

*Изъ Гистологической Лабораторіи Императорскаго
Кіевскаго Университета проф. Г. В. Левина.*

Дальнѣйшія изслѣдованія

относительно

дезинфицирующихъ свойствъ

нафтеновыхъ кислотъ и ихъ солей.

Диссертация

на степень магистра фармаціи

Г. Г. Свальвингъ.



РИГА.

Типографія „Гутенбергъ“.

1902.

Печатано съ разрѣшеніи Медицинскаго факультета Императорскаго
Юрьеваго Университета.

Г. Юрьевъ, 15-го ноября 1901 года.

№ 1796.

Докладъ: В. Курочкинъ.

Предисловіе.

Настоящая работа является продолженіемъ цѣлаго ряда исследованийъ относительно нефти и ея продуктовъ, проведенныхъ при провозѣ углями и подъ руководствомъ проф. Г. В. Хлопина въ гигиенической лабораторіи Императорскаго Юрьеваго Университета.

Первой въ этой серіи была опубликована работа о „Вліяніи нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ и качество ихъ водъ“ проф. Хлопина и студ. Нунгина, въ которой упомянутые авторы доказали identity нефти и ея продуктовъ для рыбы, а также и то, что нефть, азотъ и керосинъ растворяются въ рѣчной водѣ въ количествахъ, достаточныхъ для превращенія ея въ ядовитыя для рыбы растворы. Тутъ же авторы и высказали предположеніе, что при отравленіи рыбъ нефтью, азотистыя основанія играютъ, что впоследствии было доказано профессоромъ Хлопинымъ на основаніи лабораторныхъ опытовъ.

Чтобы выяснить поближе, какия именно составныя части нефти обладаютъ азотистыми свойствами, по предположенію его въ той же лабораторіи было нѣсколько позже И. Д. Курочкина произведено исследование свойствъ щелочной вытяжки нефти. Работа эта подтвердила предположенія проф. Хлопина относительно того, что азотистыми свойствами обладаютъ нефтяные углеводороды и ихъ ближайшіе химически производныя и выяснило, что азотистые продукты нефти, въ частности нефтяныя кислоты, обладаютъ наибольшею ядовитостію и являются главными рыбными ядами.

На ряду съ опытами надъ азидиномъ нефтяныхъ кислотъ преимущественно въ водородномъ животности, Н. Д. Куницынъ были испытаны также и дезинфицирующія свойства нефтяныхъ кислотъ. Къ послѣдней части исследования и приналежитъ настоящая работа „Дальнѣйшіе исследования дезинфицирующаго свойства нефтяныхъ кислотъ и ихъ солей.“



I. Литературная часть.

Глава I.

Нѣсколько словъ о сырой нефти и современной ей обработкѣ.

Химическая натура нефти.

Мы считаемъ возможнымъ ограничиться только самыми краткими очерками химическаго состава нефти и ее продуктовъ, такъ какъ объ этомъ уже съ достаточной полнотой изложено въ трудѣ Н. Д. Куницына: „Дальнѣйшіе исследования относительно вреднаго свойства нефти и ее продуктовъ для рыбы и животныхъ“, вышедшемъ въ 1901 г. также изъ лабораторіи патологическаго института Импер. Юрьеваго Университета.¹⁾

Нефть принадлежитъ къ группѣ т. н. битумовъ, состоящихъ изъ углерода и водорода, нефтью содержащихъ кислородъ и сѣру, а иногда и азотъ. Вещества эти были известны уже древнѣйшимъ народамъ. Слово „bitumen“ въ значеніи „земляной смолы“ встрѣчается у Плинія и Тацита, сообщавшихъ о употребленіи твердыхъ битумовъ, какъ скрепляющаго матеріала при сооруженіи построекъ. Также же употребленіе земляная смола и асфальтъ нефли у древнихъ египтянъ, о чемъ неоднократно упоминается въ Ветхомъ Заветѣ.

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

¹⁾ Н. Д. Куницынъ. Диссертація на степень магистра фармаціи, Харьковъ, 1901 г.

образоват, при чем жидкіе битумы большею частью содержат въ растворенномъ состояніи, какъ газообразные, такъ и твердые продукты, въ различныхъ процентныхъ отношеніяхъ.

Прямыхъ свѣдѣній этого является существованіе въ природѣ множества различныхъ по удѣльному вѣсу и числу 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. Этакъ отчетливы и объясняются многочисленные противорѣчія, встрѣчающіяся въ самыхъ первыхъ изслѣдованіяхъ нефти.

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

Нефть, вытекающая изъ земли, имѣетъ неоднородный видъ, а именно отъ жидкаго, прозрачнаго, свѣтлаго жидка, до темной, густой, дегтеобразной жидкости. Кроме углерода и водорода она содержитъ еще сіфру, по изслѣдованіямъ большинства авторовъ также кислородъ, и азотистыя основанія¹⁾. Существуютъ впрочемъ и бескислородные сорта нефти: такъ по сообщеніямъ Захарьича²⁾ на островѣ Явѣ открыто новое интересное горное жидко уд. в. 0,970, совершенно не содержащее кислорода и весьма слабо выходящее на солиды. Нефть эта по запаху напоминаетъ терпентанное масло и прямо можетъ, будто-бы, служить для приготовленія лаковъ вмѣсто скипидара.

Элементарный составъ Батумской нефти по изслѣдованіямъ Мараванцова слѣдующій: углерода = 86,97%;

¹⁾ G. W. Chlorin, Die organischen Basen des russischen Erdöles. Ber. Berichte, XXXIII. H. 15. 1900; также Вѣст. Суд. эк. и общ. наукъ 1900, томъ, стр. 1006.

²⁾ Заг. Изв. вѣдѣн. Сѣвер. Сѣв. Ч. Рефератъ дурмана „Химическія вещества казанской Трехвалеріи“ 1900, № 1, стр. 23.

водорода = 12,19%; сіфры = 0,16%; кислорода = 0,09—0,08%; кроме того, по изслѣдованіямъ проф. Хаюмина³⁾ азотистыхъ оснований не болѣе 0,0002%. Что же касается химической природы нефти, то изслѣдованіемъ въ этомъ направленіи нельзя еще считать вполне оконченными. Тѣмъ не менее на основаніи немногихъ данныхъ принимають, что нефть имѣетъ слѣдующій химическій составъ:

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

- 1) небольшимъ количествомъ (до 10%) ароматическихъ соединений, какъ то: псевдокумолъ, дуролъ, цинзолъ и др.;
- 2) непредѣльныхъ и предѣльныхъ углеводородовъ жирнаго ряда;
- 3) алкеновъ содержащихъ вещества, нейтральнаго и кислотнаго характера (между послѣдними и нефтенными кислотами);
- 4) группы очень мало изслѣдованныхъ углеводородовъ, по Кремеру,⁴⁾ принадлежавшихъ къ группѣ каучука и метатерпентана;
- 5) по всей вѣроятности, терпеновъ и политерпеновъ⁵⁾;
- 6) азотистыхъ соединений шрифтеноваго и хинолинового родовъ и сіфру 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. Chlorin, loc. cit.

²⁾ Тунскій, Трехвалеріи нефти pag. 86.

³⁾ Тунскій op. cit. pag. 85.

кафены, стоящие между жирными и ароматическими углеводородами. В эфире углеводородных растворены другие составные части Кавказской нефти.

Нужно заметить, что химическая природа нефтяных залежей еще не установлена, хотя о них уже существует обширная специальная литература, недавно собранная Вышинским¹⁾. Приведем здесь выходы д-ра Р. А. Вышина, к которому мы приходим в своем очерке о нефтяках²⁾:

„Следовательно нефтяны при современном состоянии наших знаний, должны быть рассматриваемы как углеводороды, которые принадлежат, по крайней мере, к трем различным системам, а именно к производным 1) гексакаротенапропановых бензолов, 2) пятичленного углеводородного ядра (пентаметилена), 3) шестичленного ядра (гексаметилена)“.

Этим мы и закончим наш краткий очерк химической природы Кавказской нефти.

Техническая обработка бакинской нефти.

Когда росло имя Баку русским генералом Малюжиным в 1723 году нефтеносная область северного Кавказа перешла во владения России, местоположение нефтяных источников в Баку и окрестностях, находившаяся в самом первобытном состоянии. Перемы было оставлено несколько сот нефтяных колодезей, из которых нефть вытекала с сопровождающей ее холодной и мерзляватой буржонкой (кожаными ильшамы) и без всякой дальнейшей обработки, после отстаивания воды, употреблялась в домашнем обиходе для смазывания ремней, конской упряги, дегоня сапога от

чешотки и кожных болезней, для горения в т. н. „чиряках“, глиняных горняках³⁾.

И не смотря на то, что по сообщениям зарубежных путешественников (Лерхе, Гислина) сущность перегонки нефти Бакинских местностей была известна уже в 18 столетии⁴⁾, техническая обработка ее началась только в конце шестидесятих годов прошлого столетия. Правда, уже раньше были сделаны попытки устройства нефтеперегонных заводов, но все они пресуществовали недолго, и имели значение разве только историческое.

Такая обработка, если назвать русской нефтяной промышленности застала себя чрезвычайно долго ждать, за то время ее можно считать блуждающим цыганом, и в настоящее время техническая обработка нефти у нас может считаться вполне удовлетворительной: после обработки нефти нет больше „остатков“ действительно не утилизируемых, и таковыми в настоящее время являются только т. н. ислеме и ислемные отбросы. Утилизация их и составляет ближайшую задачу нефтяной промышленности и в последнее время уже сделано не мало предложений для использования этого посланного божьими нефтяных заводов.

Современную обработку нефти можно свести к двум главным операциям:

- 1) дробной перегонки сырого материала,
- 2) химической очистки полученных перегонкой.

Дробная перегонка на большинстве Бакинских заводов производится следующим образом⁵⁾. Сначала отгоняется низкокипящая часть, до 150° С. (из нее получается от 6—10 %).

¹⁾ Dr. R. A. Wischik. Die Naphtene. Braunschweig. Verlag Vieweg and Sohn. 1901.

²⁾ Вышинск, op. cit., pag. 19.

³⁾ Меллерберг. Нефтяная промышленность в Северо-Кавказском крае, Пятигорск и на Кавказе. С.-Петербург 1877 г.

⁴⁾ Тухольц Op. cit. 1896, pag. 9.

⁵⁾ Schmidt. Pharmaceutische Chemie. II. Theil. 1896, pag. 107.

Эта фракция обыкновенно не перерабатывается дальше, а идет на освещение ламповых и отопление котлов. Затягивается главная фракция при 150—270°С., дающая обыкновенный керосин (выход равен 30—40%), а потом при 270—300°С. керосин II сорта или т. н. соляное масло (выход 5—13,5%). Остаток — 36,5—59,6% представляется собой мазут, содержащий смазочные масла, иногда парафины и асфальты.

По удельному весу фракции 270—310°С. Харитонов¹⁾ считает возможным вперед узнать, находится ли в данной нефти парафин или смазочные масла. Автор разделяет все сорта нефти на два класса: парафинную и безпарафинную нефть.

В I классе, парафиновой нефти, принадлежат сорта, у которых уд. в. фракции 270—310°С. равен 0,825. Они содержат много парафина. Остаток вязкообразный.

II класс составляет нефть безпарафиновая, уд. в. фракции 270—310°С. = 0,860. Парафина мало. Остаток жидкий или тягучий, смолистый.

I подкласс II класса.

Остаток имеет уд. в. выше 0,940, смолистый = нефть смолистая. (Титл: Громовская.)

II подкласс II класса.

Остаток имеет уд. в. не выше 0,910, битуминозный = нефть жидкообразная.

Остаток после отгонки керосина и соляного масла или прямо пускается в торговлю под названием мазута, имеющего громадное применение в отоплении, особенно паровых и фабричных котлов, или дальше перерабатывается на смазочные масла, при чем мазут подвергается

вторичной перегонки при помощи перегретых до 300°С. водяных паров. По Энгелеру¹⁾ при этом получается:

соляное масло тяжелое	10%	уд. в.	0,870,
керосенное	"	"	0,866,
машиное	"	25%	" 0,908—0,910,
цилиндровое	"	3%	" 0,915—0,918.

Остаток после получения смазочных масел обыкновенно дальше не перерабатывается и находится себе применение как горючий материал.

Полученные при дробной перегонке нефти продукты подвергаются дальнейшей очистке. Эта очистка, для керосина, например, сводится к удалению веществ, проводящих кислоты, и кислородных соединений, которые обуславливают окисление и скорее оседание его. Из смазочных масел кислоты также должны быть удалены, так как они обладают свойством растворять металл, вследствие чего разъедают при работе металлические части машин.

После многих опытов наилучшим способом химической очистки керосина и смазочных масел оказалась эмпирически найденная последовательная обработка хлорной сбраой кислотой и раствором йодного натрия. Концентрация раствора последнего раствора для каждого очищаемого продукта различна, при чем большую роль играет правильная обработка и играет также и температура, при которой ведется реакция. При несоответствующей концентрации щелочи и несоответствующей температуре получается трудно отстаивающийся эмульсия.

Обыкновенно очищение производится следующим образом: полученные после дробной перегонки фракции снова перегоняются, смешиваются с 0,25—0,5% хлорной сбраой кислоты, обыкновенно 66°В и разбавляются с

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 22, pag. 131.

¹⁾ E. Schmidt. Op. cit. pag. Bd. II, pag. 104.

продолжения $\frac{1}{2}$ —1 часа, после чего кислота спускается; после промывки очищаемого продукта водой, кислота выливается соответствующей крепости раствором такого же количества.

При этом процессе очищения кислых и щелочных масел, как побочные продукты получаются:

1) Кислые отбросы, т. е. кислотный гудрон (отброшенная сильная кислота),

2) щелочные отбросы, т. е. отбросный тахий котра.

Количества этих остатков громады. По вычислениям Вышина¹⁾ для одного города Баку они ежегодно составляют:

Во млн. килограммов (около 5 млн. пудов); из них	
50 "	кислым отбросов,
30 "	щелочных "

Неудивительно, что в настоящее время внимание всесторонне обращено на утилизацию этих продуктов, предложившихся может быть служить исходным материалом для новой отрасли химической промышленности.

В виду такой возможности мы в настоящей главе и щелочных отбросам следующую отдельную главу.

Глава II.

Нефтяные отбросы.

Кислые отбросы или т. е. кислотный гудрон.

Кислые нефтяные отбросы представляют собой, как уже выше сказано, сильную кислоту, спущенную после обработки продуктов дробной перегонки. По изложению

¹⁾ Вышин. Оп. cit., стр. 6.

виду это темная, почти черная, более или менее густая жидкость, не всегда одинакового химического состава, из зависимости от тех веществ, которые находились в нефти при ее очистке от перегонки. На состав ее отличительность фракций, полученных после фабричной перегонки, по Тумскому²⁾, влияют действие не только химической природы нефти и предельная ее перегонка, но также и многие посторонние влияния, как то: сильный способ перегонки, неравномерное повышение температуры, устройство и размеры перегонного куба и т. д.

Химическое действие сильной кислоты при очистке перегонки, по Вышину³⁾, сводится к следующему: под действием ее, находящиеся в перегонке непредельные углеводороды формулы C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} (нафтадиены и терпены) отчасти полимеризуются, осмоляются и окисляются, отчасти образуют эфир-сильные кислоты; ароматические углеводороды дают сульфокислоты; фенолосодержащие вещества перегонки — продукты окисления. Кислотный гудрон следовательно представляет собой раствор смеси этих соединений в разбавленной воде сильной кислоты.

За границей давно уже думали об утилизации кислотных отбросов и в настоящее время имеется уже множество патентованных химических препаратов, полученных из кислотного гудрона той или другой обработкой.

Главное место между ними занимают т. е. туменолы, предложенные как замена ихтиола в лечении кожных болезней.

Туменолы представляют собой сульфокислоты и сульфоновые производные непредельных углеводородов нефти (за исключением нафтолов) и получаются выделением этих соединений из кислого гудрона посредством горения.

²⁾ Тумский. Технология нефти, стр. 14, стр. 4.

³⁾ Оп. cit., стр. 6.

содержащей хлористый натр, воды. Препараты очищаются повторным растворением в воде и выделением из нее нитратами. По Харинкову¹⁾ туменоловые препараты фирмы Месселя в Дармштадте обладают сильно восстановляющими свойствами, переводя сулеву в карбонат, соли свинца в сульфиды свинца и т. д.

Фирма Гельмерс²⁾ в Гамбурге сообщает о приготовлении новой серии, уже патентованных, новых препаратов сульфосилатов, полученных усовершенствованным способом очистки туменолов. Препараты Гельмерса от туменоловых кислот отличаются растворимостью в водно-земельных солях в воде и предложены как растворители углеродов, жиров, жирных и эфирных масел. Окислением их получается новая серия новых продуктов, обладающих будто бы сильными дезинфицирующими свойствами.

Говоря о вышеприведенных туменолох, нельзя не отметить некоторую отечественную дезинфицирующую средства, предложенная за последние 10 лет под различными названиями и по способу приготовления и химическому составу весьма напоминающая туменолох.

