

159
8

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

6/4.48

Дальнѣйшія изслѣдованія

относительно

дезинфицирующихъ свойствъ

нафтеновыхъ кислотъ и ихъ солей.

Диссертація

на степень магистра фармаціи

Г. Г. Спальвингкъ.



КАФЕДРА ГИСТОЛОГИИ

1-го Х.М.И.

№ 1598

РИГА.

Типографія „Гутенбергъ“.

1902.

ПОЛОЖЕНІЯ.

- 1) Свѣдѣнія о первой помощи въ несчастныхъ случаяхъ должны быть болѣе распространены среди не только нижнихъ чиновъ, но и офицеровъ.
- 2) Борьба съ трахомой въ войскахъ значительно облегчѣтся при фактическомъ содѣйствіи военныхъ властей.
- 3) Вередь, пренебрегаемые у солдатъ, заслуживаютъ большаго вниманія въ виду ихъ большой распространенности.
- 4) Дезинфекцію необходимо производить всегда подъ контролемъ врача.
- 5) Въ виду все большаго и большаго распространенія среди нижнихъ чиновъ душевныхъ и нервныхъ заболѣваній, необходимо болѣе критически относиться къ побѣгамъ, самоубійствамъ и другимъ проступкамъ нижнихъ чиновъ.
- 6) Триональ болѣе надежное снотворное средство, чѣмъ сульфональ.
- 7) Стремленіе послѣдняго времени почти въ каждомъ заболѣваніи, этиологія котораго еще не вполне выяснена, искать тотъ или другой видъ микроорганизма, какъ возбудителя, игнорируя при этомъ другіе этиологическіе факторы— есть увлеченіе.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго факультета Императорскаго
Юрьевскаго Университета.

Г. Юрьевъ, 15-го ноября 1902 года.

№ 1756.

Деканъ: В. Нурчинскій.

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



Предисловіе.

Настоящая работа является продолженіемъ цѣлаго ряда изслѣдованій относительно нефти и ея продуктовъ, произведенныхъ при прямомъ участіи и подъ руководствомъ проф. Г. В. Хлопина въ гигиенической лабораторіи Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Первой въ этой серіи была опубликована работа о „Вліяніи нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ и качество ихъ воды“ проф. Хлопина и студ. Никитина, въ которой упомянутые авторы доказали ядовитость нефти и ея продуктовъ для рыбъ, а также и то, что нефть, мазуть и керосинъ растворяются въ рѣчной водѣ въ количествахъ, достаточныхъ для превращенія ея въ ядовитый для рыбъ растворъ. Тутъ же авторы и высказали предположеніе, что при отравленіяхъ рыбъ нефтью, азотистыя основанія роли не играютъ, что впоследствии было доказано профессоромъ Хлопинымъ на основаніи лабораторныхъ опытовъ.

Чтобы выяснитъ поближе, какія именно составныя части нефти обладаютъ ядовитыми свойствами, по предложенію его въ той же лабораторіи было нѣсколько позже И. Д. Купицомъ произведено изслѣдованіе свойствъ щелочной вытяжки нефти. Работа эта подтвердила предположенія проф. Хлопина относительно того, что ядовитыми свойствами обладаютъ нефтяные углеводороды и ихъ ближайшія химическія производныя и выяснило, что кислые продукты нефти, въ частности нафтенковыя кислоты, обладаютъ наибольшей ядовитостью и являются главнымъ рыбнымъ ядомъ.

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



І. Литературная часть.

Глава І.

Нѣсколько словъ о сырой нефти и современной ея обработкѣ.

Химическая натура нефти.

Мы считаемъ возможнымъ ограничиться только самымъ краткимъ очеркомъ химическаго состава нефти и ея продуктовъ, такъ какъ объ этомъ уже съ достаточной полнотой изложено въ трудѣ И. Д. Купциса: „Дальнѣйшія изслѣдованія относительно вредныхъ свойствъ нефти и ея продуктовъ для рыбъ и животныхъ“, вышедшемъ въ 1901 г. также изъ лабораторіи гигиеническаго института Импер. Юрьевскаго Университета.¹⁾

Нефть принадлежитъ къ группѣ т. н. битумовъ, смолистыхъ ископаемыхъ, состоящихъ изъ углерода и водорода, нерѣдко содержащихъ кислородъ и сѣру, а иногда и азотъ. Вещества эти были извѣстны уже древнѣйшимъ народамъ. Слово „bitumen“ въ значеніи „земляной смолы“ встрѣчается у Плинія и Тацита, сообщающихъ о примѣненіи твердыхъ битумовъ, какъ скрѣпляющаго матеріала при сооруженіи построекъ. Такое же примѣненіе земляная смола и асфальтъ имѣли у древнихъ евреевъ, о чемъ неоднократно упоминается въ Ветхомъ Завѣтѣ.

Битуминозныя вещества встрѣчаются въ природѣ въ трехъ видоизмѣненіяхъ: въ твердомъ, жидкомъ и газо-

¹⁾ И. Д. Купцисъ. Диссертация на степень магистра фармаціи, Юрьевъ, 1901 г.

образомъ, при чемъ жидкіе битумы большею частью содержатъ въ растворенномъ состояніи, какъ газообразные, такъ и твердые продукты, въ различныхъ процентныхъ отношеніяхъ.

Прямымъ слѣдствіемъ этого является существованіе въ природѣ множества различныхъ по удѣльному вѣсу и качествамъ сортовъ нефти даже въ одной и той-же мѣстности такъ что является необходимость производить изслѣдованія образцовъ каждаго источника; тѣмъ же обстоятельствомъ затрудняется и классификація изслѣдуемыхъ продуктовъ. Этимъ отчасти и объясняются многочисленныя противорѣчія, встрѣчающіяся въ самыхъ первыхъ изслѣдованіяхъ нефти.

Изъ всѣхъ битуминозныхъ веществъ существенный интересъ для насъ имѣютъ лишь жидкіе продукты, извѣстные въ Россіи подъ общимъ названіемъ нефти.

Нефть, вытекающая изъ земли, имѣетъ неодинаковый видъ, а именно отъ жидкаго, прозрачнаго, свѣтлаго масла, до темной, густой, дегтеобразной жидкости. Кромѣ углерода и водорода она содержитъ еще сѣру, по изслѣдованіямъ большинства авторовъ также кислородъ, и азотистыя основанія¹⁾. Существуютъ впрочемъ и безкислородные сорта нефти: такъ по сообщеніямъ Залозицкаго²⁾ на островѣ Явѣ открыто новое интересное горное масло уд. в. 0,970, совершенно не содержащее кислорода и весьма скоро высыхающее на солнцѣ. Нефть эта по запаху напоминаетъ терпентинное масло и прямо можетъ, будто-бы, служить для приготовления лаковъ вмѣсто скипидара.

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

¹⁾ G. W. Chlopin. Die organischen Basen des russischen Erdöles. Berl. Berichte, XXXIII. N. 15. 1900; также Вѣстн. Суд. мед. и общ. гигиены 1900, Іюнь, стр. 1006.

²⁾ Ztg. für angew. Chemie № 21. Рефератъ журнала „Химикъ, вѣстникъ химической Технологіи“ 1900, № 1, pg. 23.

водорода = 12,19 %; сѣры = 0,16 %; кислорода = 0,09—0,08 %; кромѣ того, по изслѣдованіямъ проф. Хлопина¹⁾ азотистыхъ основаній не болѣе 0,0005 %. Что же касается химической природы нефти, то изслѣдованія въ этомъ направленіи нельзя еще считать вполне оконченными. Тѣмъ не менѣе на основаніи имѣющихся данныхъ принимаютъ, что нефть имѣетъ слѣдующій химическій составъ:

Кавказская нефть представляетъ собой смѣсь: нафтеновыхъ углеводородовъ (80 %) съ

- 1) небольшимъ количествомъ (до 10 %) ароматическихъ соединений, какъ то: псевдокумола, дурола, цимола и др.;
- 2) „ „ непредѣльныхъ и предѣльныхъ углеводородовъ жирнаго ряда;
- 3) „ „ кислородъ содержащихъ веществъ, нейтральнаго и кислотнаго характера (между послѣдними и нафтеновыя кислоты);
- 4) „ „ группы очень мало изслѣдованныхъ углеводородовъ, по Кремеру²⁾ принадлежащихъ къ группѣ каучена и метатеребена;
- 5) „ „ по всей вѣроятности, терпеновъ и политерпеновъ³⁾);
- 6) „ „ азотистыхъ соединений пиридинового и хинолинового рядовъ и
- 7) „ „ сѣру содержащихъ веществъ.

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

¹⁾ G. W. Chlopin, loco cit.

²⁾ Тумскій, Технологія нефти pag. 86.

³⁾ Тумскій op. cit. pag. 85.

нафты, стоящіе между жирными и ароматическими углеводородами. Въ этихъ углеводородахъ растворены другія составныя части Кавказской нефти.

Нужно замѣтить, что химическая натура нафтеноевъ далеко еще не установлена, хотя о нихъ уже существуетъ цѣлая специальная литература, недавно собраная Вышинимъ¹⁾. Приведемъ здѣсь выводъ д-ра Р. А. Вышина, къ которому онъ пришелъ въ своемъ очеркѣ о нафтенахъ²⁾:

„Слѣдовательно нафты при современномъ состояніи нашихъ знаній, должны быть разсматриваемы какъ углеводороды, которые принадлежатъ, по крайней мѣрѣ, къ тремъ различнымъ системамъ, а именно къ производнымъ 1) гексагидрогенизированныхъ бензоловъ, 2) пятичленного углеводороднаго ядра (пентаметиленовъ), 3) шестичленного ядра (гексаметиленовъ)“.

Этимъ мы и закончимъ нашъ краткій очеркъ химической природы Кавказской нефти.

Техническая обработка бакинской нефти.

Когда послѣ взятія Баку русскимъ генераломъ Матюшиномъ въ 1723 году нефтеносныя области сѣвернаго Кавказа перешли во владѣнія Россіи, эксплуатація нефтяныхъ источниковъ въ Баку и окрестностяхъ, находилась въ самомъ первобытномъ состояніи. Персами было оставлено нѣсколько сотъ нефтяныхъ колодцевъ, изъ которыхъ нефть вмѣстѣ съ сопровождающей ее соленой водой вычерпывалась бурдюками (кожаными мѣшками) и безъ всякой дальнѣйшей обработки, послѣ отстаиванія воды, употреблялась въ домашнемъ обиходѣ для смазыванія ремней, конской утвари, леченія скота отъ

¹⁾ Dr. R. A. Wischin. Die Naphtene. Braunschweig. Verlag Vieweg und Sohn. 1901.

²⁾ Вышинъ, *op. cit.*, pag. 19.

чесотки и кожныхъ болѣзней, для горѣнія въ т. н. „чиракахъ“, глиняныхъ горшкахъ¹⁾.

И не смотря на то, что по сообщеніямъ заграничныхъ путешественниковъ (Лерхе, Гмелина) сущность перегонки нефти Бакинскимъ жителямъ была извѣстна уже въ 18 столѣтіи²⁾, техническая обработка ея началось только въ концѣ шестидесятихъ годовъ прошлаго столѣтія. Правда, уже раньше были сдѣланы попытки устройства нефтеперегонныхъ заводовъ, но всѣ они просуществовали недолго, и имѣли значеніе развѣ только историческое.

Такимъ образомъ, если начало русской нефтяной промышленности заставляло себя чрезвычайно долго ждать, за то развитіе ея пошло впередъ быстрыми шагами, и въ настоящее время техническая обработка нефти у насъ можетъ считаться вполне удовлетворительной: послѣ обработки нефти нѣтъ больше „остатковъ“ дѣйствительно не утилизируемыхъ, и таковыми въ настоящее время являются только т. н. кислые и щелочные отбросы. Утилизанія ихъ и составляетъ ближайшую задачу нефтяной промышленности и въ послѣднее время уже сдѣлано не мало предложеній для использования этого послѣдняго бремени нефтяныхъ заводовъ.

Современную обработку нефти можно свести къ двумъ главнымъ манипуляціямъ:

- 1) дробной перегонкѣ сыраго матеріала,
- 2) химической очисткѣ полученныхъ перегоновъ.

Дробная перегонка на большинствѣ Бакинскихъ заводовъ производится слѣдующимъ образомъ³⁾. Сначала отгоняются низкокипящія части, до 150° С. (ихъ получается отъ 6—10 %).

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

²⁾ Тумскій. *Op. cit.* 1891, pag. 9.

³⁾ Schmidt. Pharmazeutische Chemie. II. Theil. 1896, pag. 107.

Эта фракция обыкновенно не перерабатывается дальше, а идет на освещение заводов и отопление котлов. Затѣмъ слѣдуетъ главная фракція при 150—270° С., дающая обыкновенный керосинъ (выходъ равенъ 30—40%), а потомъ при 270—300° С. керосинъ II сорта или т. н. соларовое масло (выходъ 5—13,5%). Остатокъ — 36,5—59,6% представляетъ собой мазуть, содержащей смазочныя масла, иногда парафинъ и вазелинъ.

По удѣльному вѣсу фракціи 270—310° С. Харичковъ¹⁾ считаетъ возможнымъ впередъ узнать, находится ли въ данной нефти парафинъ или смазочныя масла. Авторъ разделяетъ всѣ сорта нефти на два класса: парафиновую и безпарафиновую нефть.

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

II классъ составляетъ нефть безпарафиновая, уд. в. фракціи 270—310° С. = 0,860. Парафина мало. Остатокъ жидкій или тягучій, смолистый.

I подклассъ II класса.

Остатокъ имѣетъ уд. в. выше 0,940, смолистый = нефть смолистая. (Типъ: Грозненская.)

II подклассъ II класса.

Остатокъ имѣетъ уд. в. не выше 0,910, богатъ масломъ = нефть маслообразная.

Остатокъ послѣ отгонки керосина и солароваго масла прямо пускается въ торговлю подъ названіемъ мазута, имѣющаго громадное примѣненіе въ отопленіи, особенно пароводныхъ и фабричныхъ котловъ, или дальше перерабатывается на смазочныя масла, при чемъ мазуть подвергается

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 29, pag. 151.

вторичной перегонкѣ при помощи перегрѣтыхъ до 300° С. водяныхъ паровъ. По Энглеру¹⁾ при этомъ получаются:

соларовое масло тяжелое	10%	уд. в.	0,870,
веретенное "	"	10%	" " 0,896,
машинное "	"	25%	" " 0,908—0,910,
цилиндровое "	"	3%	" " 0,915—0,918.

Остатокъ послѣ полученія смазочныхъ маселъ обыкновенно дальше не перерабатывается и находитъ себѣ примѣненіе какъ горючій материалъ.

Полученные при дробной перегонкѣ нефти продукты подвергаются дальше химической очисткѣ. Эта очистка, для керосина, напримѣръ, сводится къ удаленію веществъ производящихъ кислоты, и кислородныхъ соединений, могущихъ обусловливать окрашивание и скорое осмоленіе его. Изъ смазочныхъ маселъ кислоты также должны быть удалены, такъ какъ онѣ обладаютъ свойствомъ растворять металлы, вслѣдствіе чего разъѣдаютъ при смазкѣ металлическія части машинъ.

Послѣ многихъ опытовъ наилучшимъ способомъ химической очистки керосина и смазочныхъ маселъ оказалась эмпирически найденная послѣдовательная обработка крѣпкой сѣрной кислотой и растворомъ ѣдкаго натра. Концентрація раствора послѣдняго реагента для каждаго очищаемаго продукта различна, при чемъ большую роль въ правильной обработкѣ играетъ также и температура, при которой ведется реакція. При несоотвѣтствующей концентраціи щелочи и неподходящей температурѣ получается трудно отстаивающаяся эмульсія.

Обыкновенно очищеніе производится слѣдующимъ образомъ: полученныя послѣ дробной перегонки фракціи снова перегоняются, смѣшиваются съ 0,25—0,5% крѣпкой сѣрной кислоты, обыкновенно 66°В и размѣшиваются въ

¹⁾ E. Schmidt. Op. cit. 1896. Bd. II, pg. 108.

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

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

1) Кислые отбросы, т. н. кислотный гудронъ (отбросная сѣрная кислота),

2) щелочные отбросы, т. е. отбросный ѣдкій натръ.

Количества этихъ остатковъ громадны. По вычислениямъ Вышина¹⁾ для одного города Баку они ежегодно составляютъ:

80 мил. килограммовъ (около 5 милл. пудовъ); изъ нихъ

50 " " кислыхъ отбросовъ,

30 " " щелочныхъ "

Неудивительно, что въ настоящее время вниманіе всѣхъ техниковъ обращено на утилизацію этихъ продуктовъ, предназначенныхъ можетъ быть служить исходнымъ матеріаломъ для новой отрасли химической промышленности.

Въ виду такой возможности мы и посвящаемъ кислотнымъ и щелочнымъ отбросамъ слѣдующую отдѣльную главу.

Глава II.

Нефтяные отбросы.

Кислые отбросы или т. н. кислотный гудронъ.

Кислые нефтяные отбросы представляютъ собой, какъ уже выше сказано, сѣрную кислоту, спущенную послѣ обработки продуктовъ дробной перегонки. По наружному

¹⁾ Wischin. Op. cit., pg. 6.

виду это темная, почти черная, болѣе или менѣе густая жидкость, не всегда одинаковаго химическаго состава, въ зависимости отъ тѣхъ веществъ, которыя находились въ видѣ примѣси въ очищаемомъ перегонѣ. На составъ же отдѣльныхъ фракцій, полученныхъ послѣ фабричной перегонки, по Тумскому¹⁾, имѣютъ дѣйствіе не только химическая природа нефти и предѣлы ^{т. е.} ея перегонки, но также и многія постороннія влиянія, какъ то: самый способъ перегонки, неравномѣрное повышеніе температуры, устройство и размѣры перегоннаго куба и т. д.

Химическое дѣйствіе сѣрной кислоты при очищеніи перегонновъ, по Вышину²⁾, сводится къ слѣдующему: подъ дѣйствіемъ ея, находящіяся въ перегонѣ непредѣльные углеводороды формулы C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} (нафилены и терпены) отчасти полимеризуются, осмоляются и окисляются, отчасти образуютъ эфирно-сѣрныя кислоты; ароматическіе углеводороды даютъ сульфокислоты; фенолообразныя вещества перегонновъ — продукты окисленія. Кислотный гудронъ слѣдовательно представляетъ собой растворъ всѣхъ этихъ соединений въ разбавленной водою сѣрной кислотѣ.

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

Главное мѣсто между ними занимаютъ т. н. туменолы, предложенные какъ замѣна ихтіола въ леченіи кожныхъ болѣзней.

