

159
ИЗЪ ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ПРОФ. Г. В. ХЛОПИНА ВЪ ЮЖЕЕВЪ.

614.877

ДАЛЬНѢЙШІЯ ИЗСЛѢДОВАНІЯ

ОТНОСИТЕЛЬНО ВРЕДНЫХЪ СВОЙСТВЪ

НЕФТИ И ЕЯ ПРОДУКТОВЪ

ДЛЯ РЫБЪ И ЖИВОТНЫХЪ.

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

ДИССЕРТАЦІЯ НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

И. Д. Рупциса.

КАФЕДРА ГИСТОЛОГИИ

1-го Х.М.И.

№ 1598

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

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

1901.



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

Декавъ В. Курчинскій.

О Г Л А В Л Е Н І Е.

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

В В Е Д Е Н И Е.

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

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

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

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

ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ.

I.

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

Горючіе газы, выходящіе изъ трещинъ земли на Апшеронскомъ полуостровѣ, были извѣстны уже въ глубокой древности. Въ мѣстахъ ихъ распространения возникъ за нѣсколько столѣтій до Р. Х. культъ огнепоклонниковъ, которые устраивали тамъ свои храмы. Не менѣе знакома была маслянистая жидкость, постоянно сопровождающая горючіе газы. Эта жидкость получила впоследствии названіе нефть (отъ персидскаго «nafata» — вытекать). Смотри на нее, какъ на даръ боговъ, огнепоклонники признавали за ней чудодѣйственныя силы и поэтому употребляли ее какъ лекарство отъ разныхъ недуговъ. Употреблялась нефть, какъ внутреннее и какъ наружное средство. Высохшимъ подъ влияніемъ солнца и воздуха масломъ они пользовались для поддержанія священнаго огня въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ самыхъ источниковъ газовой не было. Отсюда нефть, какъ хорошій горючій матеріалъ, нашла примѣненіе и для болѣе обыденныхъ цѣлей. Какъ таковой была она по свѣдѣніямъ Марка Паоло привезена въ 13 вѣкѣ даже въ Багдадъ, гдѣ ее, какъ и въ другихъ мѣстахъ, начали примѣнять для освѣщенія. Но сырая нефть для такихъ цѣлей не была пригодна. Чисто эмпирически были найдены способъ очистки перегонкой. Перегнанную нефть въ Баку описываютъ еще въ 1735 и 1771 годахъ Лерхъ и Гмелинь¹⁾.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 1) Соларовое масло тяжелое, уд. вѣса 0,885—0,90 t° водяного пара 150°—180°
- 2) Веретенное > 0,894—0,896 > 180°—209°
- 3) Машинное > 0,903—0,910 > до 290 выше
- 4) Цилидровое > 0,912— 960
- 5) Остатокъ—гудровъ

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

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

- 1) астралий, уд. в. 0,835—0,840 } очищаются сѣрной кислотой
- 2) пиронафтъ > > 0,857—0,862 } и ѣдкимъ натромъ,

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

3) въ кубѣ остается соларовый деготь.

Соларовый деготь обрабатывается дальше и даетъ:

1) соларовое масло для отопленія,

2) вазелиновое или гарное масло уд. в. 0,860—0,870,

3) парфюмерное масло уд. в. 0,870,

4) деготь для отопленія.

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

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

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

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

Техническая сторона обработки нефти совершенствовалась довольно быстро, между тѣмъ, какъ ея химическая натура была мало извѣстна. Хотя въ послѣднее 20-лѣтіе появился цѣлый рядъ работъ, касающихся изслѣдованія бакинской нефти, однако изслѣдованія и этой послѣдней еще далеко не закончены. Что же касается другихъ сортовъ нефти, хранящихся въ нѣдрахъ земли Россіи, то о нихъ и говорить нечего. За исключеніемъ первыхъ изслѣдованій Девилля¹⁾, произведеннаго элементарные анализы и опредѣлившаго нѣкоторыя физическія свойства кавказской нефти, до конца 70-хъ годовъ почти ничего не было извѣстно о химическомъ составѣ русской нефти. Изслѣдованія послѣднихъ 2-хъ десятилѣтій обнаружили въ кавказской нефти цѣлый рядъ органическихъ соединений, между которыми первое мѣсто занимаютъ углеводороды разной структуры, потомъ кислородъ, сѣру и азотъ содержащія вещества.

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

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

Сначала Марковниковъ не признавалъ идентичности парафеновъ съ гексагидробензолами; онъ видѣлъ въ нихъ совершенно новый рядъ углеводородовъ, которымъ далъ названіе нафтены. Хотя впоследствии тождество парафеновъ, нафтеновъ и гексагидробензоловъ выяснилось, однако новые углеводороды удержали названіе нафтеновъ. Такихъ нафтеновъ было изолировано Марковниковымъ и Оглоблинымъ¹⁾ отъ $C_nH_{14}-C_{15}H_{30}$ съ точкой кипѣнія отъ $96^{\circ}-248^{\circ}$ С. Количество нафтеновъ, содержащихся въ сырой нефти, авторы опредѣляли до 80%. Остальные 20% нефти состоятъ, кромѣ парафиновъ и олефиновъ, изъ ароматическихъ углеводородовъ, какъ то: псевдокумолъ, дурола, изодурола, діэтилтолуола, изоамила и углеводородовъ, принадлежащихъ къ рядамъ C_nH_{2n-10} и C_nH_{2n-12} . Точки кипѣнія послѣднихъ углеводородовъ до 300° . Углеводороды высшихъ фракцій почти что не изслѣдованы. Менделѣевъ и Кремеръ²⁾ подозрѣваютъ въ нихъ присутствіе терпеновъ. По Тумскому²⁾ фракція выше 360° содержитъ нафтилены, ацетилены, терпены, политерпены и кристаллическіе углеводороды состава C_nH_2 и $C_{14}H_2$. Изъ дѣйствія сѣрной кислоты на фракціи маселъ и остатки Тумскій заключаетъ, что въ нихъ отсутствуютъ нафтены, которые почти индифферентно относятся къ сѣрной кислотѣ. Нафтены тоже не обладаютъ вязкостью и тяжестью, что свойственно высококипящимъ углеводородамъ.

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

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

²⁾ Тумскій. Технология нефти, стр. 85.

³⁾ Ibid., стр. 86.

⁴⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXXI, стр. 358.

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

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XIII, стр. 455.

³⁾ Berliner Berichte, 1880, pag. 1818.

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

Главные свойства, отличающія нефтени отъ другихъ углеводородовъ, слѣдующія:

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

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

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

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

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

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XV, стр. 256.

³⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XIV, стр. 300.

⁴⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXI, стр. 130.

рымъ принадлежать многие алкалоиды, доказана Коноваловымъ ¹⁾ превращеніемъ мононафта на нитросоединеніе, которое возмознавляется оловомъ и соляной кислотой, причѣмъ получается мононафтениаминъ—изомеръ конинна. Съ другой стороны нефтени находятся въ связи съ соединеніями жирнаго ряда, что доказалъ Зелинскій ²⁾, получившій синтетической гексанафтенъ изъ диметилпимелиновой кислоты.

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

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

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

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

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. XXI, стр. 131.

²⁾ В. Berichte, 1895, стр. 700.

³⁾ Ж. Р. Ф. Х., т. XV, стр. 345.

створа осаждаются хлористым кальцием. Осадок кальцевых солей кислот разлагают серной кислотой, и эфиром извлекают свободные кислоты. Жидкость, освобожденная от осадка кальцевых солей кислот, подкисляется соляной кислотой и перегоняется. В перегонь посредством бромной воды открываются фенолы. При дальнейшей перегонке получаются маслообразные капли, трудно растворяющиеся в воде и напоминающие своим запахом этил-критоновую и валериановую кислоты. В реторте остаются бурны маслообразные кислоты, не переходящие с парами воды. Особенно много кислот — нафтеновых кислот — Марковников нашель в керосинном и соларовом дестиллатах, в машинном же масле — мало.

Фенолы, по сообщениям Тумскаго, находятся в нефти в весьма малом количестве; они еще не исследованы. В жирных щелоках они растворяются легко, но не в углекислых. Свойство сырых нефтяных дестиллатов бурить при стоянии надо приписать фенолам.

Смолистых веществ Марковниковым выдѣлено из мазута до 3%, но они тоже еще не исследованы.

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

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. 29, стр. 693.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹⁾ Musprats Technische Chemie. 1900, стр. 2232.
²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. 31, стр. 568.
³⁾ Berliner Berichte, т. 22, стр. 3303.
⁴⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. 29, ст. 415.
⁵⁾ Ж. Р. Ф. Х. О., т. 29, стр. 158.
⁶⁾ Monatshefte für Chemie, XII, стр., 498.
⁷⁾ Врачъ № 51. 1898 г., отдѣльный оттискъ.
⁸⁾ Berliner Berichte 1900 г. № 15. Журналъ медицинскаго департамента 1899 г. Азотистыя основанія бакінской нефти, ихъ химическій составъ и фізіологическія свойства.

СВОЙСТВА НАФТЕНОВЫХЪ КИСЛОТЪ.

К И С Л О Т Ъ.	Кривизна- щип.	t° критич. кислоты.	t° критич. жидко- гофора.	t° плавленія амфн.	Кристаллич. соли.	Нагрѣтвыя соли.	Азотур.	Примѣчаніа.
Гександифеновая ¹⁾ . . .	Дликоств.	215—217	165—167	123,5	Кристаллич. ил.	—	—	По Марковникову ²⁾ это а. метилди- тиоэтиленар- биолова к.
Гептадифеновая ³⁾ . . .	Дликоств.	215—216	164—165	120—123,5	—	Кристаллич. платинич.	Марковни- ковъ. Амфн.	—
Октоадифеновая ⁴⁾ . . .	Кривоств.	237—239	190—192	133	—	Кристаллич. платинич.	Марков- никовъ. Кристаллич.	—
Мета-нитро- фенолы	Дликоств.	241—242	190	180—181	—	Кристаллич. платинич.	—	—
Пара-нитро- фенолы	Кривоств.	245	196—197	155—156	Тонкая платинич.	Аморфна.	—	—
н. ⁴⁾ . . .	Кривоств.	229—241	192—194	22, — 221	Изм.	Изм.	—	—
α-нитро- фенолы	Дликоств.	237—238	189—190	128—129	Бристаллич.	Узлы по- рошочкѣ. Аморфна.	—	—
Нонандифеновая ⁵⁾ . . .	Дликоств.	251—253	202—206	126—127	Аморфна.	—	—	—
Декадифено- вая ⁶⁾ . . .	—	251—257	211—213	128—130	—	—	—	—
теновая ⁷⁾ . . .	—	257—261	208	116—118	—	—	—	—
н. ⁹⁾ . . .	—	225—228	до	121—123	—	—	—	—
Ундецидифеновая ⁷⁾ . . .	—	—	216	201—205	—	—	—	—
Додецадифеновая ⁸⁾ . . .	—	—	205—285	226—229	—	—	—	—
Тридецидифеновая ¹⁰⁾ . . .	—	—	225—230	—	—	—	—	—
							Марковни- ковъ и Одолобинъ.	Цвѣтныя съ пет- ролевой к. Гел- ли ⁷⁾ .
							Харичковъ.	

¹⁾ Berliner Berichte, т. 23, стр. 867 и т. 24, стр. 1804. ²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. т. 29, стр. 47. ³⁾ Berliner Berichte, т. 24, стр. 2710.
⁴⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. т. 23, стр. 632. ⁵⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. т. 27, стр. 3. ⁶⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. т. 27, стр. 4. ⁷⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. т. 15, стр. 346.
⁸⁾ Berliner Berichte, 1874, стр. 1216. ⁹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. т. 15, стр. 346. ¹⁰⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. т. 29, стр. 632.

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

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

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

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

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

Что касается азота, то присутствіе его констатировано въ нефти болѣе подробно изслѣдованіями. Такъ Reschm нашелъ азотъ въ американской нефти, Engler — въ эльзасской, Залозецкій въ австрійской, проф. Хлопинъ и Шестаковъ — въ русской нефти. Въ одномъ сортѣ американской нефти азота находится даже до 3%. Сравнительно малый процентъ содержанія азота можно объяснить тѣмъ, что образованіе нефти произошло въ двухъ фазахъ: 1) быстро разлагались азотъ содержащіе части труповъ, 2) оставшіеся жиръ при нагреваніи подъ давленіемъ далъ нефть. Такого рода разложене труповъ, гдѣ сначала исстаетъ азотъ, мы замѣчаемъ при образованіи такъ называемаго жирюоска.

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

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

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

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

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

Вслѣдствіе полимеризаціи непредѣльныхъ углеводородовъ, образуются высококипящіе, тяжелые и вязкіе углеводороды, входящіе въ составъ смазочныхъ маселъ.

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

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

¹⁾ Berliner Berichte, т. 24.

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

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

Загрязнение Волги нефтью.

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

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

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

¹⁾ «Врачъ» за 1900 г., № 5.