1. Препараты „дезинфективны“ д-ра Бартошевича. Препараты готовятся по двум способам: старому — 1892 года и новому — 1895 года. По старому способу³⁾ на 100 ч. масла добавляется 20 ч. кристаллической

¹⁾ Харинков. Обь углекислой отбросной обработанной нефтяной промышленности. Доклад на общ. собр. Терск. отд. Им. Русск. Техн. общ. 6 июня 1900 г.

²⁾ Helmers. Erzeugung von Tuemenolen. Chem. Ztg. 1895, pag. 1470.

³⁾ Врех, 1892. № 46.

кислоты и в полученному, после отстаивания, низшему слою жидкости прибавляется избыток йодного натра. Полученный продукт очевидно есть натровая соль отбросной серной кислоты т. е. содержит ту же сульфосоединения сер. натровая осол (только здесь не выделенные и очищенные), а также и туменолох.

Для приготовления дезинфектива по способу 1895 года, д-р Бартошевич йодный натр прибавляет не к низшему, а к верхнему слою. Следовательно этот препарат уже совсем иного состава, содержит очень мало сульфосоединений, а состоит из смеси натровых солей каптоновых кислот, углеродов, смачивающих масел и свободного йодного натра.

2. Препараты Шенкеля а. „Нафтоль“. По Потану⁴⁾ извлекающему эти препараты, нафтоль готовится из готовых или их теплого приготовленных кислот отбросов керосиновых фракций. Из кислот отбросов „нафтоль“ получается повторная выделение сульфосоединений горючей водопроводной водой и последующей обработкой их аммиаком, в общем аналогично получению нитроль — аммониа. Следовательно нафтоль (хоть и приготовлено из смеси — различной крепости) представляет собой аммониа соли туменолох.

б. „Нафтоокрасть“ Шенкеля, масляной реакцией, по составу похожа на дезинфектив Бартошевича 1892 года, т. е. также содержит натровые соли тех же неочищенных сульфосоединений, которые находятся в туменолох, но также с свободными йодом и углекислым натром.

⁴⁾ Потанов. Материалы из опыта обезвреживания свейских нефтепродуктов при помощи нефти. Диссертация С.-Петербург 1894 г. *Доклады нахим.*

с. „Сульфопфен“ Шведина — кислой реакции, может быть рассмотрена прямо как смесь неочищенного туменоса с сѣрной кислотой (последние нефтяные отбросы), так как представляет собой нефтоэкстракт, из которого удалены как свободная, так и связанная щелочь.

д. Нафта I и нафта II Шведина, кислой реакции — побочные продукты при получении нафтизола. Они содержат не вступающую в реакцию сѣрную кислоту без примеси туменоса и следовательно должны быть рассмотрены просто как вощенная сѣрая кислота с механической примесью тех органических соединений, которая не была сульфурирована первоначальной кислотой.

Этих же и заканчивая перечисление русских дезинфицирующих средств, полученных из нефтяных продуктов.

Вышеприведенные препараты в том же порядке перечислены Н. Д. Кузнецов¹⁾. По мнению Кузнецова дезинфектив Бартошевича 1894 года и нафта II Шведина состоят — первое из натровых солей кислоты мазута, второе из аммониевых солей кислоты фракции керосина²⁾. Если под кислотами мазута и кислотами керосиновых фракций подразумевать нефтяные кислоты (за исключением незначительных количеств других летучих кислот), то этих кислот в выше приведенных препаратах содержаться не должно, так как известно, что нефтяные кислоты из керосина и смазочных масел сѣрной кислотой не вналяются, а напротив впадают в т. и. щелочные отбросы. У Бартошевича и Шведина аммонийной обработкой щелочью подвергается только таковой солей представляющей отбросную сѣрую кислоту и следо-

вательно не содержащей нефтяных кислот (если не считать случайную механическую примесь).

Это объяснение относится также к нефто-экстракту и сульфопфену Шведина, так как эти препараты в сущности того же самого основного состава как и оба предыдущие.

Что касается нафта I и II, то Н. Д. Кузнецов³⁾ считает их за кислоты отбросов. На основании приведенных соображений эти препараты представляются собой только одну отбросную сѣрую кислоту, так как в них отсутствуют сульфокислоты и другие соединения (т. е. туменосы вообще), которая была вытравлена при получении нафтизола.

Кроме туменоловых препаратов из кислот отбросов за границей приготовлены и другие вещества. Так Франк имеет патент на приготовление из них желтого красящего вещества, получаемого⁴⁾ после продолжительного нагревания кислого гудрона растворением его в горячей 70% ной натр, дальне обработкой полученной вытяжкой посредством известкового молока и разложением полученных кальциевых солей сульфокислоты при действии на них сѣрной кислоты. Выделенная кислота обладает свойствами хорошего красящего вещества желтого цвета.

В. Баку упоминает кислоту отбросов, которую соединит или в получении сѣрной кислоты, игнорируя органическую часть отбросов, или в получении гудрона, асфальтообразной массы, при чем неорганическая часть отбросов остается необработанной.

Кроме обыкновенной вощенной сѣрной кислоты, Рихман и Дюрковичь предлагали также получить из кислотных отбросов пергалуанскую димную сѣрую

¹⁾ Кузнецов. Диссертация 1901, стр. 112 и 113.

²⁾ Кузнецов. Оп. ст., стр. 113.

³⁾ Кузнецов. Оп. ст., стр. 113.

⁴⁾ Frank. Farbstoff aus Abfallstoffe Chem.-Ztg. 1896, стр. 747.

кислоту¹⁾: отбросы обрабатываются желтыми окислами, и наивысший образованный желтый купорос прокаливанием разлагается обычным способом по уравнению:



В последнее время в Баку особенное внимание обращено на обработку органической части кислотных отбросов. Так, по сообщению Харичкова²⁾ в нефтяной отдел Кавказской юбилейной выставки в 1901 г. в Баку гудронным заводом Божанова и Липинского были выставлены многие продукты кислотного гудрона, среди которых, кроме гудрона выделялись жарост, находившие еще различные сорта нефтяных лаков — скипидарные, скипидаро-олифовые и спиртовые.

Щелочные отбросы нефти.

Щелочные отбросы получают, как уже было сказано, при обработке нефтяных погонов, уже подвергнутых действию щелочной серной кислоты. Тщательная дистилляция после взаимодействия с раствором щелочного натра быстро исчезает, ртуть закипит пропадает и скоро просветленный очищенный продукт отделяется от мутного раствора щелочи. После тщательного отстаивания щелочь спускается и керосин готов для продажи.

По жаруному виду заводские щелочные отбросы представляют собой мутную молочную взвесь, неблизкую иногда кашеобразную консистенцию. По Вайнгу³⁾ ее можно рассмотреть как раствор или эмульсию глинистых

образом натровых солей нефтяных кислот, натровых солей ароматических сульфокислот и фенолообразных веществ в больших или меньших количествах щелочного натра. Кроме того щелочные отбросы всегда еще содержат механически прилипающие углеводороды исходного перегонки.

Самой важной составной частью этих отбросов являются нефтяные кислоты. Для их получения заводские отбросы сгущают выпариванием, остаток растворяют при продолжительном нагревании (в течение нескольких суток) в тройном объеме дистиллированной воды и механически отделяют их от всплывающего наверх маслянистого слоя нерастворившихся углеводородов. Полученный раствор натровых солей нефтяных кислот разлагают серной кислотой и выделенные кислоты отделяют отстаиванием. Неорганические части отбросов при этом в расчет не принимаются.

Нужно однако сказать, что выделение нефтяных кислот из отбросов заводами еще мало практикуется, вследствие недостаточного применения этих кислот в технике. Число для органическую часть отбросов вообще игнорируют, ограничиваясь одной только регенерацией щелочного натра. Но и это возможно только для больших заводов и при том выгодно лишь при высокой цене выработываемого продукта.

Таким образом утилизацию щелочных отбросов приходится считать пока еще вопросом открытым.

¹⁾ Харичков. Доклад Терек. отд. Русск. Техн. Общ. 6 июня 1901 г.

²⁾ Харичков. Отбросы из I выгона завода Терек. отд. Русск. Техн. Общ. ок. 1901 г.

³⁾ Weisbe, Op. cit., pg. 6.

Глава III.

Нафтеновые кислоты.

Нафтеновые кислоты находятся в готовом виде почти во всех фракциях сырой нефти, больше всего однако в сырых загорелых погонах, доходить нередко и солонное масло. Какъ уже выше сказано, они при химической заводской очистке попадают в т. н. кислотные отбросы, представляющие по этому главный материал для их получения.

Литературные данные о нафтеновых кислотах вообще.

Въ 1874 году Гель и Медингер¹⁾ при обработке кислотных отбросов извлекли изъ нихъ смесь содержащихъ азелоруды веществъ кислотъ резини, которые впоследствии дали название петролейныхъ кислотъ. Кислоты эти, по исследованиямъ авторовъ, не принадлежали подъ одну группу известныхъ уже родовъ, а составили совершенно особый видъ непредельныхъ кислотъ общей формулы $C_nH_{2n-2}O_2$, названныхъ съ азелорудой родомъ. Эти кислоты послѣднее имя они получили главнымъ образомъ индифферентностью при смѣшеніи съ жирными кислотами, какъ известно легко расплывающихся кислоты азелорудного ряда, и другимъ отношеніемъ къ брому, съ которымъ образованы продукты зашпации, а не продолженія. Эти отличительныя свойства Гель и Медингеръ сначала пробовали объяснить, говоря, что у кислотъ азелорудного ряда строеніемъ углеводородной цепи въ новѣхъ соединеніяхъ: они предполагали, что двойной связью связаны не соседніе, а дальне отстоящіе

¹⁾ Ber. Berich. 1874, 24. 126.

другъ отъ друга углеродные атомы; впоследствии тѣ же авторы рассматривали петролейныя кислоты какъ соединенія въ родѣ лакто-амидовъ, т. е. какъ кислоты не карбоксильную, а лишь пиррольскую группу, обуславливающую ихъ слабыя кислотныя свойства.

Дальнѣйшія исследования надъ этими интересными соединеніями произвелъ Марковниковъ и Ослоблнть¹⁾. Эти авторы признали пѣтый рядъ азелорудныхъ кислотъ отдѣльнымъ родовъ нефти и назвали азелорудныя соединенія во всѣхъ безъ исключенія фракціяхъ, при томъ тѣмъ болѣе, чѣмъ выше содержаніе углерода въ данномъ погонѣ. Изъ азелорудныхъ отбросовъ они выдѣлили кислоты, азелорудныя соединенія Гель и Медингера; этия кислоты они дали названіе нафтеновыхъ, тутъ же высказывая мнѣніе о происхожденіи ихъ отъ уже известныхъ въ то время нафтеновъ.

Марковниковъ и Ослоблнть всего изслѣдовали 3 нафтеновыя кислоты съ содержаніемъ C_{16} , C_{18} , C_{20} т. е. два — уцелка и додеканнафтеновыя кислоты. Послѣдніе были подвержены обычнымъ путемъ: превращеніемъ сырыхъ кислотъ въ метиловый эфиръ, фракціонированіемъ послѣднего и разложеніемъ соответствующихъ фракцій пресныхъ остатковъ при дѣйствіи спиртового раствора жидкаго кали. На основаніи азелорудныхъ кислотъ авторы опредѣлили для кислотъ общую формулу $C_nH_{2n-2}O_2$, померную съ азелорудныхъ родовъ, казавшую уже Гель и Медингеромъ. По вопросу мнѣнію этихъ авторовъ они признали присутствіе въ нафтеновыхъ кислотахъ по крайней мѣрѣ одной карбоксильной группы, на основаніи легкаго образованія сложныхъ эфировъ, солей и другихъ кислотныхъ производныхъ.

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 15, pag. 316.

Аскань¹⁾ несколько позже исследовавший иодистые эфир общей системы гетта и октонафтеновая кислота, с достоверностью доказав в них присутствие карбоксильной группы. Ему удалось путем редуктирования геттаиэфира карбоновой кислоты посредством красного фосфора и иодистого водорода при 200—210°С. из упомянутой трубки получить уже хорошо исследованный октонафтен. Этим и была доказана кислотная группа новых соединений и их близкое родство с нафтенами.

В то же время Залозинский²⁾, занимавшийся определением формулы строения деканафтеновой кислоты, не признавал в ней группы COOH; он считал нафтеновые кислоты соединениями сходными с антраценовыми и предлагал им соответствующую конституционную формулу. Так же, как и выше приведенные мнения Марионикова и Аскава утверждены до настоящего времени, так и эти мнения доказали свое мнение Залозинский не мог; автор так же это указывает Аскань³⁾ для получения очищенной кислоты превращает исследуемый продукт в этиловый эфир, пропускает через смесь кислоты и спирта сухой хлористо-водородный газ, т. е. применяет способ, употребляемый обычно для получения сложной эфиры, а отнюдь не для добытия спиртового эфира. Свои мнения о спиртовой натуре нафтеновых кислот Залозинский основывает на единственном способе получения иодистого производного (посредством иода и красного фосфора), которое он принял за иодистый эфир; но Аскань по это производное с равным правом можно считать иодомой кислоты. В виду приведенных соображений мнение Залозинского из настоящее время должно считаться не соответствующим за себя достоянием оснований.

¹⁾ Berl. Berichte 23 (1890), pag. 867. 24 (1891), pag. 272.

²⁾ Ibid. 24 (1891), pag. 286.

³⁾ Ibid. 24 (1891), pag. 272.

Кроме названных, исследованных нафтеновых кислот занимались также следующие авторы: Кремер и Бетгер⁴⁾, исследовавшие пентадеканафтеновую кислоту, и Харфильд⁵⁾, работавший главным образом над общей системой иодистых нафтеновых кислот и над растворимостью их солей.

Все авторы без исключения употребляли общий способ извлечения отдельных кислот, именно путем превращения общей смеси в этиловый или этиловый эфир и фракционированной перегонки. Хотя по этому способу результаты получаются не вполне точные, тем не менее другой способ пока еще не найден.

Мариоников⁶⁾ и Аскань (также и другие авторы) из последнее время прежде превращения кислоты в сложный эфир стали подвергать сырую смесь еще перегонке под обыкновенным давлением, так как было найдено, что вследствие разложения кислот при перегонке под обыкновенным давлением весьма значительная часть теряется в первых порциях перегонки воды, делавшей эту часть чистой.

Конституция нафтеновых кислот

Конституция нафтеновых кислот и в настоящее время является еще спорною. На основании добытых данных мы приносим к ней рассмотреть пока лишь карбоновые производные нафтенов, приведенная им тоже строение углеродной цепи. Как уже выше сказано, в настоящее время из нафтенов с достоверностью доказано 3 ядра:

- 1) гексагидротетрациклическое бензальное,
- 2) пентагидротетрациклическое,
- 3) гексагидротетрациклическое.

⁴⁾ Berl. Berichte 20 (1887), pag. 598.

⁵⁾ Ж. Р. Х. О. 23, pag. 69.

⁶⁾ Ibid. 23 (1890), pag. 178.

Следовательно эти же самые атомы мы принуждены считать и в нефтяных кислотах.

Поэтому, что существенное различие по этому вопросу могут лишь дать синтезы отдельных кислот. В этом направлении сделано уже много исследований, так напр. получение Аскана¹⁾ и Марковникова²⁾ гексагидрированной бензойной кислоты (обработкой бензойной кислоты в щелочном растворе горячей амальгамы при нагревании и пропускании углекислого газа) доказало истинность ее с шестерой гексафтеновой атом, по номенклатуре Аскана, гексафтенокарбонной кислотой, имеющей ту же формулу $C_6H_{12}COOH$. — Так как в то время нефть считалась исключительно гексагидрированной бензойной, то вследствие факта истинности гексафтенокарбонной и гексагидробензойной кислоты, из нефти нефтянок пришлось допустить и другую номерную группировку, впоследствии действительную признанную, именно в виде пентафтенового строения.

Таким образом гексафтенокарбонную кислоту по Марковникову можно рассмотреть как о-гексапентафтенокарбонную кислоту³⁾ с формулой



из отличия от гексагидробензойной кислоты, имеющей формулу:



Физическим изомером гексафтенокарбонной кислоты Аскана является гексапентафтенокарбонная кислота

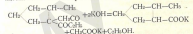
¹⁾ Ber. Berichte 1890, pp. 1864, 1871; 1891 pp. 306.

²⁾ Ibid. 1890, pp. 320.

³⁾ Ж. Р. Х. О. 1899, pp. 241.

Первая и Кольмина⁴⁾, получаемая синтетически двумя способами: 1) сплавлением метил-пентаметил-дикарбонной

кислоты $\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 - \text{C}(\text{COOH})_2 \end{array}$ и 2) разложением посредством спиртового раствора йодистого сложного эфира метил-пентаметил-дикарбонной кислоты по уравнению:



Возможно конечно, что подобные изомеры находят и в готовом состоянии в общей смеси нефтяных кислот, для дигидрофтеновой кислоты в нефти Марковникова излучены и изопрены, напр. уже 3 изомера, что конечно весьма затрудняет, как получение отдельных кислот из чистой нефти, так и самое исследование их. Надо полагать, что пока не будет найден лучший способ разложения кислоты, чем превращение их в сложные эфиры и фракционирование последних, мы долго еще будем испытывать много противоречий в исследованиях отдельных вторых, противоречий, уже в настоящее время весьма установленных, изучение литературы нефтяных кислот.