Туменолы представляютъ собой сульфокислоты и сульфоновыя производныя непредѣльныхъ углеводородовъ нефти (за исключеніемъ нафтенновъ) и получаютъ выдѣленіемъ этихъ соединений изъ кислаго гудрона посредствомъ горячей,

¹⁾ Тумскій. Технология нефти, 1896, pag. 4.

²⁾ Op. cit., pag. 6.

содержащей хлористый натръ, воды. Препарат очищается повторнымъ раствореніемъ въ водѣ и выдѣленіемъ изъ нея щелочами. По Харичкову¹⁾ туменоловые препараты фирмы Месселя въ Дармштадтѣ обладаютъ сильно возстановляющими свойствами, переводя сулему въ каломель, соли окиси олова въ соли закиси и т. д.

Фирма Гельмерсъ²⁾ въ Гамбургѣ сообщаетъ о приготовленіи цѣлой серіи, уже патентованныхъ, новыхъ препаратовъ сульфокислотъ, полученныхъ усовершенствованнымъ способомъ очищенія туменоловъ. Препараты Гельмерса отъ туменоловыхъ кислотъ отличаются растворимостью щелочно-земельныхъ солей въ водѣ и предложены какъ растворители углеводовъ, жировъ, жирныхъ и эфирныхъ маселъ. Окисленіемъ ихъ получается цѣлая серія новыхъ продуктовъ, обладающихъ будто-бы сильными дезинфицирующими свойствами.

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

1. Препарат „дезинфектинъ“ д-ра Бартошевича. Препарат изготовлялся по двумъ способамъ: старому — 1892 года и новому — 1895 года. По старому способу³⁾ на 100 ч. мазута наливалось 20 ч. крѣпкой сѣрной

1) Харичковъ. Объ утилизаціи отбросовъ обрабатывающей нефтяной промышленности. Докладъ въ общ. собран. Терск. отд. Имп. Русск. Технич. общ. 6 іюня 1900 г.

2) Helmers. Erzeugung von Tumenolen. Chemik. Ztg. 1895, pag. 1470.

3) Врачъ, 1892. № 46.

кислоты и къ полученному, послѣ отстаиванія, нижнему слою жидкости прибавлялся избытокъ ѣдкаго натра. Полученный продуктъ очевидно есть натровая соль отбросной сѣрной кислоты т. е. содержитъ тѣ же сульфосоединенія resp. натровыя соли (только здѣсь не выдѣленные и неочищенныя), какъ и туменолы.

Для приготовленія дезинфектина по способу 1895 года, д-ръ Бартошевичъ ѣдкій натръ прибавлялъ не къ нижнему, а къ верхнему слою. Слѣдовательно этотъ препаратъ уже совсѣмъ иного состава, содержитъ очень мало сульфосоединеній, а состоитъ изъ смѣси натровыхъ солей нафтенныхъ кислотъ, углеводовъ смазочныхъ маселъ и свободного ѣдкаго натра.

II. Препараты Шевелина. а. „Нафтїоль“. По Потапову¹⁾ изслѣдовавшему эти препараты, нафтїоль готовится изъ готовыхъ или ex tempore приготавливаемыхъ кислыхъ отбросовъ керосиновыхъ фракцій. Изъ кислыхъ отбросовъ „нафтїоль“ получается повторнымъ выдѣленіемъ сульфосоединеній горячей водопроводной водой и послѣдующей обработкой ихъ амміакомъ, въ общемъ аналогично полученію ихтіоля — аммонія. Слѣдовательно нафтїоли (ихъ приготовлено нѣсколько — различной крѣпости) представляютъ собой аммоніевыя соли туменолола.

б. „Нафтоэкстрактъ“ Шевелина, щелочной реакціи, по составу похожъ на дезинфектинъ Бартошевича 1892 года, т. е. также содержитъ натровыя соли тѣхъ неочищенныхъ сульфосоединеній, которыя находятся въ туменолѣ, въ смѣси съ свободнымъ ѣдкимъ и углекислымъ натромъ.

1) Потаповъ. Матеріалы къ оцѣнкѣ обеззараживающихъ свойствъ нѣкоторыхъ производныхъ нефти. Диссертація С.-Петербургъ 1894 г.

с. „Сульфонафтенъ“ Шевелина — кислой реакціи, можетъ быть разсматриваемъ прямо какъ смѣсь неочищенного туменоло съ сѣрной кислотой (кислые нефтяные отбросы), такъ какъ представляетъ собой нафтоэкстрактъ, изъ котораго удалена какъ свободная, такъ и связанная щелочь.

d. Нафта I и нафта II Шевелина, кислой реакціи — побочные продукты при полученіи нафтіола. Онѣ содержатъ не вступившую въ реакцію сѣрную кислоту безъ примѣси туменоло и слѣдовательно должны быть разсматриваемы просто какъ неочищенная сѣрная кислота съ механической примѣсью тѣхъ органическихъ соединеній, которая не были сульфурированы первоначальной кислотой.

Этимъ мы и закончиваемъ перечисленіе русскихъ дезинфицирующихъ средствъ, полученныхъ изъ нефтяныхъ продуктовъ.

Вышеприведенные препараты въ томъ же порядкѣ перечислены И. Д. Купчисомъ¹⁾. По мнѣнію Купчиса дезинфективъ Бартошевича 1892 года и нафтіоль Шевелина состоятъ — первое изъ натровыхъ солей кислотъ мазута, второе изъ аммоніевыхъ солей кислотъ фракціи керосина²⁾. Если подъ кислотами мазута и кислотами керосиновыхъ фракцій подразумѣвать нафтенювыя кислоты (за исключеніемъ незначительныхъ количествъ другихъ летучихъ кислотъ), то этихъ кислотъ въ выше приведенныхъ препаратахъ содержаться не должно, такъ какъ извѣстно, что нафтенювыя кислоты изъ керосина и смазочныхъ маселъ сѣрной кислотой не извлекаются, а напротивъ попадаютъ въ т. н. щелочные отбросы. У Бартошевича и Шевелина дальнѣйшей обработкѣ щелочью подвергается только нижній слой представляющей отбросную сѣрную кислоту и слѣдо-

1) Купчисъ. Диссертація 1901, pg. 112 и 113.

2) Купчисъ. Op. cit., pg. 113.

вательно не содержащей нафтенювыхъ кислотъ (если не считать случайную механическую примѣсь).

Это объясненіе относится также къ нафто-экстракту и сульфонафтену Шевелина, такъ какъ эти препараты въ сущности того же самаго основнаго состава какъ и оба предыдущіе.

Что касается нафты I и II, то И. Д. Купчисъ¹⁾ считаетъ ихъ за кислые отбросы. На основаніи приведенныхъ соображеній эти препараты представляютъ собой только одну отбросную сѣрную кислоту, такъ какъ въ нихъ отсутствуютъ сульфокислоты и другія соединенія (т. е. туменоло вообще), которыя были выдѣлены для полученія нафтіола.

Кромѣ туменоловыхъ препаратовъ изъ кислыхъ отбросовъ за границу приготовлены и другія вещества. Такъ Фрашъ взялъ патентъ на приготовленіе изъ нихъ желтаго красящаго вещества, получаемого²⁾ послѣ продолжительнаго нагреванія кислаго гудрона раствореніемъ его въ горячемъ ѣдкомъ натрѣ, дальше обработкой полученной вытяжки посредствомъ известковаго молока и разложеніемъ полученныхъ кальціевыхъ солей сульфокислотъ при дѣйствіи на нихъ сѣрной кислоты. Выдѣленные кислоты обладаютъ свойствами хорошаго красящаго вещества желтаго цвѣта.

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

Кромѣ обыкновенной неочищенной сѣрной кислоты, Рагозинъ и Дворковичъ предлагали также получать изъ кислотныхъ отбросовъ нордгаузенскую дымящую сѣрную

1) Купчисъ. Op. cit., pag. 113.

2) Frash. Farbstoffe aus Abfallsäure Chemik.-Ztg. 1896., pag. 747.

кислоту¹⁾: отбросы обрабатываются железными опилками, и извлеченный образовавшийся железный купоросъ прокаливаниёмъ разлагается обычнымъ способомъ по уравненію:



Въ послѣднее время въ Баку особенное вниманіе обращено на обработку органической части кислотныхъ отбросовъ. Такъ, по сообщенію Харичкова,²⁾ въ нефтяномъ отдѣлѣ Кавказской юбилейной выставки въ 1901 г. въ Баку гудроннымъ заводомъ Божанова и Липинскаго были выставлены многіе продукты кислотнаго гудрона, среди которыхъ, кромѣ гудрона нѣсколькихъ марокъ, находились еще различные сорта нефтяныхъ лаковъ — скипидарные, скипидаро-оливковые и спиртовые.

Щелочные отбросы нефти.

Щелочные отбросы получаютъ, какъ уже выше сказано, при обработкѣ нефтяныхъ погонновъ, уже подвергнутыхъ дѣйствию крѣпкой сѣрной кислоты. Темный цвѣтъ дистиллатовъ послѣ взбалтыванія съ растворомъ ѣдкаго натра быстро исчезаетъ, рѣзкій запахъ пропадаетъ и скоро просвѣтленный очищенный продуктъ отдѣляется отъ мутнаго раствора щелочи. Послѣ тщательнаго отстаиванія щелочь спускается и керосинъ готовъ для продажи.

По наружному виду заводскіе щелочные отбросы представляютъ собой мутную молочную жидкость, имѣющую иногда кашнеобразную консистенцію. По Вышнну³⁾ ее можно разсматривать какъ растворъ или эмульсію главнымъ

¹⁾ Харичковъ. Докладъ Терск. отд. Русск. Техн. Общ. 6 іюня 1900 г.

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

³⁾ Wischin, Op. cit., pg. 6.

образомъ натровыхъ мылъ нафтеновыхъ кислотъ, натровыхъ солей ароматическихъ сульфокислотъ и фенолообразныхъ веществъ и большихъ или меньшихъ количествъ ѣдкаго натра. Кромѣ того щелочные отбросы всегда еще содержатъ механически примѣшанные углеводороды исходнаго перегона.

Самой важной составной частью этихъ отбросовъ являются нафтеновыя кислоты. Для ихъ полученія заводскіе отбросы сгущаютъ выпариваніемъ, остатокъ растворяютъ при продолжительномъ нагрѣваніи (въ теченіи нѣсколькихъ сутокъ) въ тройномъ объемѣ дистиллированной воды и механически отдѣляютъ ихъ отъ всплывшаго наверхъ маслянистаго слоя нерастворившихся углеводородовъ. Полученный растворъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ разлагаютъ сѣрной кислотой и выдѣлившіяся кислоты отдѣляютъ отстаиваніемъ. Неорганическія части отбросовъ при этомъ въ расчетъ не принимаются.

Нужно однако сказать, что выдѣленіе нафтеновыхъ кислотъ изъ отбросовъ заводами еще мало практикуется, вслѣдствіе недостаточнаго примѣненія этихъ кислотъ въ технику. Частью даже органическую часть отбросовъ вполне игнорируютъ, ограничиваясь одной только регенерацией ѣдкаго натра. Но и это выполнимо только для большихъ заводовъ и при томъ выгодно лишь при высокой цѣнѣ вырабатываемаго продукта.

Такимъ образомъ утилизацію щелочныхъ отбросовъ приходится считать пока еще вопросомъ открытымъ.

Глава III.

Нафеновыя кислоты.

Нафеновыя кислоты находятся въ готовомъ видѣ почти во всѣхъ фракціяхъ сырой нефти, больше всего однако въ сырыхъ заводскихъ погонахъ, дающихъ керосинъ и соларовое масло. Какъ уже выше сказано, онѣ при химической заводской очисткѣ попадаютъ въ т. н. щелочные отбросы, представляющіе по этому главный матеріалъ для ихъ получения.

Литературныя данныя о нафеновыхъ кислотахъ вообще.

Въ 1874 году Гелль и Медингеръ¹⁾ при обработкѣ щелочныхъ отбросовъ изолировали изъ нихъ смѣсь содержащихъ кислородъ веществъ кислой реакціи, которымъ въ послѣдствіи дали названіе петролейныхъ кислотъ. Кислоты эти, по изслѣдованіямъ авторовъ, не подходили ни подъ одну группу извѣстныхъ уже рядовъ, а составляли совершенно особенный видъ непредѣльныхъ кислотъ общей формулы $C_nH_{2n-2}O_2$, изомерныхъ съ олеиновымъ рядомъ. Отъ кислотъ послѣдняго ряда онѣ отличались главнымъ образомъ индифферентностью при сплавленіи съ ѣдкимъ калиемъ, какъ извѣстно легко расщепляющимъ кислоты олеинового ряда, и другимъ отношеніемъ къ бромъ, съ которымъ образовали продукты замѣщенія, а не присоединенія. Эти отличительныя свойства Гелль и Медингеръ сначала пробовали объяснить инымъ, чѣмъ у кислотъ олеинового ряда строеніемъ углеводородной цѣпи въ новыхъ соединеніяхъ: они предполагали, что двойной связью связаны не сосѣдніе, а дальше отстоящіе

¹⁾ Berl. Berichte, 1874, pg. 1216.

другъ отъ друга углеродистые атомы; въ послѣдствіе тѣ же авторы разсматривали петролейныя кислоты какъ соединенія въ родѣ лакто-алкоголей, т. е. какъ имѣющія не карбоксильную, а лишь гидроксильную группу, обуславливающую ихъ слабыя кислотныя свойства.

Дальнѣйшія изслѣдованія надъ этими интересными соединеніями произведены Марковниковымъ и Оглоблинымъ¹⁾. Эти авторы произвели цѣлый рядъ элементарныхъ анализовъ отдѣльныхъ погонновъ нефти и нашли кислородныя соединенія во всѣхъ безъ исключенія фракціяхъ, при томъ тѣмъ больше, чѣмъ выше содержаніе углерода въ данномъ погонѣ. Изъ щелочныхъ отбросовъ они выдѣлили кислоты, аналогичныя соединеніямъ Гелля и Медингера; этимъ кислотамъ они дали названіе нафеновыхъ, тутъ же высказывая мнѣніе о происхожденіи ихъ отъ уже извѣстныхъ въ то время нафеновъ.

Марковниковъ и Оглоблинъ всего изслѣдовали 3 нафеновыя кислоты съ содержаніемъ C_{10} , C_{11} , C_{12} т. е. дека — ундека и додеканафеновыя кислоты. Послѣднія были изолированы обычнымъ путемъ: превращеніемъ сырыхъ кислотъ въ метиловый эфиръ, фракціонировкой послѣдняго и разложеніемъ соответствующихъ фракцій простымъ омыленіемъ при дѣйствіи спиртового раствора ѣдкаго калия. На основаніи элементарныхъ анализовъ авторы опредѣлили для кислотъ общую формулу $C_nH_{2n-2}O_2$, изомерную съ олеиновымъ рядомъ, найденную уже Гелль и Медингеромъ. Но вопреки мнѣнію этихъ авторовъ они признали присутствіе въ нафеновыхъ кислотахъ по крайней мѣрѣ одной карбоксильной группы, на основаніи легкаго образованія сложныхъ эфировъ, солей и другихъ кислотныхъ производныхъ.

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 15, pag. 346.

Асканъ¹⁾ нѣсколько позже изслѣдовавшій выдѣленные изъ общей смѣси гепта и октонафтенковыя кислоты, съ достовѣрностью доказалъ въ нихъ присутствіе карбоксильной группы. Ему удалось путемъ редуцированія гептанафтенкарбоновой кислоты посредствомъ краснаго фосфора и іодистаго водорода при 200—210° С. въ запаянной трубкѣ получить уже хорошо изслѣдованный октонафтенъ. Этимъ и была доказана кислотная группа новыхъ соединеній и ихъ близкое родство съ нафтенами.

Въ то же время Залозицкій²⁾, занимавшійся опредѣленіемъ формулы строенія деканафтеновой кислоты, не призналъ въ ней группы COOH; онъ считалъ нафтенковыя кислоты соединеніями сходными съ лактоалкоголями и придаетъ имъ соответствующую конституціонную формулу. Тѣмъ не менѣе выше приведенныя мнѣнія Марковникова и Аскана удержаны до настоящаго времени, такъ какъ вполне доказать свое мнѣніе Залозицкій не могъ: авторъ какъ на это указываетъ Асканъ³⁾ для полученія очищенной кислоты превращаетъ изслѣдуемый продуктъ въ этиловый эфиръ, пропуская черезъ смѣсь кислоты и спирта сухой хлористо-водородный газъ, т. е. примѣнялъ способъ, употребляемый именно для полученія сложныхъ эфировъ, а отнюдь не для добыванія спиртового эфира. Свое мнѣніе о спиртовой натурѣ нафтенowychъ кислотъ Залозицкій основывалъ на единственномъ опытѣ полученія іодистаго производнаго (посредствомъ іода и краснаго фосфора), которое онъ принялъ за іодистый эфиръ; по Аскану же это производное съ равнымъ правомъ можно считать іодидомъ кислоты. Въ виду приведенныхъ соображеній мнѣніе Залозицкаго въ настоящее время должно считаться не имѣющимъ за себя достаточныхъ основаній.

1) Berl. Berichte 23 (1890), pag. 867. 24 (1891), pag. 2710.

2) Ibid. 24 (1891), pag. 1808.

3) Ibid. 24 (1891), pag. 2721.

Кромѣ названныхъ, изслѣдованіями нафтенowychъ кислотъ занимались также слѣдующіе авторы: Кремеръ и Бетхеръ¹⁾, изолировавшіе пентадеканафтеновую кислоту, и Харичковъ²⁾, работавшій главнымъ образомъ надъ общей смѣсью всѣхъ нафтенowychъ кислотъ и надъ растворимостью ихъ солей.

Всѣ авторы безъ исключенія употребляли общій способъ изолированія отдѣльныхъ кислотъ, именно путемъ превращенія общей смѣси въ метиловый или этиловый эфиръ и фракціонировкой послѣдняго. Хотя по этому способу результаты получаются не вполне точные, тѣмъ не менѣе другой способъ пока еще не найденъ.

Марковниковъ³⁾ и Асканъ (также и другіе авторы) въ послѣднее время прежде превращенія кислотъ въ сложный эфиръ стали подвергать сырую смѣсь еще перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ, такъ какъ было найдено, что кажущееся разложеніе кислотъ при перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ всецѣло зависитъ отъ содержанія въ первыхъ порціяхъ перегона воды, дѣлающей эту часть мутной.

Конституція нафтенowychъ кислотъ.