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

Первое мѣсто между источниками загрязненія занимаетъ утечка нефти при транспортѣ. За исключеніемъ товарищества бр. Нобель, которое обыкновенно перевозитъ свои продукты въ желѣзныхъ судахъ, почти вся остальная нефть транспортируется въ весьма примитивныхъ деревянныхъ баржахъ—нефтянкахъ. Такъ какъ продукты прямо вливаются въ баржи, то, благодаря ихъ свойству просачиваться черезъ дерево, получается значительная потеря нефти, достигающая, по расчетамъ д-ра Гримма ¹⁾, въ новыхъ судахъ до 3%, для плохихъ вдвое больше. Эти %⁰/₁₀₀ рассчитаны для дороги отъ Астрахани до Нижняго-Новгорода. Тумскій ²⁾ допускаетъ въ среднемъ лишь 2% утечки для деревянныхъ судовъ и 1% для желѣзныхъ, причемъ потеря при перевозкѣ въ послѣднихъ обусловливается неосторожной перекачкой. Въ Астрахань, откуда почти все количество нефти и ея продукты транспортируется по Волгѣ изъ Баку было привезено:

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

²⁾ Тумскій, Обработка нефти стр. 283.

Милліоны пудовъ ¹⁾.

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

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

¹⁾ «Нефтяное Дѣло», 1900 г., № 7.

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 1882 стр. 300.

замѣтное количество солей органическихъ кислотъ, принадлежащихъ, по мнѣнію автора, къ жирному ряду. Твердыхъ веществъ содержится въ водѣ: NaCl — 1,212%, Na Br — 0,012%, NaJ — 0,0098%, Na₂CO₃ — 0,486%, CaCO₃ 0,004%, CO₂Mg — 0,099%, BaO₂ — 0,01%. Проф. Хлопинъ извлекъ эфиромъ изъ одного литра трюмной воды 0,52 гр. вещества желтобураго цвѣта съ ароматическимъ запахомъ. Въ изслѣдованномъ нами образцѣ трюмной воды, полученной изъ Парицины, найдено 0,25 гр. нефтяныхъ кислотъ въ 1 литрѣ. Ядовитость этой воды для рыбъ доказана нами опытами. Очень сильно способствуютъ загрязненію Волги также неаккуратная наливка и перекачка нефти въ баржи и пароходы и выкидываніе въ рѣку остатковъ изъ пароходовъ и нефтяныхъ баковъ.

На мѣстѣ обработки нефти получается также не мало загрязняющихъ воду продуктовъ. Бензинъ, какъ уже упомянуто, служитъ бременемъ для заводовъ и, по сообщеніямъ Тумскаго, въ Баку онъ иногда спускался въ море. На заводахъ накапливаются также большія количества такъ называемаго нефтяного мыла, состоящаго изъ щелочныхъ солей нафеновыхъ кислотъ и получающагося при промываніи сырыхъ дистиллатовъ нефти ѣдкимъ натромъ. Въ недавнее время всѣ эти промывныя воды спускались въ Баку въ море. Какъ нефтяное мыло, такъ и другія промывныя воды закономъ запрещается выливать въ рѣки безъ предварительной очистки. Что эта очистка на практикѣ не совсѣмъ хорошо удается, можно видѣть изъ того, что на днѣ рѣкѣ, находящихя въблизи нефтяныхъ заводовъ, можно констатировать присутствіе нефти. Такой фактъ указанъ г. Арольдомъ¹⁾ на Малой Невкѣ, гдѣ стоило только вѣсомъ тронуть дно рѣки, чтобы всплыли на поверхность рѣки пленки нефтяныхъ продуктовъ, накопившихся отъ завода минеральныхъ маселъ г. Ропса. Попытки утилизировать нефтяное мыло пока не увѣнчались успѣхомъ. Въ послѣднее время въ Баку стали регенерировать мыло въ ѣдкій натръ, и на бакинскихъ заводахъ получается ежегодно до 125.000 пудовъ регенерированнаго ѣдкаго натра, между тѣмъ какъ для очистки керосина и смазочныхъ маселъ ежегодно употребляется до 300.000 пуд. ѣдкаго натра. Если же имѣть въ виду, что для промыванія употребляются лишь 1/2 — 2% растворы, то какъ громадно должно быть количество промывныхъ водъ? Способъ регенерирования употребляется только на большихъ заводахъ; что дѣлается съ нефтяными водами на малыхъ заводахъ, неизвѣстно. Регенерациі подвергается иногда и сѣрная кислота, употреблявшаяся для промывки нефтяныхъ продуктовъ. Послѣ разбавленія ея водой выдѣ-

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

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

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

Вліяніе нефти на рыбу.

Мнѣніе о вредномъ вліяніи нефти на рыбъ было высказано по чисто теоретическимъ соображеніямъ Соколовымъ¹⁾ въ 1878 г. въ его брошюрѣ: «О рыболовствѣ въ сѣверо-западной части Каспійскаго моря». Затѣмъ съ 1881 г. неоднократно обсуждался этотъ вопросъ рыбопромышленниками, которыхъ поддерживалъ д-ръ зоологіи Гриммъ въ Имп. Россійскомъ обществѣ рыболовства и рыболовства. Результатомъ разныхъ обсужденій явилось ходатайство передъ правительствомъ о запрещеніи перевозить нефть въ деревянныхъ баржахъ, оставшееся безъ результатовъ. Въ защиту прежняго транспорта нефти появился докладъ Одинцова, который основывается на опытахъ доктора зоологіи Никольскаго, пришедшаго къ заключенію, что нефть для рыбъ не вредна. Г. Никольскій²⁾ произвел свои изслѣдованія въ Астрахани надъ мальбами, помѣщенными въ банки, поверхность которыхъ заливалась нефтью и мазутомъ и пришелъ къ слѣдующимъ результатамъ:

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

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

3) Тонкая пленка подвергается быстрому окисленію и разрушенію.

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

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

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

- 4) Рыба не отказывается от пищи, пропитанной нефтью.
 5) Икра волжских рыб не доступна влиянию нефти, так как она находится под поверхностью воды.

Для проверки этих положений были произведены в Самарь в 1895 г. опыты проф. Чермаком¹⁾, который пришел к иным результатам. Проф. Чермак посадил рыбок в воду, взболтанную с мазутом. Все рыбы умерли быстро. То же самое случилось при наливании мазута на поверхность воды. При этом, однако, большие рыбки гораздо позже умирали, чем мальки, или только заболели. Для выяснения вопроса, как долго мазут, подвергнутой влиянию солнца и атмосферных осадков, продолжает оказывать вредное действие на рыбу, проф. Чермак облил полведром мазута 1 кв. саж. дерна. Через 18 дней был вырыт кусок и положен в аквариум; все рыбы умерли. Через 24 дня пропитанный мазутом дерн не оказывал уже никакого вредного действия. По мнению проф. Чермака, нефть действует, как наркотический яд: разстраивает сперва координацию, затем повышает рефлексы и, наконец, вызывает смерть. К результатам, подтверждающим ядовитое свойство нефти пришел и И. Н. Арнольд²⁾ работая в Спб. биологической лаборатории проф. Лесгафта. Арнольд приписывает ядовитое действие азот содержащим основаниям нефти, опираясь главным образом на то, что взболтанная с мазутом вода имела щелочную реакцию и запах азотистого соединения амина (?), а также и на том, что нефтяные основания по своему составу должны быть отдаленными родственниками алкалоидов.

Изучая опыты прежних исследователей, проф. Хлопин³⁾ указал в них два существенных пробела:

- 1) Никто из авторов не определял в воде аквариев и банок, в которых производились опыты, растворенного в воде кислорода, столь необходимого для дыхания рыб.
- 2) Никто не определял количества растворенных в воде мазута и нефти и не установил количества яда, необходимого для отравления рыб.

Принимая во внимание эти пробелы, по мнению проф. Хлопина, нет возможности с достоверностью сказать, умирали ли рыбы, употреблявшиеся для опытов, действительно от нефтяного яда или от задушения, а в случаях, где они оставались живыми —

¹⁾ Вестник Рыбпромыш. за 1896 г.

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

³⁾ Влияние нефтяных продуктов на рыбное население реки и на качество их воды. «Врач» 1898, № 51; и в Revue Internationale de Pêche et de Pisciculture 1899, №№ 2 и 3.

не повлиало ли на это малое количество растворенного нефтяного яда. С целью выяснить истину, проф. Хлопин с студентом Никитиным предприняли в 1898 г. целый ряд исследований, исключив вышеуказанные возражения. Авторы сперва установили необходимое для дыхания рыб количество кислорода и поддерживали избыток кислорода во все время опытов, насыщая воздухом воду в опытных аквариумах. Растворенные в воде вещества нефти определялись титрованием марганцевокислым калием. Опыты производились в банках и аквариумах с нефтью, мазутом и керосином. При взбалтывании нефти и мазута перешли составные части названных продуктов в раствор и после выпаривания его получился остаток в количестве от 0,6—14,62 грамма на литр раствора. Для окисления растворов посредством марганцевокалиевой соли потребовалось значительное количество кислорода (до 37 mgr. на 1 литр). Окисляемость особенно увеличивалась при взбалтывании нефти и мазута с 1% раствором йодата натрия. Ядовитое действие нефти на рыб величиною 10—15 сант. начиналось от такого раствора, один литр которого требовал для окисления больше 5 mgr. кислорода. При взбалтывании керосина с водой, вода не делалась ядовитой для рыб. Однако ядовитое действие появлялось при лежании керосина на поверхности воды. Во всех опытах, произведенных, как с растворами нефти и мазута, так и при наливании названных продуктов на поверхность воды, замечалось весьма быстрое исчезновение растворенного в воде кислорода. В виду того, что г. Арнольд предполагал причину умирания рыб в азотистых основаниях нефти, авторы попытались получить эти основания и испытать их действие на рыб. Количество нефтяных оснований, соответствующая 18,4 фунтам мазута, не оказала никакого вредного влияния на рыб, между тем как на нее губительно действовали 50—100,0 нефти и мазута. На основании всего указанного проф. Хлопин высказал, что ядовитое начало нефти должно искать в углеводородах нефти и их ближайших производных. Подведя итоги своим работам, проф. Хлопин и г. Никитин пришли к следующим выводам:

- 1) Нефть, мазут и керосин представляют смертельный яд для рыб.
- 2) Отравляющее действие нефтяных продуктов соответствует количеству растворяющихся из нефти в воде веществ.
- 3) Нефть и мазут растворяются в воде в таких количествах, что дают сухой остаток до 0,6—14,46 гр. на литр и требуют для окисления до 37,62 mgr. кислорода.

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

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

6) Ядовитыя свойства нефти не зависятъ отъ органическихъ оснований.

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

Позднѣе, изучая дѣйствіе азотистыхъ оснований нефти, проф. Хлопинъ¹⁾ констатировалъ, что они не абсолютно безвредны, но дѣйствуютъ ядовито только въ весьма большихъ дозахъ: при содержаніи 0,721 гр. веществъ на 5 литровъ воды (что соответствуетъ 35-ти фунтамъ мазута). На основаніи этихъ изслѣдованій онъ пришелъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

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

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

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

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

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

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

Въ заграничной литературѣ вопросъ о вредномъ влияніи нефти на рыбу поднятъ лишь въ послѣднее время. Weigelt²⁾, изслѣдовавшій въ 1888 г. довольно подробно дѣйствіе разныхъ фабричныхъ

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

²⁾ Archiv für Hygiene 1885, стр. 115.

отбросовъ и химическихъ веществъ на рыбу, произвелъ только 2 опыта съ керосиномъ. Въ банки съ водой, покрытой слоемъ керосина, онъ опустил форель и лян. Первый опытъ продолжался четыре часа, другой—двадцать часовъ, но никакого вреднаго дѣйствія не было замѣтно. Въ Вормсѣ,¹⁾ въ 1897 г. на рыболовномъ съѣздѣ уже обсуждался вопросъ объ опасномъ дѣйствіи нефти на рыбу, а съѣзду, имѣющему быть въ 1900 г. въ Галици²⁾, предстоитъ выработать мѣры противъ загрязненія Карпатскихъ рѣкъ нефтью, такъ какъ въ мѣстахъ съ развитой нефтепромышленностью рыба почти что исчезла. Изъ американскихъ рѣкъ указывается на Огайо³⁾, гдѣ нефть служитъ причиною вымирания рыбы.

Кромѣ прямого влиянія нефти на рыбу, нельзя не указать и на тотъ вредъ, который приносится нефтью косвеннымъ путемъ. König⁴⁾ указываетъ, что для хорошаго развитія рыбнаго населенія необходимы слѣдующія условія:

Вода при достаточномъ количествѣ кислорода должна содержать достаточное количество пищи животнаго и растительнаго происхожденія. Растенія, помимо этого, еще обогащаютъ воду кислородомъ. Уничтоженіе водныхъ растений влечетъ за собой и уничтоженіе въ ней животныхъ, въ особенности ракообразныхъ, служащихъ пищей для рыбе. Случай вреднаго дѣйствія нефти на растительность сообщаетъ проф. Эрисманъ⁵⁾: около нефтянаго завода въ с. Кумовѣ исчезла вся растительность. Вознагражденіе, которое потребовали себѣ крестьяне за причиненные нефтью убытки, имъ было дано. Гриммомъ⁶⁾ описаны случаи порчи травы, когда при сѣдѣ водъ Волги на дугахъ осаждалась плававшая на водѣ нефть. Основываясь на опытахъ Лена и Мориса Леррюда, доказывающихъ вредъ нефти для личинокъ насекомыхъ, вслѣдствіе проникновенія нефти въ двигательныя трубы и послѣдующаго задушенія, Гриммъ⁷⁾ высчитываетъ, что тонкая пленка нефти, плававшая на Волгѣ, ежегодно уничтожаетъ до 118 мил. пудовъ мошекъ. Опыты Арнольда⁸⁾ показываютъ, что смерть личинокъ происходитъ не только отъ простаго задушенія, но и вслѣдствіе отравленія растворенными въ водѣ нефтяными веществами. Особенно чувствительными къ нефти

¹⁾ Хлопинъ и Никитинъ, Р. О. cit.