Химический производный нефтяных кислот

Между производными нефтяных кислот на первом месте стоят их соли.

Уже Гель и Меднер⁵⁾ указали на некристаллическое строение последних и на растворимость сложных солей в эфирах, характеризующую кислоты, как принадлежащих к неспиральному ряду.

Для элементарного анализа принято было употреблять серебряные соли нефтяных кислот, получившихся из

⁴⁾ Ber. Berichte 91, pp. 739.

⁵⁾ Ber. Berichte — 1874, pag. 1216.

виды твердого осадка при прибавлении раствора азотнокислого серебра к нейтрализованному аммиачному раствору нефтяной кислоты. В последнее время Харичиков²⁾ исследовавший свойства осадок всей своей кислот, для этой цели предложил кальциевую соль, позволяющая не только признаки кристалличности и после сушки легко превратить в порошок.

Что касается свойств остальных осадок, то смотря по способу обработки некоторые из них (напр.: беритом соли гента — и октоафтеновых кислот) могут быть получены или в кристаллы или же ясно кристаллического вида³⁾; в общем же все соли обыкновенно показывают консистенцию жели или пластики, что весьма затрудняет получение их в чистом виде. В некоторых случаях последнее было бы даже совершенно невозможно, если бы не удалось выделить их углекислородными растворителями. Выпариванием последних и получается эти соли в чистом виде.

Харичиков²⁾ подробно исследовал отношение нефтяных солей к двум растворителям — воде и нефтяным углекислородам —, разделяет все соли нефтяных кислот на следующие 3 группы:

- 1) соли растворимы в воде, мало или вовсе нерастворимы в углекислородах: соли калия, натрия, кальция, магния и серебра; последнюю можно было бы и выделить в особую группу, как не растворимую в воде и нерастворимую в углекислородах⁴⁾;
- 2) соли мало растворимы в воде и не растворимы в углекислородах: соли щелочных земель;

¹⁾ Ж. Р. Х. С. 20, pag. 69.

²⁾ *Advan. Berl. Berichte* 23, pag. 867; 24, pag. 8410.

³⁾ Ж. Р. Х. С. 20, pag. 69.

⁴⁾ По малому количеству серебряных солей целесообразно им скорее отнести ко II группе.

3) соли мало или вовсе не растворимы в воде, но растворимы в углекислородах: соли тяжелых металлов и алюминия.

Менее важным 3-ей группы особенный интерес имеет жидкая соль, так как она по Харичикову²⁾ может быть применена для качественного анализа нефтяных кислот. Для этого к раствору натриевой соли послать прибавляют раствор жидкого цианураса и полученную жидкую соль нефтяных кислот выделывают добавляя к бензолу. При этом выделяется какое-нибудь с темной жидкой жидкой соли нефтяной кислоты выделяется и бензин окрашивается из интенсивно-зеленой жидкой. Такое изменение цвета, по Харичикову, зависит оттого, что в бензин растворяется безводная соль, связанная частицы бензина из подобие кристаллической воды.

Из остальных химических производных жидкие еще сложнее эфиры, легко получаются, как уже неоднократно замечено, продуванием сухого хлористоводородного газа в спиртовой раствор нефтяной кислоты. Кроме этого Аджиев⁵⁾ применяет еще старый способ с едровой кислотой, по которому получал вполне удовлетворительные результаты.

Амиды, хлорангидриды, нитрилы из нефтяных кислот легко получаются обычными способами и потому мы говорить об этом отдельно не будем.

В заключение химического очерка о нефтяных кислотах приведем еще из вида таблицы химический состав и качественные химические свойства жидких и более или менее подробно исследованных нефтяных кислот и их солей, выделенных из нефти и ее продуктов⁶⁾.

¹⁾ Loco cit.

²⁾ *Berliner Berichte*, 23, pag. 867.

³⁾ Такая таблица приведена уже в труде Н. Д. Кузнецова, из которого, в ее начале, некоторые данные и описания.

Свойства нафтеновых кислот,

Кислоты.	Формул.	Классификация.	Аналы.	Т. в. кислоты.
I. Гексафтеникарбонная или Гексафтеновая	$C_{16}H_{32}O_2$ или $C_{16}H_{30}O_2$	Жидкость	Асмань ¹⁾	0,9595 при 24,5° C.
	Марванка- вань ²⁾		0,9720 при 0° C.	
II. Гептафтеникарбонная или Октафтеновая	$C_{17}H_{34}O_2$ или $C_{17}H_{32}O_2$	Жидкость	Асмань ³⁾	0,9680 при 0° C.
	Марванка- вань ⁴⁾		1,0000 при 0° C.	
III. Октафтеникарбонная или Нонафтеновая	$C_{18}H_{36}O_2$ или $C_{18}H_{34}O_2$	Жидкость	Асмань ⁵⁾	0,9800 при 0° C.
	Марванка- вань ⁶⁾		0,9900 при 0° C.	
IV. Декафтеникарбонная или Додафтеновая	$C_{19}H_{38}O_2$ или $C_{19}H_{36}O_2$	Жидкость	Марванка- вань ⁷⁾	—
	—		—	
V. Додекафтеникарбонная или Ундекафтеновая	$C_{21}H_{42}O_2$ или $C_{21}H_{40}O_2$	Жидкость	Марванка- вань ⁸⁾	—
	—		—	
VI. Ундекафтеникарбонная или Додафтеновая	$C_{22}H_{44}O_2$ или $C_{22}H_{42}O_2$	Жидкость	Марванка- вань ⁹⁾	—
	—		—	
VII. Додекафтеникарбонная или Тридекафтеновая	$C_{23}H_{46}O_2$ или $C_{23}H_{44}O_2$	Жидкость	Харгя- ковъ ¹⁰⁾	—
	—		—	
VIII. Тридекафтеникарбонная или Тетрадекафтеновая	$C_{24}H_{48}O_2$ или $C_{24}H_{46}O_2$	—	—	—
	—		—	
IX. Тетрадекафтеникарбонная или Пентадекафтеновая	$C_{25}H_{50}O_2$ или $C_{25}H_{48}O_2$	Жидкость	Кремеръ и Бетхеръ ¹¹⁾	0,991 при 15° C.
	—		—	

1) Berl. Berichte 23, pag. 865.

2) ZK. P. X. O. 2866, pag. 241.

3) Berl. Berichte 24, pag. 2790.

4) ZK. P. X. O. 15, 196; 25, pag. 631.

5) Berl. Berichte 24, pag. 2795.

6) ZK. P. X. O. 27 (2), pag. 4.

7) ZK. P. X. O. 27 (3), pag. 4.

8) —

9) —

10) —

11) —

изолированных из нефти.

1° кислота кабеты.	1° кислота петлястого забра.	2° кислота амалд.	Кальциевая соль.	Натриевая соль.	Примечан.
215—217° C.	195,5—197,5° C.	123,5° C.	Вск. вода, раств. — крист. из глиц. азоты.	Несколько кристаллическ.	—
215—216° C.	164—165° C.	120—123,5° C.	—	—	—
237—239° C.	190—191° C.	133° C.	При 140° C.— 3,100, 10,000	При 100° C. раств.	—
237—238° C.	190—190° C.	120—129° C.	Вск. кристаллическ. раств. вода	Белый перекристал.	—
251—253° C.	213—213° C.	128—129° C.	—	—	—
251° C.	202—206° C.	126—127° C.	—	—	—
256—257° C.	1. отъ	—	—	—	—
257—259° C.	186—186° C.	101—105° C.	—	—	—
265° C.	205—206° C.	101—105° C.	—	—	—
—	225—226° C.	126—127° C.	—	—	—
258—261° C. вск. кристал.	—	—	—	Кальциевая соль вода	—
265—265° C.	—	—	—	—	—
270—280° C.	—	—	—	—	—
225—230° C. при 100 мм Hg	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
290—300° C.	280—290° C.	—	—	—	—

1) ZK. P. X. O. 19 pag. 126.

2) ZK. P. X. O. 19, pag. 126.

3) Berl. Berichte 1872, pag. 2216.

4) ZK. P. X. O. 15, pag. 245.

5) Berl. Berichte 24, pag. 2806.

6) ZK. P. X. O. 23, pag. 601.

7) Berl. Berichte 26, pag. 294.

Глава IV.

Применение нафтеновых кислот в технике.

Уже первые исследователи нафтеновых кислот обратили внимание техников на этот сырой материал, обладающий надлежавшей эксплуатацией. Так Марковников¹⁾ уже в 1883 году предложил сырые кислоты как лучший материал при вываривании. С тех пор для утилизации нафтеновых кислот сделано много предложений, из которых самые главные разобраны ниже. Здесь не упоминаю еще ни одну причину, побуждающую как можно скорее нефти подвергаться для отбросов, именно на опасность загрязнения воды рѣкъ и других источников, доставляющих питьевую воду, нефтяными кислотами из щелочных отбросов, загрязненных, осушаемых и т. д. причиной вымирания рыбы.

Проф. Хлопкин совместно с студ. Никитиним²⁾ доказал вред нефти и нефтяных продуктов для рыбы и заметил, что несвойственный для рыбы перевод является хлоридом, если его ввести на поверхность воды, т. е. при таких условиях, когда она из состояния чистой окисляется с образованием кислорода содержащихся продуктов. Далее Проф. Хлопкин в 1898 г. при выделении из 1% раствора фиделя натрия получал громадную окисляемость 806,5 мг. на 1 литр воды, что служило весьма хлоридным предположением, что растворенная хлоридная кислота нефти является кислотным характером. Что данное предположение было справедливо, доказала дальнейшая эксплуатация над хлоридностью нефтяных продуктов относительно рыбы в его же лабораториях Н. Д. Кушнера, который работал со щелочной вытяжкой нефтяных продуктов; этот автор

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 15, стр. 346.

²⁾ Проф. Хлопкин в студ. Никитин. Водные нефтяные продукты на рыбное население рѣкъ. С.-Петербург 1899. Отчеты в 1898 № 21.

привел к заключению, что хлориды для рыбы известны нефти заключаются помимо предельных углеводородов состава C_nH_{2n+2} и небольшого количества летучих кислот и фенолов, главным образом из нафтеновых кислот, представляющих главный по силе рыбный яд нефти. Целиком решая вопросы о влиянии различных солей на растворимость хлоридных веществ нефти и ее продуктов, упоминаемый автор подтвердил указанный проф. Т. В. Хлопкин факт большой растворимости нефти из рѣчной воды (сравнительно с водой морской³⁾) и то, что обыкновенная рѣчная вода является хорошим растворителем и этот самый автор еще раз указал на всю опасность для рыбного населения перевозить сырые нефтяные продукты из простых деревянных бараков, трюмная вода которых постоянно является кислотой из перевозимых нефтяных продуктов. Во сколько же раз большая опасность является от случая концентрированных щелочных отбросов из воды, как это имеет место из настоящее время.

Из всех предложенных различными авторами способов утилизации нафтеновых кислот мы рассмотрим лишь самые главные; из них наибольшее всего интересуют наблюдение над дезинфицирующими свойствами нафтеновых кислот.

Уже в 1886 г. Земмерль⁴⁾ указывал на то, что „нефтяное масло“, под которым он подразумевал „сильно кислой эмульсии с нефтью“ уничтожает зародки насекомых. Подобная же смесь приготовленная из эмульсии нефти, простого масла и расплывчатых экстрактов, из Германии долгое время употреблялась для этой же цели.

¹⁾ Кушнер. Оп. ст., стр. 69.

²⁾ По докладу Харачева напечатанному в 1901 г. об утилизации отбросов обрабатываемой нефтяной промышленности.

В 1898 г. Кунце¹⁾ впервые предложил нефтяное масло т. е. натриевое масло нефтенных кислот, как антипаразитное средство.

В следующем году Ганс из Триеста, ранее рекомендовавший нефтяное масло для уничтожения древесных паразитов, но не сделавший лабораторных опытов, как это сделала впоследствии Харичович, предложил вместо масла пользоваться свободными нефтяными кислотами или их сложными эфирами. Позднее, по Харичовичу, не яснообразно, так как по его мнению преимущество эфира над чистыми кислотами и их солями, «даже не значительно, при несравненно более высокой цене предлагаемых соединений».

Харичович²⁾ сам исследовал действие чистых кислот, а также и некоторых из их солей на древесные паразиты — *Bac. amylobacter*, *Aspergillus niger* и *Polyporus*; он заметил, что 1% концентрация нефтяных солей тесно действует на этих паразитов. Только натриевые соли, по его мнению, оказываются безвредными в этой борьбе. Нужно однако заметить, что как раз эти самые соли были рекомендованы предками автором для защиты деревьев от паразитов. — На основании своих опытов Харичович предлагает применение нефтяных кислот и в частности их калийной соли, растворенной в небольшом бензине для уничтожения желтокоричневых пятен, с целью защиты от древесных паразитов. Этот самый углеводородный бензин бы для желобчатых продуктов — углеводороды бензиновых фракций, как уже выше сказано, в бакинских заводах далее не обрабатываемые, и щелочные отбросы, в частности выделенные из них нефтяные кислоты.

¹⁾ По реферату Харичович 1906 г.

²⁾ Харичович. О применении нефтяных продуктов для уничтожения желтокоричневых пятен.

Все эти предложения касаются эксплуатации только сырых нефтяных кислот, какими они получаются после первого выщелачивания из щелочных отбросов, без дальнейшей очистки. Известно, что кислоты из этого сырья содержат еще растворенные примеси, как-то: сульфокислоты, летучие кислоты, следы фенолов и т. д. Выхватив этого является вопрос, не должно ли учесть вышеизложенных свойств принимать и этилиг посторонними примесями.

В силу этого соображения в 1900 г. из Гатчинского института Юрьевского университета И. Д. Кушников¹⁾ была начата опытная работа над влиянием чистых нефтяных кислот на патогенные бактерии. Результаты этих исследований показали, что и чистые нефтяные кислоты обладают considerable дезинфицирующими свойствами, убивая водерные бактерии в концентрации 1:20000 меньше, чем в 5 минут; из того же короткий срок действуют и на *Staphylococcus pyogenes alb. et flav.* в концентрации 1:200; а в сильной зумульсии (1:10) убивают даже бациллы (со спорами) тифозной жаны. Подобные результаты сдвинули весьма желательным дальнейшее исследование дезинфицирующей способности нефтяных кислот. Кроме того интересно было узнать, встав ли кислотам комологического ряда принадлежат основное дезинфицирующее действие; затеяв также было констатировать и отношение растворимых в воде солей нефтяных кислот, в частности натриевых, к патогенным бактериям, так как сами кислоты вследствие неудобного зумульирования с водой на практике плохо применимы.

Изучение этих вопросов и составляет задачу настоящей работы, высшей целью которой:

1) Кушников. Оп. cit., pag. 115, 116, 117, 118.

1) выделить нафтеновые кислоты из чистого мыла и разделить их на отдельные гомологи геогр. фракций;

2) повторить и расширить опыты над дезинфицирующими свойствами *общей смеси* очищенных кислот, начитых Н. Д. Кушковым;

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

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

Что касается других предположений для утилизации нафтеновых кислот, то следует указать на предложение употребить их в мыловарении и в виде синтетиков.

Отметим, что кроме того нафтеновые кислоты, как и органические части кислых отбросов, были предложены для приготовления красящих веществ. Подробности этого предложения описаны в статье проф. Лисова, напечатанной в Ж. Р. Х. О. 1898, pag. 152.

Как суррогат олеиновой кислоты, нафтеновые кислоты были предложены уже Марковниковым и Оттоблннгом¹⁾. Вследствие это предположение своим было сделано различными авторами, которые все указывают на легкое образование нафтенового мыла и высокую способность последнего плавиться. Тем не менее такое приращение не может считаться рациональным, так как нафтеновые кислоты образуют только мягкие мыла, которые по этому могут находить сбыт лишь как примеси к обыкновенному мылу, и кроме того обладают довольно неприятным запахом. Последнее свойство по Вильму²⁾ зависит лишь

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 18, 348.

²⁾ Wiedm. Die Naphthene. 1901, pag. 4.

отъ приращиваемых къ кислотамъ некоторых особыхъ веществъ, которые при соответствующей очисткѣ или химической переработкѣ могутъ, быть конечно, потерять свой неприятный запахъ. Это предположеніе однако ни чѣмъ не обосновано и во всякомъ случаѣ еще ждетъ подтвержденія.

Несмотря на всѣ вышеприведенныя недостатки, на практикѣ некоторыми заводами уже сделаны попытки ввести нафтеновые кислоты вмѣстѣ съ натуральнымъ жиромъ въ составъ мыла. Такъ (фирма А. М. Жуковъ въ С.-Петербургѣ и интернациональн. наставитѣ въ Парижѣ въ 1900 году выставили образцы нафтеновыхъ мылъ, содержащихъ отъ 20—30% нафтеновыхъ кислотъ³⁾.