Конституція нафтенowychъ кислотъ и въ настоящее время является еще спорною. На основаніи добытыхъ данныхъ мы принуждены ихъ рассматривать пока какъ карбоновыя производныя нафтеновъ, приписывая имъ тоже строеніе углеродной цѣпи. Какъ уже выше сказано, въ настоящее время въ нафтенахъ съ достовѣрностью доказано 3 ядра:

- 1) гексагидрогенизированное бензолное,
- 2) пентаметиленовое,
- 3) гексаметиленое.

1) Berl. Berichte 20 (1887), pg. 598.

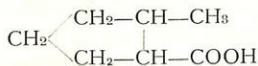
2) Ж. Р. Х. О. 29, pg. 691.

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

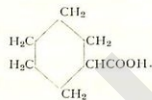
Слѣдовательно эти же самыя ядра мы принуждены искать и въ нафтеновыхъ кислотахъ.

Понятно, что существенное разъясненіе по этому вопросу могутъ лишь дать синтезы отдѣльныхъ кислотъ. Въ этомъ направленіи сдѣлано уже много изслѣдованій, такъ напр. полученіе Асканомъ¹⁾ и Марковниковымъ²⁾ гексагидрозированной бензойной кислоты (обработкой бензойной кислоты въ щелочномъ растворѣ натріевой амальгамы при нагреваніи и пропусканіи углекислаго газа) доказало нетождественность ея съ изомерной гептанафтеновой или, по номенклатурѣ Аскана, гексанафтенкарбоновой кислотой, имѣющей ту же формулу $C_6H_{11}COOH$. — Такъ какъ въ то время нафтены считались исключительно гексагидрогенизированными безазолами, то вслѣдствіе факта нетождественности гексанафтенкарбоновой и гексагидробензойной кислоты, въ ядрѣ нафтеновъ пришлось допустить и другую изомерную группировку, вслѣдствіи дѣйствительно признанную, именно въ видѣ пентаметиленоваго строенія.

Такимъ образомъ гексанафтенкарбоновую кислоту по Марковникову можно разсматривать какъ о—метил—пентаметиленкарбоновую кислоту³⁾ съ формулой



въ отличіе отъ гексагидробензойной кислоты, имѣющей формулу:



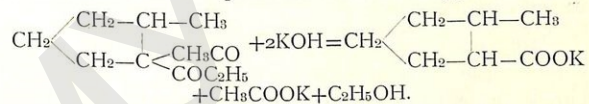
Физическимъ изомеромъ гексанафтенкарбоновой кислоты Аскана является метило—пентаметиленкарбоновая кислота

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

2) Ibid. 1892, pg. 370.

3) Ж. Р. Х. О. 1899, pg. 241.

Перкина и Кольмана¹⁾, полученная синтетически двумя способами: 1) сплавленіемъ метил—пентаметилен—дикарбоновой кислоты $CH_2 \begin{cases} CH_2-CH-CH_3 \\ | \\ CH_2-C(COOH)_2 \end{cases}$ и 2) разложеніемъ посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго калия сложнаго эфира метил—ацетил—пентаметиленкарбоновой кислоты по уравненію:



Возможно конечно, что подобныя изомеры находятся и въ готовомъ состояніи въ общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ, (для деканафтеновой кислоты въ нефти Марковниковымъ найдены и изолированы, напр. уже 3 изомера), что конечно весьма затрудняетъ, какъ полученіе отдѣльныхъ кислотъ въ чистомъ видѣ, такъ и самое изслѣдованіе ихъ. Надо полагать, что пока не будетъ найдено лучшей способъ раздѣленія кислотъ, чѣмъ превращеніе ихъ въ сложные эфиры и фракціонировка послѣднихъ, мы долго еще будемъ встрѣчать много противорѣчій въ изслѣдованіяхъ отдѣльныхъ авторовъ, противорѣчій, уже въ настоящее время весьма усложняющихъ изученіе литературы нафтеновыхъ кислотъ.

Химическія производныя нафтеновыхъ кислотъ.

Между производными нафтеновыхъ кислотъ на первомъ мѣстѣ стоятъ ихъ соли.

Уже Гелль и Медингеръ²⁾ указали на некристаллическое строеніе послѣднихъ и на растворимость свинцовыхъ солей въ эфирѣ, характеризующую кислоты, какъ принадлежащія къ неспредѣльному ряду.

Для элементарнаго анализа принято было употреблять серебряныя соли нафтеновыхъ кислотъ, получающіяся въ

1) Berl. Berichte 21, pg. 739.

2) Berl. Berichte — 1874, pag. 1216.

видѣ творожистаго осадка при прибавленіи раствора азотно-кислаго серебра къ нейтрализованному амміакомъ раствору нафтенной кислоты. Въ послѣднее время Харичковымъ¹⁾ изслѣдовавшимъ свойства солей всей смѣси кислотъ, для этой цѣли предложена кальціевая соль, показывающая несомнѣнные признаки кристалличности и послѣ сушки легко превратимая въ порошокъ.

Что касается свойствъ остальныхъ солей, то смотря по способу обработки нѣкоторыя изъ нихъ (напр.: баріевыя соли гепта — и октонафтенныхъ кислотъ) могутъ быть получены или въ аморфномъ или не ясно кристаллическомъ видѣ²⁾; въ общемъ же всѣ соли обыкновенно показываютъ консистенцію мази или пластыря, что весьма затрудняетъ получение ихъ въ чистомъ видѣ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ послѣднее было бы даже совершенно невозможно, если бы не удалось извлечь ихъ углеводородными растворителями. Выпариваніемъ послѣднихъ и получаютъ эти соли въ чистомъ видѣ.

Харичковъ³⁾ подробно изслѣдовавшій отношеніе нафтенныхъ солей къ двумъ растворителямъ — водѣ и нафтянымъ углеводородамъ —, раздѣляетъ всѣ соли нафтенныхъ кислотъ на слѣдующія 3 группы:

- 1) соли растворимыя въ водѣ, мало или вовсе нерастворимыя въ углеводородахъ: соли калия, натрія, всѣхъ щелочей и серебра; послѣднюю можно было бы и выдѣлить въ особую группу, какъ не растворимую въ водѣ и нерастворимую въ углеводородахъ⁴⁾;
- 2) соли мало растворимыя въ водѣ и не растворимыя въ углеводородахъ: соли щелочныхъ земель;

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 29, pag. 691.

²⁾ Askan. Berl. Berichte 23, pag. 867; 24, pag. 2410.

³⁾ Ж. Р. Х. О. 29, pag. 691.

⁴⁾ По нашему мнѣнію серебряныя соли слѣдовало бы скорѣе отнести ко II группѣ.

3) соли мало или вовсе не растворимыя въ водѣ, но растворимыя въ углеводородахъ: соли тяжелыхъ металловъ и алюминія.

Между солями 3-ей группы особенный интересъ имѣетъ мѣдная соль, такъ какъ она по Харичкову¹⁾ можетъ быть примѣнена для качественного анализа нафтенныхъ кислотъ. Для этого къ раствору натровыхъ солей послѣднихъ прибавляютъ растворъ мѣднаго купороса и полученную мѣдную соль нафтенныхъ кислотъ извлекаютъ взбалтываніемъ съ бензиномъ. При этомъ замѣчается рѣзкое измѣненіе цвѣта: темно-синій цвѣтъ мѣдной соли нафтенной кислоты исчезаетъ и бензинъ окрашивается въ интенсивно-зеленый цвѣтъ. Такое измѣненіе цвѣта, по Харичкову, зависитъ оттого, что въ бензинѣ растворяется безводная соль, связывающая частицы бензина на подобіе кристаллизационной воды.

Изъ остальныхъ химическихъ производныхъ важны еще сложные эфиры, легко получающіеся, какъ уже неоднократно замѣчено, пропусканіемъ сухаго хлористоводороднаго газа въ спиртовой растворъ нафтенной кислоты. Кромѣ этого Асканъ²⁾ примѣнялъ еще старый способъ съ сѣрной кислотой, по которому получалъ вполне удовлетворительные результаты.

Амиды, хлорангидриды, нитрилы изъ нафтенныхъ кислотъ легко получаютъ обычными способами и потому мы говорить объ этомъ отдѣльно не будемъ.

Въ заключеніе химическаго очерка о нафтенныхъ кислотахъ приведемъ еще въ видѣ таблицы химической составъ и главнѣйшія химическія свойства извѣстныхъ и болѣе или менѣе подробно изслѣдованныхъ нафтенныхъ кислотъ и ихъ солей, выдѣленныхъ изъ нефти и ея продуктовъ³⁾.

¹⁾ Loco cit.

²⁾ Berliner Berichte, 23, pag. 867.

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

Свойства нефтяных кислот,

Кислоты.	Формула.	Консистенция.	Авторь.	Уд. в. кислоты.
I. Гексанафтенкарбоновая или Гептанафтенкарбоновая	$C_6H_{11}COOH$ или $C_7H_{12}O_2$	Жидкость	Аскань ¹⁾	0,95025 при 18,4 ⁰ С.
			Марковников ²⁾	0,9712 при 0 ⁰ С.
II. Гептанафтенкарбоновая или Октанафтенкарбоновая	$C_7H_{13}COOH$ или $C_8H_{14}O_2$	Жидкость	Аскань ³⁾	0,9982 при 0 ⁰ С.
			Марковников ⁴⁾	1,0020 при 0 ⁰ С.
III. Октанафтенкарбоновая или Нононафтенкарбоновая	$C_8H_{15}COOH$ или $C_9H_{16}O_2$	Жидкость	Аскань ⁵⁾	0,9893 при 0 ⁰ С.
			Марковников ⁶⁾	0,9902 при 0 ⁰ С.
IV. Нононафтенкарбоновая или Деканафтенкарбоновая	$C_9H_{17}COOH$ или $C_{10}H_{18}O_2$	Жидкость	Марковников ⁷⁾ ¹ / ₂ ³	—
V. Деканафтенкарбоновая или Ундеканафтенкарбоновая	$C_{10}H_{19}COOH$ или $C_{11}H_{20}O_2$	Жидкость	Марковников ⁹⁾	—
			Гельс и Медингер ¹⁰⁾	0,982 при 0 ⁰ С.
VI. Ундеканафтенкарбоновая или Додеканафтенкарбоновая	$C_{11}H_{21}COOH$ или $C_{12}H_{22}O_2$	Жидкость	Марковников ¹¹⁾	—
			Залозинский ¹²⁾	—
VII. Додеканафтенкарбоновая или Тридеканафтенкарбоновая	$C_{12}H_{23}COOH$ или $C_{13}H_{24}O_2$	Жидкость	Харичков ¹³⁾	—
VIII. Тридеканафтенкарбоновая или Тетрадеканафтенкарбоновая	$C_{13}H_{25}COOH$ или $C_{14}H_{26}O_2$	—	—	—
IX. Тетрадеканафтенкарбоновая или Пентадеканафтенкарбоновая	$C_{14}H_{27}COOH$ или $C_{15}H_{28}O_2$	Жидкость	Кремер и Бегхер ¹⁴⁾	0,951 при 15 ⁰ С.

- 1) Berl. Berichte 23, pag. 867.
 2) Ж. Р. Х. О. 1899, pag. 241.
 3) Berl. Berichte 24, pag. 2710.
 4) Ж. Р. Х. О. 19, 156; 25, pag. 631.
 5) Berl. Berichte 24, pag. 2723.
 6) Ж. Р. Х. О. 27 (2), pag. 4.
 7) Ж. Р. Х. О. 27 (2), pag. 4.

изолированных изъ нефти.

t ⁰ кипения кислоты.	t ⁰ кипения метилового эфира.	t ⁰ плавления амида.	Кальциевая соль.	Натровая соль.	Примѣчанія.
215—217 ⁰ С.	165,5—167,5 ⁰ С.	123,5 ⁰ С.	Нѣз. холон. раст. — крист. изъ гор. аморф.	Нѣясно кристаллическ.	= 0. метилпентаметилнафтенкарбоновая кислота (по Марковникову).
215—216 ⁰ С.	164—165 ⁰ С.	120—123,5 ⁰ С.	—	—	
237—239 ⁰ С.	190—192 ⁰ С.	133 ⁰ С.	При 140 ⁰ С. = длин. иглы	При 100 ⁰ С. иглы	
237—238 ⁰ С.	189—190 ⁰ С.	128—129 ⁰ С.	Въ эскалаторѣ длинныя иглы	Бѣлый порошок.	= т. н. октонафтенкарбоновая кислота
251—253 ⁰ С.	211—213 ⁰ С.	128—129 ⁰ С.	—	—	
	251 ⁰ С.	205—206 ⁰ С.	126—127 ⁰ С.	—	не кристаллическая густая масса
256—257 ⁰ С.	257—258 ⁰ С.	265 ⁰ С.	отъ 208—216 ⁰ С.	121—123 ⁰ С.	101—105 ⁰ С.
	225—230 ⁰ С.	126—129 ⁰ С.	—	—	
258—261 ⁰ С. безъ поправки	—	—	—	Консистенция меда	= т. н. Петроградская кислота
265—285 ⁰ С.	226—229 ⁰ С.	—	—	—	
270—280 ⁰ С.	—	—	—	—	
225—230 ⁰ С. при 100 mm !!	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
300—310 ⁰ С.	280—290 ⁰ С.	—	—	—	

- 8) Ж. Р. Х. О. 19 pag. 156.
 9) Ж. Р. Х. О. 19, pag. 156.
 10) Berl. Berichte 1874, pag. 1216.
 11) Ж. Р. Х. О. 15, pag. 345.
 12) Berl. Berichte 24, pag. 1808.
 13) Ж. Р. Х. О. 29, pag. 691.
 14) Berl. Berichte 20, pag. 598.

Глава IV.

Примѣненіе нафеновыхъ кислотъ въ технику.

Уже первые изслѣдователи нафеновыхъ кислотъ обратили вниманіе технику на этотъ сырой матеріалъ, ожидающій надлежащей эксплуатаціи. Такъ Марковниковъ¹⁾ уже въ 1883 году предложилъ сырыя кислоты взамѣнъ жидкихъ жировъ при мыловареніи. Съ тѣхъ поръ для утилизаціи нафеновыхъ кислотъ сдѣлано масса предложеній, изъ которыхъ самыя главныя разобраны ниже. Здѣсь же укажемъ еще на одну причину, побуждающую какъ можно скорѣе найти примѣненіе для отбросовъ, именно на опасность загрязненія воды рѣкъ и другихъ источниковъ, доставляющихъ питьевую воду, нефтяными кислотами изъ щелочныхъ отбросовъ, загрязненія, могущаго являться причиною вымиранія рыбъ.

Проф. Хлопинъ совмѣстно съ студ. Никитинымъ²⁾ доказали вредъ нефти и нефтяныхъ продуктовъ для рыбъ и замѣтили, что неядовитый для рыбъ керосинъ дѣлается ядовитымъ, если его налить на поверхность воды, т. е. при такихъ условіяхъ, когда онъ въ состояніи частью окислиться съ образованіемъ кислородъ содержащихъ продуктовъ. Дальше Проф. Хлопинъ въ 1898 г. при извлеченіи мазута 1% растворомъ ѣдкаго натра получалъ громадную окисляемость 826,5 mgr. на 1 литръ воды, что сдѣлало весьма вѣроятнымъ предположеніе, что растворимыя ядовитыя вещества нефти имѣютъ кислотный характеръ. Что данное предположеніе было справедливо, доказали дальнѣйшія изслѣдованія надъ ядовитостью нефтяныхъ продуктовъ относительно рыбъ въ его же лабораторіи И. Д. Кушиса, который работалъ со щелочной вытяжкой нефтяныхъ продуктовъ; этотъ авторъ

1) Ж. Р. Х. О. 15, pag. 346.

2) Проф. Хлопинъ и студ. Никитинъ. Вліяніе нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ. С.-Петербургъ 1899. Оттискъ врача 1898 № 51.

пришелъ къ заключенію, что ядовитыя для рыбъ вещества нефти заключаются помимо предѣльныхъ углеводородовъ состава C_6H_{12} — C_8H_{18} и небольшого количества летучихъ кислотъ и феноловъ, главнымъ образомъ въ нафеновыхъ кислотахъ, представляющихъ главный по силѣ рыбный ядъ нефти. Цѣлымъ рядомъ опытовъ о вліяніи различныхъ солей на растворимость ядовитыхъ веществъ нефти и ея продуктовъ упоминаемый авторъ подтвердилъ указанный проф. Г. В. Хлопинымъ фактъ большей растворимости нефти въ рѣчной водѣ сравнительно съ водой морской¹⁾ и то, что обыкновенная рѣчная вода является хорошимъ растворителемъ и этимъ самымъ еще разъ указалъ на всю опасность для рыбнаго населенія перевозки сырыхъ нефтяныхъ продуктовъ въ простыхъ деревянныхъ баржахъ, трюмная вода которыхъ постоянно извлекаетъ кислоты изъ перевозимыхъ нефтяныхъ продуктовъ. Во сколько же разъ большая опасность является отъ спуска концентрированныхъ щелочныхъ отбросовъ въ воду, какъ это имѣетъ мѣсто въ настоящее время.

Изъ всѣхъ предложенныхъ различными авторами проектовъ утилизаціи нафеновыхъ кислотъ мы рассмотримъ лишь самыя главныя; изъ нихъ насъ больше всего интересуютъ наблюденія надъ дезинфицирующими свойствами нафеновыхъ кислотъ.

Уже въ 1886 г. Землеръ²⁾ указывалъ на то, что „нефтяное мыло“, подъ которымъ онъ подразумѣвалъ „смѣсь кислотой эмульсіи съ нефтью“ уничтожаетъ зародыши насѣкомыхъ. Подобная же смѣсь приготовленная изъ эмульсіи нефти, простаго мыла и растительныхъ экстрактовъ, въ Германіи долгое время употреблялось для этой же цѣли.

1) Кушисъ. Op. cit., стр. 89.

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

Въ 1898 г. Кунце¹⁾ впервые предложилъ нефтяное мыло т. е. натровое мыло нафтеновыхъ кислотъ, какъ антипаразитное средство.

