

Его Высочайшему  
Городу Александру Третьему  
Строганову

ИЗСЛѢДОВАНИЕ

о чужеземныхъ  
и родныхъ минеральныхъ водахъ

ОДЕССКИХЪ ЦѢЛЕБНЫХЪ

ЛИМАНОВЪ и ГРЯЗЕЙ.

А. ВЕРИГО,

Профессора химіи при Новороссійскомъ Университетѣ.

Издание Одесскаго Бальнеологическаго Общества.

ОДЕССА.

Типографія Л. Нитче, домъ № 30.

1880.

Стр. 5492

ИЗСЛѢДОВАНІЕ  
ОДЕССКИХЪ ЦѢЛЕБНЫХЪ

ЛИМАНОВЪ и ГРЯЗЕЙ.

А. ВЕРИГО,

Профессора химіи при Новороссійскомъ Университетѣ.

Издание Одесскаго Бальнеологическаго Общества.

ОДЕССА.

Типографія Л. Нитче, домъ № 30.

1880.

Дозволено цензурою. Одесса, 19-го августа 1880 года.



С. 107.  
3492.

Благосклонному вниманию  
ОДЕССКАГО ГОРОДСКАГО УПРАВЛЕНІЯ

посвящаетъ

авторъ

НАУКОВА БІБЛІОТЕКА ОНУ ім. І.І. МЕЧНИКОВА

НАУКОВА БІБЛІОТЕКА ОНУ ім. І.І. МЕЧНИКОВА

Часть первая.



Къ Одесскому заливу Чернаго моря прилегають два лимана: Буяльницкій и Хаджибейскій. Они тянутся почти параллельно въ формѣ узкихъ длинныхъ извилистыхъ лентъ въ двухъ глубокихъ ложбинахъ, отдѣленныхъ одна отъ другой и окруженныхъ со всѣхъ сторонъ плоскою возвышенностью. — Это двѣ параллельныя узкія рытвины, два оврага въ подступающей къ морю плоской возвышенности, которая, не дойдя до моря, вдругъ обрывается; отъ подошвы ея обрыва и береговъ обоихъ лимановъ стелется ровная гладкая низменность вплоть до самаго моря. — Буяльницкій лиманъ ближе подступаетъ къ морю, его берега отдѣляетъ отъ моря лишь низменность въ  $1\frac{1}{2}$  версты длиною, тогда какъ между моремъ и Хаджибейскимъ лиманомъ тянется низменность въ 4 версты.

Почва этой Пересыпи несомнѣнно нанесена морскимъ прибоемъ. Она состоитъ изъ кварцеваго песку, множества болѣе или менѣ мелкихъ обтертыхъ обломковъ раковинъ и небольшого количества глины. — Изъ этого-же матеріала состоитъ и морской берегъ: это тотъ-же морской песокъ, который и теперь шлифуется и измельчается

передвигаемый морскою волною по отлогому берегу моря. Когда-то морскія волны измелчали эти раковины, шлифовали этот песокъ пересыпской почвы; они ходили по всему простору пересыпи и, вливаясь въ оба узкіе оврага, виѣдрялись далеко между обрывомъ плоской возвышенности, такъ далеко, что глазъ давно уже переставалъ отличать на горизонтѣ синюю полосу моря.

Но подступающіе къ морю обрывы плоскихъ возвышенностей препятствовали свободному движенію морскаго песка отъ удара волнъ; песокъ здѣсь накоплялся, образовывалась гряда, которая росла и разрасталась все выше и дальше; двѣ такихъ гряды отъ противулежащихъ обрывовъ сошлись, выросли и отгородили море. — Отгороженная на мелкой низменности въ видѣ тонкаго слоя, морская вода испарилась съ поверхности, обнаживъ бывшее морское дно и лишь въ двухъ болѣе глубокихъ оврагахъ осталась морская вода. И вотъ эти узкіе длинные кусочки моря тянутся, навсегда отдѣленные широкими пересыпами, одинъ подъ именемъ Хаджибейскаго лимана на 31 версту, другой подъ именемъ Буяльницкаго лимана на 28 версть. При этой значительной длинѣ лиманы обладаютъ среднею шириною около 2 верствъ, то расширяясь нѣсколько, то суживаясь въ значительной степени.