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

Къ счастью подобная примѣсь въ мылахъ по Харичкову, легко ухищется обработкой мыльного раствора мѣдинымъ купоросомъ и послѣдующимъ выветриваніемъ съ бензиномъ; бензинъ при этомъ оказывается въ ярко-зеленой цвѣтъ отъ растворившейся безводной мѣдной соли нафтеновыхъ кислотъ. Количественная опредѣленія находящихся въ нафтеновомъ мылѣ нафтеновыхъ кислотъ, сколько намъ известно, пока еще не сделаны.

Кромѣ мыла Харичкова⁴⁾ предлагать еще употребить нафтеновые кислоты для составленія т. н. синтетиковъ, т. е. скоро высыхающихъ мыльныхъ красокъ. По изслѣдованіямъ

³⁾ Exposition internationale universelle de Paris 1900. A. M. Schukoff St. Petersburg.

⁴⁾ Харичковъ. Объ утилизаніи отбросовъ обрабатывающей нефтяной промышленности. Докладъ, 6 Іюня 1900.

штора получение растворимого из масел хорошего сивката из нефтяных кислот достигается продолжительной перной (до 43 часов) сивки жаренных и сивковых солей нефтяных кислот с известным маслом.

Этим мы и закончим краткой литературной очерк работы и перейдем к изложению собственных исследований.



II. Экспериментальная часть.

Как уже выше сказано, целью нашей работы является исследование дезинфицирующих свойств отдельных фракций чистых нефтяных кислот. Бактериологическое исследование по этому будет главным отходом, а химическая часть ограничится лишь описанием методики выделения чистых нефтяных кислот из щелочных отбросов, и разделении общей сивки на отдельные фракции. Кроме того в ней описано также приготовление натровых солей и сообщено некоторые сведения о нефтяном масле.

Глава I.

Химическая часть.

Выделение нефтяных кислот из щелочных отбросов, их фракционировка и дальнейшая очистка.

Для целей нашей работы мы пользовались щелочными, уже упомянутыми отбросами керосиновых фракций базисной нефти, полученных через посредство торгового дома А. М. Жуковъ въ С. Петербургѣ. Отбросы эти имели вид густой темной массы, на поверхности которой при стоянии виднылся слой желтого масла, судя по удельному весу, соляного.

Для первой очистки густые отбросы разведены 4-х кратным объемом дистиллированной воды, и въ тепломъ

нескольких суток нагревалась на паровой бане до полного растворения нафтенювого мыла. Всплытие на поверхность нерастворившегося углеводорода, судя по удельному весу солярового масла, были удалены механически посредством раздвигательной воронки, а прозрачный, темнокрасный раствор натровых солей нафтенювых кислот, после фильтрации, разлагался разбавленной серной кислотой, которая превратилась мало по малу (при постоянном выделении аммиака), до ясно кислой реакции. Нафтенювые кислоты после такой обработки выдвигаются из смеси густого масла с вересинным эфиром, плавающим поверх водного раствора сернистого натрия. Отсюда последние кислоты были отделены посредством раздвигательной воронки, многократно промывались горячей водой, вода последняя не показывала больше реакции на серную кислоту, после чего, в течение нескольких часов кислоты нагревались на водной бане для просветления, т. е. удаления воды.

Первая несколько мутная промывная вода вытеснилась раствором сернистого натрия, содержащим в растворе некоторое количество нафтенювых кислот, выдвигавшихся с эфиром, после отгонки которого полученные кислоты присоединялись к общей массе.

Профильтрованная сырая (т. е. еще не очищенная) кислота имеет вид густой, темнокрасной, прозрачной жидкости, удельного веса 0,9731 при 15° С. Запах их вересинный, неприятный. При нагревании кислоты разжижаются, выдвигая при этом пары, сильно раздражающие дыхательные пути и вызывающие кашель.

100 грамм сырых кислот для нейтрализации потребовали 16,15 грамм сухого йодного натрия, и с этой количеством кислоты легко давали прозрачный раствор. Всего из 25 килограмм отбросов (полученных нами уже в суспензии вых), добыто 9½ килограмм сырых кислот, т. е. около 38% солитового не масла из отбросов оказалось около 10%.

Очистка сырых кислот

Согласно литературным указаниям очистка сырых кислот главным образом сводилась к превращению их в сложный эфирный эфир и к последующему омылению полученного. До превращения в эфир сырые кислоты предварительно очищались повторным растворением в бензоле и углекислотой натрия (в первую очередь для удаления вересинных углеводородов и во вторую для освобождения от фенолообразных веществ, могущих в ней находиться); затем обработанные таким образом сырые кислоты, подвергались перегонке под обыкновенным давлением. Так как такая перегонка, вследствие малейшего разложения первых частей (до 200° С.) и некоторым авторам еще и до настоящего времени не допускаяется, то мы должны здесь обратить внимание на то обстоятельство, что и Мариновиков, выразивший сначала то же опасение¹⁾, впоследствии доказывал²⁾ возможность отделяемых нафтенювых кислот, как то: Ассанг, Мариновиков, Крексер и Бетхер и др. прежде превращения в сложный эфир, предварительно перегонки эти кислоты под обыкновенным давлением. Так, например, Крексер и Бетхер³⁾, исследовавшие две модификации пентадецилафтенювой кислоты (кипящую при 300—310° С.), полученные — одна перегонкой под обыкновенным давлением, другая при 140 мм ртут. столба полную тождественность обоих продуктов.

Наша кислота была перегнана в стеклянной колбе с дефлегматором Линнеманна с двумя шариками длиной из 30 см. Из общей массы нафтенювых кислот после нескольких перегонки, были выделены следующие фракции:

¹⁾ Ж. Р. Х. О. Т. 15, pag. 237.

²⁾ Ж. Р. Х. О. Т. 19, (1887) 21, pag. 156.

³⁾ Berliner Berichte 20 (1887), pag. 328.

1) часть, кипевшая ниже 200°C ; жутная от содержания воды, с сильным запахом меркаптана, должно быть вследствие перевешивания сульфокислот; так как она не содержит свободных нефтяных кислот, то дальше и не обрабатывалась.

2) фракция $200-270^{\circ}\text{C}$. удержанного веса 0,9545 по литературным данным содержит хорошо изученные кислоты с содержанием в частях C_2-C_{11} , т. е. гента, окто, нона, дека и undecанафтенония кислоты, и их изомеры. На 100 частей кислот требуется для нейтрализации 20,53 частей сухого калия натра.

3) фракция $270-320^{\circ}\text{C}$. удержанного веса 0,9553, на 100 частей кислот требуется для нейтрализации: 16,95 частей сухого калия натра. Содержит мало undecанафтенония кислоты: додека, тридека, (тетрадека), пентадесанафтенония кислоты и их изомеры.

Все эти фракции получались совершенно прозрачными, безвкусными, без всякого признака разложения, за исключением фракции 200°C , жутной, вследствие содержания воды.

Естественными отбросами этой перегонки являлись части после отгонки отхваченных фракций; они также оставлены для бактериологического исследования, под названием неочищенных нефтяных кислот (acidia parthenica cruda). Если первоначальную смесь сырых (не перегнанных) кислот назвать „неочищенные кислоты № I“ (acidia cruda № I), то „неочищенные кислоты № II“ (acidia cruda № II) будут означать остатки после отгонки кислот, кипевших до 270°C , а „неочищенные кислоты № III“ (acidia cruda № III) остатки после отгонки кислот, кипевших до 320°C .

Acidia cruda № II, (кипявшие выше 270°C) имеют удержанный вес 0,9707 (при 15°C) густую, сиропообразную консистенцию и требовали для нейтрализации на 100 частей 14,60 частей сухого калия натра; они прозрачны, чернобурого цвета. Acidia cruda № III (кипявшие выше 320°C), имеют удержанный

вес 0,9713 (при 15°C) дегтеобразную консистенцию, 100 весовых частей их для нейтрализации требовали 6,856 частей сухого калия натра; они черного цвета, в таком натре не вполне растворимы, образуют осадок смолистообразного вещества.

Полученные фракции кислот $200-270^{\circ}\text{C}$. и $270-320^{\circ}\text{C}$. для дальнейшей очистки превращались в этиловый эфир. При этом мы пользовались старым способом этерификации: при помощи этирной кислоты, вновь рекомендованной Астасом, как наиболее простой и целесообразной. По этому способу 1 часть кислот растворялась в $1\frac{1}{2}$ частях метилового спирта и в полученной смеси мало по малу прибавлялось $\frac{1}{2}$ части этирной этирной кислоты. Безвкусный смесля раствор бурлять в сильно нагревался, когда к нему было прибавлено половинам количество этирной кислоты, а затем начал выдвигаться уже готовый сложный эфир. Прибавляя затем осторожно остальную часть этирной кислоты, мы оставили смесь стоять до полного охлаждения, после чего сложный эфир выдвигался приблизительно вчетверо десгидрированной воды. Выход равнялся приблизительно 1/2у отной кислоты. Дальнейшая очистка полученного эфира состояла в сильном кабатывании его с 5° раствором калия натра (для удаления кислоты, не вошедшей в реакцию), отстаивания в раздвигательной воронке, в инертном промывании водой; полученный таким образом сложный эфир высушивался прибавлением хлористого кальция. Таким образом, получались совершенно прозрачные, желтоватого цвета эфиры, приятного фруктового запаха, долго сохраняющиеся в платке, а в разведенном состоянии, напоминая древесное масло. Сложные эфиры уже после первой перегонки получались совершенно безвкусными; но так как выше $240-250^{\circ}\text{C}$, имело место частичное разложение их с обуславливая остающейся в каждой части, то могли быть перегнаны лишь эфиры кипевшие до 240°C , что соответствует кислотам с тонкой кипевшей $200-270^{\circ}\text{C}$. Мети-

ловый эфир фракции кислот 270—310° С, был, прямо подвергнуть омылению посредством спиртового раствора такого же щелка и полученная щелочная соль чистится кислотой разбавлена разведенной эфирной кислотой. Чистая кислота выделывается эфиром, после отгонки которого и получаются сами кислоты.

Сушируя теперь весь выход главных фракций из сырых нефтяных кислот, а также количество остатков, названных нами *Acida parthenica cruda*, мы можем сопоставить результаты в следующей таблице:

Первоначальная смесь сырых кислот, т. е. *Acida parthenica cruda* № I удельного веса 0,9731 (15° С.), 100 частей которых требовали для нейтрализации 16,15 частей сухого щелочного натра дала следующую фракцию и остаток:

Название фракции.	% выхода	Составление гомологов.	Удельный вес при 15° С.	Количество щелочного натра для нейтрализации.
1) Часть испарившаяся при 200° С.	20,0%	Этого выхода представлять собою собственно в отоброем содержании воду, сульфокислоты и, т. д., но не содержать никаких нефтяных кислот.		
2) Фракция 200—270° С.	22%	От $C_{17}H_{34}O_2$ до $C_{18}H_{36}O_2$	0,9545	20,53
3) Фракция 270—310° С.	12%	От $C_{17}H_{34}O_2$ до $C_{18}H_{36}O_2$	0,9531	14,05
4) Остаток после отгонки фракции 200—270° С. (<i>Acida parthenica cruda</i> № II).	20,75%	От $C_{17}H_{34}O_2$ до $C_{18}H_{36}O_2$ кроме того много гомол.	0,9507	14,60
5) Остаток после отгонки фракции 270—310° С. (<i>Acida cruda</i> № III).	20,62%	Гомологов выделывается менее 210° С. до тех пор, пока не закончатся выделение.	0,9611	6,65

Изолирование отдельных гомологов.

Первоначально вышло из виду бактериологическое исследование нефтяных кислот распространить также и на отдельные гомологи уже известных, больше или меньше хорошо изученных кислот фракции 200—270° С. Поэтому нами и были изолированы отдельные кислоты. Приведем здесь кратко самый способ изолирования и полученные результаты.

Для дальнейшей очистки фракции 200—270° С. метиловый эфир ее был подвергнут перегонке. Одна часть полученного безцветного прозрачного перегоня оказалась посредством спиртового такого же щелка и выделенная из нее кислоты оставлены были щелчком для бактериологического исследования; другая же часть перегоня предназначено была для изолирования отдельных гомологов, почему и подверглась экзокретной дробной перегонке. Отдельные фракции собирались сначала через ванночку 10°, а затем в 5° С. в пределах от 160—240° С.

Дробная перегонка производилась всегда сначала с дефлегматором Линнемана с двумя шарами и с обыкновенным термометром, под конец же с дефлегматором Лебел-Геннингера с 4-мя шарами и термометром Аншана (с укороченной шкалой). Более для загрузки служили обыкновенно сливки Розе (2 части сливок, 1 часть спирта и 1 часть воды) а холодильником несколько жемчужный холодильник Либиха: очень удавалась внутренняя трубка, так как в обыкновенном холодильнике охлаждая вода от термич. паров эфира сразу превращалась в парь, отчего лопались как наружная, так и внутренняя трубки холодильника.

Фракция получилась совершенно безцветной уже после первой перегонки и только выше 240° С. были окрашены в желтый цвет. Фракционировка производилась больше 30-ти

раз, при чем каждый раз было обращено самое строгое внимание на правильную схему приемки сдвоек, такъ не жалея нельзя было достигнуть полного уничтоженія побочных фракцій, такъ что приходится признать, что описанный способ раздѣленія гомологовъ кислотъ, принятый авторами за отсутствіемъ какого либо другого способа, не вполне удовлетворяетъ цѣли. Приходится изъ полученныхъ главныхъ фракцій снова выдѣлать части, дающія наибольшую гарантию на получение чистыхъ продуктовъ, а большую часть матеріала, какъ могущаго содержать сѣбя нѣкоторыхъ гомологовъ отбросить, что составляетъ громадную трату матеріала и притомъ позволяетъ дѣлать только приблизительное вычисленіе процентнаго содержанія отбывающихъ кислотъ въ общей сѣбѣ.

Главные фракціи, полученныя при этой дробной перегонкѣ, слѣдующія:

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

Эти то фракціи и подвергнуты омыленію, выдѣленію кислоты, послѣ разложенія ихъ на ионныя соли разведенной серной кислотой, выдѣленія эфиромъ и послѣ отгонки послѣднего получены въ чистотѣ ивъ. Такъ какъ бактериологическое исследование изомерныхъ кислотъ впоследствии оказалось излишнимъ, то и физическія свойства самихъ кислотъ, такія какъ и элементарный составъ ихъ не опредѣлялись.

Всего фракціонировать подвергнуто было 500,0 граммъ.

метилового эфира (соответствующаго 500 граммъ кислоты 200—270°С.) изъ которыхъ

1) фракція 162—168° С. дали 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 потери равнялись 235,0 граммамъ или 47%. Эта потеря окажется не такъ значительной, если принять во вниманіе, что ивъ сѣбѣ не изолированы додека и, мусуша тамъ также находиться, тридекафтеновыя кислоты, температуры кипѣнія метилового эфира которыхъ совсѣмъ 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 вывести слѣдующіе, приблизительныя цифры:

500,0 сѣбенъ кислоты 200—270° С. дали:

1) гептафтеновую кислоту	— 6,66 гр. = 1,32%
2) октафтеновую	" — 40,00 " = 8,00%
3) нонафтеновую	" — 36,66 " = 7,33%
4) декафтеновую	" — 60,00 " = 12,00%
5) ундекафтеновую	" — 33,33 " = 6,67%

Итого 176,68 гр. = 39,75%

остальные 61,25%, слѣдовательно, приходится на додека и тридекафтеновыя кислоты и на различныя изомеры вышеприведенныхъ гомологовъ.

Забывая еще, что Асман¹⁾ для гептаэфтевой кислоты получить выход довольно близкий к нашему. Всею этою кислоту обработать 6 килограмм щелочи, кипящих до 270° С.; из 6-ти килограмм омы получить 105,0 гр. метилового эфира гептаэфтевой кислоты, который при омылении дал 70,0 гр. чистой кислоты. Выход следовательно равен $\approx 1,17\%$.

Натриевы соли отдельных фракций нефтеных кислот.

Натриевы соли нами приготовлены всего для

- 1) общей смеси острых нефтеных кислот, очищенных повторным растворением в эфире и углекислым натрём,
- 2) кислоту фракции 200—270° С.
- 3) " " " " 270—310° С.
- 4) остатка кислоты, кипящего выше 310° С., очищенного тем же способом, как и общая смесь.

Согласно указаниям Асмана, для получения натриевых солей, очищенные нефтеные кислоты растворялись при слабом нагревании в 10% растворе углекислого натра. Полученный раствор, тщательно профильтрованный через двойной фильтр, осторожно выпаривается на водяной бане до суха и полученный остаток, состоящий из натриевых солей нефтеных кислот, в смеси с углекислым натром, повторно извлекается при нагревании абсолютным эфиром. В последнем легко растворяются натриевы соли нефтеных кислот, но не растворяется углекислый натр. Из полученной спиртовой вытяжки, спирт удаляется отгонкой и студенистый раствор выпаривается на водяной бане. Полученная натриев соль, безвзвешная для фракции

¹⁾ Ber. Verh. 23 (1896), pg. 867.