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

Харичковъ²⁾ самъ изслѣдовалъ дѣйствiе чистыхъ кислотъ, а также и нѣкоторыхъ изъ ихъ солей на древесные паразиты — *Vas. amylobacter*, *Aspergillus niger* и *Polyporus*; онъ нашелъ, что 1% концентрация нафтеновыхъ солей гесп. эмульсiей самыхъ кислотъ уже убиваетъ эти паразиты. Только натровыя соли, по его мнѣнiю, оказываются безсильными въ этой борьбѣ. Нужно однако замѣтить, что какъ разъ эти самыя соли были рекомендованы прежними авторами для защиты деревьевъ отъ паразитовъ. — На основанiи своихъ опытовъ Харичковъ предлагаетъ примѣненiе нафтеновыхъ кислотъ и въ частности ихъ мѣдной соли, растворенной въ тяжеломъ бензинѣ для пропитыванiя желѣзнодорожныхъ шпалъ, съ цѣлью защиты отъ древесныхъ паразитовъ. Этимъ самымъ утилизировалось бы два малоцѣнныхъ продукта — углеводороды бензиновыхъ фракцiй, какъ уже выше сказано, въ бакинскихъ заводахъ дальше не обрабатываемые, и щелочные отбросы, въ частности выдѣленные изъ нихъ нафтеновыя кислоты.

¹⁾ По реферату Харичкова 1901 г.

²⁾ Харичковъ. О примѣненiи нефтяныхъ продуктовъ для пропитыванiя желѣзнодорожныхъ шпалъ.

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

Въ силу этого соображенiя въ 1900 г. въ Гигиеническомъ институтѣ Юрьевского университета И. Д. Купцисомъ¹⁾ были начаты опыты надъ влiянiемъ чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ на патогенныя бактерiи. Результаты этихъ изслѣдованiй показали, что и чистыя нафтеновыя кислоты обладаютъ положительными дезинфицирующими свойствами, убивая холерные вибрионы въ концентрацiи 1 : 2000 менѣе, чѣмъ въ 5 минутъ; въ тотъ же короткiй срокъ дѣйствуютъ и на *Staphylococcus pyogenes alb. et flav* въ концентрацiи 1 : 200; а въ сильной эмульсiи (1 : 10) убиваютъ даже бациллы (со спорами) сибирской язвы. Подобные результаты сдѣлали весьма желательнымъ дальнѣйшее изслѣдованiе дезинфицирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ. Кромѣ того интересно было узнать, всѣмъ ли кислотамъ гомологическаго ряда принадлежитъ одинаковое дезинфицирующее дѣйствiе; затѣмъ важно было констатировать и отношенiе растворимыхъ въ водѣ солей нафтеновыхъ кислотъ, въ частности натровыхъ, къ патогеннымъ бактерiямъ, такъ какъ сами кислоты вслѣдствiе неудобнаго эмульсированiя съ водой на практикѣ плохо примѣнимы.

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

¹⁾ Купцисъ. *Op. cit.*, pag. 115, 116, 117, 118.

1) выделить нафтеновые кислоты в чистом виде и разделить их на отдельные гомологи resp. фракции;

2) повторить и расширить опыты над дезинфицирующими свойствами общей смеси очищенных кислот, начатых И. Д. Купцисомъ;

3) исследовать отдельные фракции кислот и их натровые соли относительно антисептического действия, и

4) произвести также опыты относительно действия отдельных фракций кислот на теплокровных животных в виду возможности введения нафтеновых кислот или их производных в медицинскую практику.

Что касается других предложений для утилизации нафтеновых кислот, то слѣдуетъ указать на предложене употреблять ихъ в мыловареніи и в виде сиккативовъ.

Отмѣтимъ, что кромѣ того нафтеновые кислоты, какъ и органическія части кислыхъ отбросовъ были предложены для приготовления красящихъ веществъ. Подробности этого предложена описаны в статьѣ проф. Лидова, напечатанной в Ж. Р. Х. О. 1898, pag. 152.

Какъ суррогатъ олеиновой кислоты, нафтеновые кислоты были предложены уже Марковниковымъ и Оглоблинымъ¹⁾. Впослѣдствіи это предложене снова было сдѣлано различными авторами, которые всѣ указываютъ на легкое образованіе нафтеноваго мыла и высокую способность послѣдняго пѣниться. Тѣмъ не менѣе такое примѣненіе не можетъ считаться рациональнымъ, такъ какъ нафтеновые кислоты образуютъ только мягкія мыла, которыя по этому могутъ находить сбытъ лишь какъ примѣсь къ обыкновенному мылу, и кромѣ того обладаютъ довольно неприятнымъ запахомъ. Послѣднее свойство по Вышину²⁾ зависитъ лишь

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 15, 346.

²⁾ Wischin. Die Naphtene. 1901, pag. 8.

отъ примѣшанныхъ къ кислотамъ нѣкоторыхъ особыхъ веществъ, которыя при соответствующей очисткѣ или химической переработкѣ могутъ, быть можетъ, потерять свой неприятный запахъ. Это предположеніе однако ни чѣмъ не обосновано и во всякомъ случаѣ еще ждетъ подтверждения.

Несмотря на всѣ вышеприведенныя недостатки, на практикѣ нѣкоторыми заводами уже сдѣланы попытки ввести нафтеновые кислоты вмѣстѣ съ натуральными жирами в составъ мыла. Такъ фирма А. М. Жуковъ в С.-Петербургѣ на интернаціональной выставкѣ в Парижѣ в 1900 году выставяла образцы нафтеновыхъ мылъ, содержащихъ отъ 20—30% нафтеновыхъ кислотъ¹⁾.

Подобное мыло со соответствующимъ торговымъ названіемъ конечно, можетъ свободно обращаться в продажѣ. Если же выпускаются нафтеновые мыла безъ всякаго обозначенія, то это должно считаться фальсификаціей и не можетъ быть допустимо.

Къ счастью подобная примѣсь къ мыламъ по Харичкову, легко узнается обработкой мыльнаго раствора мѣднымъ купоросомъ и послѣдующимъ взбалтываніемъ съ бензиномъ; бензинъ при этомъ окрашивается в ярко-зеленый цвѣтъ отъ растворившейся безводной мѣдной соли нафтеновыхъ кислотъ. Количественныя опредѣленія находящихя в нафтеновомъ мылѣ нафтеновыхъ кислотъ, сколько намъ извѣстно, пока еще не сдѣланы.

Кромѣ мыла Харичковъ²⁾ предлагалъ еще употреблять нафтеновые кислоты для составленія т. н. сиккативовъ, т. е. скоро высыхающихъ масляныхъ красокъ. По изслѣдованіямъ

¹⁾ Exposition internationale universelle de Paris 1900. A. M. Schukoff St. Petersburg.

²⁾ Харичковъ. Объ утилизациі отбросовъ обрабатывающей нефтяной промышленности. Докладъ, 6 Юня 1900.

автора получение растворимаго въ маслахъ хорошаго сиккатива изъ нафтеновыхъ кислотъ достигается продолжительной варкой (до 43 часовъ) смѣси марганцевыхъ и свинцовыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ съ льнянымъ масломъ.

Этимъ мы и закончимъ краткій литературный очеркъ работы и перейдемъ къ изложенію собственныхъ изслѣдованій.



II. Экспериментальная часть.

Какъ уже выше сказано, цѣлью нашей работы являлось изслѣдованіе дезинфицирующихъ свойствъ отдѣльных фракцій чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ. Бактеріологическое изслѣдованіе по этому будетъ главнымъ отдѣломъ, а химическая часть ограничится лишь описаніемъ методики выдѣленія чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ изъ щелочныхъ отбросовъ, и раздѣленія общей смѣси на отдѣльныя фракціи. Кроме того въ ней описано также приготовленіе натровыхъ солей и сообщено нѣкоторыя свѣдѣнія о нафтеновомъ мылѣ.

Глава I.

Химическая часть.

Выдѣленіе нафтеновыхъ кислотъ изъ щелочныхъ отбросовъ, ихъ фракціонировка и дальнѣйшая очистка.

Для цѣлей нашей работы мы пользовались щелочными, уже сгущенными отбросами керосинныхъ фракцій бакинской нефти, полученныхъ черезъ посредство торговаго дома А. М. Жуковъ въ С. Петербургѣ. Отбросы эти имѣли видъ густой темной массы, на поверхности которой при стояніи выдѣлялся слой желтаго масла, судя по удѣльному вѣсу, солароваго.

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

нѣсколькихъ сутокъ нагрѣвались на паровой банѣ до полного растворенія нафтеноваго мыла. Всплывшіе на поверхность нерастворившіеся углеводороды, судя по удѣльному вѣсу соларовое масло, были удалены механически посредствомъ раздѣлительной воронки, а прозрачный, темнокрасный растворъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, послѣ фильтраціи, разлагался разведенной сѣрной кислотой, которая прибавлялась мало по малу (при постоянномъ взбалтываніи жидкости), до ясно кислой реакціи. Нафтеновые кислоты послѣ такой обработки выдѣляются въ видѣ густого масла съ керосиннымъ запахомъ, плавающего поверхъ воднаго раствора сѣрнокислаго натра. Отъ послѣдняго кислоты были отдѣлены посредствомъ раздѣлительной воронки, многократно промывались горячей водой, пока послѣдняя не показывала болѣе реакціи на сѣрную кислоту, послѣ чего, въ теченіе нѣсколькихъ часовъ кислоты нагрѣвались на водяной банѣ для просвѣтленія, т. е. удаленія воды.

Первые нѣсколько мутныя промывныя воды вмѣстѣ съ растворомъ сѣрнокислаго натра, содержащая въ растворѣ нѣкоторое количество нафтеновыхъ кислотъ, взбалтывались съ эфиромъ, послѣ отгонки котораго полученныя кислоты присоединялись къ общей массѣ.

Профильтованныя сырыя (т. е. еще не очищенныя) кислоты имѣютъ видъ густой, темнокрасной, прозрачной жидкости, удѣльнаго вѣса 0,973г. при 15° С. Запахъ ихъ керосинный, неприятный. При нагрѣваніи кислоты разжижаются, выдѣляя при этомъ пары, сильно раздражающіе дыхательныя пути и вызывающіе кашель.

100 граммъ сырыхъ кислотъ для нейтрализаціи потребовали 16,15 граммъ сухаго ѣдкаго натра, и съ этимъ количествомъ щелочи легко давали прозрачный растворъ. Всего изъ 25 килограммъ отбросовъ (полученныхъ нами уже въ сгущенномъ видѣ), добыто 9¹/₂ килограммъ сырыхъ кислотъ, т. е. около 38⁰/₁₀₀; солароваго же масла въ отбросахъ оказалось около 10⁰/₁₀₀.

Очистка сырыхъ кислотъ.

Согласно литературнымъ указаніямъ очистка сырыхъ кислотъ главнымъ образомъ сводилась къ превращенію ихъ въ сложный метиловый эфиръ и къ послѣдующему омыленію послѣдняго. До превращенія въ эфиръ смѣсь кислотъ предварительно очищалась повторнымъ раствореніемъ въ ѣдкомъ и углекисломъ натрѣ (въ первомъ для удаленія керосинныхъ углеводородовъ и во второмъ для освобожденія отъ фенолообразныхъ веществъ, могущихъ въ ней находиться); затѣмъ обработанная такимъ образомъ смѣсь кислотъ, подвергалась перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ. Такъ какъ такая перегонка, вслѣдствіе кажущагося разложенія первыхъ частей (до 200° С.) нѣкоторыми авторами еще и до настоящаго времени не допускается, то мы должны здѣсь обратить вниманіе на то обстоятельство, что и Марковниковъ, выразившій сначала то же опасеніе¹⁾, впоследствии самъ опровергъ его²⁾ и что большинство авторовъ, занимавшихся изолированіемъ отдѣльныхъ нафтеновыхъ кислотъ, какъ то: Асканъ, Марковниковъ, Кремеръ и Бетхеръ и др. прежде превращенія въ сложный эфиръ, предварительно перегоняли эти кислоты подъ обыкновеннымъ давленіемъ. Такъ, напримѣръ, Кремеръ и Бетхеръ³⁾, изслѣдовавшіе двѣ модификаціи пентадеканафтенной кислоты (кипящую при 300—310° С.), полученныя — одна перегонкою подъ обыкновеннымъ давленіемъ, другая при 140 мм ртуті доказали полную тождественность обоихъ продуктовъ.

Наши кислоты были перегнаны въ стеклянной колбѣ съ дефлегматоромъ Линнеманна съ двумя шарами длиною въ 30 см. Изъ общей массы нафтеновыхъ кислотъ послѣ нѣсколькихъ перегонокъ, были выдѣлены слѣдующія фракціи:

1) Ж. Р. Х. О. Т. 15, pag. 237.

2) Ж. Р. Х. О. Т. 19. (1887) (2), pag. 156.

3) Berliner Berichte 20 (1887), pag. 598.

1) часть, кипящая ниже 200°C ; мутная отъ содержанія воды, съ сильнымъ запахомъ меркаптана, должно быть вслѣдствіе перешедшихъ сульфокислотъ; такъ какъ она не содержитъ извѣстныхъ нафтенowychъ кислотъ, то дальше и не обрабатывалась.

2) фракція $200-270^{\circ}\text{C}$. удѣльнаго вѣса 0,9545 по литературнымъ даннымъ содержитъ хорошо изученныя кислоты съ содержаніемъ въ частицѣ C_7-C_{11} . т. е. гепта, окто, нона, дека и ундеканафтенowychъ кислоты, и ихъ изомеры. На 100 частей кислотъ требуется для нейтрализаціи 20,53 частей сухаго ѣдкаго натра.

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

Всѣ эти фракціи получались совершенно прозрачными, безцвѣтными, безъ всякихъ признаковъ разложенія, за исключеніемъ фракціи 200°C ., мутной, вслѣдствіе содержанія воды.

Естественными отбросами этой перегонки являлись части послѣ отгонки отдѣльныхъ фракцій; они также оставлены для бактериологическаго изслѣдованія, подъ названіемъ неочищенныхъ нафтенowychъ кислотъ (*acida naphtenica cruda*). Если первоначальную смѣсь сырыхъ (не перегнанныхъ) кислотъ назвать „неочищенныя кислоты № I“ (*acida cruda № I*), то „неочищенныя кислоты № II“ (*acida cruda № II*) будутъ означать остатокъ послѣ отгонки кислотъ, кипящихъ до 270°C ., а „неочищенныя кислоты № III“ (*Acida cruda № III*) остатокъ послѣ отгонки кислотъ, кипящихъ до 310°C .

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

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

Полученныя фракціи кислотъ $200-270^{\circ}\text{C}$. и $270-310^{\circ}\text{C}$. для дальнѣйшей очистки превращеннымъ ветиловой эфиръ. При этомъ мы пользовались старымъ способомъ этерификаціи: при помощи сѣрной кислоты, вновь рекомендуемымъ Асканомъ, какъ наиболѣе простой и цѣлебозобразный. По этому способу 1 часть кислотъ растворялась въ $1\frac{1}{2}$ частяхъ метиловаго спирта и къ полученной смѣси мало по малу прибавлялось $\frac{1}{2}$ части крѣпкой сѣрной кислоты. Безцвѣтный сначала растворъ бурлялъ и сильно нагрѣвался, когда къ нему было прибавлено половинное количество сѣрной кислоты, а затѣмъ началъ выдѣляться уже готовый сложный эфиръ. Прибавляя затѣмъ осторожно остальную часть сѣрной кислоты, мы оставляли смѣсь стоять до полного охлажденія, послѣ чего сложный эфиръ выдѣлялся прибавленіемъ избытка дистиллированной воды. Выходъ равнялся приблизительно вѣсу взятой кислоты. Дальнѣйшая очистка полученнаго эфира состояла въ сильномъ взбалтываніи его съ 5% растворомъ ѣдкаго натра (для удаленія кислоты, не вошедшей въ реакцію), отстаиваніи въ раздѣлительной воронкѣ, въ многократномъ промываніи водой; получаемый такимъ образомъ сложный эфиръ высушивался прибавленіемъ хлористаго кальція. Такимъ образомъ получались совершенно прозрачные, желтоватаго цвѣта эфиры, пріятнаго фруктоваго запаха, долго сохраняющагося въ плательѣ, а въ разведенномъ состояніи, напоминающаго деревянное масло. Сложные эфиры уже послѣ первой перегонки получались совершенно безцвѣтными; но такъ какъ выше $240-250^{\circ}\text{C}$., замѣчалось частичное разложеніе ихъ съ обугливаніемъ остающейся въ колбѣ части, то могли быть перегнаны лишь эфиры кипящіе до 240°C ., что соотвѣтствуетъ кислотамъ съ точкой кипѣнія $200-270^{\circ}\text{C}$. Мети-

ловый эфиръ фракціи кислотъ 270—310° С., былъ прямо подвергнуть омыленію посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго калия и полученная калиевая соль чистыхъ кислотъ разложена разведенной сѣрной кислотой. Чистыя кислоты извлекались затѣмъ эфиромъ, послѣ отгонки котораго и получались сами кислоты.

Суммируя теперь весь выходъ главныхъ фракціи изъ сырыхъ нафтеновыхъ кислотъ, а также количество остатковъ, названныхъ нами *acida naphtenica cruda*, мы можемъ сопоставить результаты въ слѣдующей таблицѣ:

Первоначальная смѣсь сырыхъ кислотъ, т. е. *acida naphtenica cruda* № I удѣльнаго вѣса 0,9731 (15° С.), 100 частей которыхъ требовали для нейтрализаціи 16,15 частей сухаго ѣдкаго натра дала слѣдующія фракціи и остатки:

Названіе фракціи.	% выходъ.	Содержаніе гомологовъ.	Удѣльн. вѣсъ при 15° С.	Количество ѣдкаго натра для нейтр. гомолог. кислотъ.
1) Часть кипящая ниже = 200° С.	до 2 ⁰ / ₀	Этотъ выходъ представляетъ собою собственно и отбросы содержащіе воду, сульфокислоты и т. д., но не содержитъ известныхъ нафтеновыхъ кислотъ.		
2) Фракція 200—270° С. =	23 ⁰ / ₀	Отъ C ₇ H ₁₂ O ₂ до C ₁₁ H ₂₀ O ₂ .	0,9545	20,53
3) Фракція 270—310° С. =	12 ⁰ / ₀			
4) Остатокъ послѣ отгонки фракціи 200—270° С. (Acida naphtenica cruda № II).	до 75 ⁰ / ₀	Отъ C ₁₂ H ₂₂ O ₂ до C ₁₅ H ₂₈ O ₂ кромя того высшіе гомол.	0,9807	14,62
5) Остатокъ послѣ отгонки фракціи 270—310° С. (Acida cruda № III).	до 63 ⁰ / ₀	Гомологи кипящіе выше 310° С. до сихъ поръ еще неизслѣдованные.	0,9811	6,85

Изолированіе отдѣльныхъ гомологовъ.

Первоначально имѣлось въ виду бактериологическое изслѣдованіе нафтеновыхъ кислотъ распространить также и на отдѣльные гомологи уже извѣстныхъ, болѣе или менѣе хорошо изученныхъ кислотъ фракціи 200—270° С. Поэтому нами и были изолированы отдѣльныя кислоты. Приведемъ здѣсь вкратцѣ самый способъ изолированія и полученные результаты.