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

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

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

⁵⁾ Хлопинъ и Никитинъ, стр. 38.

⁶⁾ Вѣстн. Рыбпром. 1895 г., стр. 377.

⁷⁾ Вѣстникъ Рыбпром. 1892 г. № 3.

⁸⁾ Вѣстн. Рыбпром. 1897 г., стр. 189.

оказываются из ракообразных дафнии, служащая главной пищей для рыб.

В настоящее время керосинъ рекомендуется для истребленія комаровъ, распространяющихъ лихорадку (малярию).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Отношеніе между морскими и рѣчными ловами

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

¹⁾ Вѣст. Рыбопром. 1899 г., стр. 327.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹⁾ Schmidt, стр. 106.

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

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

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

- 1) Экспериментальнымъ путемъ доказать присутствіе или отсутствіе ядовитыхъ для рыбъ веществъ въ нефти различнаго происхожденія и въ нѣкоторыхъ нефтяныхъ продуктахъ.
- 2) Изучить вліаніе различныхъ солей на растворимость нефти въ водѣ.
- 3) Изолировать нефтяной ядъ и опредѣлить его химическую натуру.

СОБСТВЕННЫЯ ИЗСЛѢДОВАНІЯ.

II.

Предварительные опыты.

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

каго яда. Правда, опытные банки и аквариумы лабораторий не тождественны с озерами или рѣками, но и въ нихъ можно судить о вредѣ для рыбъ какого-нибудь вещества, прибавленнаго къ водѣ, если рыба въ присутствіи всѣхъ необходимыхъ для ея жизни условій пріятно умираетъ, а безъ испытуемаго вещества въ другихъ пробирочныхъ банкахъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, остается здоровой. (см. табл. на стр. 33).

Эти опыты показываютъ, что при извѣстныхъ условіяхъ рыбы могутъ жить довольно продолжительное время безъ особенно замѣтнаго вреда для себя въ водопроводной водѣ въ стеклянныхъ банкахъ. Самое важное условіе для жизни—это количество раствореннаго въ водѣ кислорода. При содержаніи его 1,5 куб. снт. на литр воды всѣ рыбы были здоровы даже въ весьма маломъ количествѣ воды. При уменьшеніи кислорода до 1-го и ниже 1-го куб. снт. началось уже вредное вліяніе недостатка кислорода: рыбы поднялись къ верху, плавали надъ поверхностью воды и жадно хватали воздухъ. Пріятно часто дѣлали сильныя движенія плавниками и выскакивали иногда надъ поверхностью воды, вслѣдствіе чего вода больше насыщалась воздухомъ.

Въ банкѣ I-й послѣ двукратнаго опредѣленія кислорода осталось только 700 куб. снт. воды и въ этомъ маломъ количествѣ воды 2 рыбки жили еще больше сутокъ, хотя имъ было затруднительно даже плавать. Въ банкахъ II-й и III-й послѣ 7 сутокъ стоянія осталось всего 1.100 и 3.000 куб. снт. воды. Здѣсь жили по двѣ рыбы даже безъ всякихъ затрудненій, такъ какъ количество кислорода не доходило до 1 куб. снт., и поверхность сосуда была достаточной величины для того, чтобы въ водѣ могъ растворяться кислородъ изъ воздуха; вслѣдствіе этого рыбы не были вынуждены подниматься къ поверхности воды. Даже такая масса рыбъ, какъ въ опытѣ IV въ 6—4½ литрахъ воды могла прожить четверо сутокъ, хотя уже на второй день дѣлался замѣтнымъ недостатокъ кислорода. Послѣ провѣтриванія воды на пятый день сейчасъ же прекратилась всѣ дурныя явленія, и рыбы жили нормально до тѣхъ поръ, пока опять количество кислорода не достигло приблизительно 1 куб. снт. Эти опыты были произведены въ банкахъ, въ которыхъ вода не перемѣнялась. Другіе опыты производились съ 10-ю рыбами въ 10-ти литрахъ воды съ ежедневной перемѣной воды и приведеніемъ такимъ образомъ новыхъ количествъ кислорода. Рыбы прожили въ опытѣ 70 дней, послѣ чего опытъ былъ прекращенъ.

Въ аквариумѣ, содержащіе постоянно 80—90 литровъ воды, были впущены 9-го декабря 1899 г. 92 уклеи, 14 ершей, 16 гольцовъ,

Т А В Л И Ц А I.

Для группы опытовъ.

Таблица I содержитъ 1 литр. воды. Высота воздушнаго столба 254,6 см. число рыбъ 2
II III IV V VI
Знакъ (—) обозначаетъ, помятому, здоровое состояніе рыбъ; (0) — плаваніе надъ поверхностью воды и (+) — смерть.

I.		II.		III.		IV.	
Место и время.	Уклейки 12 гр. Мингрия Куб. с. кис- лорода. Темп. в°	Уклейки 11 гр. Мингрия Куб. с. кис- лорода. Темп. в°	Уклейки 9 гр. Мингрия Куб. с. кис- лорода. Темп. в°	Уклейки 12 гр. Мингрия Куб. с. кис- лорода. Темп. в°	Уклейки 12 гр. Мингрия Куб. с. кис- лорода. Темп. в°	Уклейки 12 гр. Мингрия Куб. с. кис- лорода. Темп. в°	Уклейки 12 гр. Мингрия Куб. с. кис- лорода. Темп. в°
6/12 12 ч. 3 ч.	157,0 7,18 7° 1000	157,3 7,18 7° 2000	157,0 7,18 7° 4000	157,0 7,18 7° 4000	157,0 7,18 7° 4000	157,0 7,18 7° 4000	157,0 7,18 7° 4000
7/12 9 ч. у.	850	3,93 8° 1850	4,28 8° 3850	4,28 8° 3850	4,28 8° 3850	4,28 8° 3850	4,28 8° 3850
8/12 12 ч. 3 ч.	700	2,06 9° 1700	1,70 9° 3700	1,70 9° 3700	1,70 9° 3700	1,70 9° 3700	1,70 9° 3700
9/12 9 ч. у.	450	1,99 10° 1550	1,26 10° 3550	1,26 10° 3550	1,26 10° 3550	1,26 10° 3550	1,26 10° 3550
9/12 12 ч. 3 ч.	0	1,51 11° 1950	1,42 11° 2400	1,42 11° 2400	1,42 11° 2400	1,42 11° 2400	1,42 11° 2400
9/12 9 ч. у.	0	1,51 11° 1250	1,35 11° 2350	1,35 11° 2350	1,35 11° 2350	1,35 11° 2350	1,35 11° 2350
9/12 12 ч. 3 ч.	0	1,63 10° 450	1,38 11° 3000	1,38 11° 3000	1,38 11° 3000	1,38 11° 3000	1,38 11° 3000
9/12 9 ч. у.	0	0,53 12°	0,53 12°	0,53 12°	0,53 12°	0,53 12°	0,53 12°
10/12 9 ч. у.	0	0	0	0	0	0	0
11/12 12 ч. 3 ч.	0	0	0	0	0	0	0
12/12 12 ч. 3 ч.	0	0	0	0	0	0	0

Опытъ прекращенъ 9-мъ вечеромъ, такъ какъ водоемъ воды оказался такъ мало, что вода не могла плавать: были слышны погрохоты водорослей. Опылъ прекращенъ на 72-мъ литрѣ, на 1 литрѣ осталось только 100 куб. снт. воды.

Опылъ прекращенъ на 3-мъ литрѣ, на 1 литрѣ, на 1 литрѣ.

Опылъ прекращенъ на 4,56 млитрѣ, на 1 литрѣ.

20 окуней и 26 лещей въсомъ каждая отъ 8—20 грам. Вода мѣнялась тогда, когда количество кислорода спускалось до 1 куб. снт., что случалось иногда 2 раза въ день. Изъ этого акварія брались ежедневно 5—10 рыбъ по мѣрѣ надобности для предварительныхъ опытовъ. 19-го марта 1900 г., т. е. черезъ 3 мѣсяца осталось въ акварии еще 86 рыбъ. За все время было только 1 разъ найдено мертвыми 8 уклейекъ, 4 окуня и 3 ерша. Это случилось по недосмотру, когда содержаніе кислорода упало до 0,68 куб. снт. въ литрѣ. Остальные рыбы пріятномъ плавали частью подъ поверхностью воды и частью лежали брѣшками вверхъ; однако, скоро, какъ только въ воду посредствомъ пульверизатора былъ введенъ воздухъ, выздоровѣли.

Четыре плотвы прожили въ акварія больше 2-хъ лѣтъ, т. е. съ того времени, когда проф. Хлопнинымъ были начаты опыты относительно вреднаго вліянія нефти на рыбу. Эти плотвы достигли даже замѣтной величины. Изъ другихъ рыбъ прожили въ акваріяхъ:

1 щука 36 дней	1 лязь 40 дней
1 сомъ 24 дня	1 налимъ 26 дней
1 карась 30 дней	1 судакъ 18 дней
1 миннога 62 дня	1 угорь 20 дней
1 линь 35 дней	1 коропъ 6 мѣсяцевъ

Послѣ этого времени рыбы оказались здоровыми, и опытъ былъ прекращенъ.

Чтобы установить, какія количества кислорода оказываются уже недостаточными поддержать жизнь рыбъ, мы помѣстили нѣсколько рыбъ въ банки съ 2-мя литрами воды и закрыли герметически стеклянной пластинкой. Пріятномъ изъ пяти опытовъ съ каждымъ сортомъ рыбъ получились слѣдующіе результаты (Табл. II).

Изъ приведенныхъ данныхъ видно, что чувствительнѣе другихъ къ недостатку кислорода—уклейки (умирающія при 0,58, 0,62, 0,74, 0,72 куб. снт. кислорода); лещь и плотва, наоборотъ, могутъ жить въ водѣ съ меньшимъ содержаніемъ кислорода (умираютъ при 0,54—0,63—0,68 куб. снт.). Приведемъ здѣсь цифры относительно количества кислорода, необходимаго для дыханія рыбъ нѣкоторыхъ другихъ послѣдователей. Такъ, Provensal и Humbold нашли, что лини умерли, когда въ водѣ было 0,4 куб. снт. кислорода. Ghehan сообщаетъ, что чебаку необходимо 0,2 куб. снт. и еще меньше кислорода. Въ опытахъ проф. Хлопина плотвы умерли при содержаніи 0,51—0,62 куб. снт. кислорода въ литрѣ (наши плотвы умерли при 0,54—0,68 куб. снт.).

Содержаніе угольной кислоты не могло быть больше количества

Т а б л и ц а II.
Наименшія количества раствореннаго въ водѣ кислорода, необходимаго для жизни рыбъ.

	Рыбы начали плавать подъ поверхностью воды, когда содержание кислорода въ литрѣ:						Тѣ же рыбы умерли, когда вода содержала кислорода въ литрѣ:															
	I.		II.		III.		IV.		V.		I.		II.		III.		IV.		V.			
	Възр. рыбы.	° воды.	Куб. снт. кислорода.	Възр. рыбы.	° воды.	Куб. снт. кислорода.	Възр. рыбы.	° воды.	Куб. снт. кислорода.	Възр. рыбы.	° воды.	Куб. снт. кислорода.	Възр. рыбы.	° воды.	Куб. снт. кислорода.	Възр. рыбы.	° воды.	Куб. снт. кислорода.	Възр. рыбы.	° воды.	Куб. снт. кислорода.	
Уклейи .	10,0 11°	1,02	10,5 11°	0,97	11,0 10°	1,0	10,0 13°	1,0	10,0 13°	1,2	12,0 12°	1,1	10,0 12°	0,72	10,5 12°	0,74	11,0 11°	0,8	10,0 13°	0,62	12,0 14°	0,88
Гольцы .	11,0 12°	0,9	14,0 11°	0,87	13,5 13°	0,8	10,0 13°	0,96	11,0 12°	1,0	11,0 14°	0,84	14,0 11°	0,59	13,5 11°	0,64	10,0 10°	0,7	11,0 11°	0,61		
Ерши .	12,0 11°	0,98	10,0 12°	1,2	11,5 11°	0,78	10,5 10°	0,84	10,0 12°	1,0	12,0 14°	0,72	10,0 14°	0,68	11,5 13°	0,64	10,5 14°	0,75	10,0 14°	0,77		
Окуни .	8,0 12°	0,92	9,5 13°	0,9	11,0 13°	0,87	12,5 13°	0,76	10,0 11°	0,93	8,0 12°	0,71	9,5 13°	0,66	11,0 12°	0,74	12,5 11°	0,71	10,0 13°	0,78		
Плотва .	9,5 13°	0,85	10,0 13°	0,8	12,0 12°	0,83	11,0 11°	0,77	13,0 13°	0,97	9,5 13°	0,84	10,0 11°	0,57	12,0 12°	0,67	11,0 12°	0,68	13,0 11°	0,83		
Лещи .	11,0 10°	0,74	15,5 10°	0,83	12,0 11°	0,83	11,5 12°	0,81	12,0 12°	0,89	11,0 11°	0,84	11,5 12°	0,58	12,0 12°	0,62	11,5 13°	0,66	12,0 11°	0,62		

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

Тѣмъ не менѣе для полнаго убѣжденія интересно было установить смертоносныя для рыбъ количества угольной кислоты. Для достиженія этой цѣли было положено 5 рыбъ въ 4 литра водопроводной воды, въ которую изъ прибора Киппа впускалась медленно струя угольной кислоты (Таблица III). Въ этой таблицѣ, какъ и въ слѣдующихъ, здоровое состоянiе рыбы обозначено чертой —, подниманiе къ поверхности 0, повышенiе рефлексовъ 1, плаванiе брюшкомъ вверхъ 2, лежанiе на днѣ банокъ и замедленiе дыханiя 3, смерть +.