200—270° С. и 270—310° С., окрашенная в желтый цвет для общей смеси и остаток, кипящих выше 310° С., желта всегда видя и констентно жеза и довольно приятный пропиточной массы. Для удаления воды соль сначала оставалась в эксикаторе до тех пор, пока суточная потеря из воды не превышала нескольких сантимграмм (что обыкновенно требовало около 2-х недель, постоянного веса нельзя было получить, даже при очень малом избытке в эксикаторе); затем та же смесь соль высушивалась в сушильном шкафу при продолжении 6-ти часов при температур не выше 110° С. После такой обработки получалась сухая, хрупкая, легко превращавшаяся в порошок соль. Такая как безводная соль даже в стеклянцах с притертыми пробками скоро сырветь, приобретает снова милообразную консистенцию, то из сухой, превращенной в порошок, соли, растворенной в дистиллированной воде приготовляет была основной 20% раствор, разбавлением которого уже получались всеобластные желательны для бактериологического исследования концентрации. Подный раствор натриевых солей нефтеных кислот, аналогично щелочным солям виских жирных кислот, имеет слабо-щелочную реакцию.

Приготовление нефтенового мыла

Приготовление нефтеновых кислот из обыкновенному мылу может быть двойною целью: 1) заменить жидкие жиры более дешеными, неочищенными нефтеновыми кислотами, как это может быть часто при приготовлении обыкновенных сортов мыла, 2) получить желатиное мыло с большим или меньшим содержанием нефтеновых кислот, в виду возможности применения таковых в медицинской практике. Последнее именно мылось нами в виду, по этому наибольшее внимание было обращено по возможности на полную нейтральность полученного продукта.

Нафтенное мыло приготовлено нами аналогично рецепции Русской фармации 1894 г. для *Sapo roseis*. Основным мылом служило хорошее, желтое Кавказское мыло, из водного раствора которого и была прибавлена раствор нафтенных кислот в разведенном факном натре, с вычисленным содержанием щелочи. Осторожным приближением соевой кислоты избыток щелочи удален из полученной жидкости, и сырое мыло выдвлено посредством прибавления поваренной соли. После удаления хлористого натра мыло вновь растворено в горячей воде, и после ступенчатого мытья на водной бане, вытиснено из формы. Выпаривание мыльного клея произведено с таким расчетом, чтобы содержание нафтенных кислот в готовом мыле равнялось 30%. Так как для приготовления нафтенного мыла была употреблена соевая кислота, окрашенная в более или менее темный цвет, (названная выше *acida parthenica cruda* № I, II, III), то и сами мыла вытиснены от темнозеленого до темно-коричневого. — Содержание воды в них достигало 20%; при мытьи они легче и обильнее вспенились, чем исходное казанское мыло.

На приготовленных таким способом мылах мы испытали чувствительность ревеня Харитоню на нафтенную кислоту. Реципи эта, как уже выше сказано, особенно применима для отличия нафтенного от обыкновенного мыла и основана на растворении синей ибидной соли нафтенных кислот с ярко-зеленым окрашиванием в бензин. При аналогичных условиях ибидной соли жирных кислот окрашивают бензин лишь в слабо синеватый цвет. Испытание произведено нами следующим образом: [в куб. с. м. раствора нафтенных кислот (с определенным содержанием как кислоты, так и факного натра) смешивалось с 1 куб. с. м. 2% водного раствора казанского мыла; из смеси прибавлено 2 куб. с. м. 5% раствора ибидной купороса — получалось моментальное выделение ибидных солей в виде

кислота, жирных и нафтенных. Призыва теперь 6 куб. с. м. бензина, после избыткавания мы получили более или менее сильное окрашивание бензина в зеленый цвет от растворения ибидной нафтенной соли. При тех же условиях параллельно был поставлен контрольный опыт с раствором казанского мыла; нами производилось работать с раствором нафтенного мыла; но окончательно было определено лишь процентное содержание нафтенных кислот в том же нафтенном мыле, которое получилось из нашего раствора, если бы над него удален воздух. Вычисление производилось так: мыли раствор состоит из нафтенных кислот, факного натра и казанского мыла. Вскр. этих трех веществ в сумм. долей равняется 100у сухого нафтенного мыла, с тем же содержанием нафтенных кислот. Вычислили отношение последних к 100 частям нафтенного мыла, мы и получим процентное содержание в нем нафтенных кислот. Поясним все сказанное примером: Первый наш самый яркий раствор содержал из двух куб. с. м. 0,3117 гр. нафтенных кислот, 0,1856 гр. факного натра и 0,02 грамм казанского мыла. Вскр. растворенного нафтенного мыла равняется следовательно:

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

из 0,5173 гр. мыла содержится 0,3117 гр. нафтенных кислот, а из 100,0 гр. " " $\frac{0,3117 \times 100}{0,5173} = 60,25\%$ наф. кисл.

Результаты пронири реакции Хариткова.

Процент содержания нефти в смеси с водой.	Окрасившиеся белки.	Окрасившиеся белки из керосина.	Разница между ними.	Примечания.
60%	темно-зеленый не прозрачный	слабо-окрашенный	ржавая	—
30%	темно-зеленый мало прозрачный	слабо-окрашенный	ржавая	—
10%	темно-зеленый более прозрачный	слабо-окрашенный	ржавая	—
10%	темно-зеленый прозрачный	слабо-окрашенный	ржавая	—
3%	слабо-зеленый прозрачный	слабо-окрашенный	ржавая	—
3%	слабо-зеленый прозрачный	слабо-окрашенный	еще желтая жила	Чрезвычайно редкой проблемой является ее окраска.
1%	Окрасившиеся белки слабо окрашены	слабо-окрашенный	почти незаметная	Реакция реакции сомнительная.
1/2%	никак не окрасились.	слабо-окрашенный	никак	—

Таким образом, содержание нефтяных кислот в мыле в количестве 1% является немалым предлогом для открытия их реакцией Хариткова. Содержание кислот в мыле в 3% дает реакцию еще большей ясности. Для сравнения отфильтровывать нефть безвредно, всегда следует различать проводить опыт с раствором мыла не содержащего нефтяных кислот. Прямая для сравнения мыльные

растворы с определенным содержанием нефтяных кислот, можно колориметрическим способом количественно определить содержание нефтяных кислот в нефтяном мыле.

Глава II.

Бактериологическая часть.

В течение последних десятилетий прошлого столетия взгляды на дезинфекцию значительно изменились. Бактериологическая исследования, проведенные Пастером, Кохом, Берингом и другими, показали явную связь на условия жизнедеятельности патогенных бактерий как в жидкостях из обычного населения, так и в искусственных питательных средах. Наука подробно знает бактерий и условия их развития, бактериологи одновременно исследовали и способы уничтожения их, напечатанная своими работами определенный путь для испытания дезинфицирующих средств являющихся незаменимыми хотя и не все сильными оружием в борьбе с болезнетворными микроорганизмами. Общепринятые условия при которых должно производиться бактериологическое исследование нового дезинфицирующего средства, следующие:

1) Испытуемое дезинфицирующее средство должно находиться в водном растворе или по крайней мере в однородной водной эмульсии, так как, по исследованиям Коха, убывающее протоплазму бактериологической клетки влияние какого-нибудь химического средства может свестись лишь после разбухания клеточной протоплазмы, что достигается действием на клетку только воды, а не спирта или явля.

2) До прививки на чистую среду бактериального материала, находящегося в соотношении с испытуемым средством, слезы дезинфекционного средства должны быть полностью удалены, так как иначе задержка роста может происходить от присутствия дезинфекционного средства. Так, напр.: Генперт доказал, что слезы сибирской язвы, не прорастающие после воздействия на них швейцарской концентрации раствора сулемы в случае удаления сулемы простым промыванием водой и спиртом, оказались еще жизнеспособными после того, как ртуть была выделена посредством раствора сибирского аммония из среды нерастворимой струнковой ртути.

3) Важное значение имеет продолжительность действия дезинфекционного средства на бактериальную культуру, причем для достижения одинакового эффекта, раствор или эмульсия должна быть тем крепче, чем короче время воздействия.

4) Нахождения для одних бактерий данные, нельзя отнести без особого исследования и к остальным видам, что весьма можно видеть из виду, так как этим достигается классификация дезинфекционных средств, из которых некоторые могут иметь значение специально в отношении прививки.

5) На стойкость бактерий могут иметь влияние:

- a) физические и химические свойства среды, в которой производится испытание,
- б) старость культуры,
- в) влияние солей некоторых видов бактерий,
- г) количественное отношение отдельных клеток в культуре,
- д) pH, при которой производится испытание, а также исследование роста.

В виду этого, испытание какого-нибудь дезинфекционного средства должно производиться при соблюдении тща-

тельной чистоты, по отношению к загрязнению культурными микроорганизмами воздуха, всегда при одной и той же t° и с культурами одинаковой давности; наблюдения должны быть произведены при t° оптимальной для данного вида бактерий.

6) Желательно, чтобы рядом с испытанием нового дезинфекционного средства, были произведены также опыты с уже известным средством для констатирования большей или меньшей вирулентности данной культуры.

7) Само собой понятно, что все употребляемые для бактериологического исследования предметы и инструменты должны быть до опыта тщательно стерилизованы, также как и питательная среда, употребляемая для опытов.

Принимая во внимание выше означенные условия, мы прежде всего должны были остановиться на приведении известного материала нефтяных кислот в равновесную эмульсию, так как они в воде растворяются только в незначительной степени.

Принадлежит для этого способ И. Д. Кушника¹⁾ эмульсирование кислот посредством прибавления равного количества соды, не мог, однако удовлетворить нашим требованиям, так как при одновременном присутствии натровой соли нефтяных кислот нельзя было знать, что относится к действию натровых солей, и что обусловлено действием самих чистых кислот. Туту впрочем нужна оговорка.

Указав в одном месте, как получить эмульсию, И. Д. Кушник при описании бактериологических опытов кратко говорит о большей ее определенности содержанием нефтяных кислот, представляющих собой равновесную эмульсию, не обозначив точно способ получения ее.

Испытав пригодность различных эмульгирующих средств, мы в конце концов остановились на гуммиарабик, который дал вполне удовлетворительные резуль-

¹⁾ И. Д. Кушник, стр. 64, pag. 97.

таты. Эмульсия получалась равномерная, иногда выдерживала стерилизацию на Ковковом паровом котле и хорошо смешивалась с водой. Гумми-арабика требовалось небольшое количество относительно нефтяных кислот, что можно выразить следующим рецептом:

Rp. Acid. parthenic. p. 1.
Gummi arabic. p. 1/2.
Aq. Destillat. p. 1.
m. f. emulsiō
adde: aq. destillata q. sufficit.

По этому рецепту были приготовлены основные 20% эмульсии, которая по мере надобности разбавлялась стерилизованным бульоном до желаемой концентрации.

Условия опытов.

В стерилизованные пробирки наливалось по 0,5 куб. с. м. бульона с известным содержанием различных фракций нефтяных кислот. Эмульсия эти стерилизовалась на Ковковом паровом котле 3 дня по 20 минут, после чего она употреблялась для опытов. До и после стерилизации эмульсия была вполне равномерна, но оставила после богатствания на стенках пробирок выделенных чешуек. При испытании к ним прибавилось 0,5 куб. с. м. двукратного бульонных культур бактерий, все сейчас размешивая богатстванием и в известные промежутки времени, именно: через 5, 10, 15 минут, 1/2 час., 1 час., 2 час., 24 час., 48 час. три крутилки платиновой иглы приравнивались на чистый стерилизованный бульон. Последней заглаз для лучшего прорастания бактерий помещалась в термостат с t° в 37° C.

Наблюдения поставленных в термостат культур делались через 24 часа, 2, 5 и 7 дней, после чего опыты прекращались.

Обыкновенно рост бактерий был уже ясно заметен на второй день, через 24 часа, что обозначается в таблицах знаком +; Если рост показывался на 3 + или 5 дней, это обозначено знаком (+) экстремальный рост; знак — означает отсутствие роста.

От каждой пробирки были сделаны по 2 прививки, и в случае отсутствия роста через 2 дня, (также как и при бактериях, мало извлекающих бульона) сделаны прививки на агар-агар и желатину, чтобы убедиться, не лишилась ли культура роста от присутствия минимальных количеств кислоты, которую было перенесено в чистый бульон. При этом обыкновенно не получалось роста на агар-агаре и желатине, если рост отсутствовало в бульоне. Это и понятно, так как кислоты в бульоне могли находиться только в чрезвычайно большом разведении. Количество 1% эмульсии, заключающегося в 3 каплях воды и около 0,012 грм. и содержало следовательно 0,00012 грм. чистой кислоты, разведение этого количества в 5 куб. с. м. чистого бульона равно 1:41667. А так как все бактерии, даже весьма чувствительные к нефтяным кислотам козерные вибрионы росли еще при концентрации эмульсии 1:2000, то понятно также ничтожность количества кислоты нельзя было придавать никакого экстремального роста значения.

Все культуры до опыта свечкались исследовались микроскопически и на присутствие в них бактерий для разных бактерий свечка, так как при Vac. Soli соплив обращалось внимание на реакцию брожения и индоловую. Ванна же сибирской ямы для определения их вирулентности были проведены через животный организм.

Так как нефтяными эмульсиями при опытах с бульонной культурой бактерий разбавлялись как раз 1 куб. с. м. эмульсии пришло 0,5 куб. с. м. бульонной культуры бактерий, то понятно получался раствор как раз в

а раз слабее, что весьма облегчало точную работу. Всего нами исследованы 4 фракции нафтеновых кислот, а именно:

- 1) общая смесь кислот нафтеновых кислот;
- 2) фракция кислот, кипевшая 200—270° C.;
- 3) " " " " 270—310° C.;
- 4) остаток кислот, кипевший выше 310° C.

Затем изучены соли:

- 1) общей смеси кислот;
- 2) кислот фракции . . . 200—270° C.;
- 3) кислот фракции . . . 270—310° C.;
- 4) кислот, кипевших выше 310° C.

Наши опыты были проведены над бактериями:

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

I. Опыт с *Bact. Coli commin.*

Bact. Coli commin. мы получили из газа, который вырастили с водой и привезли на агар-агар, содержащий 0,25 % фенола. Выделив из чашки Петри агар-агар погнанный из термостата при 37° C. Через сутки колонии уже никак недостаточную величину бактерий перешли в стерилизованный бульон, который на двое суток оставался быть в термостате. Взрослые бактерии при испытании 24 часовой бульонной культуры с индикатором калием и серной кислотой¹⁾ дали полную щелочную реакцию;

¹⁾ Условно реакция: на 10 см³ культуры прибавлено 1 см³ 1% водного раствора азотисто-серной калий и азотной, а также калия серной кислоты; получалась красная окраска.

культура в бульоне с 0,3 % инвер. сахара в бродильной колбочке образовала через 24 часа обильное количество газа.

Опыт № I²⁾

Bact. Coli commin. + общая смесь кислот нафтеновых кислот:

Время действия и результаты.

Концентрация	Время действия и результаты.							
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 300	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 95	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Bact. Col. com.

+ 3% Acid. carb. — — — — — — — —

Контроль: обильный рост.

Примечание: Уже через день после привнесения во все пробирки обильный рост.

Опыт № II.

Bact. Coli commin. + фракция кислот 200—270° C.

Время действия и результаты:

Концентрация.	Время действия и результаты:							
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 95	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1 : 10	+	+	+	+	(+)	—	—	—

Bact. Coli com.

+ 3% Ac. слаб. — — — — — — — —

Контроль: обильный рост.

²⁾ Примечание: Во всех исследованных опытах газы + обильный рост, газы (+) слабый задержанный рост, газы — отсутствие роста.

Опыт № III.

Васт. *Coli comm.* + фракція кислоти
270—310° С.

Время действия и результаты:

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

Контроль: обильный рост.

— Опыт № IV.

Васт. *Coli comm.* + фракція кислоти выше
310° С.

Время действия и результаты:

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

Контроль: обильный рост.

Опыт № V.

Васт. *Coli comm.* + натровая соль обильной смеси
кислот¹⁾.

Время действия и результаты:

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

Контроль: обильный рост.

¹⁾ Прибавление: 1) Прибавление извлек. смеси сн. лимк. кислот;
2) Все растворы извлек. солей изобретены, слабо
плавля. реакция.

Опыт № VI.

Васт. *Coli comm.* + натровая соль фракция кислоти
200—270° С.

Время действия и результаты:

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

Контроль: обильный рост.

Опыт № VII.

Васт. *Coli comm.* + натровая соль фракция кислоти
270—310° С.

Время действия и результаты:

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

Контроль: обильный рост.

Опыт № VIII.

Васт. *Coli comm.* + натровая соль фракция кислоти
выше 310° С.

Время действия и результаты:

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

Контроль: обильный рост.