Для дальнѣйшей очистки фракціи 200—270° С метиловый эфиръ ея былъ подвергнуть перегонкѣ. Одна часть полученнаго безцвѣтнаго прозрачнаго перегона омылялась посредствомъ спиртоваго ѣдкаго кали и выдѣленная изъ нея кислоты оставлены были цѣликомъ для бактериологическаго изслѣдованія; другая же часть перегона предназначена была для изолированія отдѣльныхъ гомологовъ, почему и подверглась многократной дробной перегонкѣ. Отдѣльныя фракціи собирались сначала черезъ каждые 10°, а затѣмъ и 5° С. въ предѣлахъ отъ 160—240° С.

Дробная перегонка производилась всегда сначала съ дефлегматоромъ Линнемана съ двумя шарами и съ обыкновеннымъ термометромъ, подъ конецъ же съ дефлегматоромъ Лебель-Геннингера съ 4-мя шарами и термометромъ Аншоша (съ укороченной скалой). Баней для нагрѣванія служилъ обыкновенно сплавъ Розе (2 части бисмута, 1 часть свинца и 1 часть олова), а холодильникомъ нѣсколько измѣненный холодильникъ Либиха: очень удлинялась внутренняя трубка, такъ какъ въ обыкновенномъ холодильнике охлаждающая вода отъ горячихъ паровъ эфира сразу превращалась въ паръ, отчего лопались какъ наружная, такъ и внутренняя трубки холодильника.

Фракціи получились совершенно безцвѣтными уже послѣ первой перегонки и только выше 240° С. были окрашены въ желтый цвѣтъ. Фракціонировка производилась болѣе 30-ти

разъ, при чемъ каждый разъ было обращено самое строгое вниманіе на правильную смѣну пріемныхъ склянокъ, тѣмъ не менѣе нельзя было достигнуть полнаго уничтоженія побочныхъ фракцій, такъ что приходится признать, что описанный способъ раздѣленія гомологовъ кислотъ, принятый всеми авторами за отсутствіемъ какого либо другого способа, не вполне удовлетворяетъ цѣли. Приходится изъ полученныхъ главныхъ фракцій снова выдѣлить части, дающія наибольшую гарантію на получение чистыхъ продуктовъ, а большую часть матеріала, какъ могущаго содержать смѣсь нѣкоторыхъ гомологовъ отбросить, что составляетъ громадную трату матеріала и притомъ позволяетъ дѣлать только приближительное вычисленіе процентнаго содержанія отдѣльныхъ кислотъ въ общей смѣси.

Главныя фракціи, полученныя при этой дробной перегонкѣ, слѣдующія:

- 1) 162—168°, по литературнымъ даннымъ содержитъ гептанафтеную кислоту ($C_7H_{12}O_2$);
- 2) 185—190°, содержитъ октанафтеную кислоту ($C_8H_{14}O_2$);
- 3) 202—206°, содержитъ нонанафтеную кислоту ($C_9H_{16}O_2$);
- 4) 208—216°, } содержатъ изомерныя деканафтенныя кислоты,
- 5) 220—225°, } формулы ($C_{10}H_{18}O_2$);
- 6) 225—230°, содержитъ должно быть, ундеканафтеную кислоту ($C_{11}H_{20}O_2$).

Эти то фракціи и подвергнуты омыленію, выдѣленныя кислоты, послѣ разложенія ихъ калиевыхъ солей разведенной сѣрной кислотой, извлечены эфиромъ и послѣ отгонки послѣдняго получены въ чистомъ видѣ. Такъ какъ бактериологическое изслѣдованіе изолированныхъ кислотъ въ послѣдствіи оказалось излишнимъ, то и химическія и физическія свойства самыхъ кислотъ, также какъ и элементарный составъ ихъ не опредѣлялись.

Всего фракціонировкѣ подвергнуто было 500,0 граммъ

метиловаго эфира (соотвѣтствующихъ 500 граммъ кислотъ 200—270° С.) изъ коихъ

1)	фракція 162—168° С.	дала выходъ	10,0	граммъ.
2)	" 185—190° С.	" "	60,0	" "
3)	" 202—206° С.	" "	55,0	" "
4)	" 208—216° С.	" "	55,0	} 90,0 "
5)	" 220—225° С.	" "	35,0	
6)	" 225—230° С.	" "	50,0	" "

Итого 265,0 граммъ

то есть потеря равнялась 235,0 граммамъ или 47%. Эта потеря окажется не такъ значительной, если принять во вниманіе, что изъ смѣси не изолированы додека и, могущая тамъ также находиться, тридеканафтеная кислота, температуры кипѣнія метиловыхъ эфировъ которыхъ совсемъ еще не изслѣдованы. Такъ какъ 100 вѣсовыхъ частей эфира послѣ омыленія дали 67,0 вѣсовыхъ частей чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ (отношеніе 3:2), то мы на основаніи выше приведенныхъ изслѣдованій содержанія отдѣльныхъ гомологовъ кислотъ въ фракціи 200—270° С. (т. е. выходъ) можемъ выразить слѣдующими, приближительными цифрами:

500,0 смѣси кислотъ 200—270° С. дали:

- 1) гептанафтеную кислоту — 6,66 гр. = 1,32%
- 2) октанафтеную " — 40,00 " = 8,00%
- 3) нонанафтеную " — 36,66 " = 7,33%
- 4) деканафтеную " — 60,00 " = 12,00%
- 5) ундеканафтеную " — 33,32 " = 11,10%

Итого 176,68 гр. = 39,75%

остальные 61,25%, слѣдовательно, приходятся на додека и тридеканафтенныя кислоты и на различные изомеры вышеприведенныхъ гомологовъ.

Замѣтимъ еще, что Асканъ¹⁾ для гептанафтенной кислоты получилъ выходъ довольно близкій съ нашимъ. Всего этотъ авторъ обработалъ 6 килограммъ кислоты, кипящихъ до 270° С.; изъ 6-ти килограммъ онъ получилъ 105,0 гр. метилового эфира гептанафтенной кислоты, который при омыленіи далъ 70,0 гр. чистой кислоты. Выходъ слѣдовательно равнялся = 1,17%.

Натровыя соли отдѣльныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ.

Натровыя соли нами приготовлены всего для

- 1) общей смѣси всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ, очищенныхъ повторнымъ раствореніемъ въ ѣдкомъ и углекисломъ натрѣ,
- 2) кислотъ фракціи 200—270° С.
- 3) " " 270—310° С.
- 4) остатка кислотъ, кипящаго выше 310° С., очищеннаго тѣмъ же способомъ, какъ и общая смѣсь.

Согласно указаніямъ Аскана, для полученія натровыхъ солей, очищенныя нафтеновыя кислоты растворялись при слабомъ нагрѣваніи въ 10% растворѣ углекислаго натра. Полученный растворъ, тщательно профильтрованный черезъ двойной фильтръ, осторожно выпаривается на водяной банѣ до суха и полученный остатокъ, состоящій изъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, въ смѣси съ углекислымъ натромъ, повторно извлекается при нагрѣваніи абсолютнымъ алкоголемъ. Въ послѣднемъ легко растворяются натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ, но не растворяется углекислый натръ. Изъ полученной спиртной вытяжки, спиртъ удаляется отгонкой и сгущенный растворъ выпаривается на водяной банѣ. Полученная натровая соль, безцвѣтная для фракціи

1) Berl. Berichte 23 (1890), pg. 867.

200—270° С. и 270—310° С., окрашенная въ желтый цвѣтъ для общей смѣси и остатковъ, кипящихъ выше 310° С., имѣла всегда видъ и консистенцію меда и довольно пріятный ароматическій запахъ. Для удаленія воды соль сначала оставалась въ эксикаторѣ до тѣхъ поръ, пока суточная потеря въ вѣсѣ не превышала нѣсколькихъ сантиграммъ (что обыкновенно требовало около 2-хъ недѣль, постоянного вѣса нельзя было получить, даже при очень долгомъ пребываніи въ эксикаторѣ); затѣмъ та же самая соль высушивалась въ сушильномъ шкафу въ продолженіе 6-ти часовъ при температурѣ не выше 110° С. Послѣ такой обработки получалась сухая, хрупкая, легко превращающаяся въ порошокъ соль. Такъ какъ безводная соль даже въ стклянкахъ съ притертыми пробками скоро сырѣетъ, приобретаая снова медообразную консистенцію, то изъ сухой, превращенной въ порошокъ, соли, раствореніемъ въ дистиллированной водѣ приготовленъ былъ основной 20% растворъ, разбавленіемъ котораго уже получались въ послѣдствіи желательныя для бактериологическаго изслѣдованія концентрации. Водный растворъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, аналогично щелочнымъ солямъ высшихъ жирныхъ кислотъ, имѣетъ слабо-щелочную реакцію.

Приготовленіе нафтеноваго мыла.

Прибавленіе нафтеновыхъ кислотъ къ обыкновенному мылу можетъ имѣть двойную цѣль: 1) замѣнить жидкіе жиры болѣе дешевыми, неочищенными нафтеновыми кислотами, какъ это можетъ имѣть мѣсто при приготовленіи обыкновенныхъ сортовъ мылъ, 2) получить медицинское мыло съ большимъ или меньшимъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ, въ виду возможности примѣненія таковыхъ въ медицинской практикѣ. Послѣднее именно имѣлось нами въ виду, по этому наибольшее вниманіе было обращено по возможности на полную нейтральность полученнаго продукта.

Нафтенное мыло приготовлено нами аналогично предписанію Русской фармакопеи 1894 г. для *Sapo piceus*. Основнымъ мыломъ служило хорошее, желтое Казанское мыло, къ водному раствору котораго и былъ прибавленъ растворъ нафтенныхъ кислотъ въ разведенномъ ѣдкомъ натрѣ, съ вычисленнымъ содержаніемъ щелочи. Осторожнымъ прибавленіемъ соляной кислоты избытокъ щелочи удаленъ въ полученной жидкости, и само мыло выдѣлено посредствомъ прибавленія поваренной соли. Послѣ удаленія хлористаго натра мыло вновь растворилось въ горячей водѣ, и послѣ сгущенія мыльнаго клея на водяной банѣ, выливалось въ формы. Выпариваніе мыльнаго клея произведено съ такимъ расчетомъ, чтобы содержаніе нафтенныхъ кислотъ въ готовомъ мылѣ равнялось 30%. Такъ какъ для приготовления нафтеннаго мыла были употреблены смѣси кислотъ, окрашенныя въ болѣе или менѣе темный цвѣтъ, (названныя выше *acida naphthenica cruda* № I, II, III), то и сами мыла имѣли цвѣтъ отъ темножелтаго до темно коричневаго. — Содержаніе воды въ нихъ достигало 20%; при мытьѣ они легче и обильнѣе пѣнились, чѣмъ исходное казанское мыло.

На приготовленныхъ такимъ способомъ мылахъ мы испытали чувствительность реакціи Харичкова на нафтенную кислоту. Реакція эта, какъ уже выше сказано, особенно примѣнима для отличія нафтеннаго отъ обыкновеннаго мыла и основана на раствореніи синей мѣдной соли нафтенныхъ кислотъ съ ярко-зеленымъ окрашиваніемъ въ бензинѣ. При аналогичныхъ условіяхъ мѣдныя соли жирныхъ кислотъ окрашиваютъ бензинъ лишь въ слабо синеватый цвѣтъ. Испытаніе произведено нами слѣдующимъ образомъ: 1 куб. с. м. раствора нафтенныхъ кислотъ (съ опредѣленнымъ содержаніемъ какъ кислоты, такъ и ѣдкаго натра) смѣшивался съ 1 куб. с. м. 2% воднаго раствора казанскаго мыла; къ смѣси прибавлено 2 куб. с. м. 5% раствора мѣднаго купороса — получилось моментальное выдѣленіе мѣдныхъ солей всѣхъ

кислотъ, жирныхъ и нафтенныхъ. Приливая теперь 6 куб. с. м. бензина, послѣ взбалтыванія мы получили болѣе или менѣе сильное окрашиваніе бензина въ зеленый цвѣтъ отъ растворенія мѣдной нафтенной соли. При тѣхъ же условіяхъ параллельно былъ поставленъ контрольный опытъ съ растворомъ казанскаго мыла. Намъ приходилось работать съ растворами нафтеннаго мыла; но желательно было опредѣленно знать процентное содержаніе нафтенныхъ кислотъ въ томъ нафтенномъ мылѣ, которое получилось изъ нашего раствора, если бы изъ него удалить воду. Вычисленіе производилось такъ: нашъ растворъ состоитъ изъ нафтенныхъ кислотъ, ѣдкаго натра и казанскаго мыла. Всѣхъ этихъ трехъ веществъ въ суммѣ долженъ равняться всѣму сухаго нафтеннаго мыла, съ тѣмъ же содержаніемъ нафтенныхъ кислотъ. Вычисляя отношеніе послѣднихъ къ 100 частямъ нафтеннаго мыла, мы и получимъ процентное содержаніе въ немъ нафтенныхъ кислотъ. Пояснимъ все сказанное примѣромъ: Первый нашъ самый крѣпкій растворъ содержалъ въ двухъ куб. с. м. 0,3117 гр. нафтенныхъ кислотъ, 0,1856 гр. ѣдкаго натра и 0,02 граммъ казанскаго мыла. Всѣхъ раствореннаго нафтеннаго мыла равнялся слѣдовательно:

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

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

Результаты проверки реакции Харичкова.

Процентное содержание нафтеновых кислот в твердом мыле.	Окрашивание бензина.	Окрашивание бензина в контролн.	Разница между ними.	Примечания.
60%	темно-зеленый не прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
50%	темно-зеленый мало прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
20%	темно-зеленый болѣе прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
10%	темно-зеленый прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
5%	свѣтло-зеленый прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
3%	Свѣтло-зеленый прозрачный	слабо-синеватый	еще волнѣ ясная	Чувствительность реакцій приближается къ концу.
1%	Окрашивание очень бланко къ контрольному	слабо-синеватый	незначительная	Результат реакцій сомнительный.
1/2%	какъ контролн.	слабо-синеватый	нѣтъ	—

Такимъ образомъ содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ мылѣ въ качествѣ 1% является конечнымъ предѣломъ для открытія ихъ реакціей Харичкова. Содержаніе кислотъ въ мылѣ въ 3% даетъ реакцію еще вполне ясную. Для сравненія отѣнковъ цвѣта бензина, всегда слѣдуетъ рядомъ производить опытъ съ растворомъ мыла не содержащаго нафтеновыхъ кислотъ. Примѣнія для сравненія мыльные

растворы съ определеннымъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ, можно колориметрическимъ способомъ количественно опредѣлить содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ нафтеновомъ мылѣ.

Глава II.

Бактеріологическая часть.

Въ теченіе послѣднихъ десятилѣтій прошлаго столѣтія взгляды на дезинфекцію значительно измѣнились. Бактеріологическія изслѣдованія, произведенныя Пастеромъ, Кохомъ, Берингомъ и другими, пролили яркій свѣтъ на условія жизнѣдѣтельности патогенныхъ бактерій какъ въ мѣстахъ ихъ обычнаго накопленія, такъ и въ искусственныхъ питательныхъ средахъ. Изучая подробно жизнь бактерій и условія ихъ развитія, бактеріологи одновременно изслѣдовали и способы уничтоженія ихъ, намѣчая своими работами определенныя пути для испытанія дезинфицирующихъ средствъ являющихся немаловажнымъ хотя и не все сильнымъ орудіемъ въ борьбѣ съ болѣзнетворными микроорганизмами. Общепринятая условія при которыхъ должно производиться бактеріологическое изслѣдованіе новаго дезинфекціоннаго средства, слѣдующія:

1) Испытуемое дезинфекціонное средство должно находиться въ водномъ растворѣ или по крайней мѣрѣ въ однообразной водной эмульсіи, такъ какъ, по изслѣдованіямъ Коха, убивающее протоплазму бактеріологической клѣтки вліяніе какого-нибудь химическаго средства можетъ сказаться лишь послѣ разбуханія клѣточной протоплазмы, что достигается дѣйствіемъ на клѣтку только воды, а не спирта или масла.

2) До прививки на чистую среду бактеріального матеріала, находящагося въ соприкосновеніи съ испытываемымъ средствомъ, слѣды дезинфекціоннаго средства должны быть вполне удалены, такъ какъ иначе задержка роста можетъ происходить отъ присутствія дезинфекціоннаго средства. Такъ, напр.: Геппертъ доказалъ, что споры сибирской язвы, не проростающія послѣ воздѣйствія на нихъ извѣстной концентрации раствора сулемы и послѣ удаленія сулемы простымъ промываніемъ водой и спиртомъ, оказались еще жизнеспособными послѣ того, какъ ртуть была выдѣлена посредствомъ раствора сѣрнистаго аммонія въ видѣ нерастворимой сѣрнистой ртuti.

3) Важное значеніе имѣетъ продолжительность дѣйствія дезинфекціоннаго средства на бактеріальную культуру, причѣмъ для достиженія одинаковаго эффекта, растворъ или эмульсія должна быть тѣмъ крѣпче, чѣмъ короче время воздѣйствія.

4) Найденныя для однѣхъ бактерій данныя, нельзя отнести безъ особаго изслѣдованія и къ остальнымъ видамъ, что весьма важно имѣть въ виду, такъ какъ этимъ достигается классификація дезинфекціонныхъ средствъ, изъ которыхъ нѣкоторыя могутъ имѣть важное спеціальное примѣненіе.

5) На стойкость бактерій могутъ имѣть вліяніе

- а) физическія и химическія свойства среды, въ которой производится испытаніе,
- б) старость культуры,
- в) вліяніе сожителства нѣкоторыхъ видовъ бактерій,
- г) количественное отношеніе отдѣльныхъ клѣтокъ въ культурѣ,
- д) т^о, при которой производится испытаніе, а также изслѣдованіе роста.

Въ виду этого, испытаніе какого-нибудь дезинфекціоннаго средства должно производиться при соблюденіи тща-

тельной чистоты, по отношенію къ загрязненію культуръ микроорганизмами воздуха, всегда при одной и той-же т^о и съ культурами одинаковой давности; наблюденія должны быть произведены при т^о оптимумѣ для даннаго вида бактерій.

6) Желательно, чтобы рядомъ съ испытаніемъ новаго дезинфекціоннаго средства, были произведены также опыты съ уже извѣстнымъ средствомъ для констатированія большей или меньшей вирулентности данной культуры.

7) Само собой понятно, что всѣ употребляемые для бактеріологическаго изслѣдованія предметы и инструменты должны быть до опыта тщательно стерилизованы, также какъ и питательныя среды, употребляемыя для опытовъ.

