробку ея вставлены двѣ стеклянныя трубки, изъ которыхъ одна соединяется съ холодильникомъ, а черезъ другую, изъ другой колбы съ водой, проходитъ черезъ растворъ мыла, водяные пары, увлекаая съ собою феноль.

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

А. П. Аллен <sup>1)</sup> поступаетъ слѣдующимъ образомъ. Въ теплой водѣ растворяетъ 5 грм. мыла, прибавляетъ 20 — 30 к. с. 10% раствора бѣдкаго натра и, послѣ охлажденія, взбалтываетъ

<sup>1)</sup> The Analyst 1896, 103. Ref. Zeitschr. für analyt. Chem. 19. 716.

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

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

---

<sup>1)</sup> Benedikt u. Lewkowitsch, Chem. Analys. of oils, fats and waxes-1895. 637. Ref. Benedikt Analyse d. Fette. 266.

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

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

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

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

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

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 325.

2) Atlas Commercial Organic Analysis Bd. I pg. 315.

3) См. замѣчанія Хлопина Журналъ Русск. Физ.—Хим. Общества 28, 782.

	Растворъ брома.	Найденнаго фенола.
1) 25 куб. с. раствора фенола, (содержація 0,3 феноль)	150,60	0,09731
2) »	150,60	0,09761
3) »	100,10	0,09782
4) »	85,3	0,09749

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

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

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

1) Растворъ сѣрноватистокислаго натра, содержащій 9,763 грм. кристаллической соли въ 1 литрѣ. 2) Растворъ брома, содержащій 2,940 грм. бромноватистокислаго натра ( $\text{NaBrO}_2$ ) и 6,959 грм. бромистаго натрія ( $\text{NaBr}$ ) въ литрѣ воды. 3) Фильтрованный растворъ крахмала. 4) Растворъ іодистаго калия содержащій 1,25 грм. приблизительно въ 20 к. с. воды; готовился для каждаго опыта свѣжій. Растворъ сѣрноватистокислаго натра устанавливался по высушенному, сублимированному іоду.

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

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

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

$$\frac{\text{I.}}{126,85} : \frac{\text{Br.}}{79,95} = 0,05074 : Z.$$

$$Z = 0,0032 \text{ Br.}$$

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

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

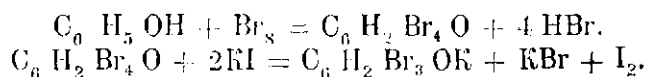
Истрачено было а) 40,2 к. с., б) 40,4 к. с., въ среднемъ 40,3 к. с.

$$\begin{aligned} 0,0032 \times 40,3 &= 0,12888 \\ 0,12888 : 20 &= 0,00644 \end{aligned}$$

Слѣдовательно 1 к. с. раствора брома содержитъ 0,00644 грм. брома.

Подобно Fresenius'у и Makin'у, мы пользовались затѣмъ для той же цѣли растворомъ фенола определенной крѣпости содержащимъ 1,0 грм. послѣдняго въ 1 литрѣ.

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



Такимъ образомъ конечный продуктъ есть трибромфеноль и 1 молек. фенола соответствуетъ 6 атомамъ брома. При 1 опытѣ потрачено было 11,3 к. с. раствора сѣрноватистокислаго натра, слѣдовательно получаемъ:

$$\begin{aligned} 100 &\times 0,0064411 = 0,64414 \text{ Br.} \\ 11,3 &\times 0,003198 = 0,1417 \\ \hline &\text{остается } 0,5027 \text{ Br.} \end{aligned}$$

6 Br : C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> OH.

479,70 : 94 = 0,5027 : Z

Z = 0,0985 фенола (вместо 0,1 грм.)

II-й опыт далъ 0,0982 фенола.

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

1. Тотчасъ обратно титровано.      2. Титровано черезъ 12 час.

a) 0,09860

a) 0,09873

b) 0,09881

b) 0,09812

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

Жидкость нейтрализовали соляною кислотою, дополняли до опредѣленнаго объема и далѣе обрабатывали по способу, Корресчааг'а, описанному нами при опредѣленіи раствора фенола.