Опыт № XIII.

Bacill. typhi + натриевая соль общей смеси кислот.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	(+)	-	-

Контроль: обычный рост.

Опыт № XIV.

Bacill. typhi + натриевая соль фракции кислот 200—270° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	-	-	-	-
1:25	+	+	-	-	-	-	-	-
1:10	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обычный рост.

Опыт № XV.

Bac. typhi + натриевая соль фракции кислот 270—310° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	(+)	-	-	-

Контроль: обычный рост.

Опыт № XVI.

Bac. typhi + натриевая соль фракции кислот выше 310° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	-	-

Контроль: обычный рост.

Выводы: Если сравнить действие инфузионных кислот на *Bac. coli comm.* и *Bacill. typhi abdominal.*, то бромиты в более глянчатом образе сильное действие фракции 200—270° С. на тифозные бактерии не подергивающая более 10% эмульсии и умирания уже от 1% эмульсии через 1 час. К 2 натриевой соли кислот обф. бактерий более чувствительны, чем к смеси кислот.

III. Опыт с культурами *Bacill. anthracis*, содержащими количество спор.

Бактерии сибирской язвы предварительно проведены через животный организм. Близка лишь погибла через 40 часов после принятия бактерий. Вскрытие мыши обнаружило характерные признаки инфузионных внутренних органов от сибирской язвы. Препараты тканей из ослепления обнаружили, после окрашивания, под микроскопом, количество характерных сибирско-инфузионных бактерий. Бактерии при этом свачива на агар-агар, а агариз на бульон. Двухдневная бульонная культура показывала под микроскопом характерными нити со множеством спор.

Опыт № XVII.

Bacill. anthracis + общ. смесь всех кислот.

Время действия и результаты:

Концентрация.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	-	-	-	-	-
Bac. anthr.+3%								
Acid. carb.	+	+	+	+	+	+	-	-

Контроль: обильный рост.

Примечание: Судя по отношению башкал (со спорам) сибирской явы к 3% раствору карболовой кислоты, вирулентность культуры не высокая. В данном случае к 10% эмульсии казеиново-кислоты к своей смеси не уступать действию 3% раствора карболовой кислоты.

Опыт № XVIII.

Bacill. anthracis + фракция кислоты 200—270° С.

Время действия и результаты:

Концентрация.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	(+)	-
1:10	-	-	-	-	-	-	-	-
Bac. anthr.+3%								
Ac. carb.	+	+	+	+	+	+	-	-

Контроль: обильный рост.

Примечание: Здесь уже 4% эмульсии кислоты приближается к действию 3% раствора карболовой кислоты.

Опыт XIX.

Bacill. anthracis + фракция кислоты 270—310° С.

Время действия и результаты:

Концентрация.	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 рост.

Опыт № XX.

Bacill. anthracis + фракция кислоты выше 310° С.

Время действия и результаты:

Концентрация.	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 рост.

Опыт № XXI.

Bacill. anthracis + натровая соль всей смеси кислоты.

Время действия и результаты:

Концентрация.	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 рост.

Опыт № XXII.

Bacill. anthrac. + натровая соль фракции
кислоты 200—270° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	$\frac{1}{4}$ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обычный рост.

Опыт № XXIII.

Bacill. anthrac. + натровая соль фракции
кислоты 270—310° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	$\frac{1}{4}$ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обычный рост.

Опыт № XXIV.

Bacill. anthrac. + натровая соль фракции кис-
лоты выше 310° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 м.	15 м.	$\frac{1}{2}$ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обычный рост.

Примечание: натровая соль всех фракций не оказывает
никакого действия на рост.

Выводы: Башлы и споры сабровой ямы неже
способны противостоять действию нафтеновых кислот в
сравнении с *Bact. Coli commu.* и отчасти *Bacill. Turphi*
abdou. Замечательно совмещение неэффективности на-
тровых солей даже фракции кислот 200—270° С.

На *Bact. Coli commu.* и *Bacill. Turphi* натровая соль
натронов оказалась более сильное действие, чем муравьи
кислота.

IV. Опыт из *Vibrio cholerae asiatic.*

Употреблены также двухдневная бульонная культура,
показывающая все характерные признаки холерных вибрио-
нов. Заготовленные башлы из кислоты выли под микро-
скопом показали одинаковое произвольное движение. Опа-
ривший препарат вполне доказал чистоту культуры.

Опыт № XXV.

Vibrio cholerae asiatic. + вся смесь нафтено-
вых кислот.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 м.	15 м.	$\frac{1}{2}$ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Vibr. chol.</i> + 3% Acid. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обычный рост.

Опыт № XXVI.

Vibrio cholerae asiaticus + фракция кислоты
200—270° С.

Время действия 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 рост.

Опыт № XXVII.

Vibrio cholerae asiaticus + фракция кислоты
270—310° С.

Время действия 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 рост.

Опыт № XXVIII.

Vibrio cholerae asiaticus + фракция кислоты
выше 310° С.

Время действия 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	+	+	(+)	—	—	—	—	—
1:500	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № XXIX.

Vibrio cholerae asiaticus + натровая соль общей
сифицированной кислоты.

Время действия 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 рост.

Опыт № XXX.

Vibrio cholerae asiaticus + натровая соль фракция
кислоты 200—270° С.

Время действия 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 рост.

Опыт № XXXI.

Vibrio cholerae asiaticus + натровая соль
фракция кислоты 270—310° С.

Время действия 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 рост.

Опыт № XXXII.

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

Концентрация.	Время действия и результаты:						
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч. 48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	-
1:1000	+	+	+	-	-	-	-
1:200	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обычный рост.

Выводы: на холерные вибрионы инфузорная кислота действует весьма сильно. Так при концентрации 1:2000 себя себя фракция уже убивает аж, причем

- 1) для общей смеси требуется 2 часа,
- 2) для фракции кислоты 200—270° С. = 10 мин.,
- 3) " " " 270—310° С. = 1 час.,
- 4) " " " выше 310° С. = 24 "

Концентрация мюльей 1:1000 убивает холерный вибрионный жемье, вкль къ 5 минут, а только фракция кислот выше 310° С. при этой концентрации убивает через 1/2 часа.

V. Опыт с *Staphylococcus ruogen. aur.*

Опыт № XXXIII.

Staphylococcus ruogen. aur. + общ. смесь всех кислот.

Концентрация.	Время действия и результаты.						
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч. 48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	-	-	-	-
1:200	-	-	-	-	-	-	-

Staphyloc. aur.

Ac. carb.

Контроль: обычный рост.

Опыт № XXXIV.

Staphylococcus ruogen. aur. + фракция кислоты
200—270° С.

Концентрация.	Время действия и результаты:						
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч. 48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	(+)
1:1000	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обычный рост.

Опыт № XXXV.

Staphylococcus ruogen. aur. + фракция
кислоты 270—310° С.

Концентрация.	Время действия и результаты:						
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч. 48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	-	-	-	-	-
1:200	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обычный рост.

Опыт № XXXVI.

Staphylococcus ruogen. aur. + фракция
кислоты выше 310° С.

Концентрация.	Время действия и результаты:						
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч. 48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	-	-	-	-
1:200	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обычный рост.

Опыт № XXXVII.

Staphylococcus ruogen. aut. + натровая соль
общей смеси кислоты.

Время действия 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	+	+	+	+	+	+	-	-
1:500	+	+	+	+	-	-	-	-
1:200	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обычный рост.

Опыт № XXXVIII.

Staphylococcus ruogen. aut. + натровая
соль фракции кислота 200—270°.

Время действия 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	+	+	-	-	-	-	-	-
1:500	+	-	-	-	-	-	-	-
1:200	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обычный рост.

Опыт № XXXIX.

Staphylococcus ruogen. aut. + натровая
соль фракции кислота 270—310°С.

Время действия 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	+	+	+	-	-	-	-	-
1:500	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обычный рост.

Опыт № XL.

Staphylococcus ruogen. aut. + натровая соль
фракции кислота выше 310°С.

Время действия 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	+	+	+	+	+	-	-	-
1:500	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обычный рост.

Выводы: Следовательно, стерилизация дихлорной культуры *staphylococcus ruogen.* aut. достигается уже 2-м часом экспозиции кислот концентрации 1:1000, причем при последующем разведении стерилизация наступает:

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

Натровая соль нефтяных кислот действует на *Staphylococcus ruogen.* aut. тоже уже в растворах 1:1000, причем:

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

Наконец следовательно натровая соль различных фракций нефтяных кислот, видимо, сохранять дезинфицирующее свойство смеси кислоты, действуя однако слабее.

VI. Опыт с *Staphylococcus ruogen. flavus*.

Опыт № XXI.

Staphylococcus ruogen. flav. + общий сифер
всех кислот.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	4 1/2 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № XLII.

Staphylococcus ruogen. flav. + фракция кислота
200—270° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	4 1/2 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

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

Контроль: обильный рост.

Опыт № XLIII.

Staphylococcus ruogen. flav. + фракция кислота
270—310° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	4 1/2 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	—	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № XLIV.

Staphylococcus ruogen. flav. + фракция кислота
выше 310° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	4 1/2 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № XLV.

Staphylococcus ruogen. flav. + натровая соль
общей сифер кислота.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	4 1/2 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	—	—	—
1:200	+	+	+	—	—	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № XLVI.

Staphylococcus ruogen. flav. + натровая соль
фракция кислота 200—270° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	4 1/2 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № XLVII.

Staphylococcus ruogen. Flav. + натровая соль
фракции кислоты 270—310° С.

Время действия 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	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № XLVIII.

Staphylococcus ruogen. Flav. + натровая соль
фракции кислоты выше 310° С.

Время действия 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	+	+	+	+	+	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

VII. Опыт с *Staphylococcus ruogen.* alb.

Опыт № XLIX.

Staphylococcus ruogen. alb. + общая смесь
кислоты.

Время действия 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	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Staphyl. alb.

+ 3 % Ac. carb.

Контроль: обильный рост.

Опыт № L.

Staphylococcus ruogen. alb. + фракция кислоты
200—270° С.

Время действия 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 рост.

Опыт № LI.

Staphylococcus ruogen. alb. + фракция кислоты
270—310° С.

Время действия 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	+	—	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № LII.

Staphylococcus ruogen. alb. + фракция кислоты
выше 310° С.

Время действия 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 рост.

Опыт № LIII.

Staphylococcus ruogen. alb. + натровая соль общей смеси кислот.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 м.	15 м.	1/4 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	-	-
1:200	+	+	+	-	-	-	-	-
1:100	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обильный рост.

Опыт № LIV.

Staphylococcus ruogen. alb. + натровая соль фракции кислот 200—270° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 м.	15 м.	1/4 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	-	-	-	-	-	-
1:200	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обильный рост.

Опыт № LV.

Staphylococcus ruogen. alb. + натровая соль фракции кислот 270—310° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 м.	15 м.	1/4 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	-	-
1:1000	+	+	-	-	-	-	-	-
1:200	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обильный рост.

Опыт № LVI.

Staphylococcus ruogen. alb. + натровая соль фракции кислот выше 310° С.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 м.	15 м.	1/4 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	-	-	-	-
1:200	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обильный рост.

Выводы: На *staphylococcus flavus* et *albus* нефтяные кислоты действуют одинаково. Оба гроденкокса не выдерживают концентрации нефтяных кислот 1:1000, при этом действие ослабляется для

- 1) общей смеси кислот = чер. 15 минут
- 2) фракции 200—270° С. = чер. 5 "
- 3) " 270—310° С. = чер. 10 "
- 4) " выше 310° С. = чер. 15 "

Натровая соль нефтяных кислот действуют слабее. Так же полная стерилизация наступать от раствора 1:1000 для

- 1) натровой соли общей смеси кислот . . . = чер. 24 час.
- 2) " " фракции кислот 200—270° С. = чер. 15 мин.
- 3) " " " " 270—310° С. = чер. 15 мин.
- 4) " " " " выше 310° С. = чер. 2 час.

VIII. Опыт с *Streptococcus pyogenes* alb.

Опыт № LVII.

Streptococcus pyogenes albus + общая смесь
всех кислот.

Концентрация	Время действия и результаты:						
	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	-	-	-	-	-	-	-
<i>Streptococ.</i> + 3% <i>Ac. carb.</i>	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обильный рост.

Опыт № LVIII.

Streptococcus pyogenes albus + фракция
кислот 200—270° С.

Концентрация	Время действия и результаты:						
	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 рост.

Опыт № LIX.

Streptococcus pyogenes albus + фракция
кислот 270—310° С.

Концентрация	Время действия и результаты:						
	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 рост.

Опыт № LX.

Streptococcus pyogenes albus + фракция
кислот выше 310° С.

Концентрация	Время действия и результаты:						
	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 рост.

Опыт № LXI.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль
общей смеси кислот.

Концентрация	Время действия и результаты:						
	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 рост.

Опыт № LXII.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль
фракция кислот 200—270° С.

Концентрация	Время действия и результаты:						
	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 рост.

Опыт № LXIII.

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

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	(+)	-
1:100	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обильный рост.

Опыт № LXIV.

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

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	-	-	-	-	-	-	-	-

Контроль: обильный рост.

Выводы. На *Streptococcus pyog. alb.* губительно действуют все фракции инфренизых кислот из концентрации 1:200—(1/2%) уничтожая этого микроба меньше, чем через 5 минут.

Эмульсия фракции 200—270° С. инфренизых кислот уничтожает *Streptococcus pyog. alb.* уже из концентрации 1:1000 через 2 часа. Натровая соль общей смеси кислот, инертных инфренизых кислот, иная и натровая соль одина-

ных фракций действуют значительно слабее, причём только 1% раствор прокипятить через 5 минут полную стерилизацию двухдневной бульонной культуры *Streptococcus pyogenes albus*.

Раствор 1:200—(1/2%) действует слабо именно:

- 1) натровой соли общей смеси кислот чер. 24 часа,
- 2) натровой соли фракции кислота 200—270° С. чер. 2 часа,
- 3) натровой соли фракции кислота 270—310° С. чер. 48 часов.
- 4) Натровая соль фракции кислота выше 310° С. и т. д. 48 часов не убивает *Streptococ. pyog. alb.*

IX. Опыт с *Bacill. ruosseum*.

Для бактериологических опытов также употреблены двухдневные культуры этого микроба свеж-зелёного тина.

Опыт № LXV.

Bacill. ruosseum + общая смесь кислот
кислота.

Время действия и результаты:

Концентрация	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/4 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	-	-	-
1:100	-	-	-	-	-	-	-	-

Bac. ruosseum +
3% Ac. carb. | - - - - -

Контроль: обильный рост.

Опыт № LXVI.

Bacill. ruosuaueus + фракция кислота 200—270° С.

Концентрация.	Время действия и результаты:							
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	48 ч.
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	—	—	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № LXVII.

Bacill. ruosuaueus + фракция кислота 270—310° С.

Концентрация.	Время действия и результаты:							
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	48 ч.
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № LXVIII.

Bacill. ruosuaueus + фракция кислота выше 310° С.

Концентрация.	Время действия и результаты:							
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	—	—	—	—	—	—
4:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № LXIX.

Bacill. ruosuaueus + натровая соль общей силы кислота.

Концентрация.	Время действия и результаты:							
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	—	—	—	—	—	—
4:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № LXX.

Bacill. ruosuaueus + натровая соль фракция кислота 200—270° С.

Концентрация.	Время действия и результаты:							
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

Опыт № LXXI.

Bacill. ruosuaueus + натровая соль фракция кислота 270—310° С.

Концентрация.	Время действия и результаты:							
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	(+)	—	—	—	—	—	—
4:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный рост.

VII. Натриевая соль фракции кислот 270—310° С.

Полная стерилизация получалась:

Для бактерий:	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Испр. 4-27% An-carb.
B. Coli com.								Стерил. пер. 5 м.
B. Typhi					100:100			Стерил. пер. 5 м.
B. Anthracis				Не получалась даже 0,5% раствора				Стерил. пер. 4 ч.
Vibrio Cholerae asiatic.	1:1000				1:10000			Стерил. пер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aer.	1:1000				1:10000			Стерил. пер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	1:1000				1:10000			Стерил. пер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	1:1000				1:10000			Стерил. пер. 5 м.
Streptococ. pyogen. alb.	1:100				1:1000			Стерил. пер. 5 м.
B. dysenteriae	1:100							Стерил. пер. 5 м.

VIII. Натриевая соль фракции кислот выше 310° С.

(остатки).

Полная стерилизация получалась:

Для бактерий:	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Испр. 4-27% An-carb.
B. Coli com.								Не получалась даже 0,5% раствора.
B. Typhi						100:100		Стерил. пер. 4 ч.
B. Anthracis				Не получалась даже 0,5% раствора				Стерил. пер. 4 ч.
Vibrio Cholerae asiatic.	1:1000				1:10000			Стерил. пер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aer.	1:1000				1:10000			Стерил. пер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	1:1000				1:10000			Стерил. пер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	1:1000				1:10000			Стерил. пер. 5 м.
Streptococ. pyogen. alb.	1:100				1:1000			Стерил. пер. 5 м.
Bacill. dysenteriae	1:100				1:1000			Стерил. пер. 5 м.