Принимая во вниманіе выше означенныя условія, мы прежде всего должны были остановиться на приведеніи нашего матеріала нафтеновыхъ кислотъ въ равномѣрную эмульсію, такъ какъ онѣ въ водѣ растворяются только въ незначительной степени.

Примѣненный для этого способъ И. Д. Купциса¹⁾ эмульсирования кислотъ посредствомъ прибавленія равнаго количества соды, не могъ вполне удовлетворять нашимъ требованіямъ, такъ какъ при одновременномъ присутствіи натровой соли нафтеновыхъ кислотъ нельзя было знать, что относится къ дѣйствію натровыхъ солей, и что обусловлено дѣйствіемъ самихъ чистыхъ кислотъ. Тутъ впрочемъ нужна оговорка.

Указавъ въ одномъ мѣстѣ, какъ получить эмульсію, И. Д. Купцисъ при описаніи бактеріологическихъ опытовъ прямо говоритъ о бульонѣ съ опредѣленнымъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ, представляющимъ собою равномѣрную эмульсію, не обозначивъ точнѣе способъ полученія ея.

Испытавъ пригодность различныхъ эмульсирующихъ средствъ, мы въ концѣ концовъ остановились на гуммиарабикѣ, который далъ вполне удовлетворительные резуль-

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

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

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

По этому рецепту были приготовлены основныя 20% эмульсии, которыя по мѣрѣ надобности разбавлялись стерилизованнымъ бульономъ до желаемой концентрации.

Условия опытовъ.

Въ стерилизованныя пробирки наливалось по 0,5 куб. с. м. бульона съ известнымъ содержаніемъ различныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ. Эмульсии эти стерилизовались въ Коховскомъ паровомъ котлѣ 3 дня по 20 минутъ, послѣ чего онѣ употреблялись для опытовъ. До и послѣ стерилизаціи эмульсии были вполне равномерны, не оставляя послѣ взбалтыванія на стѣнкахъ пробирокъ выдѣленныхъ частицъ. При испытаніи къ нимъ прибавлялось 0,5 куб. с. м. двухдневныхъ бульонныхъ культуръ бактерий, вся смѣсь размѣшана взбалтываніемъ и въ известные промежутки времени, именно: черезъ 5, 10, 15 минутъ, 1/2 час., 1 час., 2 час., 24 час., 48 час. три крупныхъ платиновыхъ петли прививались на чистый стерилизованный бульонъ. Послѣдній затѣмъ для лучшаго прорастанія бактерий помѣщался въ термостатъ съ t° въ 37 $^{\circ}$ С.

Наблюденія поставленныхъ въ термостатъ культуръ дѣлались черезъ 24 часа, 2, 5 и 7 дней, послѣ чего опыты прекращались.

Обыкновенно ростъ бактерий быть уже ясно замѣтенъ на второй день, черезъ 24 часа, что обозначается въ таблицахъ знакомъ +; Если ростъ появлялся на 3, 4 или 5 день, это обозначено знакомъ (+) задержанный ростъ; знакъ — означаетъ отсутствіе роста.

Отъ каждой пробирки были сдѣланы по 2 прививки, и въ случаѣ отсутствія роста черезъ 2 дня, (также какъ и при бактеріяхъ, мало измѣняющихъ бульонъ) сдѣланы пересѣвы на агарь-агаръ и желатину, дабы выяснитъ, не зависить ли задержка роста отъ присутствія минимальныхъ количествъ кислотъ, могущихъ быть перенесенными въ чистый бульонъ. При этомъ обыкновенно не получалось роста на агарь-агарѣ, и желатинѣ, если ростъ отсутствовалъ въ бульонѣ. Это и понятно, такъ какъ кислоты въ бульонѣ могли находится только въ чрезвычайно большомъ разведеніи. Количество 1% эмульсии, заключающееся въ 3 платиновыхъ иглахъ, всѣло 0,012 грм. и содержало слѣдовательно 0,00012 грм. чистыхъ кислотъ, разведеніе этого количества въ 5 куб. с. м. чистаго бульона равно 1:41667. А такъ какъ всѣ бактеріи, даже весьма чувствительныя къ нафтеновымъ кислотамъ холерные вибрионы росли еще при концентрации эмульсии 1:2000, то понятно такимъ ничтожнымъ количествомъ кислотъ нельзя было придавать никакого задерживающаго роста значенія.

Всѣ культуры до опыта сначала изслѣдовались микроскопически и на присутствіе въ нихъ характерныхъ для разныхъ бактерий свойствъ, такъ напр.: при *Bact. Coli commun.* обращалось вниманіе на реакцію броженія и индоловую. Бациллы же сибирской язвы для опредѣленія ихъ вирулентности были проведены черезъ животный организмъ.

Такъ какъ нафтеновая эмульсія при опытахъ съ булонными культурами бактерий разбавлялись какъ разъ вдвое (на 0,5 куб. с. м. эмульсии пришлось 0,5 куб. с. м. бульонной культуры бактерий), то понятно пулучился растворъ какъ разъ въ

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

- 1) общая смѣсь всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ;
- 2) фракція кислотъ, кипящая 200—270° С.;
- 3) " " " 270—310° С.;
- 4) остатокъ кислотъ, кипящ. выше 310° С.

Затѣмъ натровыя соли:

- 1) общей смѣси всѣхъ кислотъ;
- 2) кислотъ фракціи . . 200—270° С.;
- 3) кислотъ фракціи . . 270—310° С.;
- 4) кислотъ, кипящихъ выше 310° С.

Наши опыты были произведены надъ бактеріями:

- 1) *Bact. Coli commun.*;
- 2) *Bac. Typhi*;
- 3) *Bac. Anthracis* (со спорами);
- 4) *Staphylococcus pyogenes aureus*;
- 5) " " *flavus*;
- 6) " " *albus*;
- 7) *Vibrio Cholerae asiatic.*;
- 8) *Streptococcus pyogenes*;
- 9) *Bacil. pyocyaneus*.

I. Опыты съ *Bact. Coli commun.*

Bact. Coli commun. мы получили изъ кала, который растирали съ водой и прививали на агаръ-агаръ, содержащій 0,25 % фенола. Вылитый въ чашки Петри агаръ-агаръ помѣщался въ термостатъ при 37° С. Черезъ сутки колоніи уже имѣли достаточную величину и бактеріи переносились въ стерилизованный бульонъ, который на двое сутокъ оставленъ былъ въ термостатѣ. Выросшіе бактеріи при испытаніи 24 часовой бульонной культуры съ азотистымъ калиемъ и сѣрной кислотой¹⁾ дали ясную индоловую реакцію;

¹⁾ Условія редакціи: на 10 смм культуры прибавлено 1 смм 1/50 % воднаго раствора азотисто-кислаго калия и затѣмъ нѣсколько капель сѣрной кислоты: получалось красное окрашиваніе.

культура въ бульонѣ съ 0,3 % виногр. сахара въ бродильной колбочкѣ образовала черезъ 24 часа обильное количество газа.

Опытъ № I.¹⁾

Bact. Coli commun. + общая смѣсь всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ:

Время дѣйствія и результаты.

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Bact. Col. com.</i>								
+ 3 % <i>Acid. carb.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: Уже черезъ день послѣ прививки во всѣхъ пробиркахъ обильный ростъ.

Опытъ № II.

Bact. Coli commun. + фракція кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1 : 10	+	+	+	+	(+)	—	—	—
<i>Bact. Coli com.</i>								
+ 3 % <i>Ac. carb.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

¹⁾ Примѣчаніе: Во всѣхъ нижеприводимыхъ опытахъ знакъ + означаетъ ростъ, знакъ (+) слабый задержанный ростъ, знакъ — отсутствие роста.

Опыт № III.

Bact. Coli commun. + фракція кислотъ
270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № IV.

Bact. Coli commun. + фракція кислотъ выше
310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № V.

Bact. Coli com. + натровая соль общей смѣси
кислотъ¹⁾.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

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

Опыт № VI.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № VII.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № VIII.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ на *Vac. Coli com.* весьма слабое. Только 10% эмульсія фракціи кислотъ 200—270° черезъ 2 часа способна убить эти бактеріи.

Натровыя соли всѣхъ фракцій дѣйствуютъ нѣсколько сильнѣе чистыхъ кислотъ, такъ 10% растворъ натровыхъ солей общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ производитъ стерилизацию черезъ 2 часа, 10% растворъ натровой соли фракціи 200—270° С. — черезъ 1 часъ.

II. Опыты съ *Vacill. Turphi abdominal.*

Vacill. Turphi полученъ изъ свѣжей культуры на агаръ-агаръ. При изслѣдованіи подъ микроскопомъ въ висячей каплѣ наблюдалось оживленное движеніе. Индоловой реакціи не получалось, также не имѣло мѣста образованіе газа въ бульонѣ, содержащемъ 0,3% винограднаго сахара.

Опытъ № IX.

Vac. turphi + вся смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № X.

Vac. turphi + фракція кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XI.

Vac. turphi + фракція кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XII.

Vac. turphi + фракція кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	28 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XIII.

Bacill. typhi + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XIV.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XV.

Bac. typhi + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XVI.

Bac. typhi + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Если сравнить дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ на *Bact. col. commun.* и *Bacill. typhi abdominal.*, то бросится въ глаза главнымъ образомъ сильное дѣйствіе фракціи 200—270° С. на тифозная бациллы не выдерживающія болѣе 10% эмульсии и умирающія уже отъ 1% эмульсии черезъ 1 часъ. Къ натровымъ солямъ кислотъ обѣ бактерии болѣе чувствительны, чѣмъ къ самимъ кислотамъ.

III. Опытъ съ культурами *Bacill. anthracis*, содержащими множество споръ.

Бациллы сибирской язвы предварительно проведены черезъ животный организмъ. Бѣлая мышь погибла черезъ 40 часовъ послѣ привитія бациллою. Вскрытіе мыши обнаружило характерные признаки измѣненной внутреннихъ органовъ отъ сибирской язвы. Препараты мазокъ изъ селезенки обнаружилъ, послѣ окрашивания, подъ микроскопомъ множество характерныхъ сибире-язвенныхъ бациллъ. Бациллы привиты сначала на агаръ-агаръ, а затѣмъ на бульонъ. Двухдневная бульонная культура показывала подъ микроскопомъ характерныя нити со множествомъ споръ.

Опытъ № XVII.

Bacill. anthracis + общ. смѣсь всѣхъ кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	—	—	—	—	—
Vac. antr.+3%								
Acid. carb.	+	+	+	+	+	+	—	—

Контроль: обильный ростъ.

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

Опытъ № XVIII.

Bacill. anthracis + фракція кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1:10	—	—	—	—	—	—	—	—
Vac. antr.+3%								
Ac. carb.	+	+	+	+	+	+	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: Здѣсь уже 4% эмульсія кислотъ приближается къ дѣйствію 3% раствора карболовой кислоты.

Опытъ XIX.

Bacill. anthrac. + фракція кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XX.

Bacill. anthrac. + фракція кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXI.

Bacill. anthrac. + натровая соль всей смѣси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXII.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXIII.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXIV.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

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

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

На *Bact. Coli commun.* и *Bacill. Typhi* натровыя соли напротивъ оказали болѣе сильное дѣйствіе, чѣмъ эмульсія самихъ кислотъ.

IV. Опыты съ *Vibrio cholerae asiatic.*

Употреблены также двухдневныя бульонныя культуры, показывающія всѣ характерные признаки холерныхъ вибрионовъ. Запатовидные бациллы въ висячей каплѣ подъ микроскопомъ показали оживленное произвольное движеніе. Окрашенный препаратъ вполне доказалъ чистоту культуры.

Опытъ № XXV.

Vibrio cholerae asiatic. + вся смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXVI.

Vibrio cholerae asiatic. + фракция кислотъ
200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXVII.

Vibrio cholerae asiatic. + фракция кислотъ
270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXVIII.

Vibrio cholerae asiatic. + фракция кислотъ
выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXIX.

Vibrio cholerae asiatic. + натровая соль общей
смѣси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты.

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXX.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXXI.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXXII.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: на холерные вибрионы нафтеновыя кислоты дѣйствуютъ весьма сильно. Такъ при концентраціи 1:2000 смѣсь всѣхъ фракцій уже убиваетъ ихъ, причемъ

- 1) для общей смѣси требуется 2 часа,
- 2) для фракции кислотъ $200-270^{\circ}$ С. = 10 мин.,
- 3) " " " $270-310^{\circ}$ С. = 1 час.,
- 4) " " " выше 310° С. = 24 "

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

V. Опыты съ *Staphylococcus pyogen. aureus.*

Опыт № XXXIII.

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

Время дѣйствія и результаты.

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

Staphyloc. + 3%

Ac. carb.

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXXIV.

Staphylococcus pyogen. aur. + фракція кислотъ
 $200-270^{\circ}$ С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXXV.

Staphylococcus pyogen. aur. + фракція
кислотъ $270-310^{\circ}$ С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXXVI.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXXVII.

Staphylococcus ruogen. aur. + натровая соль
общей смеси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXXVIII.

Staphylococcus ruogen. aur. + натровая
соль фракціи кислотъ 200—270°.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XXXIX.

Staphylococcus ruogen. aur. + натровая
соль фракціи кислотъ 270—310°С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XL.

Staphylococcus ruogen. aur. + натровая соль
фракціи кислотъ выше 310°С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Слѣдовательно, стерилизация двухдѣвной культуры *staphylococcus ruogen. aur.* достигается уже эмульсіей кислотъ концентрации 1:1000, причѣмъ при послѣднемъ разведеніи стерилизация поступаетъ:

- 1) у общей смеси кислотъ — чер. 1/2 часа,
- 2) у фракціи кислотъ 200—270°С. — чер. 5 мин.,
- 3) у фракціи кислотъ 270—310°С. — чер. 15 мин.,
- 4) у фракціи кислотъ выше 310°С. — чер. 1 часть.

Натровая соли нафтеновыхъ кислотъ дѣйствуютъ на *Staphylococcus ruogen. aur.* тоже уже въ растворахъ 1:1000, причѣмъ:

- 1) натровая соль общей смеси кислотъ — чер. 24 часа,
- 2) натровая соль фракціи кислотъ 200—270°С. — чер. 15 мин.,
- 3) натровая соль фракціи кислотъ 270—310°С. — чер. 1/2 часа,
- 4) натровая соль фракціи кислотъ выше 310°С. — чер. 2 часа.

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

VI. Опыты съ *Staphylococcus pyogen. flavus*.

Опытъ № XLI.

Staphylococcus pyogen. flav. + общая смѣсь
всѣхъ кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLII.

Staphylococcus pyogen. flav. + фракція кислотъ
200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Staphyloc. flav.
+ 3% *Ac. carb.*

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLIII.

Staphylococcus pyogen. flav. + фракція кислотъ
270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLIV.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLV.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLVI.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XLVII.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № XLVIII.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

VII. Опыты съ *Staphylococcus ruogen. alb.*

Опыт № XLIX.

Staphylococc. ruogen. alb. + общая смѣсь
кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Staphyl. alb.

+ 3 % *Ac. carb.*

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № L.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LI.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LII.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LIII.

Staphylococc. ruogen. alb. + натровая соль всей смѣси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LIV.

Staphylococc. ruogen. alb. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LV.

Staphylococc. ruogen. alb. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LVI.

Staphylococc. ruogen. alb. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: На staphylococcus flavus et albus нафтеновая кислоты дѣйствуютъ одинаково. Оба гроздекока не выдерживаютъ концентраціи нафтеновыхъ эмульсій г: 1000, причемъ дѣйствіе сказывается для

- 1) общей смѣси кислотъ = чер. 15 минутъ.
- 2) фракціи 200—270° С. = чер. 5 "
- 3) " 270—310° С. = чер. 10 "
- 4) " выше 310° С. = чер. 15 "

Натровая соли нафтеновыхъ кислотъ дѣйствуютъ слабѣе. Такъ полная стерилизація наступаетъ отъ раствора г: 1000 для 1) натровой соли общей смѣси кислотъ . . . = чер. 24 час., 2) " " фракціи кислотъ 200—270° С. = чер. 15 мин., 3) " " " " 270—310° С. = чер. 15 мин., 4) " " " " выше 310° С. = чер. 2 час.

VIII. Опыты съ *Streptococcus pyogenes alb.*

Опытъ № LVII.

Streptococcus pyogenes albus + общая смѣсь
всѣхъ кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Streptococc. +
3% *Ac. carb.* — — — — — — — —
Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LVIII.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LIX.

Streptococcus pyogenes albus + фракція
кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	28 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LX.

Streptococcus pyogenes albus + фракція
кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXI.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль
общей смѣси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXII.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль
фракціи кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LXIII.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LXIV.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Выводы. На *Streptococcus pyog. alb.* губительно дѣйствуютъ все фракции нафтеновыхъ кислотъ въ концентраціи 1:200—(1/2%), уничтожая этотъ микробъ меньше, чѣмъ черезъ 5 минутъ.

Эмульсія фракции 200—270° С. нафтеновыхъ кислотъ уничтожаетъ *Streptococcus pyog. alb.* уже въ концентраціи 1:1000 черезъ 2 часа. Натровая соли общей смѣси всехъ чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ, какъ и натровая соли отдѣль-

ныхъ фракцій дѣйствуютъ значительно слабѣе, причѣмъ только 1% растворъ производитъ черезъ 5 минутъ полную стерилизацію двухдневной бульонной культуры *Streptococcus pyogenes albus.*

Растворъ 1:200—(1/2%) дѣйствуетъ слабо именно:

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

IX. Опыты съ *Bacill. ruosycaneus.*

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

Опыт № LXV.

Bacill. ruosycaneus + общая смѣсь всехъ кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Bac. ruosycan. +
3% *Ac. carb.* — — — — — — — —

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LXVI.

Bacill. ruosуaneus + фракція кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LXVII.

Bacill. ruosуaneus + фракція кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LXVIII.

Bacill. ruosуaneus + фракція кислотъ
выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LXIX.

Bacill. ruosуaneus + натровая соль общей
смѣси кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LXX.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LXXI.

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

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Опыт № LXXII.