1.	Мыла 2 гр.	Раствора фенола 25 к. с.,	Найдено фенола 0,0980 грм.
2.	»	что соответствуетъ	»    »    0,0986    »
3.	»	0,1 грм.	»    »    0,0975    »
4.	»	фенола	»    »    0,0983    »
5.	»	»	»    »    0,0988    »
6.	»	»	»    »    0,0988    »

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

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

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

1.	Кювсовъ мыло 2 гр.	Раствора брома 20 к. с.	Найдено количество фенола	0,00092
2.	»	» 25	»	0,00150
3.	Прог. изъ сала мыла 2 гр.	» 20	»	0,00116
4.	»	» 25	»	0,00127

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

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

зования трибромфенолброма рядомъ съ предполагаемымъ трибромфеноломъ и при вѣсовомъ анализѣ играютъ не маловажную роль. 25 к. с. раствора фенола содержащаго по объемному анализу 1) 0,09830 2) 0,09818 3) 0,09817 г. фенола, смѣшивали по Schmidt'у <sup>1)</sup> съ большимъ избыткомъ свежее приготовленной бромной воды. После осажденія, фильтраціи и промыванія водой мы получали 1) при расчетѣ на трибромфеноль = 0,1169 г. фенола; при расчетѣ на трибромфенолбромъ — 0,0914 г. фенола 2) по расчету на трибромфеноль 0,1172 г. фенола; на трибромфенолбромъ 0,0946 г. фенола.

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

1) по расчету на трибромфеноль	0,1002 г. фенола.
на трибромфенолбромъ . . . .	0,0809 »
2) на трибромфеноль . . . .	0,0986 »
на трибромфенолбромъ . . . .	0,0791 »

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

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

Raschack <sup>2)</sup> предлагаетъ методъ вѣсоваго анализа трибромфенола, по которому избытокъ брома удаляется сѣрнистою кислотою.

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

<sup>1)</sup> Schmidt, Lehrbuch, d. Pharm. Chem., Bd. II.

<sup>2)</sup> Danner Lexikon, d. Verfältsch. u. Verunreinig. d. Nahrungs u. Genussmittel.

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

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

- |                                                           |
|-----------------------------------------------------------|
| 1) Въ 25 к. с. раствора фенола найдено 0,08430 г. фенола. |
| 2) » » » » » » 0,08619 » »                                |
| 3) » » » » » » 0,08510 » «                                |

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

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

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

### Опредѣленіе въ мылахъ сулемы.

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

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

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

Поэтому при анализѣ сулемовыхъ мыль ограничиваются тѣмъ что опредѣляютъ ртуть, находящуюся въ формѣ окиси, переводя ее съ помощью соляной кислоты въ сулему. E. Geisler и O. Kaspar для этой цѣли рекомендуютъ нагревать мыло съ разведенною соляною кислотою, фильтровать, и въ фильтратѣ осаждаютъ ртуть въ видѣ сѣрнистаго соединенія. Согласно этому 10 грм. мелко соскобленнаго мыла смѣшиваются въ объемной стеклянной колбѣ съ 10 грм. разведенной соляной кислоты и 100 грм. воды и кипятятъ въ теченіи 10 минутъ, затѣмъ даютъ совершенно остынуть, сливаютъ жидкость послѣ того, какъ слой жира застылъ. Жиръ еще дважды обмывается водою. Собранная жидкость послѣ фильтраціи выпариваются до 300 грм. смѣшиваются съ необходимымъ количествомъ сѣрнистаго аммонія; образовавшуюся сѣрнистую ртуть собираютъ на взвѣшенномъ фильтрѣ и высушиваютъ при  $100^{\circ}$  C. до постоянного вѣса. 232 части  $HgS$  соотвѣтствуютъ 28 частямъ  $HgCl^2$ .

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

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

нымъ способомъ въ теченіи  $\frac{1}{2}$  часа, дали 0,032 grm. HgS = 0,0276 grm. Hg., соотвѣтственному содержанію въ 3,60% ртути.

1,020 grm. Hydrarg. oleinicum. при кипяченіи въ теченіи 40 минутъ дали 0,063 HgS = 0,0513 grm. Hg. = 5,32% Hg.

1,393 grm. Hydrarg. oleinicum. при кипяченіи въ теченіи 6 часовъ дали 0,237 grm. HgS. = 0,2013 Hg. = 14,81% Hg.

2) 1,710 grm. Hydr. oleinicum. при кипяченіи въ теченіи  $\frac{1}{2}$  часа дали 0,137 grm. HgS. = 0,1181 Hg. = 6,91% Hg.

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

1,132 grm. Hydr. oleinicum. при обработкѣ въ теченіи 3 час. дали 0,245 grm. HgS. = 0,2112 grm. Hg. = 14,75% Hg.

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

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

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

### Постановка бактериологическихъ изслѣдованій.

Что касается постановки нашихъ бактериологическихъ опытовъ, то мы руководились преимущественно работой Кроніа и Рауля,<sup>1)</sup> такъ какъ соблюдая установленныя этими авторами условія, мы были увѣрены, что ошибки встрѣчавшіяся въ работахъ прежнихъ авторовъ, у насъ уже не повторятся. Для опытовъ мы взяли спорозную форму Bac. Anthracis, а вегетативнымъ объектомъ B. Coli commune.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Hygiene u. Infectiouskrankheiten Bd. XXV 1.