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

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

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

Въ 1 литрѣ воды содержалось въ миллиграммахъ:

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

Т а в л и ц а III.
Количества растворенной въ водѣ углекислоты, смертельныя для рыбъ.

В Р Е М Я.	Миллигр. свободной CO ₂ въ 1 литрѣ.	Прибавилось ли CO ₂ въ 1 литрѣ.	Кислорода въ 1 литрѣ.	т° воды.	Давленiе воздуха.	Плотва 9,0 гр.	Лосось 14 гр.	Уклейка 12 гр.	Окунь 8,5 гр.	Бршчъ 8 гр.	Лещъ 10 гр.	Замѣчанiя.
Въ началѣ опыта.	150		7,0	6°	770 мм.	—	—	—	—	—	—	
Черезъ 1/4 ч.	222	72		7°		—	—	—	—	—	—	
» 3/4 »	276	126,0		7,5°		—	—	—	—	—	—	
» 1 »	296,1	146,1		8,0°	2	2	2	2	2	2	0	
» 1 1/2 »	342,0	192,0		8,5°	2	2	2	2	2	2	2	
» 2 »	437,0	287,0		10°	2	2	2	2	2	2	2	
» 2 1/2 »	438,6	288,6		10,5°	2	2	2	2	2	2	2	
» 3 1/2 »	447,0	297,0		11°	+	+	+	+	+	+	+	
» 4 »	413,0	263,0	4,1	12°	772 мм.	2	2	2	2	2	2	Преобразованiе пускать CO ₂
» 6 »						0	0	0	0	0	0	Опять преобразованiе.
» 10 »						—	—	—	—	—	—	
» 24 »						—	—	—	—	—	—	
» 48 »	20,6	56,0				—	—	—	—	—	—	

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

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

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

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

¹⁾ Г. В. Хлопня. Къ методамъ опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода. Диссертация. Москва. 1896 г.

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

III.

Опыты съ водными вытяжками нефти и ея продуктовъ.

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

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

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

способу Кубеля. Взбалтывание нефти и ее продуктов продолжалось короткое время — обыкновенно 5 минут, а отстаивание 1 час, так как предварительными опытами было найдено, что продолжительное взбалтывание весьма незначительно увеличивает количество растворенных веществ и все, что растворяется из нефти в воду, растворяется довольно быстро, как это видно из следующих опытов. Взбалтывались 50 к. сит. мазута с 5-ю литрами водопроводной воды 5 минут, и через час вода отфильтровывалась. На окисление органических веществ, растворившихся в 1 литре воды, требовалось, 4,47 миллигр. кислорода. При таких же условиях взбалтывались другие 50 к. сит. мазута в продолжение 3-х дней, каждый день 5 раз по 10 минут, и еще третья проба в продолжение 10-ти дней ежедневно 5 раз по 10 минут. Для окисления первого раствора нужно было на 1 литре 4,62 миллигр. кислорода, а для второго — 5,06 миллигр. кислорода.

Рыбы брались каждый раз новые, проживши, по крайней мере, неделю в аквариях лаборатории, где они кормились червями, хлебом, сушеной печенью и маленькими рыбешками. Во время опытов растворенный в воде кислород тщательно контролировался и в случае недостатка его посредством воздушного насоса устанавливалась норма, необходимая для дыхания рыб. Рядом с опытными банками были поставлены контрольные, не содержащи нефтяных продуктов. Опыты с растворами нефти прекращались по истечении 6 суток. В аквариях и контрольных банках уклеи обыкновенно бодро плавали приблизительно на половине глубины, плотва и леги большею частью держались на дне сосуда, хотя иногда и поднимались кверху. Окунь, ерш и гольцы исключительно жили только на дне банок или аквариа. Образ жизни рыб однако резко изменялся, как только нефтяные продукты содержали ядовитых веществ. Сначала замечается какое-то возбуждение, рыбы поднимаются к поверхности воды и жадно хватают воздух, хотя в воде растворенного кислорода в избытке. Потом следуют сильно повышенные рефлексы и плавание брюхом вверх, после чего рыбы лежат спокойно брюхом вверх на дне банок. Дыхание делается все медленнее и медленнее, судя по движениям жабр, пока не наступает смерть. Повышение рефлексов вызывается не всеми ядовитыми растворами. Для краткости в нижеприведенных таблицах (с IV по XXX) отдельные стадии отравления рыб обозначены одними и теми же знаками.

Т а б л и ц а I V .
Водная вытяжка из петролейного эфиро.

Здоровое состояние обозначается чертой	—
Подыманье к поверхности воды	0
Повышенне рефлексовъ	1
Плаванье брюхомъ вверхъ	2
Лежанье на дне и замедленное дыханье	3
Смерть	+

Минута и число.	Взято 5 литровъ водопроводной воды и																			
	I.				II.				III.				IV.							
	0,5 куб. с. петролейного эфиро.				1 куб. с. петролейного эфиро.				2 куб. с. петролейного эфиро.				Провѣрочна я.							
	Время дни.	Плотва 8 гр.	Окунь 10 гр.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Плотва 12 гр.	Ершъ 12 гр.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Плотва 12 гр.	Окунь 8 гр.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Плотва 13 гр.	Ершъ 8 гр.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.			
12/xl	12 ч.			0,6	7,0	8°			0,58	7,0	8°			0,68	7,0	8°		0,3	7,0	8°
	1/2 1 ч.																			
	1 ч.					1	1				1	1								
	2 ч.					1	1				2	2								
	3 ч.					1	1				2	3								
	4 ч.					1	1				3	+								
	5 ч.				5,4	10°			6,0	10°			+		5,9	10°			5,2	10°
	7 ч.					1	1													
	9 ч. в.					1	1													
13/xl	9 ч. у.					1	1													
	12 ч.					1	1													
	6 ч.																			
	9 ч. в.																			
14/xl	9 ч. у.																			
	12 ч.																			
	6 ч.																			
	9 ч. в.																			
15/xl	9 ч. у.				2,2	11°			2,4	11°									2,3	11°

Замечанье. Растворы совершенно прозрачны, так какъ, повидному, такіа малья количества петролейного эфиро в 5 литрахъ в воды растворяются вполне.

Т а в л и ц а IX.

Водная вытяжка бакинского керосина.

Мяcц и число.	Взято 5 литров водопроводной воды и										IV. Провѣрочная.						
	I. 10 куб. с. керосина.			II. 50 куб. керосина.			III. 500 куб. с. керосина.										
	Время дн.	Улейка 12 гр.	Плотна 9,5 гр.	Окисленость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Улейка 11 гр.	Лещь 11 гр.	Окисленость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Улейка 13 гр.	Плотна 10,5 гр.	Окисленость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	
1/III	12 ч.	3,13	6,6	13°	3,3	6,6	12°	3,6	6,9	12°	0,31	7,0	9°				
	1 ч.																
	2 ч.																
	3 ч.																
	4 ч.																
	5 ч.		5,62	12		5,8	12°		5,84	12°			5,4	12°			
	7 ч.																
	9 ч.																
2/III	9 ч. у.																
	12 ч.		3,8	10°		4,17	10°		4,19	10°			4,61	10°			
	9 ч. в.																
3/III	12 ч.		2,60	13°		2,82	13°		2,66	13°			2,81	13°			
	9 ч. в.																
4/III	12 ч.		2,09	1		2,20	11°		2,18	11°			2,08	11°			
	9 ч.																
5/III	12 ч.		1,8	9°		1,91	9°		1,7	9°			1,86	9°			
	9 ч.																
6/III	12 ч.		4,2	10		3,11	10°		4,18	10°			4,50	10°			
	9 ч.																
7/III	12 ч.		3,5	11°		1,73	11°		3,8	11°			2,34	11°			

Т а в л и ц а X.

Водная вытяжка изъ солароваго масла.

Мяcц и число.	Взято 5 литров водопроводной воды и										IV. Провѣрочная.												
	I. 1) куб. с. солароваго масла.			II. 50 куб. с. солароваго масла.			III. 100 куб. с. солароваго масла.																
	Время дн.	Улейка 12 гр.	Плотна 10 гр.	Окисленость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Улейка 14 гр.	Лещь 8 гр.	Окисленость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Улейка 14 гр.	Плотна 11 гр.	Окисленость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Улейка 12 гр.	Плотна 9 гр.	Окисленость.	Куб. с. кислорода.	° воды.		
3/III	12 ч.			5,56	7,6	9°			14,3	7,5	9°			21,3	7,5	9°		0,3	7,1				
	1 ч.							0,1,2	0,1,2				0,1,2	0,1									
	2 ч.							2	2				2	2									
	3 ч.	1,2	1					2	2				3	3									
	4 ч.	2	2					3	2				3	+									
	5 ч.	3	2		6,12	11°		3	^{1/2} 5		6,3	11°	+			6,3	11°			6,0	11°		
	7 ч.	3	3					^{3/6} +															
	9 ч.	3	3																				
4/III	9 ч. у.	+	3		3,81	11°														3,63	11°		
	12 ч.		3																				
	3 ч.		3																				
	5 ч.		3																				
	9 ч.		3																				
5/III	9 ч. у.		3																				
	12 ч.		3																				
	3 ч.		3																				
	5 ч.		3																				
	9 ч.		3																				
6/III	9 ч. у.		3																				
	12 ч.		10 ч.						2,30	12°												2,01	12°

Т а б л и ц а X I.

Водная вытяжка из веретенного масла.

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

Т а б л и ц а X II.

Водная вытяжка из пиронафта.

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

Т а б л и ц а XIII.

Водная вытяжка из машинного масла.

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

Т а б л и ц а XIV.

Водная вытяжка из цилиндрического масла.

Месяц и число.	Взято 5 литров водопроводной воды и												IV. Провѣрочная.										
	I. 10 куб. с. цилиндрического масла.				II. 50 куб. с. цилиндрического масла.				III. 500 куб. с. цилиндрического масла.														
	Время дня.	Углеика 11 грм.	Плотна 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Углеика 12 грм.	Окушь 8 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Углеика 10 грм.	Гозель 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.	Углеика 9 грм.	Плотна 11 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	° воды.		
10/III	12 ч.			3,0	7,0	7°			3,0	7,0	7°			3,2	7,0	7°		0,3	7,0	7°			
	1 ч.																						
	2 ч.																						
	3 ч.																						
	4 ч.																						
	5 ч.								5,9	10°				5,9	10°			6,0	10°		5,8	10°	
	7 ч.																						
	9 ч.																						
11/III	9 ч. у.																						
	12 ч.								4,5	10°				4,7	10°			4,5	10°		4,3	10°	
	9 ч. в.																						
12/III	9 ч. у.								3,2	10°				3,1	10°			3,0	10°		2,9	10°	
	12 ч.																						
	9 ч. в.																						
13/III	12 ч.								1,9	12°				1,5	12°			2,0	12°		1,8	12°	
	9 ч.																						
14/III	12 ч.								1,4	13°				1,4	12°			1,6	12°		1,4	13°	
	9 ч.																						
15/III	12 ч.								3,5	11°				4,1	11°			3,2	11°		2,8	11°	
	9 ч.																						
16/III	12 ч.								4,1	1,9	11°			4,7	1,7	11°		4,4	2,7	11°	1,5	1,4	11°

ТАБЛИЦА XV.

Водная вытяжка из бакинского мазута.