Bacill. ruosyuaneus + натровая соль остатка
кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты:

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

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Слѣдовательно изъ всѣхъ гноеродныхъ бактерій наиболѣе противостоитъ дѣйствию нафтеновыхъ кислотъ *Bacill. ruosyuaneus*. Для него недостаточно $1/2\%$ концентрации эмульсии, а требуется по крайней мѣрѣ 1% концентрація, которая для общей смѣси, фракціи $200-270^{\circ}$ С. и фракціи $270-310^{\circ}$ С. дѣйствуетъ уже черезъ 5 минутъ, а для остатка выше 310° С. черезъ 15 минутъ. Натровая соли нафтеновыхъ кислотъ дѣйствуютъ значительно слабѣе именно только въ 4% эмульсии. Для большей наглядности конечные результаты бактериологическаго изслѣдованія сопоставлены въ слѣдующихъ таблицахъ:

Конечные результаты бактериологическаго изслѣдованія НАФТЕНОВЫХЪ КИСЛОТЪ.

I. Общая смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

Полная стерилизація получалась: ¹⁾

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

II. Фракція кислотъ $200-270^{\circ}$ С.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ac. carbol.
<i>B. Coli com.</i>						—	10:100		Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Typhi</i>	10:100			1:25	1:100				Стерил. чер. 5 м.
<i>B. Anthracis</i>	10:100							1:25	Стерил. чер. 24 ч.
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	1:1000	1:2000							Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. aur.</i>	1:1000								Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. flav.</i>	1:1000								Стерил. чер. 5 м.
<i>Staphyloc. pyogen. alb.</i>	1:1000							1:2000	Стерил. чер. 5 м.
<i>Streptococc. pyog. alb.</i>	1:200					1:1000			Стерил. чер. 5 ч.
<i>Bacill. ruosyuaneus.</i>	1:100			1:200					Стерил. чер. 5 ч.

¹⁾ Стерилизація обозначена знаком —;
Цифры означаютъ крѣпость эмульсии.

III. Фракція кислотъ 270—310° С.

Полная стерилизация получалась:

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

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

Полная стерилизация получалась:

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

V. Натровая соль общей смеси кислотъ.

Полная стерилизация получалась:

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

VI. Натровая соль фракція кислотъ 200—270° С.

Полная стерилизация получалась:

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

VII. Натровая соль фракции кислотъ 270—310° С.

Полная стерилизация получалась:

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

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

Полная стерилизация получалась:

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

Сравнивая теперь антисептическое дѣйствіе чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ съ дѣйствіемъ ихъ натровыхъ солей, мы можемъ отношеніе между ними выразить въ слѣдующей таблицѣ:

Бактерии:	Общей смеси кислотъ.		Кислотъ фракции 200—270° С.		Кислотъ фракции 270—310° С.		Остатки кислотъ выше 310° С.	
	Сами кислоты, соль.	Натров. соль.	Сами кислоты, соль.	Натров. соль.	Сами кислоты, соль.	Натров. соль.	Сами кислоты, соль.	Натров. соль.
<i>B. Coli commun.</i>	Стерил. не получалась отъ 10:100 чер. 2 ч.	10:100 чер. 2 ч.	10:100 чер. 2 ч.	10:100 чер. 1 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100 чер. 48 ч.	10:100 чер. 10:100 чер. 2 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100 чер. 10:100 чер. 2 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100 чер. 10:100 чер. 2 ч.
<i>B. Typhi</i>	10:100 чер. 48 ч.	10:100 чер. 24 ч.	10:100 чер. 5 м.	10:100 чер. 5 м.	10:100 чер. 48 ч.	10:100 чер. 2 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100 чер. 15 м.	Стерил. не получалась отъ 10:100 чер. 15 м.
<i>B. Anthracis</i>	10:100 чер. 1 1/2 ч.	1:2000 чер. 2 ч.	1:2000 чер. 10 м.	1:2000 чер. 10 м.	10:100 чер. 1 ч.	1:2000 чер. 1 1/2 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100 чер. 10 м.	Стерил. не получалась отъ 10:100 чер. 10 м.
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	1:2000 чер. 24 ч.	1:2000 чер. 24 ч.	1:2000 чер. 10 м.	1:2000 чер. 10 м.	1:2000 чер. 10 м.	1:2000 чер. 2 ч.	1:2000 чер. 24 ч.	1:2000 чер. 48 ч.
<i>Staphylococcus pyogenes aureus.</i>	1:1000 чер. 1/2 ч.	1:1000 чер. 24 ч.	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 1 1/2 ч.	1:1000 чер. 2 ч.
<i>Staphylococcus pyogenes flavus.</i>	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 24 ч.	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 2 ч.
<i>Streptococcus pyogenes albus.</i>	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 24 ч.	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 10 м.	1:200 чер. 10 м.	1:200 чер. 15 м.	1:200 чер. 5 м.
<i>Bacill. pyocyaneus</i>	1:100 чер. 2 ч.	1:100 чер. 15 м.	1:200 чер. 2 ч.	1:200 чер. 2 ч.	1:200 чер. 24 ч.	1:200 чер. 24 ч.	1:100 чер. 15 м.	1:100 чер. 1 ч.

Слѣдовательно натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ обладаютъ также положительными дезинфицирующими свой-

ствами, хотя и меньшими, чѣмъ сами кислоты. Принимая однако въ расчетъ ихъ легкую растворимость въ водѣ и громадное преимущество въ этомъ отношеніи передъ самими кислотами, можно ихъ смѣло рекомендовать для замѣны послѣднихъ на практикѣ, напр., при дезинфекціи холерныхъ испражнений.

Самыми сильными въ дезинфицирующемъ отношеніи являются кислоты фракціи 200—270° С. Такъ какъ другія а) 270—310° С. б) остатокъ выше 310° С., а также и в) общая смѣсь проявляютъ дезинфицирующую силу только немногимъ меньшую, чѣмъ у фракціи 200—270° С., то отдѣльныя изолированные кислоты (гепта-, окто-, нона-, дека и ундеканафтеновыя) не введены въ кругъ изслѣдованія.

Результаты нашего бактериологическаго изслѣдованія нафтенныхъ кислотъ, согласуются съ данными, полученными И. Д. Купчисомъ, изслѣдовавшимъ антисептическія свойства общей смѣси кислотъ. Такъ какъ Купчисъ для получения чистыхъ кислотъ исходилъ изъ метиловаго эфира общей смѣси, который послѣ перегонки, подвергалъ омыленію, то въ смѣси полученныхъ имъ кислотъ очевидно отсутствовали самые высшіе гомологи, метиловаго эфира которыхъ не поддается перегонкѣ безъ разложенія (подъ обыкновеннымъ давленіемъ.) Мы поэтому полученныя имъ числа должны сравнить съ числами, полученными нами для фракціи кислотъ 200—270° С.¹⁾, при чемъ оказывается:

		Наша кислота фракція 200—270° С.	
Кислоты Купчиса ¹⁾		5 м.	10 м.
Vibrio cholerae asiat.	въ концентр. 1:2000 убив. чер.	5 м.	10 м.
Staphyloc. pyog aur.	" " 1:1000 " " 60 " "	5 "	5 "
Staph.pyog.alb et flav.	" " 1:1000 " " 15 " "	5 "	5 "
Bacill. Anthracis	" " 1:25 " " 30 ч.	48 час.	
" Coli commun.	" " 1:25 " " 30 "	(110) 2 ч.	
" Typhi	" " 1:25 " " 30 "	1/2 час.	

¹⁾ Собственно въ кислотахъ И. Д. Купчиса слѣдуетъ предполагать и кислоты кипящія 270—310° С., болѣе слабо дѣйствующія.

Бактериологическое изслѣдованіе нафтеннаго мыла.

Всего нами приготовлены 3 сорта нафтеннаго мыла:

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

Опыты произведены такимъ образомъ, что къ 0,5 куб. с. м. 20% стерилизованнаго раствора мыла, прибавлено 0,5 куб. с. м. двухдневной бульонной бактериальной культуры. Полученная смѣсь, содержащая слѣдовательно 10% чистаго мыла, оставлена на опредѣленное время въ покое, послѣ чего 3 платиновыя иглы перевиты въ чистый бульонъ.

Опытъ № 1.

Мыло содерж. 30% *Ac. cruda* № 1.

Время дѣйствія:

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.
B. Col. com.	мыло съ 30% нафт. кисл.	+	+	+	—	—	—
	контрольное мыло.	+	+	+	—	—	—
B. Typhi.	мыло съ 30% нафт. кисл.	(+)	—	—	—	—	—
	контрольное мыло.	+	+	+	+	(+)	—
B. Anthracis.	мыло съ 30% нафт. кисл.	+	+	+	+	+	+
	контрольное мыло.	+	+	+	+	+	+
Vibrio cholerae asiat.	мыло съ 30% нафт. кисл.	—	—	—	—	—	—
	контрольное мыло.	+	(+)	—	—	—	—
Staphylococ. pyogenes aur.	мыло съ 30% нафт. кисл.	+	—	—	—	—	—
	контрольное мыло.	+	+	—	—	—	—

Это нафтенное мыло слѣдовательно на *Bacill. Typhi* дѣйствуетъ значительно сильнѣе основнаго мыла, производя стерилизацію уже черезъ 15 минутъ. Для убиванія холерныхъ вибрионовъ требовалось даже меньше 5, а для *Staphylococcus pyogenes aur.* меньше 10 минутъ.

Опытъ № II.

Мыло содерж. 30% Ас. crud. № II.

Время дѣйствія :

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

Опытъ № III.

Мыло содерж. 30% Ас. cr. № III.

Время дѣйствія :

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.
V. Coli com.	мыло съ 30% Ас. cr. № III.	+	+	+	-	-	-
	контр. основн. мыло	+	+	+	-	-	-
V. Typhi	мыло съ 30% Ас. cr. № III.	+	+	+	(+)	-	-
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	(+)	-
V. Anthracis	мыло съ 30% Ас. cr. № III.	+	+	+	+	+	+
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	+	+
Vibrio Cholerae asiat.	мыло съ 30% Ас. cr. № III.	+	(+)	-	-	-	-
	контр. основн. мыло	+	(+)	-	-	-	-
Staphyloc. pyog. aur.	мыло съ 30% Ас. cr. № III.	+	+	-	-	-	-
	контр. основн. мыло	+	+	-	-	-	-

Выводы: Сравнивая дѣйствія всѣхъ трехъ сортовъ нафтеновыхъ мылъ съ дезинфицирующимъ дѣйствіемъ основнаго мыла, мы находимъ, что значительно сильнѣе по отношенію къ Bacill. Typhi, Vibrio Cholerae asiat. и Staphylococcus pyogen. aur. дѣйствуетъ лишь мыло, приготовленное съ Ас. crud. № I, т. е. общей смѣсью кислотъ, изъ которыхъ

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

При приготовленіи медицинскаго мыла изъ нафтеновыхъ кислотъ, рациональнѣе всего было бы употреблять именно или всю смѣсь чистыхъ кислотъ или еще лучше часть кипящую при 200—270° С.

Испытаніе дезодорирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ.

Для этого изслѣдованія употреблены слѣдующія фракціи нафтеновыхъ кислотъ:

- 1) общая смѣсь всѣхъ кислотъ — Acid. crud. № I;
- 2) остатокъ, кипящій выше 270° С. — Acid. crud. № II;
- 3) остатокъ, кипящій выше 310° С. — „ „ № III;
- 4) очищенные нафтеновыя кислоты :
 - a) фракція 200—270° С.,
 - b) „ 270—310° С.

Опытъ № I.

Мясной сокъ, полученный выжиманіемъ свѣжаго бычачьяго мяса подъ прессомъ, оставленъ въ тепломъ мѣстѣ до полнаго загниванія. Когда былъ замѣченъ сильный гнилостный запахъ, сокъ въ количествѣ 10 куб. с. м. розлитъ въ широкія пробирки, въ которыя прибавлено по 5 куб. с. м. 10% эмульсіи кислотъ, приготовленной посредствомъ взбалтыванія съ 5% растворомъ соды.

Содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ изслѣдуемой жидкости слѣдательно равнялось 3,3%.

Опытъ № I).

	Контр.		+ сода.		+ Ас. ср. № I.		+ Ас. ср. № II.		+ Ас. ср. № III.		Фрак. 200-270° С.		Фрак. 270-310° С.		На-соль всей кислотъ.	
	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S
Тотчасъ послѣ свѣщенія.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 ч.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 2 ч.	+	+	+	+	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	+
Чер. 3 ч.	+	(+)	+	(+)	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	(+)
Чер. 6 ч.	+	-	+	-	+	(+) ²	-	(+)	-	(+)	-	(+)	-	+	-	-
Чер. 1 день.	+	(+)	+	(+)	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	-	-	(+)	-	+	(+)
Чер. 2 дня.	+	(+)	+	(+)	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	-	-	(+)	-	+	(+)
Чер. 6 дней.	+	(+)	+	(+)	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	-	-	(+)	-	+	(+)

Нужно замѣтить, что въ этомъ опытѣ жидкость находилась въ пробиркахъ, затрудняющихъ взбалтываніе. Нафтенныя кислоты, какъ болѣе легкія всплыли на верхъ жидкости, покрывая ее сплошнымъ слоемъ.

Такъ какъ содержаніе сѣроводорода въ контрольныхъ банкахъ значительно уменьшилось (до слѣдовъ), то исчезнованію его въ остальныхъ банкахъ едва ли можно придать большое значеніе.

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

1) Объясненіе знаковъ слѣдующихъ таблицъ:

+ = сильная реакція на сѣродородъ,
 + = ослаблен. " " "
 (+) = слѣды " " "
 - = отсутствіе " " "

2) Гнилостный запахъ весьма слабо слышится, почти вполнѣ замаскированъ запахомъ кислотъ.

3) Слышится лишь запахъ самихъ кислотъ.

Опытъ № II.

Это повтореніе перваго опыта съ тою разницею, что жидкость здѣсь разлита по объемистымъ стеклянкамъ, допускающимъ частое взбалтываніе.

	Контр.		+ сода.		Ас. ср. № I.		Ас. ср. № II.		Ас. ср. № III.		Фракція 200-270° С.		Фракція 270-310° С.		На-соль всей кислотъ.	
	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S	Запахъ.	H ₂ S
Тотчасъ послѣ свѣщенія.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 часть.	+	+	+	+	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 2 часа.	+	(+)	+	(+)	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	(+)
Чер. 3 часа.	+	(+)	+	(+)	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	(+)
Чер. 6 час.	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Чер. 1 день.	+	(+)	+	(+)	+	(+)	(+)	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 2 дня.	+	(+)	+	(+)	+	(+)	(+)	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 6 дней.	+	(+)	+	(+)	+	(+)	(+)	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)

Съ исчезнованіемъ и уменьшеніемъ сѣроводорода, запахъ гніющей жидкости измѣнялся, принимая кислый оттѣнокъ, въ какомъ видѣ онъ уже дальше сохранился безъ измѣненія.

Опытъ № III.

Въ объемистыя банки разлита по 20 куб. с. м. гніющего мясного сока, къ которому прибавлено 20 куб. с. м. 20% эмульсии нафтенныхъ кислотъ, эмульсированныхъ посредствомъ гумми-арабика. Каждая стеклянка слѣдовательно содержала 10% растворъ нафтенныхъ кислотъ.

	Контроль		Ас. ер. № I.		Ас. ер. № II.		Ас. ер. № III.		Фракция 200-270° С.		Фракция 270-310° С.		На-сол. Фракция чист. кист.	
	Запахъ	Н ₂ S.	Запахъ	Н ₂ S.	Запахъ	Н ₂ S.	Запахъ	Н ₂ S.	Запахъ	Н ₂ S.	Запахъ	Н ₂ S.	Запахъ	Н ₂ S.
Тотчасъ послѣ свѣщенія	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 ч.	+	+	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	+
Чер. 2 ч.	+	(+)	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	(+)
Чер. 3 ч.	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Чер. 6 ч.	+	(+)	+	(+)	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Чер. 1 день	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 2 дня	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 6 дней	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)

Опытъ № IV.

35 грм. кала растерты съ 70,0 грм. воды и на день оставлены въ тепломъ мѣстѣ. Взболтанная жидкость разлита въ пробирки по 10 куб. с. м., къ которымъ прибавлено 5 куб. с. м. 10⁰/₀ эмульсии нафтеновыхъ кислотъ, эмульсированныхъ съ 5⁰/₀ растворомъ соды.

Во время опыта пробирки **не** взбалтывались.

	Контр. + сода		Ас. ер. № I.		Ас. ер. № II.		Ас. ер. № III.		Фракция 200-270° С.		Фракция 270-310° С.		На-сол. Фракция чист. кист.	
	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ
Тотчасъ послѣ свѣщенія	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 час.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 2 час.	+	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Чер. 3 час.	+	+	-*)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Чер. 6 час.	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Чер. 1 день	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Чер. 2 дня	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Чер. 6 дней	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*) Характерный фекальный запахъ исчезъ; слышится лишь запахъ самихъ кислотъ.

Опытъ № VI).

	Контр. + сода		Ас. ер. № I.		Ас. ер. № II.		Ас. ер. № III.		Фракция 200-270° С.		Фракция 270-310° С.		На-сол. Фракция чист. кист.	
	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ
Тотчасъ послѣ свѣщенія	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 час.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 2 час.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 3 час.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 6 час.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 день	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 2 дня	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 6 дней	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Рядомъ съ запахомъ нафтеновыхъ кислотъ, даже послѣ шестидневнаго дѣйствія послѣднихъ, слышится хотя и ослабленный фекальный запахъ, — стлянки, содержащая растворъ соды и растворъ натровыхъ солей чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ, по запаху ничѣмъ не отличаются отъ контрольной.

Выводы: Сопоставляя теперь результаты этихъ пяти опытовъ, можно прийти къ заключенію, что нафтеновая кислота, какъ неочищенная, такъ и очищенная, а также ихъ соли дезодорирующими свойствами не обладаютъ, хотя онѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ способны уменьшить или заглушить гнилостный и фекальный запахъ. Это особенно имѣетъ мѣсто тогда, когда кислоты въ состояніи сплоско покрыть поверхность гниющей жидкости. Въ химическую же реакцію съ веществами, обуславливающими характерный запахъ faeces, нафтеновая кислота, по видимому не вступаютъ.

1) Повтореніе опыта № IV съ тою разницею, что жидкость разлита въ объемистыя стлянки и до начала и во время опыта часть взбалтывалась.

Испытаніе нафтеновыхъ кислотъ относительно ихъ способности, задерживать ростъ фекальныхъ бактерій.

Свѣжій каль размѣшанъ съ водой до получения жидкой кашицы. Послѣдняя въ количествѣ 80 грм. розлита въ обыкновенныя банки и къ ней прибавлено 20 грм. эмульсии общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ; съ такимъ расчетомъ, чтобы въ

банкѣ № I концентрація кислотъ равнялась 1 : 1000,
 " № II " " " 1 : 100,
 " № III " " " 1 : 25,
 " № IV " " " 1 : 10.
 Банка № V — контрольная.