Чтобы убедиться в вирулентности нашей культуры сибирской язвы, мы проводили ее предварительно через животный организм. Белая мышь, зараженная под кожу умерла через 26 часов. Полученные из крови ее бактерии мы готовили для наших опытов следующим образом: мы дѣлали посты на 20 застывших трубках съ агаромъ и держали ихъ 3 раза по 24 часа при температурѣ 24° С. въ термостатѣ. Убѣдившись микроскопическимъ изслѣдованіемъ, что колоніи состоятъ почти только изъ споръ, мы снимали ихъ платиновымъ ушкомъ и взбалтывали съ стерилизованной водой. Эту бактериальную эмульсію послѣ фильтрованія черезъ бумажный фильтръ взбалтывали стерилизованной фарфоровой дробью и отдавши стечь лишней водѣ на воронкѣ ихъ высушивали надъ хлористымъ кальціемъ въ жестянкѣ съ продырявленнымъ дномъ при 10° С. въ эксикаторѣ, а затѣмъ, защищенные отъ свѣта, сохранялись при той же температурѣ въ стеклянныхъ банкахъ.

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

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

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

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

1	Вода . . . . .	9,84 %
2	Глицеринъ . . . . .	0,94
3	Общее количество щелочей (Na <sub>2</sub> O) .	9,58
4	Изъ нихъ свободныхъ . . . . .	—
5	» » связанныхъ . . . . .	9,58
6	» » связанныхъ съ углекислотой . . . . .	—
7	Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды) . . . . .	79,00
8	Изъ нихъ свободныхъ жирн. кисл.	0,09
9	Изъ нихъ связанныхъ жирн. кисл.	79,00
10	Изъ нихъ неомыляемаго жира . .	слѣды
11	Нерастворимый въ алкогольъ осадокъ	0,46
12	Зола . . . . .	16,49
13	Точка плавленія жирныхъ кислотъ	32—33 °С.
14	Точка застыванія . . . . .	29,0 °С.
15	Иодное число . . . . .	32,0
16	Коэффициентъ омыленія Koettstorfer'a . . . . .	220,6

Растворы мыла приготавливались на горячей дистиллированной водѣ и передъ употребленіемъ стерилизовались.

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

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

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

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

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

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

Въ качествѣ вегетативной формы мы пользовались *Bacterium coli commune*.

Последній выдѣляется нами изъ кала и опредѣляется нами по общеприпятымъ признакамъ цо типичному росту на пластинкахъ, образованія газовъ изъ сахарнаго бульона и по витроявдоловой реакціи.

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

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

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

# **ТАБЛИЦЫ.**

### Результаты собственных исследований.

Указав методику исследования мыл перейдем теперь специально къ результатам наших исследований.

#### Химическая часть.

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

#### 1) Кокосовыя мыла.

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

#### Химическій составъ въ %.

	а.	б.	в.
Вода . . . . .	20,16	20,68	31,71
Глицеринъ . . . . .	6,58	5,12	7,14
Общее количество щелочей (Na <sup>2</sup> O) . . . . .	7,74	8,80	9,30
Изъ нихъ свободныхъ . . . . .	0,59	1,00	1,20
„ связанныхъ . . . . .	7,03	7,59	7,21
„ связанныхъ съ углекисл. „ кремне-кисл.	0,20	0,36	1,47
„ „	нѣтъ.	нѣтъ.	нѣтъ.
Общее количество жира, кислотъ (ангидриды) . . . . .	64,62	65,26	48,00
Изъ нихъ свободн. жиры, кисл. „ связанныхъ „ „	0,02	нѣтъ.	нѣтъ.
„ неомылимаго жира . . . . .	64,13	64,95	47,67
„ „	0,47	0,31	0,23
Нераствор. въ алкоголь осадокъ . . . . .	0,12	0,41	1,64
Зола . . . . .	13,13	15,02	16,85
Точка плавленія жира, кислотъ . . . . .	40°—42° С.	43,5—44° С.	23°—24° С.
Точка застыванія „ „ . . . . .	38,5° С.	41,0° С.	20,5° С.
Иодное число „ „ . . . . .	43,30	40,20	8,8
Коэффициентъ омыленія Kollstor- fenz . . . . .	194,40	205,2	269,4

П) Яичныя мыла.

- а) Вѣсъ куска 200,0 гр. Ц. 20 в. Цв. жел. (Methylorange) Аром. яичн. масла.  
 б) " " 210,5 гр. Ц. 15 к. " " " "

Химическій составъ въ %.