Мельце и число.	Взято 5 литров водопроводной воды и										IV. Провѣрочная.											
	I. 10 куб. с. мазута.			II. 50 куб. с. мазута.			III. 100 куб. с. мазута.															
	Время дни.	Улейка 10 грм. Плотва 1,5 грм.	Окисленость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Плотва 8 грм.	Улейка 12 грм. Окисленость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Улейка 11 грм. Плотва 10,5 грм. Окисленость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Улейка 12 грм. Плотва 11 грм. Окисленость.	Куб. с. кислорода. ° воды.											
	29/III	12 ч.		3,95	5,16	14°		4,77	5,8	14°		6,61	6,8	10°	0,3	7,0	12°					
	1 ч.					0,1				0,1												
	2 ч.	О				0,1				0,1												
	3 ч.	О				0,1				0,1												
	4 ч.	О				0,1				0,1												
	5 ч.	1			3,6	14°		4,30	14°		3		5,0	14°		4,94	14°					
	7 ч.	1																				
	9 ч.	1																				
							11 ч. в.				8 ч. у.											
1/III	9 ч. у.	1	1		2,95	11°	3	+		3,88	11°		+		3,96	11°		2,40	11°			
	12 ч.	1	1				3															
	3 ч.	1	1		2,61	12°	3												1,79	12°		
	5 ч.	1	1				3															
	9 ч.	1	1		2,07	10°	3													1,66	10°	
					про вѣт рен о.															1,66	10°	
2/III	9 ч. у.						3															
	12 ч.						3															
	3 ч.						3															
	9 ч.						2															
3/III	9 ч. у.				3,90	11°	2			1,44	11°										3,88	11°
										про вѣт рен о.												
	12 ч.						2															
	5 ч.						3															
	9 ч.						3															
4/III	9 ч. у.				3,03	11°	3															
	12 ч.						+			2,70	11°											
	3 ч.																					
	9 ч.																					
5/III	12 ч.																					
6/III	12 ч.				2,62	12°																

ТАБЛИЦА XVI.

Водная вытяжка из грозненского мазута.

Мельце и число.	Взято 5 литров водопроводной воды и										IV. Провѣрочная.														
	I. 10 куб. с. мазута.			II. 50 куб. с. мазута.			III. 100 куб. с. мазута.																		
	Время дни.	Улейка 12 грм. Плотва 10 грм.	Окисленость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Лещь 9,5 грм. Ершь 7,5 грм. Окисленость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Гольцъ 16 грм. Окунь 12 грм. Окисленость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Лещь 12 грм. Окунь 11 грм. Окисленость.	Куб. с. кислорода. ° воды.															
	1/x	12 ч.			4,9	7,1	7°				7,6	7,1	7°			18,3	7,1	7°			0,4	7,1	7°		
	1 ч.								0,1	0,1			0,1, 2	0,1, 2, 3											
	2 ч.	0,1	0						2	2			2	+											
	3 ч.	1	1						3	3			3												
	4 ч.	2	2						+	3			+		5,0	9°									
	5 ч.	3	2							3,8	10°		3										4,2	10°	
	7 ч.	3	2							+															
	9 ч.	3	3																						
2/x	9 ч. у.	+	3																						
	12 ч.		3																						
	6 ч.		3																						
	9 ч.		6 ч.							+															
											2,3	10°													
3/x	9 ч. у.																							1,8	11°

Т а б л и ц а XIX.

Водная вытяжка из биби-зйбатской нефти.

Меню и число,	Взято 5 литров водопроводной воды и																	
	I. 10 куб. с. нефти.					II. 50 куб. с. нефти.				III. 100 куб. с. нефти.			IV. Провёрочная.					
	Время дни.	Плотна 10 грм.	Углекисл. 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Плотна 12 грм.	Бришь 13 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Голецъ 16 грм.	Окучъ 4 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	Плотна 13 грм.	Окучъ 12 грм.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода. ° воды.	
7/x	12 ч.			2,4	7,0	8°		5,2	7,0	8°		10,5	7,0	8°		0,3	7,0	8°
	1 ч.	0	0				0	0			0.1.2	0.1.2						
	2 ч.	0	1				1.2	1			3	3						
	3 ч.	0	1				2	2			3	3						
	4 ч.	1	2				2	2			3	+						
	5 ч.	1	2		6,2	10°	3	3		5,0	10°	3		4,8	10°		4,3	10°
	7 ч.	1	3				3	3				+						
	9 ч.	2	3				3	+										
8/x	9 ч. у.	3	3				3											
	12 ч.	3	+		4,0	10°	3											
	6 ч.	3					3											
	9 ч.	3					+		3,6	10°							3,4	10°
9/x	9 ч. у.	3																
	12 ч.	2																
	3 ч.	2																
	6 ч.	2																
	9 ч.	1																
10/x	9 ч. у.	0			2,1	11°											1,9	11°
	12 ч.	0																
	6 ч.	0																
	9 ч.	0																
11/x	9 ч. у.	—			2,0	10°											1,8	10°

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

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

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

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

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

Т а б л и ц а XX.

Опредѣленіе концентрацій водныхъ вытяжекъ мазута, оказывающихъ вредное вліаніе на рыбу.

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

Мвснть и число.	Время дня.	10 куб. с. петро- даната эфира на поверхности 10 литровъ воды.		20 куб. с. петро- даната эфира на по- верхности 10 лит- ровъ водопровод- ной воды.		Провѣрочная банка.		80 куб. с. петроданата эфира на поверхности 80 литровъ водопроводной воды въ авен- рив.		Провѣрочный акариий.		
		Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	Куб. с. с. с. с.	
10/x 12 ч.	—	156 7,1	0,3 9°	—	156 7,1	0,3 9°	—	156 7,1	0,3 9°	—	156 7,1	0,3 9°
11/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15/x 12 »	—	4,1	10°	—	3,9	—	—	—	—	—	—	—
16/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20/x 12 »	—	150 3,6	1,4 10°	—	150 3,0	1,28	—	151 4,05	1,36 10°	—	144 4,7	1,1 10°

Запахъ петроданата эфира нестер. 11/xi.

Запахъ петроданата эфира
нестер. 11/xi.

Т а б л и ц а ХХI.
Петроданый эфиръ, налитый на поверхность воды.

Мвснть и число.	Время дня.	80 куб. с. на по- верхности 80 литровъ воды.		Провѣрочная банка.		80 куб. с. на по- верхности 80 литровъ воды.		Провѣрочный акариий.	
		Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.	Окисляемость.	Куб. с. кислорода.
16/x 12 ч.	—	158 7,0	0,4 7°	—	158 7,0	0,4 7°	—	158 7,0	0,4 7°
17/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31/x 12 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/x 10 ч.	—	155 3,1	1,2 10°	—	154 3,4	1,0 10°	—	149 5,0	1,0 10°

Запахъ бензина не чувствовался больше
19 октября.Запахъ бензина не чувство-
вался больше 18 октября.

Мясяц и число.	Проверочный анализ.		Проверочная банша.		Проверочный анализ.	
	Время дня.	Окисляемость.	Куб. с кислорода.	Окисляемость.	Время дня.	Окисляемость.
23/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
24/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
25/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
26/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
27/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
28/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
29/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
30/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°

Нефть биби-эйбатская, налитая на поверхность воды.

XXXXVII

Т а в л и ц а XXXXVII
М а з у т ь б а к и н с к и я

Мясяц и число.	Проверочный анализ.		Проверочная банша.		Проверочный анализ.	
	Время дня.	Окисляемость.	Куб. с кислорода.	Окисляемость.	Время дня.	Окисляемость.
13/xi 12°	0	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
14/xi 12°	0	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
15/xi 12°	0	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
16/xi 12°	0	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
17/xi 12°	0	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
18/xi 12°	1	3,75 1,7 9°	4,5 0,8 9°	1,1 0 3 1	5,3 2,1 9°	5,2 0,6 9°
19/xi 12°	2	2,4 2,7 9°	3,2 1,8 9°	1,1 0 3 1	5,3 2,1 9°	5,2 0,6 9°
20/xi 12°	2	2,4 2,7 9°	3,2 1,8 9°	1,1 0 3 1	5,3 2,1 9°	5,2 0,6 9°
21/xi 12°	2	2,4 2,7 9°	3,2 1,8 9°	1,1 0 3 1	5,3 2,1 9°	5,2 0,6 9°
22/xi 12°	2	2,4 2,7 9°	3,2 1,8 9°	1,1 0 3 1	5,3 2,1 9°	5,2 0,6 9°
23/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
24/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
25/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
26/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
27/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
28/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
29/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°
30/xi 12°	3	152 1,5 3,4 10°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°	160 7 0,3 8°

Разсматривая вышеприведенныя данныя, мы получаем слѣдующіе выводы:

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

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

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

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

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

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

V.

Полученіе изъ нефти ядовитыхъ веществъ въ чистомъ видѣ.

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

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

Разсмотримъ теперь, что именно ядовитаго содержится въ низшихъ фракціяхъ.

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

Послѣ удаленія сѣрной кислоты при помощи раздѣлительной воронки, продукты обрабатывались раствором ѣдкаго натра и, наконецъ, промывались водой. Такимъ образомъ приготовленные дестилляты могли только содержать предѣльные углеводороды, не вступающіе съ сѣрной кислотой въ реакцію. Опыты съ ними, произведенные на рыбахъ съ растворами этихъ углеводородовъ, убивали ихъ въ короткое время, какъ явствуетъ изъ опытовъ. *Такимъ образомъ яды низшихъ фракцій нефти являются низшіе члены предѣльныхъ углеводородовъ состава C_5H_{12} — C_8H_{18} , которые именно и составляютъ петролейный эфиръ, бензинъ и лигроинъ.*

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

Бибийбатская	20%
Балаханская	8%
Грозненская	28%

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

Ядь высокоткиащихъ фракцій. Неядовитость тяжелаго бензина (120° — 150°) и керосина исключаетъ изъ ядовитыхъ веществъ главную ихъ составную часть, углеводороды — нафтенны состава C_9H_{18} — $C_{15}H_{32}$, кипящие между 135° — 250° . Также исключаются предѣльные углеводороды C_8H_{18} — $C_{15}H_{32}$, которые кипятъ между 125° — 271° C.

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

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

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

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

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

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

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

зуга 16 дней и была, повидимому, здоровой вынута из сосуда, в котором производился опыт. Таким образом были получены безвредный мазут; следовательно, его ядовитые составные части должны были перейти в щелочную водную вытяжку. При извлечении ядовитых начал удобнее всего применять щелочь указанной концентрации. Боле сильная щелочь образует эмульсию, которая трудно отделяется от мазута и кроме того растворяет из него другие нежелательные составные части. Для извлечения ядовитых веществ из щелочной вытяжки она и промывная вода сгущались на водяной бане, и после подкисления соляной кислотой, взбалтывалась с эфиром; эфир отгонялся и в остатке получалась желтая быстро бурлящая на воздух масса приятного запаха. Эта последняя обрабатывалась 95% спиртом (1 объем массы на 3 объема спирта), причем получались:

I часть, нерастворимая в спирте, и II, растворимая в спирте. *Нерастворимая часть*, черное смолистое вещество острого запаха, не растворяющееся в воде, но при прибавлении к последней небольшого количества углекислого натрия дающее мутный раствор. 1,8 гр. этого вещества на 1 литр воды, что соответствует 480 гр. мазута, растворенные в воде с прибавлением соды, в продолжение 6 дней не оказали никакого вредного действия на рыб. Из *второй, растворимой в спирте части*, спирт удалялся, и остаток растворялся также в растворе углекислого натрия. По прибавлении хлористого кальция получился 1) творожистый осадок, быстро спадающий и состоящий из кальциевых солей нафтеновых кислот, 2) раствор приятного запаха. Этот раствор по подкислении серной кислотой подвергался перегонке. Получился перегон с сильным бромной воды в перегон, как и в самой жидкости, возможно доказать присутствие фенолов. 100 гр. этого перегона (соотв. 260 гр. мазута) на 1 литр воды вызвали у рыб сильные судороги и смерть на второй день. От 50 гр. перегона на 1 литр воды получаются точно также судороги, однако рыбы не умирали. Повидимому, *вещество, вызывающее судороги, находится в этом перегоне и состоит из следов фенолов и летучих кислот*, до сих пор еще не исследованных. Нужно замечать, что судороги вызываются также легкими углеводородами нефти (кип. до 120°). Однако количество фенолов и летучих кислот не большое: 300 куб. с. перегона, соотв. 1000 гр. мазута, нейтрализовались 1/2 моль натром и выпаривались до-суха. По разложении соляной кислотой эфиром извлечено 0,4 гр. кислот и фенолов. Фенолы и летучие кислоты находятся только в мазуте и сырой нефти. В соларовых маслах их нет, вслед-

ствие чего в опытах у заболевших рыб повышенных рефлексов не наблюдалось.

Осадок кальциевых солей нафтеновых кислот разлагался соляной кислотой, и свободные нафтеновые кислоты желтого цвета и слабого запаха были извлечены эфиром. *Несколько миллилитров кислот на литр водопроводной воды оказывались смертельными для рыб, не вызывая судорог*. Итак, нефтяной яд высших фракций состоит из кислот нефти, преимущественно из нафтеновых кислот, к которым в сырой нефти и мазуте присоединяются незначительные количества фенолов и летучих кислот. Тем же способом были извлечены кислоты из сырой нефти и соларового масла. Из сырой нефти должны быть предварительно отдлены фракции, кипящие до 120°.

Чтобы определить, какие количества ядовитых веществ, т. е. нафтеновых кислот, летучих кислот и фенолов находятся в различных нефтяных продуктах, мы их извлекали вышеописанным способом, и кроме того, применяли еще другой способ, основанный на том, что нефтяные кислоты и фенолы в спирте растворяются. Мы растворяли светлые нефтяные продукты в смеси спирта и эфира (2 : 1), и титровали растворы посредством 1/10 нормального спиртового раствора йодка натрия, причем индикатором служил фенолфталеин. Темноокрашенные продукты, как мазут и нефть, были обработаны несколько раз 95% спиртом и в соединенных вытяжках определена кислотность.