Если, обратясь спиною къ морю, смотрѣть по направленію къ лиманамъ, то прежде всего бросается въ глаза обрывъ подступающей къ морю плоской возвышенности, которая раздѣляетъ оба лимана. Она носитъ въ этомъ мѣстѣ названіе Жеваховой горы. — На лѣво отъ Жеваховой горы, между нею и другою возвышенностью, на которой расположены Буяльницкіе хутора, тянется обширная пересыпь, достигающая на прямомъ разстояніи 4-хъ верствъ

Хаджибейскаго лимана. На право отъ Жеваховой горы тянется другая менѣе обширная пересыпь, которая на разстояніи  $1\frac{1}{2}$  версты достигаетъ Буяльницкаго лимана.

Исслѣдованіе пересыпи, тянущейся къ Хаджибейскому лиману, показало, что часть ея, прилегающая къ Жеваховой горѣ и тянущаяся затѣмъ вдоль морскаго берега къ другой возвышенности, часть занятая хуторами, деревнею Балтовкою и бывшими Левшинскими плантаціями, защищавшими Одессу отъ тучъ переносаго песка, лежитъ выше морскаго уровня, поднимаясь около Жеваховой горы иногда до 4-хъ футовъ надъ уровнемъ моря. Нисходя затѣмъ постепенно и незамѣтно для глаза по направленію къ Буяльницкой возвышенности и въ сторону Хаджибейскаго лимана, почва пересыпи вскорѣ достигаетъ горизонта морскаго уровня, опускается, приближаясь къ лиману, все ниже и ниже морскаго уровня и постепенно и незамѣтно ниспадаетъ у береговъ лимана до 11 футовъ ниже уровня моря.

Очевидно, что лишь нанесенная моремъ возвышающаяся надъ его уровнемъ гряда песка препятствуетъ морю залить всю эту мѣстность сплошною массою воды, обративъ ее въ узкій морской заливъ, глубина котораго достигала бы 11 футовъ у береговъ лимана.

Совершенно въ такомъ-же отношеніи къ морю находится и другой лиманъ, лежащій справа отъ Жеваховой горы и отдѣленный отъ моря лишь пересыпью въ  $1\frac{1}{2}$  версты длиною. Поверхность Буяльницкаго лимана лежитъ болѣе 2-хъ сажень ниже уровня моря.

Оба лимана представляютъ ни что иное какъ разъединенные съ моремъ морскіе заливы; ихъ вода есть остатокъ морской воды, проникавшей въ эти заливы. Морская вода, наполняющая оба лимана, не находится въ одинаковыхъ условіяхъ.



Хаджибейскій лиманъ глубже (глубина достигаетъ до 6 саж.) вся масса его воды больше, чѣмъ масса воды Куяльницкаго лимана и отношеніе поверхности воды ко всей массѣ воды въ Хаджибейскомъ лиманѣ меньше нежели въ Куяльницкомъ.

Это обусловливаетъ то, что Хаджибейскій лиманъ, имѣя меньшую поверхность испаренія по отношенію ко всей массѣ воды, менѣе сгущается отъ испаренія, нежели Куяльницкій лиманъ. Въ оба лимана стекаетъ съ окружающей ихъ плоской возвышенности балками и небольшими рѣчками масса воды, образующейся изъ атмосферныхъ осадковъ, при чемъ въ Хаджибейскій лиманъ протекаетъ большее количество такой прѣсной воды, нежели въ Куяльницкій. Болѣе разбавленная прѣсною водою рапа Хаджибейскаго лимана не успѣваетъ при одинаковыхъ условіяхъ достигать отъ испаренія такой концентраціи, какъ менѣе разжиженная рапа Куяльницкаго лимана.

Отъ этихъ обстоятельствъ зависитъ то, что какъ уровень лимановъ, такъ и концентрація ихъ рапы измѣняются не одинаково, и подвергаются колебаніямъ не въ одинаковой степени.