	а.	б.	Примѣчанія.
Вода . . . . .	20,12	20,22	Проба на азотъ предпринималась съ цѣлью разрѣшить вопросъ, насколько оправдывается обознач. мыль-яичными. Проба производилась такимъ образомъ, что кусочки высушеннаго мыла нагревается съ натроною известью. Въ присутствіе N содержаніихъ веществъ можно было ожидать выдѣленія паровъ NH <sub>3</sub> . Для распознаванія NH <sub>3</sub> мы пользовались смоченною, чувствительною лакмусовою бумажкою. Отрицательный результатъ подтверждался также опредѣленіемъ азота по Kjeldahl'ю.  Нерастворимый въ алкоголь осадокъ содержалъ рядомъ, съ углекислымъ хлористый и сернокислый натръ.
Глицеринъ . . . . .	1,51	5,90	
Общее количество щелочей (Na <sub>2</sub> O) . . . . .	8,87	9,62	
Изъ нихъ свободныхъ . . . . .	0,60	0,92	
„ связанныхъ . . . . .	8,15	8,23	
„ связанныхъ съ углекислотою . . . . .	0,20	0,80	
Изъ нихъ связан. кремне-кисл.	нѣтъ.	нѣтъ.	
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды) . . . . .	65,57	61,27	
Изъ нихъ свободныхъ жирн. кислотъ . . . . .	0,07	0,13	
Изъ нихъ связанныхъ . . . . .	65,34	63,90	
„ неомылимаго жира . . . . .	0,16	0,24	
Нерастворимый въ алкоголь осадокъ . . . . .	1,01	1,03	
Зола . . . . .	15,48	16,72	
Точка плавленія жирн. кислотъ . . . . .	27,0°--28,2°С	28,0°--29,0°С	
Точка застыванія „ . . . . .	24,0	24,50	
Едкое число „ . . . . .	30,4	29,20	
Коэффициентъ омыленія Kofitzorff'ей . . . . .	220,2	222,50	
Азотъ . . . . .	0	0	

Ш) Глицериновые мыла.

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

Химическій составъ въ %.

	а.	б.	Примѣчанія.
Вода . . . . .	25,92	30,88	Нераствори- мый въ алкоголь осадокъ содер- жалъ рядомъ съ углекислымъ хло- ристымъ натрѣмъ и слѣды стронцие- лага патра.
Глицеринъ . . . . .	20,44	16,88	
Общее колич. щелоч. (Na <sup>2</sup> O).	6,79	6,49	
Изъ нихъ свободныхъ . . .	0,29	0,38	
„ связанныхъ . . .	6,10	5,59	
„ „ съ угле- кислотою . . . . .	0,70	0,90	
Изъ нихъ связан. кремнекисл.	нѣтъ.	нѣтъ.	
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды) . . . .	46,53	44,41	
Изъ нихъ своб. жирн. кислоты.	0,03	0,07	
„ связанныхъ . . . . .	46,50	44,34	
„ неомыляемаго жира.	нѣтъ.	нѣтъ.	
Нераствор. въ алког. осадокъ.	1,66	1,74	
Зола . . . . .	12,94	12,82	
Точка плавленія жирн. кислотъ	32,0°—33,0°	34°—34,5°	
Точка застыванія > >	28°	29°	
Иодное число > >	19,0	22,0	
Коэффициентъ омыленія Kötts- torferâ . . . . .	246,4	244,7	

IV) Смолистая мыла.

а) Стоимость фунта 10 коп. Цветъ желтый.

б) „ „ 10 „ „

Химическiй составъ въ %/о.

	а.	б.
Вода . . . . .	23,02	24,56
Глицеринъ . . . . .	2,00	2,34
Общее количество щелочей (Na <sup>2</sup> O) . . .	7,62	7,14
Изъ нихъ свободныхъ . . . . .	0,02	0,14
„ связанныхъ . . . . .	7,60	7,00
„ „ съ углекислою . . . . .	нѣтъ.	нѣтъ.
„ „ кремнекислою . . . . .	нѣтъ.	нѣтъ.
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангид- риды) . . . . .	68,16	66,92
Изъ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ . .	нѣтъ.	нѣтъ.
„ связанныхъ „ „ . . . . .	45,92	41,90
„ несомыляемаго жира . . . . .	0,32	0,46
Смола . . . . .	21,89	21,56
Нерастворимый въ алкоголь осадокъ . . .	0,12	0,31
Зола . . . . .	13,23	12,40
Точка плавленiя жирныхъ кислотъ . . . .	39,3°—42,8°	40,0°—42,0°
Точка застыванiя „ . . . . .	35°	35°
Иодное число „ . . . . .	63	60
Коэффициентъ Kottstorfer'a . . . . .	198,8	201,2

**V) Мыла, раскрашенные подь мраморь.**

а) Стоимости фунта 10 коп. Раскрашенные ультрамариномь.