Сравнивая теперь антимикробное действие чистых нафтеновых кислот с действием их натриевой соли, мы можем отношение между ними выразить в следующей таблице:

Общая сила кислоты.	Кислота фракции 200—270° С.		Кислота фракции 270—310° С.		Остатки кислоты выше 310° С.	
	Самая малая доза.	Натр. соль.	Самая малая доза.	Натр. соль.	Самая малая доза.	Натр. соль.
B. Coli com.	1:10000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 1 ч.	1:1000 пер. 1 ч.	1:1000 пер. 1 ч.	1:1000 пер. 1 ч.
B. Typhi	1:10000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.
B. Anthracis	1:10000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.
Vibrio Cholerae asiatic.	1:10000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.
Staphylococci pyogenes aer.	1:10000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.
Staphylococci pyogenes flav.	1:10000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.
Staphylococci pyogenes alb.	1:10000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.
Streptococci pyogenes alb.	1:10000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.
Bacill. dysenteriae	1:10000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.	1:1000 пер. 2 ч.

Следовательно натриевые соли нафтеновых кислот обладают также положительными дезинфицирующими свой-

спами, хотя и мезанам, чтобы сами кислоты. Принимая однако во расчет их легкую растворимость в воде и громадное преимущество в этом отношении перед всеми кислотами, можно их смело рекомендовать для заботы посылках на простях, напр., при дезинфекции коверных испражнений.

Самыми сильными в дезинфицирующем отношении являются кислоты фракции 200—270°С. Так как в других (а) 270—310°С. б) остаток ниже 310°С., а также и в) общая смесь проявляют дезинфицирующую силу только в отношении мезанам, чтобы у фракции 200—270°С., то отдельные изолированные кислоты (гента, сито, нона, дека и undecanofеновая) не введены в круг исследований.

Результаты нашего бактериологического исследования нефтеных кислот, согласуются с данными, полученными Н. Д. Куниным, исследовавшим антисептические свойства общей смеси кислот. Так как Куниным для получения чистой кислоты выводить из метилового эфира общей смеси, который после перегонки, содержать омыленную, то из смеси выводить из кислоты очевидно отсутствовали самые высшие гомологи, жидкой эфир которых не поддается перегонке без разложения (под обыкновенные давления). Мы поэтому полученным из числа данных сравнивать с данными, полученными нами для фракции кислота 200—270°С. Д) при чем оказывается:

	Наше исследование фракции 200—270°С.		Наше исследование фракции 270—310°С.	
	3 в.	1/2 в.	3 в.	1/2 в.
<i>Vibrio cholerae</i> vib.	—	—	—	—
<i>Staphyloc. pyog. auz.</i>	—	—	—	—
<i>Saph. pyog. albiflav.</i>	—	—	—	—
<i>Bacill. Anthracis</i>	—	—	—	—
• <i>Coli common.</i>	—	—	—	—
• <i>Typhi</i>	—	—	—	—

*) Собственно в кислотах Н. Д. Кунина следует предполагать и кислоты фракции 270—310°С., более слабо действующие.

Бактериологические исследования нефтенного мыла.

Всего нами приготовлены 3 сорта нефтенного мыла:

- а) мыло, содержащее 30% Ас. студы № I,
- б) " " " 30% " " № II,
- в) " " " 30% " " № III.

Опыты произведены таким образом, что из 0,5 куб. с. м. 20% стерилизованного раствора мыла, прибавлено 0,5 куб. с. м. двухдневной бульонной бактериальной культуры. Полученная смесь, содержащая приблизительно 10% чистого мыла, оставлена на определенное время в банке, после чего 3 планшетными иглами перенести в чистый бульон.

Опыт № 1.

Мыло содерж. 30% Ас. студы № 1.

Время действия:

	3 в.	15 м.	1/2 в.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.
<i>B. Col. com.</i>	мыло съ 30% нефт. мыла	+	+	+	—	—
	контрольное мыло	+	+	+	—	—
<i>B. Typhi.</i>	мыло съ 30% нефт. мыла (+)	—	—	—	—	—
	контрольное мыло	+	+	+	+	(+)
<i>B. Anthracis.</i>	мыло съ 30% нефт. мыла	+	+	+	+	+
	контрольное мыло	+	+	+	+	+
<i>Vibrio cholerae</i> vib.	мыло съ 30% нефт. мыла	—	—	—	—	—
	контрольное мыло	+	(+)	—	—	—
<i>Staphylococ. pyogenes</i> auz.	мыло съ 30% нефт. мыла	+	—	—	—	—
	контрольное мыло	+	+	+	—	—

Это нефтенное мыло совершенно на *Bacill. Typhi* действует значительно сильнее основного мыла, производя стерилизацию уже через 15 минут. Для убийства содержащих вибрионных требовалось даже менее 5, а для *Staphylococcus pyogenes* auz. менее 10 минут.

Опыт № II.

Мыло содержит 30% *Ac. crud.* № II.

Время действия:

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.
<i>B. Coli com.</i>	мыло с 30% <i>Ac. cr.</i> № II	+	+	+	—	—	—
	контр. основное мыло	+	+	+	—	—	—
<i>B. Typhi</i>	мыло с 30% <i>Ac. cr.</i> № II	+	+	+	(+)	—	—
	контр. основное мыло	+	+	+	+	(+)	—
<i>B. Anthracis</i>	мыло с 30% <i>Ac. cr.</i> № II	+	+	+	+	+	+
	контр. основное мыло	+	+	+	+	+	+
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	мыло с 30% <i>Ac. cr.</i> № II	—	—	—	—	—	—
	контр. основное мыло	+	(+)	—	—	—	—
<i>Staphyloc. pyoc. aur.</i>	мыло с 30% <i>Ac. cr.</i> № II	+	+	—	—	—	—
	контр. основное мыло	+	+	—	—	—	—

Опыт № III.

Мыло содержит 30% *Ac. cr.* № III.

Время действия:

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	2 1/2 ч.
<i>B. Coli com.</i>	мыло с 30% <i>Ac. cr.</i> № III	+	+	+	—	—	—
	контр. основное мыло	+	+	+	—	—	—
<i>B. Typhi</i>	мыло с 30% <i>Ac. cr.</i> № III	+	+	+	(+)	—	—
	контр. основное мыло	+	+	+	+	(+)	—
<i>B. Anthracis</i>	мыло с 30% <i>Ac. cr.</i> № III	+	+	+	+	+	+
	контр. основное мыло	+	+	+	+	+	+
<i>Vibrio Cholerae asiat.</i>	мыло с 30% <i>Ac. cr.</i> № III	—	(+)	—	—	—	—
	контр. основное мыло	+	(+)	—	—	—	—
<i>Staphyloc. pyoc. aur.</i>	мыло с 30% <i>Ac. cr.</i> № III	+	+	—	—	—	—
	контр. основное мыло	+	+	—	—	—	—

Выводы: Сравнивая действия всех трех сортов нефтяных мыл с дезинфицирующим действием основного мыла, мы находим, что значительно сильнее по отношению к *Bacill. Typhi*, *Vibrio Cholerae asiat.* и *Staphylococcus pyocyan. aur.* действует лишь мыло, приготовленное с *Ac. crud.* № I, т. е. общей смеси кислот, из которых,

никой кислоты еще не удалена. Это также совпадает с результатом общего бактериологического исследования нефтяных кислот, по которому смеси гомологов нефтяных кислот обладают более сильными дезинфицирующими свойствами, чем кислота.

При приготовлении воднистого мыла из нефтяных кислот, равнозначное всего было бы употребить именно или всю смесь, или часть кислот или еще лучше часть смеси при 200—270°С.

Исследование дезинфицирующих свойств нефтяных кислот.

Для этого исследования употреблены следующие фракции нефтяных кислот:

- 1) общая смесь всех кислот — *Acid. crud.* № I;
- 2) остаток, кипевший выше 270°С. — *Acid. crud.* № II;
- 3) остаток, кипевший выше 310°С. — „ „ № III;
- 4) очищенные нефтяные кислоты:
 - a) фракция 200—270°С,
 - b) „ 270—310°С.

Опыт № I.

Местной солью, полученной вымораживанием большого количества мыла, оставшегося в теплом месте до полного затвердевания. Когда была замечена сильная густотная золька, соль в количестве 10 куб. с. м разлита в широкие пробирки, в которых прибавлено по 5 куб. с. м 10% раствора кислоты, приготовленной посредством абсорбции с 5% раствором соды.

Содержание нефтяных кислот в исследуемой зольке приблизительно равнялось 33%.

Опыт № I)

Контр. + вода	Ан. ст.												Кислот. ст. (в % от объема)	
	№ 1			№ 2			№ 3			№ 4				
Завис.	НБ	Завис.	НБ	Завис.	НБ	Завис.	НБ	Завис.	НБ	Завис.	НБ	Завис.	НБ	
Уровень воды	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 ч.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 2 ч.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 3 ч.	+	(+)	+	(+)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)
Чер. 6 ч.	+	-	+	-	(+)	(+)	-	(+)	-	(+)	-	+	-	-
Чер. 1 день	+	(+)	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Чер. 2 дня	+	(+)	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Чер. 6 дней	+	(+)	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)

Нужно отметить, что из этого опыта видно, что жидкость находилась в пробирках, затрудняясь выделением. Нафтеновые кислоты, имея более легким испарением на верней поверхности, покрывая ее сплошным слоем.

Так как содержание стронциозорода в контрольных банках значительно уменьшилось (до 1/10), то включению его в остальных банках, едва ли можно придать большое значение.

Съ исчезновением (или уменьшением) стронциозорода, изменился и глицеринный запах, принимая неприятный, как бы кислый оттенок.

1) Объемные знаки следующие таблицы:

+	=	сильная реакция на стронциозорид,
(+)	=	слабая "
(-)	=	отсутствие "

2) Глицеринный запах весьма слабо слышится, почти никак не обнаруживая запаха кислоты.

3) Сменяется лишь запах смеси кислоты.

Опыт № II.

Это повторение первого опыта с той разницей, что жидкость здесь разлита по объемным стеклянным, допускающим чистое выделение.

Контр. + вода	Ан. ст.												Кислот. ст. (в % от объема)	
	№ 1			№ 2			№ 3			№ 4				
Завис.	НБ	Завис.	НБ	Завис.	НБ	Завис.	НБ	Завис.	НБ	Завис.	НБ	Завис.	НБ	
Уровень воды	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 час	+	+	+	+	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 2 час	+	(+)	+	(+)	+	-	+	-	+	-	+	-	+	(+)
Чер. 3 час	+	(+)	+	(+)	+	-	+	-	+	-	+	-	+	(+)
Чер. 6 час	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Чер. 1 день	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 2 дня	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 6 дней	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)

Съ исчезновением и уменьшением стронциозорода, запах глицеринной жидкости изменился, принимая кислый оттенок, но кислый вид он уже далеко сохранился без изменения.

Опыт № III.

Въ объемных банках разлита по 20 куб. с. см. глицеринной смеси соля, к которому прибавлено 20 куб. с. см. 20% водной нафтеновой кислоты, мультипропановых посредством гумми-арабика. Каждая смесь следовательно содержит 10% раствора нафтеновой кислоты.

	Контроль + вода		№ 1		№ 2		Формальдегид С		Формальдегид С, мод. сали.		Вещь, извлеченная из почвы	
	Запах	Н.С.	Запах	Н.С.	Запах	Н.С.	Запах	Н.С.	Запах	Н.С.	Запах	Н.С.
Тотчас после выливания	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 час	+	+	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	+
Чер. 2 час	+	(+)	+	-	+	-	+	-	+	-	+	(+)
Чер. 3 час	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Чер. 6 час	+	(+)	+	(+)	+	-	+	-	+	-	+	-
Чер. 1 день	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 2 дня	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)
Чер. 6 дней	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)

Опыт № IV.

35 грм. масла растерты с 700 грм. воды и на день оставлены в теплом месте. Воблащенная жидкость раслита из пробирки по 10 куб. с. м., из которых приблизительно 5 куб. с. м. 10% раствора нафтеновых кислот, мультистрированных с 5% раствором соды.

Во время опыта пробирки не вынимались.

	Контроль + вода		№ 1		№ 2		Формальдегид С		Формальдегид С, мод. сали.		Вещь, извлеченная из почвы	
	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах
Тотчас после выливания	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 час	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 2 час	+	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	+	+
Чер. 3 час	+	+	- ¹⁾	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Чер. 6 час	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Чер. 1 день	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Чер. 2 дня	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Чер. 6 дней	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+

¹⁾ Характерный фекальный запах исчез; слышится запах только свежих кислот.

Опыт № V.

	Контроль + сода		№ 1		№ 2		Формальдегид С		Формальдегид С, мод. сали.		Вещь, извлеченная из почвы	
	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах	Запах
Тотчас после выливания	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 час	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 2 час	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 3 час	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 6 час	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 1 день	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 2 дня	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Чер. 6 дней	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Рисуеть сь знаком нафтеновых кислот, даже после постепенного действия формалина, слышится хотя и ослабленный фекальный запах, — особенно, содержащий раствор соды и растворы натриных солей чистых нафтеновых кислот, но запах неясный, не отличается от контрольной.

Выводы: Составлены теперь результаты этого пяти опытов, можно прийти к заключению, что нафтеновые кислоты, даже неочищенные, так и очищенные, а также их соли дезодорирующие свойствами не обладают, хотя они в некоторых случаях способны уменьшать или заглушить гнилостный и фекальный запах. Это особенно имеет место тогда, когда кислоты из состояний способны покрыть поверхность гнилостной жидкости. В химическую же реакцию сь веществами, обуславливающими характерный запах faeces, нафтеновые кислоты, по нашему не вступають.

¹⁾ Повторно опыта № IV с тем различием, что жидкость разлита в объеме 100 мл. и до начала и во время опыта часть вынималась.

Испитание нафтеновых кислот относительно их способности задерживать рост фекальных бактерий.

Собой калъ разбивать съ водой до получения молочной кашицы. Посадки въ количестве 6 гр. роста въ обыкновенныя банки и из ней прибавлено 20 гр. закупки общей смеси нафтеновых кислот; съ такимъ расчетомъ, чтобы въ

банки № I	концентрація кислоты	равнолика	1 : 1000,
• № II	•	•	1 : 100,
• № III	•	•	1 : 25,
• № IV	•	•	1 : 10,
Банка № V	— контрольная.		

Послѣ тщательнаго свѣшенія изъ каждой банки въ промежуткахъ по 1 мин., $\frac{1}{2}$ ч., 1 ч., 2 ч., 24 ч. одна платиновая пестил поребрила въ каждую желатину, которая затѣмъ вылита въ чашки Петра. Наблюдения за ростомъ производились черезъ 24 часа. Результаты показаны въ слѣдующей таблицѣ, при чемъ значеніе:

— означаетъ отсутствіе роста,

(+) — мало колоній,

+ — много, но еще не санивавшихся колоній,

+ — много колоній, отчасти уже санивающихся.

Время дѣйствія кислоты	10 мин.		$\frac{1}{2}$ часа		1 часъ		2 часа		24 часа		Время (таблицы)
	Ростъ	Испитанъ	Ростъ	Испитанъ	Ростъ	Испитанъ	Ростъ	Испитанъ	Ростъ	Испитанъ	
Банка № I	+	•	+	•	+	•	+	•			Чер. 24 ч.
• № II	(+)	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
• № III	(+)	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
• № IV	(+)	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
Контроль:	+	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
Банка № I	+	•	+	•	+	•	+	•			Чер. 2 дни
• № II	+	•	+	•	+	•	+	•			
• № III	(+)	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
• № IV	(+)	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
Контроль:	+	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
Банка № I	+	•	+	•	+	•	+	•			Чер. 3 дни
• № II	+	•	+	•	+	•	+	•			
• № III	(+)	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
• № IV	(+)	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
Контроль:	+	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
Банка № I	+	•	+	•	+	•	+	•			Чер. 4 дни
• № II	+	•	+	•	+	•	+	•			
• № III	(+)	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
• № IV	(+)	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			
Контроль:	+	•	(+)	•	(+)	•	(+)	•			

Желатина во всѣхъ чашкахъ совершенно разлитая чер. 5 дней.

Следовательно уже концентрация 1:1000 (при действии в продолжение двух часов) в состоянии была задержать размножение золотинки на 1 день. Более сильные концентрации способны задержать рост фекальных бактерий, а также и размножение золотинки прямо пропорционально их концентрации и времени действия, при чем только лишь от 10% золотинки полной стерилизации фекальных бактерий не получалось. — На шестой день золотинка во всех чашках была развита. Фекальный запах во все время опытов был ясно замечен.

Глава III.

Действие казенных кислот на теплокровных животных.

Уже древнейшие народы, и в особенности дало с нефтяными продуктами, признали за ними некоторый терапевтический свойства. Так как нефть уже издавна употреблялась при лечении кожных болезней, чумы и ревматических болей, а выделенная из нее керосин и в настоящее время нередко считается хорошим средством против чумы.