Рапа Куяльницкаго лимана, разбавленная осенними дождями и растаявшимъ снѣгомъ весною до 5° по Бомэ, можетъ подвергнуться лѣтомъ такому сильному сгущенію, что уровень лимана опустится на 3 сажени ниже уровня моря, а рапа достигнетъ такой концентраціи, что не можетъ содержать въ растворѣ всей соли и выдѣляетъ часть ея, т. е. лиманъ становится самосадочнымъ.

Рапа Хаджибейскаго лимана успѣваетъ во время лѣтнихъ жаровъ сгуститься лишь до 7° Бомэ. Эта рапа никогда не достигала той концентраціи, при которой происхо-

дитъ выдѣленіе соли. Хаджибейскій лиманъ никогда не осаждалъ самъ, вслѣдствіе сгущенія соли, онъ не былъ ни разу самосадочнымъ.

И такъ, въ обоихъ лиманахъ мы имѣемъ морскую воду, различной для обоихъ лимановъ и мѣняющейся для каждаго лимана концентраціи. Весьма естественно приписать этой рапѣ лимановъ и всѣ свойства морской болѣе или менѣе сгущенной воды. Можно смѣло утверждать, что въ растворѣ рапа этихъ лимановъ содержитъ ту-же самую соль, которая заключается въ морской водѣ; соляная масса лиманной рапы должна быть тождественна съ соляною массою моря; она должна имѣть тотъ-же характеръ, какъ и соляная масса моря. Эти выводы дѣлались и дѣлаются съ полною увѣренностью. Стоитъ сгустить выпариваніемъ морскую воду и получится рапа, тождественная съ рапою лимановъ.

Установимъ-же прежде всего характеръ морской воды, т. е. — собственно характеръ находящейся въ морской водѣ соли, обращая при этомъ главнѣйшимъ образомъ вниманіе на морскую воду Одесскаго залива.

Морская вода Одесскаго залива содержитъ мало соляной массы по сравненію съ водою Средиземнаго моря и притомъ количество соли измѣняется. Все это зависитъ отъ того, что въ это мѣсто Чернаго моря вливаются большія рѣки, приносяція то большія, то меньшія количества прѣсной воды. Содержаніе соли въ водѣ Одесскаго залива найдено мѣняющимся отъ 0,8 до 1,5%.

Эти 0,8 — 1,5% соляной массы, остающіеся послѣ выпариванія 100 ч. морской воды, представляютъ смѣсь нѣсколькихъ солей, отношеніе между количествами которыхъ остается почти постояннымъ для всякой морской



воды. Значительно мѣняется лишь общее количество соли; а отношеніе между отдѣльными солями, входящими въ смѣсь соляной морской массы, мѣняется лишь очень мало и въ этомъ обстоятельствѣ можно найти признакъ, достаточный для того, чтобы вполне установить особенный характеръ морской соляной массы, а вмѣстѣ съ тѣмъ и характеръ морской воды.

Изъ составныхъ частей солей, входящихъ въ составъ соляной массы моря, мы обратимъ вниманіе на слѣдующія четыре: хлоръ, сѣрная кислота, известь и магнезія. — Эти составныя части соли могутъ группироваться въ различныя формы соединений въ зависимости отъ условій, въ которыя поставлена соляная масса. Для нашей цѣли удобнѣе, не связывая ихъ ни въ какія опредѣленные соединения, разсматривать лишь взаимныя ихъ количественныя отношенія, въ которыхъ они входятъ въ составъ морской соляной массы. При этомъ, конечно, намъ нужно будетъ выбрать которое нибудь изъ названныхъ веществъ за единицу для нашихъ сравненій и къ ней относить количество остальныхъ трехъ веществъ, какъ они входятъ въ составъ соляной массы моря. Мы выберемъ за такую единицу для нашихъ сравненій хлоръ и будетъ относить къ нему всѣ остальные вещества, которыя мы отличаемъ въ составѣ морской соляной массы. Для этого мы обозначимъ количество хлора въ соляной массѣ черезъ число 100 и выразимъ количество трехъ остальныхъ веществъ морской соляной массы — сѣрную кислоту, известь и магнезію — по отношенію къ этому количеству хлора.