	Извлечено кислот в %	Для нейтрализации кислоты в 100 гр. продукта потребовалось к. с. 1/10 N.NaOH.
Петролейный эфир	»	»
Бензин продажный	»	»
» собственного приготовления	»	»
Керосин, присланный Нобелем	»	0,35
» грозненский	»	0,2
» собственного приготовления	»	0
Пировафат	»	0,1
Веретеное масло	»	0,15
Машинное »	»	0,1
Цилиндровое »	»	0,2
Нефть бибэйбатская	0,83	25,0
» балаханская	1,12	35,6
» грозненская	0,3	43,2
Мазут бакинский	1,12	25,0

	Извлечено кислоты в %	Для нейтрализации кислоты в 100 гр. продукта требуется к. с. $\frac{1}{10}$ N.NaOH.
Мазут грозненский	1,24	36,5
Соларовое масло уд. веса 0,880	2,82	68,4
» » » » 0,891	3,2	72,3

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

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

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

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

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

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

Судя по температурѣ кипѣнія метиловыхъ эфировъ, во второй фракціи должны находиться эфиры гента- и октонафтенновыхъ кислотъ, во фракціи 3—нононафтенновой кислоты, въ 4 фракціи эфиры деканафтенновыхъ кислотъ, а въ 6 фракціи—додеканафтенновой кислоты. Какимъ кислотамъ принадлежатъ эфиры, кипящіе выше 230°, въ литературѣ никакихъ данныхъ не имѣется.

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

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

Таким образом вполне ядовитыми удалось сделать керосин, пиронафт, веретенное, машинное, цилиндрическое и неядовитое соларовое масло; особенно ядовитыми сделались керосин и пиронафт, менее вредным—цилиндрическое масло. Ядовитая дымность совсем не обнаружилась мазут и биби-эйбатская нефть, до опыта освобожденные от нефтяных кислот.

Интересен тот факт, что все нефтяные продукты подвергнутые окислению сделались более растворимыми в воде. Приготовленные обыкновенным способом растворы изъ 50 куб. см. продукта на 5 литров воды требовали для окисления растворенных органических веществ в литр раствора слѣдующія количества кислорода:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Количество кислот, образующихся в нефтяных про-

	Баби-эйбатская нефть.			Балаханская нефть.			Грозненская нефть.					
	Извлечено кислот в %	На нейтрализацию кислот в 100 гр. нефти потребовалось куб. сант. 1/10 норм. спирт. NaOH.			Извлечено кислот в %	На нейтрали- зацию кислот в 100 гр. нефти потре- бовалось куб. сант. 1/10 норм. спирт. NaOH.			Извлечено кислот в %	На нейтрали- зацию кислот в 100 гр. нефти потре- бовалось куб. сант. 1/10 норм. спирт. NaOH.		
		I.	II.	III.		I.	II.	III.		I.	II.	III.
началь опыта.	0,83%	25,4	25,4	25,4	1,12%	35,6	35,6	35,6	1,3%	43,2	43,2	
везь 3 дня .		26,2	29,2	24,9		39,1	40,5	40,0		42,4	44,4	
> 6 >		27,5	26,7	25,2		39,4	34,9	40,5		46,2	44,6	
> 10 >		28,3	30,0	25,5		40,2	38,3	40,8		51,9	44,9	
> 14 >		30,5	31,3	26,0		42,5	43,5	41,3		51,9	46,3	
> 21 >		31,6	32,0	26,1		43,1	44,2	41,3		54,5	46,4	
> 28 >		32,4	32,0	26,0		43,1	44,3	41,5		55,0	46,4	

	Бензинъ грозненскій.			Веретенное масло.			Машинное масло.					
	Извлечено кислот в %	На нейтрализацию кислот в 100 гр. бензина потребовалось куб. сант. 1/10 норм. спирт. NaOH.			Извлечено кислот в %	На нейтрали- зацию кислот в 100 гр. масла потре- бовалось куб. сант. 1/10 норм. спирт. NaOH.			Извлечено кислот в %	На нейтрали- зацию кислот в 100 гр. масла потре- бовалось куб. сант. 1/10 норм. спирт. NaOH.		
		I.	II.	III.		I.	II.	III.		I.	II.	III.
началь опыта.	0%	0	0	0%	0,15	0,15	0,15	0%	0,1	0,1	0,1	
везь 3 дня .		улучива-	0		0,3	2,6	0,8		1,0	2,0	0,5	
> 6 >		лось все	0		2,1	3,8	1,2		1,2	3,6	0,9	
> 10 >		черезъ 3	улучивался		2,8	10,0	1,9		2,3	4,2	1,6	
> 14 >		часа.	безъ остатка.		9,5	15,6	2,75		3,6	8,4	2,0	
> 21 >					14,1	24,1	2,8		4,9	9,6	2,3	
> 28 >					18,3	24,4	2,8		8,1	12,15	2,8	

Духтахъ подъ влияніемъ солнца и кислорода воздуха.

	Мазутъ бакинскій.			Мазутъ грозненскій.			Пиронафтъ.			Температура воздуха во время опытовъ									
	Извлечено кислот в %	На нейтрали- зацию кислот в 100 гр. мазута потре- бовалось куб. сант. 1/10 норм. NaOH.			Извлечено кислот в %	На нейтрали- зацию кислот в 100 гр. мазута потре- бовалось куб. сант. 1/10 норм. NaOH.			Извлечено кислот в %	На нейтрали- зацию 100 гр. пиронафта потре- бовалось 1/10 норм. NaHO.			Маслицъ и число.	I.		II.		III.	
		I.	II.	III.		I.	II.	III.		I.	II.	III.		Средняя темпера- тура.	Мѣсяцъ и число.	8 часовъ утра.	1 часть дни.	8 часовъ вечера.	Мѣсяцъ и число.
началь опыта.	1,12%	25,0	25,0	25,0	1,24%	36,5	36,5	0%	0,1	0,1	0,1	15/v	13,8	15/vii	18°	25°	29°	1/x	7.
везь 3 дня .		25,0	25,0	25,0		36,4	36,5		2,3	4,7	0,6	16 >	10,9	16 >	22°	50°	30°	2 >	6.
> 6 >		26,0	25,6	25,5		36,8	36,8		4,9	11,0	1,1	17 >	13,8	17 >	38°	50°	24°	3 >	4.
> 10 >		26,5	26,0	25,5		37,0	37,0		16,4	19,8	1,4	18 >	16,2	18 >	28°	47°	25°	4 >	4.
> 14 >		26,5	26,5	26,0		37,6	37,0		20,4	37,2	2,2	19 >	17,7	19 >	32°	48°	26°	5 >	3.
> 21 >		27,0	26,5	26,3		37,7	37,1		21,3	42,0	2,9	20 >	16,3	20 >	22°	32°	29°	6 >	3.
> 28 >		27,0	27,0	26,5		37,7	37,4		30,0	48,6	2,9	21 >	13,2	21 >	29°	38°	27°	7 >	3.
												22 >	10,8	22 >	22°	48°	25°	8 >	3.
												23 >	13,0	23 >	25°	57°	25°	9 >	1.
												24 >	13,6	24 >	27°	46°	26°	10 >	1.
												25 >	12,8	25 >	25°	48°	25°	11 >	3.
												26 >	13,6	26 >	25°	47°	25°	12 >	1.
												27 >	9,7	27 >	26°	44°	24°	13 >	0,5.
												28 >	12,6	28 >	28°	30°	25°	14 >	2,1.
												29 >	12,2	29 >	26°	37°	20°	15 >	4,5.
												30 >	14,1	30 >	27°	38°	23°	16 >	4,7.
												31 >	16,3	31 >	22°	37°	19°	17 >	4,0.
												1/vi	14,3	1/vii	24°	48°	25°	18 >	4,5.
												2 >	13,9	2 >	25°	36°	23°	19 >	4,5.
												3 >	9,0	3 >	19°	23°	17°	20 >	3,4.
												4 >	6,8	4 >	17°	24°	18°	21 >	2,5.
												5 >	7,4	5 >	20°	25°	23°	22 >	0,7.
												6 >	10,0	6 >	18°	23°	17°	23 >	0,7.
												7 >	14,6	7 >	25°	37°	23°	24 >	1,0.
												8 >	13,3	8 >	25°	44°	24°	25 >	2,0.
												9 >	12,7	9 >	23°	48°	23°	26 >	1,7.
												10 >	15,4	10 >	22°	39°	21°	27 >	3,0.
												11 >	16,4	11 >	23°	38°	20°	28 >	3,0.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

VI.

Вліяніе солей на растворимость нефти.

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

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

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

При опытахъ съ отдѣльными солями мы поступали слѣдующимъ образомъ.

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

Растворъ I далъ общее количество органическихъ веществъ.

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

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

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

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

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

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

Т а б л и ц а XXXIII.

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

Вещь солей.	Валхвистого мазута.		Валхвистого нефти.		Дил-эблвистого нефти.							
	Освѣжающаго кислотъ.	Не освѣжающаго кислотъ.	Освѣжающей кислотъ.	Не освѣжающей кислотъ.	Освѣжающей кислотъ.	Не освѣжающей кислотъ.						
	Черезъ 2 часа.	Черезъ 2 часа.	Черезъ 2 часа.	Черезъ 2 часа.	Черезъ 2 часа.	Черезъ 2 часа.						
KCl	2,60	2,91	2,0	2,4	3,8	4,3	1,86	2,3	3,25	3,85	1,82	2,27
NaCl	2,41	2,53	1,95	2,4	3,1	3,06	1,83	2,22	3,15	3,74	2,0	2,18
CaCl ₂	2,01	2,2	1,62	1,88	2,9	3,2	2,0	2,0	3,09	3,44	1,78	2,0
MgCl ₂	2,01	2,27	1,38	1,95	3,16	3,2	1,8	2,0	3,01	3,51	2,15	1,81
MgSO ₄	2,0	2,26	1,9	2,12	2,7	2,96	1,73	2,3	3,09	3,7	2,15	1,81
Na ₂ SO ₄	2,15	2,28	2,05	2,12	2,93	3,1	1,96	2,3	3,06	3,27	1,83	2,12
MgSO ₄	2,0	2,15	1,8	2,03	2,8	3,3	1,84	2,28	3,06	3,37	1,90	2,0
K ₂ SO ₄	2,33	3,0	2,03	2,62	2,76	3,32	1,62	1,98	3,13	3,14	1,98	2,12
CaSO ₄	2,4	2,71	2,0	2,26	3,15	3,46	2,08	2,21	2,98	3,33	1,78	2,1
NaNO ₃	2,8	3,0	2,0	2,8	3,68	3,85	2,28	2,62	3,20	3,24	1,95	2,18
CaCO ₃	4,09	5,6	2,0	2,09	5,42	5,7	1,9	2,08	5,0	5,47	2,33	2,73
CaCO ₃ растворъ въ водѣ, со-держ. CO ₂	4,26	5,5	2,1	2,25	5,21	5,83	1,9	2,28	4,87	5,46	2,16	2,36
кеж. CO ₂	3,98	4,8	1,8	2,03	5,10	5,5	1,86	2,13	5,8	5,87	1,73	1,93
MgCO ₃ растворъ въ водѣ, со-держ. CO ₂	4,4	4,8	2,2	2,7	5,0	5,42	1,82	1,97	5,6	5,70	1,68	1,9

Т А Б Л И

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

Д А XXXIV.

мазута, 5 литров дистиллированной воды и нижепоименованными солями.
не дольше 6 суток.

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

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

Изъ предыдущихъ данныхъ можно сдѣлать слѣдующіе выводы:

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

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

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

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

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

Но произвести опыты надъ рыбами съ такими крѣпкими растворами мы не имѣли возможности, такъ какъ въ повторныхъ бакахъ наши прѣсноводныя рыбы болѣли. Для насъ крайне интересно было произвести опыты съ вытяжками нефти, приготовленными съ водой Каспійскаго моря. Для этой цѣли мы сами приготовили воду Каспійскаго моря соответственно анализу Лебедева¹⁾ изъ

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

¹⁾ Ж. Рыбпромысла. 1898 г., стр. 32,

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

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

VII.

Вліяніе нефтяныхъ кислотъ на рыбу, холоднокровныхъ и теплокровныхъ животныхъ.

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

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

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

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

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

Т а б л и ц а XXXV.
Растворы приготовлялись изъ 5 литровъ воды Каспійскаго моря (по анализу Лебединцева) и 50 куб. с.