Более или менее благотворное действие в лечении кожных болезней впоследствии приписано почти всем препаратам, приготовленным из нефти, и его можно было поэтому также ожидать от нефтяных кислот. К тому же последние обладают хорошими антисептическими свойствами, главным образом по отношению к гниющим бактериям, что делает их химическое изучение весьма желательным.

Вследствие этого соображения, нами и начаты опыты над влиянием чистых нефтяных кислот на животный организм.

Единственным литературным сообщением относительно токсичности нефтяных кислот, является сообщение И. Д. Кушнера. Означенный автор находит, что выделенная из нефти обидя сильная нефтяная кислота, как и нефтяные кислоты полученные из каучука, обладают ядовитым действием не только относительно холоднокровных животных: рыб, лягушек и рептиль, а также и весьма предно относятся на кошку и собаку.

Наши опыты поставлены с помощью свинок, кошками и собакой. Свинок нефтяными кислотами обрисовали под кожу, а кошку, как и собаку всегда индустриальными посредством гужин-арбуза, отдаленная фракция кислоты, при помощи зонда в желудок.

А. Опыт над ворсинки свиными.

Опыт I.

Морская свиная вирусная под кожу ниже обозначенными количества стерилизованной обильной смеси нафтеновых кислот. Влияние вирусной констатировано следственным наблюдением животных.

№№	Поль животных	Среднее количество нафталина	Прививание	Вес живых животных в граммах															
				Перед прививанием	Через 10 дней	Через 20 дней	Через 30 дней	Через 40 дней	Через 50 дней	Через 60 дней	Через 70 дней	Через 80 дней	Через 90 дней						
1.	Свинья	1 септ.	Бессмертная	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2.	тоже	1 септ.	не прививана	390	360	340	330	310	305	295	290	280	270	260	250	240	230	220	
3.	тоже	1,5 септ.	тоже	480	480	440	455	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4.	тоже	1,5 септ.	тоже	395	385	355	375	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5.	тоже	2,5 септ.	тоже	380	360	330	340	340	335	320	310	300	290	280	270	260	250	240	
6.	тоже	4,5 септ.	тоже	610	595	575	545	545	545	545	545	545	545	545	545	545	545	545	
6.	тоже	3,0 септ.	Прививание по рокам	320	345	320	340	315	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320

Опыт проведен, вследствие неудобств иметь еще больше количества нафтеновых кислот. Кроме доведенного указанного наден (по включением № 2), веса, балансовых наден не зафиксировано.

Опыт № II.

Свиная вирусная стерилизованная кислота фракции 200—270° С.

№№	Поль животных	Среднее количество нафталина	Прививание	Вес живых животных в граммах															
				Перед прививанием	Через 10 дней	Через 20 дней	Через 30 дней	Через 40 дней	Через 50 дней	Через 60 дней	Через 70 дней	Через 80 дней	Через 90 дней						
7.	Свинья	0,45 септ.	Обильная бактериями по рокам	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8.	тоже	0,45 септ.	не прививана	515	510	500	490	475	470	460	450	440	430	420	410	400	390	380	370
9.	тоже	1,5 септ.	тоже	515	505	495	505	505	505	505	505	505	505	505	505	505	505	505	505
			Бактериями по рокам и при этом не прививана	430	385	370	370	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10.	тоже	3,0 септ.	тоже	395	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
11.	тоже	4,0 септ.	тоже	395	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Свинья № 10 и 11 прививана по рокам и при этом не прививана.

Здесь следовательно, кроме обыкновенного уменьшения веса и веса в более легких случаях заболевания, замечается также такое заболевание (с потерей чувствительности) от больших доз, означивающееся смертью. И здесь фракции 200—270° С, как и при бактериологических опытах, проявила гораздо более сильное действие, чем обилие смеси с остальными кислотами. Воспитание свинок, произведенное аспирином Гигиенического института Д-ром А. П. Ракулом, не обнаружил никаких характерных изменений внутренних органов так же, как и во всех других опытах.

Опыт № III.

Морская свиная вирусная стерилизованная кислота фракции 270—310° С.

№№	Поль животных	Среднее количество нафталина	Прививание	Вес живых животных в граммах															
				Перед прививанием	Через 10 дней	Через 20 дней	Через 30 дней	Через 40 дней	Через 50 дней	Через 60 дней	Через 70 дней	Через 80 дней	Через 90 дней						
12.	Свинья	1,5 септ.	Обильная бактериями по рокам	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
13.	тоже	1,5 септ.	Свинья по рокам и при этом не прививана	370	340	330	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
14.	тоже	3,0 септ.	Обильная бактериями по рокам и при этом не прививана	405	390	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380
15.	тоже	3,0 септ.	тоже	415	390	385	380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Смерть свинок № 13 пришлось отнести не к действию нафтеновых кислот, а к не выясненным посторонним влияниям, так как другая контрольная свинка осталась жива и нормально здорова (если не считать уменьшения в весе), также как и свинки № 14 и 15, получившие большую дозу кислоты.

Таким образом, действие нафтеновых кислот при введении под кожу морским свинок является довольно слабым, так как смертельной дозой является лишь 3 грам. фракции 200—270° С. (самой сильной), что равняется приблизительно 6,0 граммов на килограмм веса животного. —

Опыты с известными остатками выше 310°C . надъ жерновки свинками не произведены, вследствие большой вязкости данной фракции, затрудняющей их введение под кожу. Также не даны змукисы кислотъ жерновки свинкамъ рег ос, вследствие невозможности введения инкубационного зюнда.

В. Опыты надъ кошками

Въ опытахъ надъ кошками нефтяными кислотами даны исключительно рег ос, посредствомъ инкубационного зюнда, при чемъ кислоты были жгутовсрованы посредствомъ гуани-арабана. Такъ какъ по даннымъ, полученнымъ изъ опытовъ надъ морской свинками, вредное дѣйствіе нефтяныхъ кислотъ не полное, опыты съ кошками прямо начались съ 5-тью граммами кислоты.

Опытъ № I.

2-го Октября 1902 г. Кошка вѣсила 2650 граммъ. Дано рег ос 5,0 граммъ кислоты общей смѣси. Начало опыта въ 10 часовъ 30 минутъ утра.

Получена кошка спокойна, арестъ 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 краешку кѣлки, но падаетъ обратно, при чемъ падаетъ не только на бокъ, но даже и на спину.

• 12 • успокоилась, лезить упирается головой о полъ; качается изъ стороны въ сторону.

• 1 • часъ лезить очевидно безъ сознания. Дышитъ спокойно.

Такъ прошла весь день.

3-го Октября утромъ по видимому здорова, но мѣтливо похулкин; 4-ть дано общее смѣсо. Вѣсъ ос = 2440 грм. 4-го Октября совсемъ оправилась, но вѣситъ только 2350 грм.

Въ 11 час. 30 мин. ей снова дано 5,0 грм. тѣхъ же кислотъ.
• 1 • 40 • сонна, укладывается, засыпаетъ, головой о полъ.
Въ 1 часъ 30 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. Показываетъ рвоту, которая однако не происходитъ. Сидитъ беложивой, старается подняться къ краешку кѣлки, при чемъ падаетъ обратно; это состояніе длится около 10 минутъ.

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

• 2 • 25 • Сильные судороги, головой бьетъ о полъ кѣлки, лезить на бокъ.

4 • 5 • Смерть.

Вскрытіе не обнаружало никакихъ замѣтныхъ изменений внутреннихъ органовъ.

Опытъ № II.

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

Начало опыта 11 час. 40 мин.

12 час. 10 мин. Сознана, лезить спокойно.

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

1 • 15 • Безрезультатные попытки къ рвотѣ.

1 • 35 • Конечности парализованы, лезить испугуется,

зрачки сильно расширены, не реагируют на свет. Поставлена на ноги, не в состоянии стоять.

3 час. — мин. Лежать на боку с выгнутой спиной, судороги нет.

4 " — " Смерть.

Рвота в данном опыте совсем не было.

Опыт № III.

16-го Октября 1902 г. Вись кошки = 2870 грамм. Дано 50 гр. кислоты фракции выше 310° С. Начало опыта: 3 часа 30 мин.

4 час. 30 мин. Рвота; после рвоты скелет нормально, спокойно, несколько сонлив.

4 " 45 " Сидит, качаясь из стороны в сторону.

4 " 50 " Возбужденное состояние, проделавшись около 10 минут, старается подняться на край клетки, но падает обратно; с трудом сохраняет равновесие.

5 " 10 " Сидит спокойно, реагирует на зов.

9 час. вечера. Лежать на спине голую, не реагирует больше на зов.

Ночью умерла.

Опыт № IV.

19-го октября 1902 г. Вись кошки 3040 гр. Дано рт. ок. 50 посл. гр. фракции $270-310^{\circ}$ С. Начало опыта: 1 час. 20 мин.

2 час. 30 " Сонное состояние.

2 " 30 " Конечности парализованы, не может ходить, зрачки расширены.

12 час. 30 мин. ночь умерла. Переть смертно судороги.

Рвота не было совсем.

Резюмируя теперь эти 4 опыта надь кошками, мы заключаем, что дозы из 50 гр. кислот фракций нефтеных кислот, являются уже смертельными для них (за исключением общей смеси кислоты, при которой, не смотря на жемкий запах конки, требовалось повторение приема). Признаки отравления во всех 4-х случаях такие, главным образом потеря равновесия, паралитич. конечностей; рвота не всегда выступала; во фракциях $200-270$ и $270-310^{\circ}$ С, совсем отсутствовало возбужденное состояние.

Таким образом, нефтеные кислоты в дозах 50 гр. кислоты, представляют собой специфический яд для кошек.

В. Опыт надь собакой.

Таким ядом проф. Хлопниковым в I полугодии 1902 г. уже были произведены опыты надь действиями изопропановой или общей смеси нефтеных кислот на собак, при чем собака весом около 6% неказ оказалась совершенно индифферентной даже к громадной порции в 100 гр. кислоты, яд оставался лишь исследовать как хроническое действие, которое может быть являл исто при продолжительном введении безредных разовых доз.

Опыты наши произведены надь собакою весомой в начале опыта 9500 грамм. (около $27^{\frac{1}{2}}$ фунта), весом 200-рою, жода которой была совершенно нормального состава.

Приведем здесь полученные нами результаты:

Опыты произведены с общей смесью кислот нефтеных кислот, обезжиренных посредством гумми-арабика. Кислоты даны рт. ок. посредством жолудчатого жода¹⁾.

¹⁾ Собака жила, не съедая жолудка в ист.

Число дня опыта.	Весъ собака.	Содерж. вз. воды.	М о ч а.	Привѣтствія.
Передъ опы.	5200 гр.	—	Норма, кизель рещ., искусств. бѣла.	Черезъ часъ роста. Дру- гихъ кислотъ не было. тогоже Роста не было. Роста черезъ 2 час.
12X	—	50 гр.	" " " " "	
13X	—	50 "	Норма, флюв. кизь.	
14X	—	50 "	" " " " "	
15X	5200 гр.	50 "	" " " " "	
16X	—	50 "	" " " " "	
17X	—	50 "	" " " " "	
18X	8800 гр.	50 "	" " " " "	
19X	—	50 "	" " " " "	
20X	9000 гр.	50 "	" " " " "	
21X	—	50 "	" " " " "	
22X	9600 гр.	Омлетъ прекращенъ.	" " " " "	

Тяжелъ образомъ собака въ теченіи 20 дней получила всего 50,0 гр. нафтеновыхъ кислотъ, безъ заботнаго для ея здоровья прѣза. Единственнымъ признакомъ заболевания была рвота, которая однако произошла безъ всякаго напряжения. Аппетитъ собаки во все время опыта былъ превосходный, и обыкновенно она сейчасъ послѣ опыта принималась за данную ей пищу. Даже особеннаго отвращенія къ запаху кислотъ у ней не замѣчалось, такъ какъ она нѣсколько разъ сама глотала вырванные остатки пищи.



Выводы.

- 1) По отношенію къ патогеннымъ гноероднымъ бактеріямъ нафтеновыя кислоты въ концентраціи 1:100, вполнѣ могутъ задержать 3% растворъ карболовой кислоты.
- 2) *Staphylococci pyogenes* var. flav. et alb. убиваются уже значительнѣе нафтеновыми кислотами концентраціи 1:1000 вѣнча вѣдъ черезъ 30 минутъ.
- 3) *Vibrio Cholerae* vial. умирать отъ концентраціи нафтеновыхъ кислотъ 1:1000.
- 4) На *Bac. Turbi* и *Coli* соннип. 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 содержанию углеводородныхъ атомовъ въ частнѣхъ данной кислоты.
- 6) Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ въ дезинфекціонномъ смыслѣ, дѣйствуютъ въ общемъ слабѣе солей кислотъ, хотя по отношенію къ *Bac. Turbi* и *Coli* соннип. замѣчается обратное явленіе.
- 7) Сильнымъ дезинфирующимъ свойствамъ нафтеновыхъ кислотъ по отношенію къ гноероднымъ кокамъ, какъ будто указываютъ на терапевтическое значеніе этихъ кислотъ.
- 8) Резинирующимъ приведенныя выводы, нафтеновыя кислоты могутъ быть рекомендованы, какъ надежное, специальное дезинфирующее средство противъ холерныхъ вибрионовъ и гноеродныхъ шпиробовъ.
- 9) На практикѣ сами кислоты вполнѣ могутъ быть замѣнены ихъ натровыми солями, которыя хотя и дѣйствуютъ слабѣе нафтеновыхъ кислотъ, но по своимъ антисептическимъ свойствамъ относительно холерныхъ вибрионовъ и

творожных бактерий не уступают действию карбонной кислоты.

- 10) Дезинфицирующие свойства нафтеновых кислот почти не обладают, хотя в некоторых случаях способны заглушить или масировать гнилостный и фекальный запах, что особенно важно вето тогда, когда кислоты в состоянии сполза покрывать поверхность гниющей массы.
- 11) Натронная соль нафтеновых кислот не в состоянии испарять масировать гнилостный запах.
- 12) Способ получения отдельных соединений нафтеновых кислот в частости нефти посредством окисления их сложными эфирами, должно считаться не вполне удовлетворяющим своей цели.
- 13) Ядовитость нафтеновых кислот для собак и коровки совсем незначительна.
- 14) Нафтеновые кислоты представляют собой специфической эль для кошек.
- 15) Ядовитые свойства отдельных фракций нафтеновых кислот, так же как и их дезинфицирующие свойства, уменьшаются с увеличением содержания углеродистых атомов в частости кислоты; больше всего вероятно из фракции 200—270° С.
- 16) Характерной картиной при отравлении кошек нафтеновыми кислотами является следующая: рвота, сонливость, паралич конечностей, особенно задних, и, главным образом, потеря равновесия; конна является на бок и при падении переворачивается на спину.
- 17) Судя по клиническим признакам и скоро наступившей смерти, нафтеновые кислоты приходится причислять к ядовитым веществам, вероятно действующим непосредственно на головной мозг.

Положения.

- 1) Сильное антисептическое действие всяких фракций нафтеновых кислот на творожных бактерий заслуживает внимания.
- 2) Клиническое и фармакологическое исследование нафтеновых кислот было бы весьма своевременно.
- 3) Было бы желательно ввести в курс для фармацевтов анализ мочи, а также преподавание основных начал бактериологии, насколько это потребно для аптечной практики.
- 4) Желательно, чтобы гг. врач на рецептах обозначали точно способ употребления лекарства, вместо привычных: «как сказано, внутреннее, наружное, по назначению».
- 5) Желательно, чтобы рецепты писались врачами на латинских языках в аптеках.
- 6) Желательно выработка специального способа стерилизации лекарственных веществ.
- 7) При современной университетской подготовке студентов фармацевты должны бы подвергаться особой экзамену по предмету исследования питательных веществ и по анализу мочи.

Оглавление.

Введение 3

Литературная часть.

Глава I. Несколько слов о сырой нефти и ее первичной обработке.	
Химическая природа нефти	7
Техническая обработка нефти	10
Глава II. Нефтезные отбросы.	
Кислые отбросы или т. н. кислотный газарь	14
Щелочные отбросы	20
Глава III. Нефтезные кислоты.	
Литературные данные о нефтезных кислотах вообще	22
Конституция нефтезных кислот	25
Химическая промышленность нефтезных кислот	27
Глава IV. Препараты нефтезных кислот и их свойства	28

Собственная исследования.

Глава I. Химическая часть.	
Выделение нефтезных кислот из отбросов	30
Очистка сырых кислот	41
Испарение отщепляемых соединений	45
Нагревая соль отщепляемых фракций кислот	48
Нефтезные мыла	49
Глава II. Бактериологическая часть.	
Конечные результаты бактериологического исследования	59
Бактериологическое исследование нефтезных мыл	65
Дезинфицирующие свойства нефтезных кислот	67
Глава III. Действие нефтезных кислот на теплостойких животных	104
Общие выводы	112
Павшие	115

291915

Харьк. Мед. Институт

НАУКОВА БИБЛІОТЕКА