При такомъ условіи мы выведемъ изъ сдѣланныхъ химической лабораторіи Университета анализовъ морской воды, слѣдующія данныя.

Въ высушенной соляной массѣ морской воды изъ Одесскаго залива на 100 ч. содержащагося въ ней хлора приходится:

Сѣрной кислоты.		Извести.		Магнезіи.	
въ 1868 г.	въ 1878 г.	въ 1868 г.	въ 1878 г.	въ 1868 г.	въ 1878 г.
14,8	11,8	4,27	3,5	12,6	11,6

Изъ этихъ анализовъ видно, что составъ соляной массы моря въ Одесской бухтѣ мѣняется и, какъ я уже сказалъ, это измѣненіе зависитъ отъ большаго или меньшаго притока рѣсныхъ водъ, приносимыхъ вливающимися въ море большими рѣками. Эта рѣчная вода приноситъ съ собою соляную массу, въ которой въ значительной степени преобладаетъ известь и магнезія по отношенію къ хлору и, разбавляя морскую воду, рѣчная вода измѣняетъ въ то-же время и отношеніе между хлоромъ и другими составными частями соляной массы.

Обращаясь къ вышеприведеннымъ результатамъ анализа соляной массы моря, я прежде всего обращаю вниманіе на то, что количества извести, содержащейся въ соляной массѣ, далеко не хватаетъ на насыщеніе сѣрной кислоты для обращенія ее въ гипсъ, такъ что за образованіемъ гипса остается еще значительное количество сѣрной кислоты, которое можетъ распредѣляться между магнезією и щелочами соляной массы.

Дѣйствительно, для полнаго насыщенія и обращенія въ гипсъ на 10 ч. сѣрной кислоты требуется 7 ч. извести; а въ соляной массѣ морской воды, по приведеннымъ выше анализамъ, на 10 ч. сѣрной кислоты приходится лишь 2,9 ч. извести. Этотъ излишекъ сѣрной кислоты про-



тивъ извести составляетъ характерную черту соляной массы моря вообще и обусловливаетъ то, что изъ соляной массы моря часть сѣрной кислоты можетъ быть выдѣлена или съ магnezіею или съ щелочами, смотря по особеннымъ условіямъ. Такое выдѣленіе этого излишка сѣрной кислоты съ натромъ производится съ техническою цѣлію въ обширныхъ размѣрахъ на нѣкоторыхъ французскихъ салинахъ, гдѣ на получающейся такимъ образомъ глауберовой соли основываютъ содовое производство безъ помощи отдѣльно добываемой сѣрной кислоты.

Такъ какъ рапа обоихъ лимановъ есть ни что иное, какъ сгустившаяся морская вода, то естественно перенести на соляную массу этой рапы тотъ характеръ, который мы замѣтили въ соляной массѣ моря и ожидать и, пожалуй, утверждать, что и въ соляной массѣ лиманной рапы количество сѣрной кислоты значительно превышаетъ то, которое необходимо для полнаго насыщенія извести, что изъ этой соляной массы можно поэтому выдѣлить при надлежащихъ условіяхъ излишекъ сѣрной кислоты въ соединеніи съ магnezіею или щелочами, что можно и на соляной массѣ лиманной рапы основать содовое производство, подобно тому, какъ это дѣлается съ соляною массою моря.

Эти выводы до такой степени естественны и основательны, что съ одной стороны не остановились наложить на общество, разрабатывающее рапу Куяльницкаго лимана, обязательство устроить содовое производство на имѣющей быть добытою изъ рапы глауберовой соли; а съ другой стороны ни на минуту не задумались принять это обязательство.

Тѣмъ не менѣе результаты очень тщательнаго изслѣдованія привели къ совершенно неожиданному выводу: соляная масса рапы обоихъ лимановъ рѣзко отличается

отъ соляной массы моря и отличие это можно вкратцѣ выразить тѣмъ положеніемъ, что изъ соляныхъ массъ лиманной рапы нельзя добыть ни единого атома глауберовой соли.

Въ практикѣ это различіе сводится поэтому на то, что на соляной массѣ моря можно основать содовое производство безъ помощи отдѣльно добываемой сѣрной кислоты; а по отношенію къ соляной массѣ рапы обоихъ лимановъ этого сдѣлать нельзя.