б) " " " 10 " " " "

**Химический составъ въ %.**

	а)	б)	Примѣчанія.
Вода . . . . .	39,53	37,53	Въ нераствори- мой въ алко- голь части мы- ла, рядомъ съ углекислымъ и кремнекислымъ натромъ, мы вы- дѣлили и опре- дѣлили ультра- маринъ, приме- шенный къ мылу для подкраши- ванія.
Глицеринъ . . . . .	4,13	3,95	
Общее количество щелочей (Na <sup>+</sup> O). . . . .	7,68	7,09	
Изъ нихъ, свободныхъ . . . .	0,10	0,21	
" " связанныхъ . . . . .	5,50	5,70	
" связанныхъ съ углекис- лотой . . . . .	0,45	0,23	
Изъ нихъ связанныхъ съ крем- некислотой . . . . .	1,53	0,95	
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды). . . . .	46,19	48,99	
Изъ нихъ свободныхъ жир- ныхъ кислотъ . . . . .	нѣтъ	нѣтъ	
Изъ нихъ связанныхъ жир- ныхъ кислотъ . . . . .	45,96	48,82	
Изъ нихъ неомыляемаго жира.	0,23	0,17	
Нерастворимый въ алкоголь осадокъ . . . . .	4,71	3,43	
Зола . . . . .	16,01	14,19	
Точка плавленія жирн. кислотъ	35,0°—36	35,0°—36,0°	
Точка застыванія . . . . .	31°	34°	
Тонное число . . . . .	46,3	48,7	
Коэффициентъ омыленія (Kost- storfer's) . . . . .	214,0	210,0	
Кремневая кислота SiO <sub>2</sub> . . . .	1,17	0,90	

**VI) Миндальныя мыла.**

- а) Вѣсъ куска 80,0, гр. Цѣна 15 коп. Цвѣтъ бѣлый. Ароматъ нитробензолъ.  
 б) " " 90,0. " " 10 " " " "

Химическій составъ въ %.

	а)	б)
Вода . . . . .	33,54	34,07
Глицеринъ . . . . .	4,0	5,62
Общее количество щелочей (Na + O). . . . .	9,03	8,13
Изъ нихъ свободныхъ . . . . .	0,95	0,45
„ „ связанныхъ . . . . .	7,24	7,38
„ связанныхъ углекислою . . . . .	1,43	1,02
„ „ кремнекислою . . . . .	нѣтъ	нѣтъ
Общее количество жирныхъ кислотъ (ашидриды). . . . .	53,12	51,75
Изъ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ . . . . .	0,21	нѣтъ
„ „ связанныхъ „ „ . . . . .	52,51	50,53
„ „ неомыляемаго жира . . . . .	0,40	0,22
Нерастворимый въ алкоголь осадокъ . . . . .	0,94	1,23
Зола . . . . .	15,95	15,23
Точка плавленія жирн. кислотъ . . . . .	23,8°—24,4°	27,0°—28,5°
Точка застыванія „ „ . . . . .	20,5	25,2
Тодное число „ „ . . . . .	30,2	28,10
Коэффициентъ омыленія Koettstorfer'a . . . . .	239,3	250,6

### VII. Карболовые мыла.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Вода . . . . .	
Глицеринъ . . . . .	
Общее количество щелочей (N <sub>ox</sub> O) . . . . .	
Изъ нихъ свободныхъ . . . . .	
»    связанныхъ . . . . .	
»    связанныхъ углекислотою . . . . .	
»    "    кремниеслотою . . . . .	
Общее количество жирныхъ кислотъ (ангидриды) . . . . .	
Изъ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ . . . . .	
"    связанныхъ "    "    . . . . .	
"    неомылимого жира . . . . .	
Нерастворимый въ алкоголь осадокъ . . . . .	
Зола . . . . .	
Точка плавленія жирныхъ кислотъ . . . . .	
Точка застыванія "    "    . . . . .	
Иодное число "    "    . . . . .	
Коэффициентъ омыленія Koeststorfer'a . . . . .	
Фенолъ . . . . .	
Кремневая кислота (SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	