Послѣ тщательнаго смѣшенія изъ каждой банки въ промежуткахъ 10 мин., 1/2 ч., 1 ч., 2 ч., 24 ч. одна платиновая петля перевита въ жидкую желатину, которая затѣмъ вылита въ чашки Петри. Наблюденія за ростомъ производились черезъ день (24 часа). Результаты изложены на слѣдующей таблицѣ, при чемъ знаки:

— означаетъ отсутствіе роста,
 (+) " мало колоній,
 + " много, но еще не сливающихся колоній,
 # " много колоній, отчасти уже сливающихся.

Время дѣйствія кислотъ	10 мин.	1/2 часа	1 часть	2 часа	24 часа	Время наблюд.
Банка № I	+	+	+	+	+	Чер. 24 ч.
" № II	(+)	"	"	"	"	
" № III	(+)	"	"	"	"	
" № IV	(+)	"	"	"	"	
Контроль:	+	+	+	+	+	
Банка № I	#	#	#	#	#	Чер. 2 дня
" № II	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	
" № III	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	
" № IV	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	
Контроль:	+	+	+	+	+	
Банка № I	#	#	#	#	#	Чер. 3 дня
" № II	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	
" № III	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	
" № IV	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	
Контроль:	+	+	+	+	+	
Банка № I	#	#	#	#	#	Чер. 4 дня
" № II	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	
" № III	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	
" № IV	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	
Контроль:	+	+	+	+	+	

Желатина во всѣхъ чашкахъ совершенно разжижена чер. 5 дней.

Слѣдовательно уже концентрація 1:1000 (при дѣйствиі въ продолженіи двухъ часовъ) въ состояніи была задержать разжиженіе желатины на 1 день. Болѣе сильныя концентрации способны задержать ростъ фекальныхъ бактерій, а также и разжиженіе желатины прямо пропорціонально ихъ концентрации и времени дѣйствія, при чемъ однако даже отъ 10% эмульсии полной стерилизаціи фекальныхъ бактерій не получалось. — На шестой день желатина во всѣхъ чашкахъ была разжижена. Фекальный запахъ во все время опытовъ былъ ясно замѣтенъ.

Глава III.

Дѣйствіе нафтенowychъ кислотъ на теплокровныхъ животныхъ.

Уже древнѣйшіе народы, имѣющіе дѣло съ нефтяными продуктами, признали за ними нѣкоторыя цѣлительныя свойства. Такъ сама нефть уже издавна употреблялась при леченіи кожныхъ болѣзней, цыгги и ревматическихъ болей, а выдѣленный изъ нея керосинъ и въ настоящее время народомъ считается хорошимъ средствомъ противъ холеры.

Болѣе или менѣе благотворное дѣйствіе въ леченіи кожныхъ болѣзней вполнѣ приписано почти всѣмъ препаратамъ, приготовленнымъ изъ нефти, и его можно было поэтому также ожидать отъ нафтенowychъ кислотъ. Къ тому же послѣднія обладаютъ хорошими антисептическими свойствами, главнымъ образомъ по отношенію къ гноероднымъ бактеріямъ, что дѣлаетъ ихъ клиническое изученіе весьма желательнымъ.

Вслѣдствіе этого соображенія, нами и начаты опыты надъ вліяніемъ чистыхъ нафтенowychъ кислотъ на животный организмъ.

Единственными литературными свѣдѣніями относительно ядовитости нафтенowychъ кислотъ, являются сообщенія И. Д. Купцова. Означенный авторъ находитъ, что выдѣленная имъ изъ нефти общая смѣсь нафтенowychъ кислотъ, какъ и нафтеновая кислота полученная изъ мазута, обладаютъ ядовитымъ дѣйствіемъ не только относительно холоднокровныхъ животныхъ: рыбъ, лягушекъ и раковъ, а также и весьма вредно отзываются на кошкахъ и собакахъ.

Наши опыты поставлены съ морскими свинками, кошками и собакой. Свинкамъ нафтеновыя кислоты впрыснуты подъ кожу, а кошкамъ, какъ и собакѣ введены эмульсированныя посредствомъ гумми-арабика, отдѣльныя фракціи кислотъ, при помощи зонда въ желудокъ.

Опыты съ кислотными остатками выше 310°C . надъ морскими свинками не произведены, вследствие большой вязкости данной фракции, затрудняющей ихъ введение подъ кожу. Также не даны эмульсии кислотъ морскимъ свинкамъ рег os, вследствие невозможности введения желудочнаго зонда.

Б. Опыты надъ кошками.

Въ опытахъ надъ кошками нафтеновыя кислоты даны исключительно рег os, посредствомъ желудочнаго зонда, при чемъ кислоты были эмульсированы посредствомъ гуммиарабика. Такъ какъ по даннымъ, полученнымъ изъ опытовъ надъ морскими свинками, вредное дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ не великое, опыты съ кошками прямо начались съ 5-тью граммами кислотъ.

Опытъ № I.

2-го Октября 1902 г. Кошка вѣсила 2620 граммъ. Дано рег os 5,0 граммъ кислотъ общей смѣси. Начало опыта въ 10 часовъ 30 минутъ утра.

Полчаса кошка спокойна, время отъ времени чихаетъ; черезъ 40 минутъ рвота, послѣ чего являются признаки отравленія:

Потеря равновѣсія, паденіе на бокъ, съ трудомъ передвигается, такъ какъ заднія ноги очевидно парализованы. Въ 11 час. 40 мин. снова рвота.

„ 11 „ 50 „ возбужденное состояніе, все старается подняться къ крышкѣ клѣтки, но падаетъ обратно, при чемъ валится не только на бокъ, но даже и на спину.

„ 12 „ успокоилась, лежитъ упираясь головой о полъ; качается изъ стороны въ сторону.

„ 1 „ часть лежитъ очевидно безъ сознанія. Дышетъ спокойно.

Такъ провела весь день.

3-го Октября утромъ по видимому здорова, но замѣтно похудѣла; бьетъ данное ей мясо. Вѣсъ ся = 2440 грм. 4-го Октября совсѣмъ оправилась, но вѣситъ только 2350 грм.

Въ 11 час. 30 мин. ей снова дано 5,0 грм. тѣхъ же кислотъ.

„ 1 „ 40 „ сонлива, тыкаетъ, засыпая, головой о полъ. Въ 1 часть. 50 мин. спитъ; разбужена и поставлена на ноги, не можетъ ходить; ноги не дѣйствуютъ, особенно заднія; падаетъ не только на бокъ, но даже и на спину.

„ 1 „ 55 „ чихаетъ. Позывъ къ рвотѣ, которая однако не происходитъ. Сдѣлается безпокойной, старается подняться къ крышкѣ клѣтки, причемъ падаетъ обратно; это состояніе длится около 10 минутъ

2 час. 15 мин. Судороги, особенно въ ногахъ.

2 „ 25 „ Сильныя судороги, головой бьетъ о полъ клѣтки, лежитъ на боку.

4 „ 5 „ Смерть.

Вскрытіе не обнаружило никакихъ замѣтныхъ измѣненій внутреннихъ органовъ.

Опытъ № II.

11-го Октября 1902 г. Вѣсъ кошки = 2965 гр. Дано рег os 5,0 кислотъ фракціи $200-270^{\circ}\text{C}$.

Начало опыта 11 час. 40 мин.

12 час. 10 мин. Сонлива, лежитъ спойкойно.

12 „ 15 „ Сонъ. Будучи разбужена, очевидно трудно ориентируется. Если же поставить на ноги, не можетъ удержать равновѣсія, падаетъ даже на спину. Оставленная въ покоѣ въ клѣткѣ опять засыпаетъ.

1 „ 15 „ Безрезультатные позывы къ рвотѣ.

1 „ 35 „ Конечности парализованы, языкъ высунутъ,

зрачки сильно расширены, не реагируют на свѣтъ. Поставлена на ноги, не въ состояннн стоять.

2 час. — мин. Лежитъ на боку съ высунутомъ языкомъ, судорогъ нѣтъ.

4 „ — „ Смерть.

Рвоты въ данномъ опытѣ совсѣмъ не было.

Опытъ № III.

16-го Октября 1902 г. Вѣсъ кошки = 2870 граммъ. Дано 5,0 гр. кислотъ фракціи выше 310° С. Начало опыта: 3 часа 50 мин.

4 час. 20 мин. Рвота; послѣ рвоты сидитъ нормально, спокойно, нѣсколько сонлива.

4 „ 45 „ Сидитъ качаясь изъ стороны въ сторону.

4 „ 50 „ Возбужденное состояніе, продолжающееся около 10 минутъ, старается подняться къ крышѣ клетки, но падаетъ обратно; съ трудомъ сохраняетъ равновѣсіе.

5 „ 10 „ Спитъ спокойно, реагируетъ на зовъ.

9 час. вечера. Лежитъ понуря голову, не реагируетъ болѣе на зовъ.

Ночью умерла.

Опытъ № IV.

19-го октября 1902 г. Вѣсъ кошки 3040 гр. Дано рег ос. 5,0 кисл. гр. фракціи 270—310° С. Начало опыта. 1 час. 20 мин.

2 час. 20 „ Сонное состояніе.

2 „ 30 „ Конечности парализованы, не можетъ ходить, зрачки расширены.

12 час. 30 мин. ночи умерла. Передъ смертью судороги.

Рвоты не было совсѣмъ.

Резюмируя теперь эти 4 опыта надъ кошками, мы замѣчаемъ, что дозы въ 5,0 гр. всѣхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ, являются уже смертельными для нихъ (за исключеніемъ общей смѣси кислотъ, при которой, не смотря на меньшій вѣсъ кошки, требовалось повтореніе пріема). Признаки отравленія во всѣхъ 4-хъ случаяхъ тѣже, главнымъ образомъ потеря равновѣсія, параличъ конечностей; рвота не всегда выступала; въ фракціяхъ 200—270 и 270—310°С, совсѣмъ отсутствовало возбужденное состояніе.

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

В. Опытъ надъ собакой.

Такъ какъ проф. Хлопинымъ въ I полугодіи 1902 г. уже были произведены опыты надъ дѣйствіемъ изолированной нами общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ на собакъ, при чемъ собака вѣсомъ около 6¹/₂ кило оказалась совершенно индиферентной даже къ громадному пріему въ 10,0 гр. кислотъ, намъ оставалось лишь изслѣдовать ихъ хроническое дѣйствіе, которое могло бытъ имѣть мѣсто при продолжительномъ введеніи безвредныхъ разовыхъ дозъ.

Опыты наши произведены надъ собакою вѣсвишей въ началѣ опыта 9500 грамм. (около 23³/₄ фунта), вполне здоровой, моча которой была совершенно нормального состава.

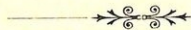
Приведемъ здѣсь полученные нами результаты:

Опыты произведены съ общей смѣсью всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ, эмульсированныхъ посредствомъ гумми-арабика. (Кислоты даны рег ос посредствомъ желудочнаго зонда¹⁾).

¹⁾ Собака молодая, по сообщенію хозяина 8 мѣс.

Число дня опыта.	Вѣсъ собаки.	Сколь-ко дано.	М о ч а.	Примѣчанія.
Передъ оп.	9500 гр.	—	Норм., кислой реакц.,	
12/X	—	5,0 гр.	несодерж. бѣлка	Черезъ часъ рвота. Дру-
13/X	—	5,0 "	Норм., бѣлка нѣтъ.	гихъ явленій не было.
14/X	—	5,0 "	" " "	тоже
15/X	9300 гр.	5,0 "	" " "	Рвоты не было.
16/X	—	5,0 "	" " "	Рвота черезъ 2 час.
17/X	—	5,0 "	" " "	" " 8 "
18/X	8800 гр.	5,0 "	" " "	" " 7 "
19/X	—	5,0 "	" " "	" " 3 "
20/X	9000 гр.	5,0 "	" " "	" " 1 "
21/X	—	5,0 "	" " "	" " 1 "
22/X	9600 гр.	Опытъ прекращенъ.		

Такимъ образомъ собака въ теченіи 10 дней получила всего 50,0 гр. нафтеновыхъ кислотъ, безъ замѣтнаго для ся здоровья вреда. Единственными признаками заболѣванія была рвота, которая однако произошла безъ всякаго напряженія. Аппетитъ собаки во все время опытовъ былъ превосходный, и обыкновенно она сейчасъ послѣ опыта принималась за данныя ей кости. Даже особеннаго отвращенія къ запаху кислотъ у ней не замѣчалось, такъ какъ она нѣсколько разъ снова глотала вырванные остатки пищи.



Выводы.

- 1) По отношенію къ патогеннымъ гноероднымъ бактеріямъ нафтеновыя кислоты въ концентраціи 1:100, вполне могутъ замѣнить 3% растворъ карболовой кислоты.
- 2) *Staphylococci pyogenes* aug., flav. et alb. убиваются уже эмульсією нафтеновыхъ кислотъ концентраціи 1:1000 меньше чѣмъ черезъ 30 минутъ.
- 3) *Vibrio Cholerae asiaticae* умираетъ отъ концентраціи нафтеновыхъ кислотъ 1:1000.
- 4) На *Bac. Typhi* и *Coli commun.* слабо дѣйствуетъ даже 10% эмульсія кислотъ.
- 5) По своимъ антисептическимъ свойствамъ отдѣльныя фракціи нафтеновыхъ кислотъ мало отличаются другъ отъ друга, при чемъ однако дезинфекціонная сила отдѣльныхъ кислотъ обратно пропорціонально содержанію углеводныхъ атомовъ въ частинѣ данной кислоты.
- 6) Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ въ дезинфекціонномъ смыслѣ, дѣйствуютъ въ общемъ слабѣе самихъ кислотъ, хотя по отношенію къ *Bac. Typhi* и *Coli commun.* замѣчается обратное явленіе.
- 7) Сильныя дезинфицирующія свойства нафтеновыхъ кислотъ по отношенію къ гноероднымъ коккамъ, какъ будто указываютъ на терапевтическое значеніе этихъ кислотъ.
- 8) Резюмируя выше приведенныя выводы, нафтеновыя кислоты могутъ быть рекомендуемы, какъ надежное, специальное дезинфицирующее средство противъ холерныхъ бациллоу и гноеродныхъ микробовъ.
- 9) На практикѣ сами кислоты вполне могутъ быть замѣнены ихъ натровыми солями, которыя хотя и дѣйствуютъ слабѣе нафтеновыхъ кислотъ, но по своимъ антисептическимъ свойствамъ относительно холерныхъ вибрионовъ и

гноеродныхъ бактерій не уступаютъ дѣйствию карболовой кислоты.

- 10) Дезодорирующими свойствами нафтеновыя кислоты почти не обладаютъ, хотя въ нѣкоторыхъ случаяхъ способны заглушить или маскировать гнилостный и фекальный запахъ, что особенно имѣетъ мѣсто тогда, когда кислоты въ состояніи сплошь покрывать поверхность гнѣющей жидкости.
- 11) Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ не въ состояніи нисколько маскировать гнилостный запахъ.
- 12) Способъ получения отдѣльныхъ гомологовъ нафтеновыхъ кислотъ въ чистомъ видѣ посредствомъ омыленія ихъ сложныхъ эфировъ, долженъ считаться не вполне удовлетворяющимъ своей цѣли.
- 13) Ядовитость нафтеновыхъ кислотъ для собакъ и морскихъ свинокъ незначительна.
- 14) Нафтеновыя кислоты представляютъ собой специфической ядъ для кошекъ.
- 15) Ядовитыя свойства отдѣльныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ, такъ же какъ и ихъ дезинфицирующія свойства, уменьшаются съ увеличеніемъ содержанія углеродистыхъ атомовъ въ частицѣ кислотъ; больше всего выражены въ фракціи 200—270° С.
- 16) Характерной картиной при отравленіи кошекъ нафтеновыми кислотами является слѣдующая: рвота, сонливость, параличъ конечностей, особенно заднихъ, и, главнымъ образомъ, потеря равновѣсія; кошка валится на бокъ и при паденіи перевортывается на спину.
- 17) Судя по вышеизложеннымъ признакамъ и скоро наступающей смерти, нафтеновыя кислоты приходится причислить къ нервнымъ ядамъ, вѣроятно дѣйствующимъ непосредственно на головной мозгъ.

Положенія.

- 1) Сильное антисептическое дѣйствіе всѣхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ на гноеродныхъ бактерій заслуживаетъ вниманія.
- 2) Клиническое и фармакологическое изслѣдованіе нафтеновыхъ кислотъ было бы весьма своевременно.
- 3) Было бы желательно ввести въ курсъ для фармацевтовъ анализъ мочи, а также преподаваніе основныхъ началъ бактериологіи, насколько это потребно для аптечной практики.
- 4) Желательно, чтобы гг. врачи на рецептахъ обозначали точно способъ употребленія лекарства, вмѣсто практикуемыхъ: „какъ сказано, внутреннее, наружное, по назначенію.
- 5) Желательно, чтобы рецепты писались врачами на печатныхъ имянныхъ бланкахъ.
- 6) Желательно выработка цѣлеобразнаго способа стерилизаціи лекарственныхъ веществъ.
- 7) При современной университетской подготовкѣ губернскіе фармацевты должны бы подвергаться особому экзамену по предмету изслѣдованія питательныхъ веществъ и по анализу мочи.

Оглавление.

Введение	5
--------------------	---

Литературная часть.

Глава I. Несколько словъ о сырой нефти и современной ея обработкѣ.	
Химическая натура нефти	7
Техническая обработка нефти	10
Глава II. Нефтяные отбросы.	
Кислые отбросы или т. н. кислотный гудронъ	14
Щелочные отбросы	20
Глава III. Нафтенковыя кислоты.	
Литературныя данныя о нафтеновыхъ кислотахъ вообще	22
Конституція нафтеновыхъ кислотъ	25
Химическія производныя нафтеновыхъ кислотъ	27
Глава IV. Примѣненіе нафтеновыхъ кислотъ въ технику	32

Собственныя изслѣдованія.

Глава I. Химическая часть.	
Выдѣленіе нафтеновыхъ кислотъ изъ отбросовъ	39
Очистка сырыхъ кислотъ	41
Изолированіе отдѣльныхъ гомологовъ	45
Натровыя соли отдѣльныхъ фракцій кислотъ	48
Нафтеновое мыло	49
Глава II. Бактеріологическая часть	53
Конечные результаты бактеріологическаго изслѣдованія.	89
Бактеріологическое изслѣдованіе нафтеноваго мыла	95
Дезодорирующія свойства нафтеновыхъ кислотъ	97
Глава III. Дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ на теплокровныхъ животныхъ	104
Общіе выводы	113
Положенія	115