Я останавливаюсь надъ этимъ, чтобы обратить вниманіе бальнеологовъ на то, что различіе рапы лимановъ отъ морской воды не состоитъ только въ большей степени концентрации, но обусловливается и другимъ характеромъ соляныхъ массъ лиманной рапы. Не все равно купаться ли въ морѣ, или въ лиманахъ не только потому, что рапа обоихъ лимановъ, какъ говорятъ, крѣпче, гуще морской воды; но и потому, что въ рапѣ лимановъ содержится другая соль, соляная масса иного характера, нежели въ морской водѣ.

Я считаю по этому необходимымъ основательно доказать высказанное мною различіе въ характерѣ соляныхъ массъ моря и лимановъ.

Вотъ результатъ анализа рапы Хаджибейскаго лимана:

Вода была зачерпнута 18 іюля 1871 г., удѣльный вѣсъ при 18° С = 1,046 = 6° Бомэ \*).

Во 100 сс. воды найдено 6,11 граммъ содержащейся въ растворѣ соляной массы слѣдующаго состава:

Хлористаго натрія . . . . .	4,49
Хлористаго магнія . . . . .	0,76
Хлористаго калия . . . . .	0,40
Сѣрно-кислой извести . . . . .	0,44
Бромистаго калия . . . . .	0,012

\*) Анализъ Г. Датенидзе.



Для того, чтобы сравнить составъ соляной массы Хаджибейскаго лимана съ соляною массою моря, мы обратимъ вниманіе на отношеніе между количествомъ хлора, сѣрной кислоты, извести и магнезін, содержащихся въ соляной массѣ лимана, принявъ количество хлора = 100.

Тогда изъ результатовъ анализа мы получимъ слѣдующія данныя.

На 100 ч. хлора, входящаго въ составъ соляной массы Хаджибейскаго лимана, приходится:

Сѣрной кислоты.	Извести.	Магнезін.
7,42	5,2	5,1.

Эти данныя анализа самымъ рѣшительнымъ образомъ приводятъ къ неожиданному выводу, что въ соляной массѣ Хаджибейскаго лимана содержится извести ровно столько, сколько нужно для насыщенья всей сѣрной кислоты и обращенья ея въ гипсъ.

Ясно, слѣдовательно, что рапа Хаджибейскаго лимана, представляющая остатокъ морской воды, содержитъ однако соль совершенно отличную по своему характеру отъ морской соли, и отличіе это сводится на то, что въ составъ соли этого лимана известъ входитъ въ гораздо бѣльшей пропорціи, нежели въ морскую соль и притомъ—именно въ пропорціи, какая требуется для полнаго насыщенья сѣрной кислоты.

Совершенно тотъ-же выводъ вытекаетъ изъ результатовъ анализа рапы Куяльницкаго лимана. Эта рапа была анализируема въ лабораторіи нѣсколько разъ и всегда съ однимъ и тѣмъ-же результатомъ. Я приведу анализъ рапы, почерпнутой въ 1872 году \*).

Рапа имѣла удѣльный вѣсъ при 17° Р = 1,1624 — по Бомэ 21°.

\*) Анализъ Г. Тегартена.

Ва 100 ч. рапы найдено въ растворѣ 20,33 ч. соляной массы, слѣдующаго состава:

Хлористаго натрія.	14,70
Хлористаго магнезія.	4,15
Хлористаго калия.	0,69
Сѣрно-кислой извести.	0,71

На 100 ч. хлора, входящаго въ составъ этой соляной массы, приходится:

Сѣрной кислоты.	Извести.	Магнезін.
3,24	2,26	14.

Этотъ анализъ показываетъ, что соляная масса Куяльницкаго лимана существенно различается по своему характеру отъ соляной массы столь близкаго и родственнаго ему Чернаго моря и различіе это совершенно такого-же рода, какъ то, которое мы нашли для соляной массы Хаджибейскаго лимана: оно сводится и здѣсь на то, что соляная масса Куяльницкаго лимана содержитъ лишь столько сѣрной кислоты, сколько именно необходимо для обращенья всей извести въ сѣрно-кислую известъ.