Химическій составъ кар

БОЛОВЫХЪ МЫЛЪ ВЪ %.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15,24	16,23	15,56	15,56	17,23	12,61	13,53	11,96	26,72	22,10	9,15	10,20
3,01	8,78	7,83	2,79	19,41	3,70	11,43	2,16	32,63	3,72	2,89	2,84
9,45	9,36	9,18	9,98	7,22	7,77	9,60	8,70	5,16	10,22	10,02	11,00
0,34	0,35	0,40	0,26	0,57	нѣтъ	0,70	0,99	0,43	0,81	0,72	0,62
9,11	9,01	8,78	9,72	6,39	7,55	8,69	7,69	4,73	8,17	8,91	10,02
слѣды.	слѣды.	слѣды.	слѣды.	0,26	0,22	0,21	0,08	слѣды	0,04	0,30	0,36
нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	1,20	нѣтъ	нѣтъ
70,35	61,48	62,96	70,79	19,38	71,52	65,09	68,27	34,37	59,76	71,34	72,17
нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	0,07	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ
70,35	61,27	62,57	70,54	49,38	66,48	64,87	58,18	34,37	59,70	71,52	72,17
нѣтъ	0,21	0,39	0,25	нѣтъ	7,97	0,22	0,09	нѣтъ	0,06	0,12	0,37
0,51	0,47	0,40	0,64	1,32	2,23	0,37	0,17	1,86	4,05	1,57	0,85
16,27	15,16	16,02	17,49	12,58	15,69	16,52	15,38	9,86	18,20	18,67	19,02
22,3—23,0	22,0—22,8	23,2—24,0	23,5—24,0	35,0—35,5	41,0—41,8	23,5—24,5	22,0—22,5	25,0—25,5	31,0—31,5	43,0—44,0	39,5—40,0
21,0	21,0	21,0	22,0	32,5	39,0	21,5	20,0	22,0	30,5	41,5	37,5
25,48	9,1	15,35	18,51	36,37	35,66	16,7	60,4	20,30	25,5	48,60	23,12
226,80	254,50	248,9	239,5	222,8	198,1	230,2	197,3	242,7	240,0	209,2	211,6
2,01	5,10	4,27	1,44	5,23	2,31	3,68	1,23	3,10	2,45	1,32	3,25
нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	1,16	нѣтъ	нѣтъ

### VIII. Сулемовыя мыла.

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

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

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

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

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

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

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

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

9) *Сулемовое мыло* безъ указанія % содержания сулемы, вѣсъ 65,0 гм., безъ упаковки 63,5 гм., цѣна 20 коп., цвѣтъ желтый, аромать слабый.

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

лина, вѣсъ 90,0 грм., безъ упаковки 81,0 грм., цѣна 25 к.  
цвѣтъ зеленый, аромать слабый.

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

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

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

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

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

а) Химическiй составъ су

№ №	1	2	3	4	5	6
Вода . . . . .	8,41	7,35	9,72	8,10	12,29	4,30
Глицеринъ . . . . .	1,32	0,41	0,73	7,3	2,93	2,40
Общее количество щелочей (Na <sup>2</sup> O) . . . . .	9,96	9,60	9,60	9,96	8,78	9,30
Изъ нихъ свободныхъ . . . . .	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ
„ „ связанныхъ . . . . .	9,76	9,60	9,50	9,76	8,78	9,18
„ „ „ съ угле- кислотой . . . . .	0,20	слѣды	0,10	0,20	слѣды	0,12
Общее количество жирныхъ кислотъ(мылн(фиды). . . . .	79,43	81,61	78,51	71,72	71,69	82,82
Изъ нихъ свободныхъ кислоты . . . . .	0,09	0,12	0,32	0,27	0,12	0,16
„ „ связанныхъ . . . . .	79,39	78,92	76,01	73,23	60,28	82,26
„ „ неомыслемато жира . . . . .	3,95	2,60	2,15	1,22	5,29	0,41
Нерастворимый въ алкоголь осадокъ . . . . .	1,20	1,06	1,50	2,30	0,92	1,30
Зода . . . . .	17,35	16,67	17,01	18,62	17,17	16,42
Точка плавления жирныхъ кле- лотъ . . . . .	25,0—26,0	30,0—30,5	35,5—36,5	34,0—35,0	39,6—40,5	42,5—43,0
Точка застыванiя жирныхъ кислотъ . . . . .	22,5	28,0	33,5	32,5	38,0	39,0
Иодное число жирныхъ кислотъ	28,10	30,00	41,37	35,20	33,10	52,50
Коэффициентъ омыленiя Koetts- tonfega . . . . .	224,0	221,2	215,8	233,1	215,6	192,0
Сулема . . . . .	0,18	0,30	0,392	0,065	0,42	0,1868
Разница въ % . . . . .	64%	40%	21,6%	—	58%	62,64%

ЛЕМОВЫХЪ МЫЛЬ ВЪ <sup>0%</sup>0.6.