3/xii	Мѣсяцъ и число.		Время дня.			Вѣсн-Дѣйствіе нефти			Содоропато масла.			Ванннског мазута.			Продоропчана банка.			Продоропчана банка.										
	12 ч.	1 ч.	0,1	0,1	12,6	4,8	11°	0	2	18,6	5,1	11°	0	0	12,2	4,6	11°	0	0	9,8	3,8	11°	0	0	9,8	4,1	11°	
4/xii	9 ч. у.	12 ч.	+	+	4,1	10°	+	+	2,8	11°	+	+	+	0,8	11°	+	+	+	2,3	10°	+	+	+	+	+	+	1,8	10°
5/xii	9 ч. в.	9 ч. в.	+	+	4,1	10°	+	+	2,8	11°	+	+	+	0,8	11°	+	+	+	2,3	10°	+	+	+	+	+	+	1,8	10°

Т А Б Л И

Влияние нефтяного яда на

Семейства рыбь.	№№ опытов по видам рыбь.	НАИМЕНОВАНИЯ РЫБЬ.	При содержании 3 мгм. кислоты на 1 литр водопроводной воды.						При содержании на 1 литр		
			Весь рыбь.	Плавание почти по поверхности воды.	Повышенные рефлексы.	Плавание брюхою вверхь.	Еда замкнутое дыхание.	С м е р т ь.	Вызорование.	№№ опытов.	Весь рыбь.
Черезь сколько часовъ											
Siluridae.	1	Silurus glanis. (Сомъ).	83,0	—	—	—	—	—	2	250,0	10
Esocidae.	1	Esox lucius (Щука).	7,0	6	8	10	—	28	3	8,0	20
	2		25,1	10				13	4	7,0	16
Muraenidae.	1	Anguilla vulgaris (Угорь).							1	400,0	10
Cyprinidae.	1	Cyprinus carpio (Король)°.	24,0	—	—	—	—	—	3	31	—
	2		39,0						4	46	—
»	1	Cyprinus vimba (Тарань)° +	18,0	—	—	—	—	—	3	22,0	12
	2		26,0								
»	1	Carassius auratus * + (Золотая рыбка).	10,0	—	—	—	—	—	2	12,0	—
	1	Carassius aurat var. ° (Серебряная рыбка) +	8,0	—	—	—	—	—	2	7,0	—
»	1	Abramis brama (Лещь)	18,0	10	—	—	—	12	4	10,0	10
	2	Idem	10,0	—	—	—	—	5	5	12,0	18
»	3	Idem	15,0	—	—	—	—	—	6	15,0	20
	1	Gobio fluviatilis . . . (Голецъ)	10,0	—	—	—	—	—	2	12,0	12
»	1	Scardinius erythropt. (Плотва)	10,1	3	6	—	—	11	3	10,0	1
	2		15,0	2	8	—	—	20	4	25,0	2
»	1	Carassius vulgar. (Карась)	27,0	—	—	—	—	—	2	19,0	—
	1	Squalius cephalus. . . (Язь).	15,0	—	—	—	—	—	2	35,0	3
»	1	Alburnus lucida (Уклейка)	10,0	1	2	4	6	28	3	10,0	1
	2		15,0	2	3	6	8	31	4	12,0	1

Ц А XXXVI.

рыбу различныхъ породь.

При содержании 5 мгм. кислоты водопроводной воды.	При содержании 10 мгм. кислоты на 1 литр водопроводной воды.						При содержании 20 мгм. кислоты на 1 литр водопроводной воды.												
	Повышенные рефлексы.	Плавание брюхою вверхь.	Еда замкнутое дыхание.	С м е р т ь.	Вызорование.	№№ по видамъ.	Весь рыбь.	Плавание почти по поверхности воды.	Повышенные рефлексы.	Плавание брюхою вверхь.	Еда замкнутое дыхание.	С м е р т ь.	№№ опытовъ.	Весь рыбь.	Плавание почти по поверхности воды.	Повышенные рефлексы.	Плавание брюхою вверхь.	Еда замкнутое дыхание.	С м е р т ь.
отъ начала опыта появляются симптомы отравления.																			
15	—	—	—	24	3	400,0	3	7	14	26	36	—	5	720,0	1	1	3	6	12
						4425,0	2	8	19	23	35								
24	31	38	48			5	77,0	3	4	10	13	16							
18	24	28	36			6	137,0	8	9	13	17	22							
				15		2	400	48	70	78	96	120	3	280,0	20	24	28	34	52
						5	20,0							7	20,0	2	4	7	9
						6	30,1							8	25,0	3	3	11	22
14	26					30	4	28	13	15	28	32	40	5	20,0	8	13	17	21
						3	9,0	6					18	4	15,0	4	9	11	12
						3	5,0	3	8	13			22	4	5,0	2	2	6	7
15	26	48	72			7	11,0	12	15	25	35	60	9	12,0	6	10	15	18	20
27	46	72	120			8	18,0	16	27	36	40	45							
						36	48	63		136									
16	22	28				43	4	14,0	8	13	21	26	31	6	11,0	1	2	2	3
15	20	25				36	5	10,0	7	12	13	20	25						
	1	4	12	26		5	12,0	1	1	2	3	11	7	15,0	1	1	2	4	8
	4	7	25	84		6	20,1	2	3	3	8	26							
						3	28,0	2	4	5	22	41		4	35,0	2	3	7	12
4	6	11		24		3	25,0	2	2	5	12		28	4	30,1	1	1	3	7
1	2	9	21			5	8,0	1	1	1	2	6	7	16,0	1	1	1	1	3
1	3	12	29			6	15,0	1	1	1	3	8							

Т А Б Л И Ц А

Семейства рыбь.	№№ опытов по видам, рыбь.	НАИМЕНОВАНИЯ РЫБЬ.	При содержании 3 грм. кислот на 1 литръ водопроводной воды.							При содержании на 1 литръ			
			Весь рыбь.	Плавание подъ верхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плавание брюхою вверхъ.	Еда заглѣтое дѣханіе.	С м е р т ь.	Выдохороненіе.	МѢ опытовъ.	Весь рыбь.	Плавание подъ верхностью воды.	С м е р т ь.
Cyprinidae.	1	<i>Tina vulgaris</i> . (Линь).	36,0	—	—	—	—	—	1	—	—		
Scombroideae.	1	<i>Scomber scomber</i> * (+ (Скумбрия).	28,0	—	—	—	—	—	2	23,0	2		
Clupeidae?	1	<i>Alburnus chalcoides</i> *.	24,0	3	—	—	—	16	4	26,0	1		
	2	(Шамая) +.	34,0	2	—	—	—	7	5	37,0	3		
	3	<i>Idem</i>	37,0	2	—	—	—	9	6	39,0	2		
Percidae.	1	<i>Clupea Caspia</i> * (Пузавокъ) +	19,0	2	4	7	—	18	3	26,0	1		
	2		23,0	2	3	4	—	22	4	28,0	1		
Percidae.	1	<i>Percis fluviatilis</i> (Окунь)	8,0	6	18	25	—	48	4	10,0	3		
	2	<i>Idem</i>	10,0	5	20	28	—	35	5	15,0	3		
	3	<i>Idem</i>	15,0	6	15	—	—	25	6	15,0	2		
Percidae.	1	<i>Acerina ceruza</i> (Ершь)	5,0	1	1	2	4	6	3	10,0	1		
	2	<i>Idem</i>	12,0	1	1	3	4	12	—	—	—		
Percidae.	1	<i>Luciperca sandra</i> . (Судакъ)	45,0	—	—	—	—	—	2	120,0	3		
Percidae.	1	<i>Acerina rossica</i> * (Бирючокъ) +	15,0	3	8	12	18	38	2	20,0	4		
Gadidae.	1	<i>Lotea vulgaris</i> . (Налимъ)	25,0	6	—	—	—	18	2	22,0	4		
Gobiidae.	1	<i>Gobius ratan</i> * (Бычокъ) +	20,0	—	—	—	—	—	4	22,0	—		
	2		26,0	—	—	—	—	—	5	31,0	—		
	3		30,0	—	—	—	—	—	—	—	—		
Cyclostomata.	1	<i>Accipenser ruthenicus</i> * (Стерлядь)	120,0	—	—	—	—	—	2	145,0	6		
	2		—	—	—	—	—	—	3	85,0	6		
Cyclostomata.	1	<i>Petromizon fluviatilis</i> . (Минога)	38,0	—	—	—	—	—	3	48,0	—		
	2		52,0	—	—	—	—	—	4	46,0	—		

XXXVI. (Окончаніе)

При содержаніи 5 грм. кислот водопроводной воды.			При содержаніи 10 грм. кислот на 1 литръ водопроводной воды.				При содержаніи 20 грм. кислот на 1 литръ водопроводной воды.													
Повышенные рефлексы.	Плавание брюхою вверхъ.	Еда заглѣтое дѣханіе.	С м е р т ь.	Выдохороненіе.	МѢ опытовъ.	Весь рыбь.	Плавание подъ верхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плавание брюхою вверхъ.	Еда заглѣтое дѣханіе.	С м е р т ь.	Выдохороненіе.	МѢ опытовъ.	Весь рыбь.	Плавание подъ верхностью воды.	Повышенные рефлексы.	Плавание брюхою вверхъ.	Еда заглѣтое дѣханіе.	С м е р т ь.	
																				отъ
—	—	—	—	—	—	2	70,0	36	48	72	—	—	144	3	90	21	30	34	47	98
4	4	7	12	—	—	7	49,0	2	3	9	11	15	—	—	—	—	—	—	—	—
2	4	7	21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	4	11	28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	10	17	26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1	2	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1	4	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	6	7	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	8	10	16	—	—	7	10,0	1	1	1	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—
3	12	18	22	—	—	8	45,0	2	2	6	10	15	—	—	—	—	—	—	—	—
4	16	18	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1	2	8	—	—	4	12,1	1	1	1	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—
8	10	16	32	—	—	3	400,0	18	24	52	96	120	—	—	—	—	—	—	—	—
5	8	13	27	—	—	3	22,0	1	2	2	4	12	—	—	—	—	—	—	—	—
8	9	13	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	6	18,0	1	10	16	20	28	8	20,0	1	7	10	14	19	—
—	—	—	—	—	—	7	23,0	1	15	—	—	—	9	24,0	1	8	12	17	22	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	30,0	2	3	8	15	20	—
9	12	15	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	8	12	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	5	56,0	6	20	28	56	—	7	40,0	3	10	—	18	36	—
—	—	—	—	—	—	6	50,0	3	18	24	62	—	8	57,0	3	20	—	24	28	—

Не одинаковая величина взятых для опытов рыбь не позволяет сделать вполне точного сравнения ядовитого действия нефтяного яда на рыбь разных породь. Нельзя вычислить также количество яда на определенный вѣсъ и время, такъ какъ дѣйствіе его крайне измѣнчиво въ зависимости отъ индивидуальности рыбь. Въ общемъ относительно чувствительности рыбь къ нефтяному яду можно сдѣлать слѣдующіе выводы:

Весьма чувствительно къ нефтяному яду:

Изъ с. ганондовъ — стерлядь.

Всѣ бывшіе въ опытахъ представители с. окуневыхъ

» » » » » с. сельдей.

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

Опыты надъ мальками и икрой.

Гораздо губительнѣе вліяютъ нефтяныя кислоты на мальковъ и икру.

Опыты съ мальками сига.

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

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

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

Изъ этихъ мальковъ умерли въ продолженіе:

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

Опыты съ икрой сига.

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

Вышли изъ икринокъ:

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

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

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

Опыты съ икринками форели.

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

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

Вышедшие мальки из № I сейчас положены в воду без ядовитых кислот и умирал.

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

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

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

Опыты съ вытяжками изъ мазута постепенно увеличивающейся крѣпости.

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

Т а б л и ц а XXXVII.

Опыты съ хроническимъ отравленіемъ рыбъ водными вытяжками изъ мазута.

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

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

Опыты съ растворами нефтяныхъ кислотъ постепенно усиливающейся крѣпости.

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

Т а б л и ц а XXXVIII.

Опыты съ хроническимъ отравленіемъ рыбъ нефтяными кислотами.

Время отъ начала опыта.	Число и мѣсяць.	Миллиграмм. яда въ 1 литрѣ воды.	Окунь 5,0 грм.	Окунь 15,0 грм.	Плотва 9,0 грм.	Плотва 20,0 грм.	Ершъ 4,0 грм.	Ершъ 12,0 грм.	Гольцы 5,0 грм.	Гольцы 18,0 грм.	Щука 9,0 грм.	Лещъ 8,0 грм.	Лещъ 7,0 грм.	Минoga 35,0 грм.
1— 5 дней.	3/x— 8/x	1 мгр.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 »	9/x	1 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7 »	10/x	1 »	—	—	—	—	—	—	—	—	0 0	—	—	—
8 »	11/x	1 »	0	—	—	—	—	—	—	—	0 0	—	—	—
9 »	12/x	1 »	0	—	—	—	—	—	—	—	0 0	—	—	—
10 »	13/x	1 »	↓	—	0	—	—	—	—	—	0 0	—	—	—
11 »	14/x	1 »	2 п 3	—	0	—	0	—	—	—	0 0	—	—	—
12 »	15/x	1 »	+	—	0	—	0	—	—	—	0 0	—	—	—
13 »	16/x	1 »	—	—	0	—	0	—	—	—	0 0	—	—	—
14 »	17/x	1 »	—	—	0	—	0	—	щука проголо- тила.	—	0 0	—	—	—
15 »	18/x	1 »	—	0	0	—	0	—	—	—	0 0	—	—	—
16 »	19/x	1 »	—	0	0	—	0	—	—	—	0 0	—	—	—
17 »	20/x	1,5 мгр.	—	0	0	—	0	—	—	—	0 0	—	—	—
18 »	21/x	1,5 »	—	0	0	—	0	—	—	—	0 0	—	—	—
19 »	22/x	1,5 »	—	0	0	—	0	—	—	—	0 0	—	—	—
20 »	23/x	1,5 »	—	0	0	—	0	—	—	—	0 0	—	—	—
21 »	24/x	1,5 »	—	0	0	—	0	—	—	—	+	—	—	—
22 »	25/x	1,5 »	—	0	0	—	0	—	—	—	—	—	—	—
23 »	26/x	1,5 »	—	0	0	—	2 п +	—	—	—	—	—	—	—
24 »	27/x	1,5 »	—	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25 »	28/x	1,5 »	—	0	3 п +	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25—28 »	28/x—1/xi	1,5 »	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28—43 »	1/xi—15/xi	1,5 »	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
43—58 »	15/xi—1/xii	2 мгр.	—	0	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
59 »	2/xii	2 »	—	+	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
60—70 »	3/xii—10/xii	2 »	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
71 »	11/xii	3 »	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
75 »	15/xii	3 »	—	—	—	—	—	+	—	—	—	0	—	—
76 »	16/xii	4 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—

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

Опыты надъ ранами, лягушками, собаками и человѣкомъ.