Итакъ, соляныя массы обоихъ лимановъ тождественны между собою по своему характеру и обѣ существенно и въ одинаковыхъ признакахъ отличаются отъ соляной массы моря.

Это отличіе рапы лимановъ отъ морской воды сказывается главнымъ образомъ при выпариваніи какъ въ характерѣ продуктовъ, которые выдѣляются въ кристаллическомъ видѣ при сгущеніи, такъ и въ свойствахъ остающагося густаго рассола.

Сгущеніе выпариваніемъ какъ морской воды, такъ и рапы лимановъ, доведенное до такой концентраціи, при которой происходитъ выдѣленіе изъ раствора кристалличе-



«свихъ осажденій, есть процессъ, существенно измѣняющій самый составъ и характеръ остающейся въ разсолѣ соляной массы. Содержащаяся въ морской водѣ и лиманной рапѣ соляная масса не есть однородное въ химическомъ смыслѣ вещество; это смѣсь нѣсколькихъ веществъ, отвѣчающихъ опредѣленнымъ условіямъ и могущихъ посредствомъ взаимодействия при измѣненныхъ условіяхъ перегруппировывать свои составныя части въ другія формы, отвѣчающія новымъ условіямъ.

Сгущеніе раствора, содержащаго такое однородное вещество, какъ напр., поваренная соль, доведенное до густоты, при которой происходитъ выдѣленіе бывшаго въ растворѣ вещества, ведетъ только къ уменьшенію общаго количества раствора, не измѣняя его характера, ни даже степени его густоты. Какъ только при какой-нибудь опредѣленной температурѣ густота раствора дойдетъ до степени выдѣленія кристалловъ поваренной соли, такъ уже дальнѣйшее большее сгущеніе дѣлается невозможнымъ. Если напр., выпаривать растворъ поваренной соли при  $15^{\circ},5\text{C}$ ., то онъ достигнетъ до густоты выражаемой удѣльнымъ вѣсомъ 1,204 и будетъ содержать при этомъ въ растворѣ 26,34% поваренной соли. Но затѣмъ дальнѣйшимъ выпариваніемъ при этой температурѣ нельзя сдѣлать этотъ растворъ гуще, такъ какъ при дальнѣйшемъ испареніи будетъ выдѣляться изъ раствора соль въ кристаллическомъ видѣ и густота остающаго раствора не перейдетъ 1,204 до полнаго его высыханія.

Совсѣмъ иное при испареніи лиманной и морской воды, содержащихъ въ растворѣ смѣсь неоднородныхъ веществъ. Въ этомъ случаѣ выдѣляющееся — по достиженіи отъ выпариванія нѣкоторой концентрации — вещество отлично отъ того,

которое остается при этомъ въ растворѣ въ разсолѣ, такъ что за его выдѣленіемъ составъ оставшейся соляной массы измѣняется. Дальнѣйшее испареніе можетъ вести за собою большее сгущеніе разсола, при чемъ происходятъ новыя выдѣленія соляныхъ массъ въ кристаллическомъ видѣ; но эти выдѣленія отличны по своей природѣ отъ предыдущихъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ составъ и природа оставшейся въ растворѣ соляной массы снова измѣнилась. Если-бы напр. въ предыдущемъ примѣрѣ мы исходили-бы изъ раствора поваренной соли съ уд. вѣсомъ 1,1115, а слѣдов. съ 15% пов. соли, и, доведя его выпариваніемъ до густоты 1,204, мы выдѣлили-бы нѣкоторую часть поваренной соли въ кристаллич. видѣ, а затѣмъ, сливъ съ осадка оставшійся разсолъ (уд. в. 1,204), мы разбавили-бы его перегнанною водою до уд. вѣса 1,1115, то мы получили-бы жидкость совершенно тождественную съ тою, которая послужила исходомъ для нашего опыта, только, конечно, мы получили-бы ее въ меньшемъ противъ прежняго количествѣ.