7	8	9	10	11	12	13	14	15
12,80	15,70	12,32	9,45	14,35	14,90	23,87	36,86	8,23
8,00	6,40	4,80	3,20	4,78	6,20	6,55	7,00	4,23
8,10	8,64	9,15	8,12	8,20	8,80	8,70	7,23	8,43
нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ	нѣтъ
8,10	7,66	9,07	8,12	8,12	8,76	8,50	7,23	8,43
слѣды	0,98	0,08	слѣды	0,08	0,04	0,11	слѣды	слѣды
70,66	68,55	72,30	79,93	71,05	66,48	58,76	48,29	78,86
0,08	нѣтъ	0,17	0,48	0,08	0,22	0,19	0,11	0,19
65,64	67,23	69,83	70,09	68,14	63,08	58,23	47,61	76,45
4,94	1,32	2,30	9,36	2,83	3,18	0,34	0,57	2,22
0,82	1,98	1,50	0,56	0,89	0,70	1,23	0,84	1,21
14,70	16,23	16,40	15,91	14,73	15,53	15,79	13,09	15,23
36,8—37,9	33,5—34,5	37,5—38,5	39,0—40,0	41,2—41,8	32,3—32,8	24,5—25,0	23,5—24,5	43,0—43,5
34,5	31,0	35,0	37,5	38,0	30,0	22,5	21,0	41,0
29,20	48,20	40,00	42,75	50,89	31,11	9,10	8,70	32,70
224,0	200,0	225,0	193,7	2051,1	237,7	257,8	263,0	194,7
0,024	0,012	0,17	0,48	0,32	0,47	0,29	0,221	0,06
76%	—	—	4%	36%	6%	42%	55,8%	68%

в) Химический состав сулемовых мыл в % послѣ 3-хъ мѣсячнаго  
сохраненія.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Вода . . .	8,02	7,11	9,41	7,55	11,43	4,20	11,75	13,40	11,03	8,90	12,90	13,01	19,12	32,42	7,56
Иодное число . . . . .	28,0	29,35	43,20	34,90	31,85	52,30	30,10	48,0	38,0	39,0	50,50	30,40	9,50	8,60	32,50
Найденная сулема . . .	0,179	0,260	0,243	0,054	0,37	0,12	слѣды	слѣды	0,15	0,339	0,30	0,35	0,09	0,11	0,09
	Разница съ содержащемъ сулемы опредѣляемымъ 3 мѣсяца тому назадъ (табл. а).														
	0,55%	13,33%	38,0%	17,0%	11,90%	35,80%	—	—	11,80%	30%	6,26%	25,50%	62,06%	95,02%	43,75%



Т А Б Л И Ц А II.

Опыты съ *Bacterium coli commune*.

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

Т А Б Л И Ц А III.

Опыты съ *Bacterium coli commune*.

Растворы употреблен- ные для опытовъ.	Опыты.	Время дѣйствія.							Контроль- опыты.
		1 м.	3 м.	5 м.	10 м.	15 м.	20 м.	30 м.	
Сулемовый растворъ 1:1000.	а в	+	—	—	—	—	—	—	+
Сулемовый растворъ 1:2000.	а в	—	—	—	—	—	—	—	+
Карболовый растворъ 0,15%.	а в	+	+	+	—	—	—	—	+
Карболовый растворъ 0,25%.	а в	+	+	—	—	—	—	—	+
0,5 сулемовое мыло, 5% растворъ, (сод. сулемы 1:1000).	а в	+	+	+	—	—	—	—	+
1% сулемовое мыло, 5% растворъ, (сод. сулемы 1:2000).	а в	+	+	—	—	—	—	—	+
3% карболовое мыло, 5% растворъ, (сод. 0,15% фенола).	а в	+	+	+	+	—	—	—	+
5% карболовое мыло, 5% растворъ, (сод. 0,25% фенола).	а в	+	+	+	—	—	—	—	+
Нейтральное мыло, 5% растворъ.	а в	+	+	+	—	—	—	—	+
Мыло содерж. 0,5% Na(OH), 5% растворъ.	а в	+	+	+	—	—	—	—	+
Мыло содерж. 1% Na(OH), 5% растворъ.	а в	+	+	—	—	—	—	—	+
Мыло содерж. 5% жирн. кислотъ, 5% растворъ.	а в	+	+	+	+	—	—	—	+



### Оцѣнка полученныхъ результатовъ и выводы.

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

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

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

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

Обозначеніе мыла яичными не соотвѣтствуетъ ихъ составу.

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

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

Однако преобладающее число изслѣдованныхъ мылъ приближаются къ определенной границѣ (9,45 — 15,21% въ 8 мылахъ, которое даетъ намъ право считать 4 образца съ высокимъ содержаніемъ воды, за малоцѣпныя.