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

Опытъ съ раками.

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

1 банка содержитъ 3 мгр. кислотъ въ литрѣ. Вѣсъ рака 36 гр.
2 » » 4 » » » » » » 28 »
3 » » 5 » » » » » » » 40 »
4 » » 8 » » » » » » » 38 »
5 » » 10 » » » » » » » 42 »

6 банка провѣрочная.

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

Въ 3 банкѣ онъ былъ мертвъ черезъ 60 часовъ

» 4 » » » » » 42 »

» 5 » » » » » 18 »

» провѣрочной банкѣ раки здоровы.

Опыты съ лягушкамц.

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

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

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

Въ 10 часовъ вечера обѣ мертвы.

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

Опыты съ кошками.

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

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

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

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

Опытъ съ собакой.

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

Вліяніе нафтенowych кислотъ на человѣка.

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

VII.

Дезинфицирующія свойства нафтенowych кислотъ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹⁾ Нефтяное дѣло, 1899 г. № 3.

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

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

рекомендовали применять нефтяное мыло для уничтожения паразитов деревьев. В последнее время он советуется вместо мыла употреблять кислоты и их эфиры. У нас в России, где нефтяных кислот имеется в изобилии, никто из врачей на них не обратил внимания, один только химик Харичков производил исследования с чистыми кислотами над древесными паразитами. Но за то существует у нас много патентованных антисептических средств, приготовленных из нефти разными изобретателями. Разматывая способы приготовления этих средств, на первый взгляд видно, что препараты эти в общем представляют отбросы от перегонки нефти, состоящие главным образом из солей сульфокислот, нефтяных кислот, фенолов и смолистых веществ, в смеси с свободной серной кислотой, или со щелочью. Никто из этих изобретателей не попытался изолировать отдельные составные части и испытать отдельно их антисептические свойства.

Разсмотрим эти вещества поближе.

В 1892 году доктор Бартошевич¹⁾, изследовав разную фракцию нефти, нашел, что бензин хорошо антисептическое средство; из нефтяных остатков Бартошевич приготовил препарат, которому дал название «дезинфектин». Дезинфектин получается автором двумя способами. По старому способу 1892 года: на 100 частей мазута наливается 20 частей кристальной серной кислоты, хорошо размешивается, и хорошо отстаивается; после этого получают 2 слоя: к нижнему смолистому слою прибавляется 10% йодка натра и дезинфектин готов. По новому способу 1895 г.²⁾ д-р Бартошевич, после обработки мазута серной кислотой берет не нижний, а *верхний* слой, к которому и прибавляет затем 10% йодка натра. Очевидно, что эти два способа дают и два различные «дезинфектина».

Целая серия препаратов патентована Шведлиным³⁾.

1. Нафтйол. Получается из продуктов перегонки нефти, кипящих не выше 270°. Эти продукты смешиваются с серной кислотой, при чем опять образуются два слоя, из которых нижний смолистый служит исходным материалом для получения нафтйола именно нейтрализацией аммиаком.

Нафтйол от углеводов освобождается повторным растворением в воде и удалением верхнего слоя, состоящего из

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

²⁾ О новом дезинфицирующем веществе нефти. Харьков, 1895 г.

³⁾ Потаповъ. Материалы къ оцннкѣ обеззараживающихъ свойствъ нѣкоторыхъ производныхъ нефти. Диссертация. Спб. 1894.

углеводородов. Так что вь сущности дезинфектинъ д-ра Бартошевича — состоит из натривой соли кислот мазута, а нафтйол Шведлина — из аммоніевыхъ солей тѣхъ же кислотъ фракціи керосина. Оба препарата кромѣ того содержатъ еще углеводороды и смолистыя вещества.

2. Нафтоекстрактъ Шведлина—это точь вь точь дезинфектинъ Бартошевича.

3. Сульфонафтенъ Шведлина есть нафтоекстрактъ, изъ котораго свободная щелочъ и сернокислый натръ удалены.

4. Нафта I и II содержатъ помимо органическихъ веществъ свободную серную кислоту.

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

	Вь нафтѣ I.	Вь нафтѣ II.
Серной кислоты	19%	29%
Сернистой >	1,1%	2%
Жельзнаго купороса	1,5%	1%
Органическихъ веществъ	14%	10,5%
Остальное вода.		

По словамъ Шведлина, оба эти препарата—побочные продукты, получающіеся при приготовленіи нафтйола.

Мы, конечно, вь нихъ видимъ только отбросную серную кислоту, получающуюся при очисткѣ керосина и содержащую сульфокислоты, нефтяныя кислоты, сульфурированныя фенолы и основаныя нефти.

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

Подвергая изследованію свой дезинфектинъ 1892 г. Бартошевичъ нашелъ, что 20% эмульсія его убиваетъ: *B. Anthracis* черезъ 24 часа. *B. Typhi*, *Staphylococci*, *Streptococci* убиваются 12% эмульсией. Дезинфектинъ содержитъ избытокъ йодка натра, который уже самъ по себѣ убиваетъ бактерии, что признаетъ и д-ръ Бартошевичъ. По его изследованіямъ бульонъ, содержащій 30% 2%-го раствора йодка натра убиваетъ *B. anthracis*, а бульонъ содержащій 25% этого раствора уничтожаетъ остальные имъ изследованныя бактерии. Изъ этого ясно, что преимущество дезинфектина передъ растворомъ йодка натра не большое.

Д-ръ Потаповъ подвергалъ изследованію препараты Шведлина и нашелъ при этомъ, что нафтйолъ можетъ служить дезодорирующимъ средствомъ для разныхъ отбросовъ, помойныхъ ямъ, но антисепти-

ческими свойствами онъ не обладаетъ. Изъ всѣхъ препаратовъ Шевелина антисептично дѣйствуютъ только «нафта I и II» т. е. 20%—30% раствора сѣрной кислоты съ примѣсью сѣрнистой кислоты и желѣзнаго купороса. Но такъ какъ и въ этомъ случаѣ въ уничтоженіи бактерий принимала участіе и сѣрная кислота, то остается неизвѣстнымъ сколько пользы принесли бы «нафта I и II» безъ сѣрной кислоты и другихъ дезинфицирующихъ примѣсей. Д-ръ Бартошевичъ и Шевелинъ приготовляли антисептическія средства изъ кислыхъ и щелочныхъ вытяжекъ нефти. Совершенно иначе готовятъ свое вещество Авдіасъвичъ¹⁾ которымъ онъ предлагаетъ пропитывать дерево для защиты отъ паразитовъ. Принципъ приготовления нефтяного антисептического средства Авдіасъвича такой: нагрѣвать мазутъ или нефть при высокой t° , при чемъ должны образоваться фенолы, нафталинъ и антраценъ — вещества антисептическія. Проверивъ способъ приготовления вещества Авдіасъвича, Харичковъ нашелъ, что при такой манипуляціи, за исключеніемъ слѣдовъ феноловъ, такихъ антисептическихъ веществъ совсемъ не образуется.

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

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

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

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

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

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

²⁾ Оп. сст.

было сделано по 2 прививки и что во всех случаях одновременно производились контрольные опыты без кислот. Перенесение эмульсий, состоящих из нафтеновых кислот и бактерий предварительно в бульон, а не прямо на пластинки, мы считали необходимым по той причине, что без этого могла быть перенесена на агар сама дезинфицирующая эмульсия, которая могла задержать рост бактерий. В бульон, имеющем слабо щелочную реакцию, нейтрализовались те ничтожные количества кислот, которые могли быть перенесены в бульон вместе с бактериями на платиновом ушке. Натриевы соли нафтеновых кислот, как известно, из исследования Харичкова, не имеют антисептических свойств, но если бы эти соли таковыми и обладали, то все таки они не могли в наших условиях оказать влияние потому, что находился в чрезвычайно сильном разведении. Три ушка 1% эмульсии вносили 0,009 грм., следовательно, содержали 0,00009 грм. чистых кислот. Эти последние, перенесенные в 5 см. чистого бульона, дают разведение 1:55,555,555. Конечно, не было основания приписывать этим количествам солей нафтеновых кислот какое либо действие, так как в концентрациях 1:4000 все бактерии, которые мы употребляли для опытов, росли хорошо. Для опытов мы употребляли *B. coli commune*, *B. typhi abdominalis*, *Staphylococcus albus*, *flavus* и *aureus*, *Vibrio cholerae* и споросную форму *B. Anthracis*. *B. Anthracis* были получены из крови зараженной небольшой белой крысы, которая умерла через 3 суток, и содержала споры.

Таблица XXXIX.

Испытание дезинфицирующих свойств нафтеновых кислот.

Примечание. Знак + означает рост бактерий; — отсутствие роста; (+) задержанный рост.

а) Опыты с 1/10% эмульсией нафтеновых кислот.

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

б) Опыты с 1/20% эмульсией нафтеновых кислот.

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

с) Опыты с 1/10% эмульсией.

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

д) Опыты с 1/2% эмульсией.

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

е) Опыты с 1% эмульсией.

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

ф) Опыты с 4% эмульсией.

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

г) Опыты съ 10% эмульсией.

Время дѣйствія.

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

Изъ вышеописанныхъ опытовъ слѣдуетъ, что весьма чувствительны къ нафтеновымъ кислотамъ холерныя бациллы, которыя умираютъ уже черезъ 5 минутъ въ эмульсiachъ 1:2000. Растворъ 1:1000 убиваютъ стафилококковъ черезъ 15—60 минутъ. Бацилла спибирской язвы требуетъ для своего уничтоженія 4% эмульсии. На *B. coli commune* и *turpi* нафтеновая кислота дѣйствуетъ слабо: такъ 4%-я эмульсия убиваетъ *Bac. turpi* черезъ 30 часовъ; 10%-я эмульсия дѣйствуетъ въ теченіи 1 часа.

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

ВЫВОДЫ.

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

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

3. Составъ нефтянаго яла:

а) предѣльные углеводороды, кипящие въ предѣлахъ отъ 40—120° т. е. углеводороды состава C_8H_{12} — C_8H_{16} .

б) незначительное количество летучихъ кислотъ и феноловъ.

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

г) *нафтеновая кислота, которая представляетъ главный рибный ядъ нефти.*

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

въ бибизбатской	5,25%
» балаханской	3,25%
» грозненской	9,75%

Количество нефтяныхъ кислотъ, феноловъ и летучихъ кислотъ вмѣстѣ:

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

5. Образование кислотъ нефти въ природѣ совершается преимущественно подъ влияніемъ солнечныхъ лучей и лѣтней т° при доступѣ кислорода воздуха. При такихъ благоприятныхъ условіяхъ всѣ составныя части сырой нефти, которыя вообще могутъ дать ядовитыя вещества, въ теченіе 2-хъ недѣль превращаются въ кислоты. Однако количество вновь образующихся кислотъ не превышаетъ 15—20% того количества, которое уже имѣлось.

6. Въ мазутѣ количество кислотъ не увеличивается.

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

Въ керосинѣ	24,9	сст.	$\frac{1}{10}$	норм.	спирт.	раствора	ѣдкаго	натра
»	»	48,6	»	»	»	»	»	»
» соларов. мас.	»	97,4	»	»	»	»	»	»
» веретен.	»	24,4	»	»	»	»	»	»
» машин.	»	12,15	»	»	»	»	»	»

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ПОЛОЖЕНІЯ.

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

2. Антисептическія свойства нафтеновыхъ кислотъ заслуживаютъ вниманія.

3. Дезинфицирующая сила сулемы на практикѣ нерѣдко увеличивается.

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

5. Уничтоженіе аптечныхъ садовъ имѣетъ два весьма печальныхъ послѣдствія:

1) уменьшеніе интереса фармацевтовъ къ изученію ботанической систематики и

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

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

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

159
7

Серія докторскихъ диссертаций, допущенныхъ къ защитѣ въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-медицинской Академіи въ 1898—1899 учебномъ году.

614.48

№ 98.

**ДЕЗИНФЕКЦІЯ СОЛДАТСКИХЪ ПОЛУШУБКОВЪ
ФОРМАЛЬДЕГИДОМЪ.**

Изъ бактериологической лабораторіи Военно-Медицинскаго Ученаго Комитета.

ДИССЕРТАЦІЯ
НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ
А. ФЕДЕРОЛЬФА.

Цензорами диссертации, по порученію конференціи, были профессора:
А. П. Діанинъ, С. В. Шидловскій и приватъ-доцентъ И. Ф. Рапчевскій.

КАФЕДРА ГИСТОЛОГИИ
1-го Х.М.И.
№ 1598

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Товарищество «Печатня С. П. Яковлева». 2-я Рождественская уз., д. № 7.
1899.