Не то было-бы, если-бы мы сдѣлали совершенно такой же опытъ съ лиманною или морскою водою. Сгущая напр. морскую воду, отдѣляя выдѣлившуюся соляную массу и разбавляя оставшійся разсолъ до первоначальной густоты, мы получимъ жидкость, весьма отличную по характеру соляной массы отъ морской, и это будетъ въ особенности рѣзко, если сгущеніе было доведено до значительной степени и отдѣлено такимъ образомъ значительное количество соляной массы.

Разсолы лиманной рапы и морской воды, выдѣлившіе осадки соляной массы, отличаются отъ первоначальнаго матеріала, изъ котораго они произошли, не только концентраціею, густотою, но и характеромъ содержащихся въ



нихъ соляныхъ массъ. Говоря объ этомъ, я конечно имѣю въ виду то, что въ бальнеологическомъ отношеніи жидкости, содержащія въ растворѣ различныя по своей природѣ соляныя массы, могутъ имѣть различное значеніе; а въ настоящемъ случаѣ мы можемъ имѣть по крайней мѣрѣ двѣ пары различныя въ бальнеологическомъ отношеніи жидкостей: болѣе или менѣе сгущенная морская вода и разсолъ изъ морской воды, выдѣлившей часть своей соляной массы; болѣе или менѣе сгущенная лиманная рапа и разсолъ изъ лиманной рапы, выдѣлившей часть своей соляной массы.

Вотъ по этому я считаю необходимымъ прослѣдить различіе, проявляющееся въ продуктахъ, получающихся при сгущеніи какъ морской воды, такъ и рапы лимановъ. Что касается до морской воды, то въ этомъ направленіи существуютъ уже опыты, результатомъ которыхъ можно воспользоваться.

Усиглаіо подвергалъ систематическому выпариванію воду Средиземнаго моря противъ салинъ около г. Сеть, изучая при этомъ какъ выдѣляющуюся соляную массу, такъ и разсолъ. Я съ своей стороны выпаривалъ рапу Куяльницкаго лимана, изучая также какъ выдѣляющуюся соляную массу, такъ и остающійся разсолъ. Изъ этихъ данныхъ можно составить понятіе какъ о различіи въ характерѣ соляныхъ массъ лимановъ и моря, такъ и о различномъ ихъ отношеніи при выпариваніи рапы и морской воды.

Для выпариванія была употреблена та самая рапа Куяльницкаго лимана, анализъ которой былъ приведенъ выше. Выпариваніе было доведено при температурѣ 35 — 40° до удѣльнаго вѣса 1,218 или до 26°Б. Выдѣлившаяся при

выпариваніи соляная масса состояла главнѣйшимъ образомъ изъ поваренной соли. Вотъ ея анализъ:

Хлористаго натрія . . . . .	93,61
Хлористаго магнія . . . . .	1,80
Сѣрно-кислой извести . . . . .	4,59

Въ оставшемся разсолѣ содержалось 25,60% соляной массы слѣдующаго состава \*):

Хлористаго натрія . . . . .	12,73
Хлористаго калия . . . . .	1,66
Хлористаго магнія . . . . .	10,73
Сѣрно-кислой извести . . . . .	0,48

Полученные результаты показываетъ, что выпариваніе рапы произвело весьма замѣтное измѣненіе въ составѣ первоначальной соляной массы: за выдѣленіемъ осадка, состоящаго главнѣйшимъ образомъ изъ поваренной соли и гипса, въ соляной массѣ оставшагося разсола начинаетъ значительнымъ образомъ выдвигаться хлористый магній и становится замѣтнымъ хлористый калий. Замѣтимъ кромѣ того, что выдѣлавшаяся соляная масса не содержитъ никакой другой сѣрно-кислой соли; кромѣ гипса, въ разсолѣ осталось лишь очень мало сѣрной кислоты и извести и притомъ оба вещества содержатся въ количествахъ, какъ разъ вполнѣ насыщающихъ другъ друга.

Посредствомъ дальнѣйшаго выпариванія плотность разсола была доведена до 1,2266 или до 30°Б. Выдѣлившаяся при этомъ соляная масса имѣла слѣд. составъ:

Хлористаго натрія . . . . .	92,5
Хлористаго калия . . . . .	3,56
Хлористаго магнія . . . . .	2,05
Сѣрно-кислой извести . . . . .	1,89

\*) Анализъ разсола произведенъ Г. Тегартенъ.