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

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

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

Что же касается главной составной части фенола, то содержаніе его въ изслѣдованныхъ нами 12 образцахъ тоже оказалось колеблющимся въ довольно широкихъ предѣлахъ (1,32—5,23%). Четыре изъ изслѣдованныхъ образцовъ, 2, 3, 6, 11 которые поступили въ продажу съ указаніемъ количества содержащагося въ нихъ фенола, частью содержали указанные количества, частью обнаружили значительныя отступленія.

Образецъ № 2,	значится 5%	найдено 5,10%	фенола.
» 3,	» 5%	» 4,27%	»
» 6,	» 10%	» 2,31%	»
» 11	» 4%	» 1,32%	»

Аналогичные факты были найдены и Хлопинымъ:

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

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

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

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

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

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

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

Если прослѣдить измѣренія въ содержаніи ртути въ формѣ окиси (растворимой въ  $\text{HCl}$ ), то въ большей части сулемовыхъ мылъ замѣчается значительная потеря послѣдней причемъ и подробный химическій анализъ оказывается безсильнымъ дать хотя бы указанія на причины этого явленія. Какая либо зависимость отъ содержанія свободныхъ щелочей исключается, такъ ни одинъ изъ изслѣдованныхъ образцовъ не содержитъ таковыхъ. Подобнымъ же образомъ нельзя приписать какое нибудь значительное вліяніе углекислымъ щелочамъ, такъ какъ пониженіе содержанія сулемы не находится ни въ какой связи съ найденными количествами углекислыхъ щелочей. Такъ напр., образчикъ съ содержаніемъ углекислыхъ щелочей въ 0,20% обнаруживаетъ въ сравненіи съ образцомъ 3 — съ 0,1% содержаніемъ углекислыхъ щелочей болѣе слабое уменьшеніе сулемы.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Результаты бактериологическихъ изслѣдованій сопоставлены нами въ четырехъ таблицахъ.

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

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

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

Химическая часть нашей работы дала намъ указаніе рту-

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

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

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

## ВЫВОДЫ.

1. Указанная Клобид'омъ и Раул'емъ зависимость дезинфекціонной силы отъ условій диссоціацій подтверждается экспериментально для сулемы на основаніи способности ея возстановляться металлическимъ желѣзомъ.

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

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

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

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

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

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

Примѣсей, указывающихъ на фальсификацію, не было найдено.

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

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

8. Содержаніе сулемы или калийнаго, содержаніе ртути въ формѣ окиси, въ изслѣдованныхъ нами мылахъ, въ общемъ не соответствуетъ даннымъ фабрикантовъ обозначенныхъ на этикеткахъ.

9. На изменяемость сулемовых мыль оказываютъ вліяніе продолжительность сохраненія, содержаніе свободныхъ щелочей и содержаніе воды, также и составъ жирныхъ кислотъ (іодное число.)

10. При оцѣнкѣ дезинфекціонной силы мыль, какъ чистыхъ, такъ и сулемовыхъ и карболовыхъ, нельзя руководствоваться только опредѣленіемъ въ нихъ количество дезинфицирующаго вещества, а необходимо специальное бактериологическое изслѣдованіе.

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

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

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

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

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

## ПОЛОЖЕНІЯ

1. Существующее въ настоящее время количество анализовъ мыль еще слишкомъ недостаточно для того, чтобы можно было по нимъ установить точную норму въ отношеніи дозволеннаго состава мыль. Для оцѣнки дезинфицирующихъ свойствъ мыль, рядомъ съ химическимъ должно идти рука объ руку и бактериологическое изслѣдованіе.

2. Часто предъявляемое къ мыламъ требованіе относительно отсутствія свободныхъ щелочей въ мылахъ имѣетъ основаніе по отношенію къ косметическимъ мыламъ но отнюдь не къ мыламъ дезинфицирующимъ.

3. При изслѣдованіи дезинфицирующей способности мыль особенно желательнымъ оказывается точное указаніе условій опытовъ, причемъ слѣдуетъ стремиться къ извѣстному единству, такъ какъ главнымъ образомъ въ отсутствіи послѣдняго и нужно искать объясненія встрѣчающихся въ литературѣ противорѣчій.

4. Крайне желательно опредѣлить закономъ указывать время приготовленія сулемовыхъ и феноловыхъ мыль вмѣстѣ съ обозначеніемъ истиннаго содержанія въ нихъ количества сулемы и фенола.

5. При опредѣленіяхъ точки плавленія жирныхъ кислотъ требуется указаніе и примѣненныхъ способовъ опредѣленія.

6. Разрѣшеніе приготовленія части Галеновыхъ препаратовъ въ аптекахъ дѣлаетъ контроль ихъ еще болѣе необходимымъ.

---