Въ оставшемся густомъ разсолѣ содержалось 25,71% соляной массы, слѣдующаго состава \*):

Хлористаго натрія . . . . .	8,26
Хлористаго калия . . . . .	1,00
Хлористаго магнія . . . . .	15,95
Сѣрно-кислой извести . . . . .	0,50
	25,71

Характернымъ для соляной массы этого разсола является рѣзкое преобладаніе хлористаго магнія (61,9%) надъ другими составными частями и отсутствіе всякихъ другихъ сѣрно-кислыхъ солей, кромѣ незначительнаго количества гипса. Этимъ-же послѣднимъ признакомъ отличается и выдѣлившаяся при выпариваніи соль.

Наконецъ разсолъ былъ доведенъ стущеніемъ до удѣла 1,2985 = 34%В. и за отдѣленіемъ выдѣлившейся соляной массы былъ подвергнутъ анализу. Въ немъ найдено 31,90% растворенной соляной массы слѣдующаго состава:

Хлористаго натрія . . . . .	0,53
Хлористаго калия . . . . .	1,10
Бромистаго калия . . . . .	0,45
Хлористаго магнія . . . . .	29,58
Сѣрно-кислой извести . . . . .	0,24
	31,90

Какъ видно, соляная масса этого густаго разсола состоитъ главнѣйшимъ образомъ изъ хлористаго магнія, который составляетъ 92,7% всей соли; за нимъ слѣдуетъ хлористый калий и весьма замѣтныя количества бромистаго калия (1,4%); вся главная масса хлористаго натрія успѣла уже выдѣлиться. Замѣтимъ и здѣсь, что въ составъ соляной

\*) Анализъ Г. Тегартена.

массы этого разсола вовсе не входятъ никакія другія сѣрно-кислыя соли, кромѣ гипса.

Соляная масса этого густаго, какъ-бы маслянистаго разсола вовсе не похожа на соляную массу первоначальной рапы. Хлористый натрій, имѣвшій такое преобладающее значеніе въ первоначальной соляной массѣ, стущевывается совершенно въ соляной массѣ этого послѣдняго разсола, уступая мѣсто хлористому магнію; кромѣ того я полагаю, что въ бактериологическомъ отношеніи содержащаяся въ этой соляной массѣ количества хлористаго калия и въ особенности — бромистаго калия получаютъ весьма важное значеніе. Такой разсолъ будетъ дѣйствовать на организмъ иначе, нежели первоначальная рапа и притомъ — другими составными частями своей соляной массы. Важное значеніе этого разсола выяснится еще болѣе, когда мы обратимъ вниманіе на содержаніе іода.

Составъ соляной массы разсола таковъ, что при дальнѣйшемъ выпариваніи можно ожидать выдѣленія изъ него двойной соли хлористаго калия и хлористаго магнія. Это дѣйствительно подтверждаетъ опытъ. При дальнѣйшемъ стущеніи раствора изъ него выдѣляется масса игольчатыхъ кристалловъ, необычайно жадно притягивающихъ изъ воздуха влагу, такъ что если разсолъ вмѣстѣ съ выдѣлившимися кристаллами оставить стоять въ комнатѣ при 17°, то, притягивая изъ воздуха влагу, кристаллы расплываются и скоро совсѣмъ исчезаютъ.

Анализъ привелъ къ слѣдующему составу этихъ высушенныхъ кристалловъ.

Хлористаго натрія . . . . .	0,10
Хлористаго калия . . . . .	14,62
Хлористаго магнія . . . . .	83,68
Сѣрно-кислой извести . . . . .	1,60



Составъ этой соли очень близко подходит къ формулѣ  $KCl + 10 MgCl$ , которая требуетъ отношенія 1:6 между хлористымъ калиемъ и хлористымъ магниемъ; изъ анализа же получилоcь отношеніе 1: 5,8. Итакъ, изъ разсола плотностію въ 1,2985 выдѣляются уже почти чистыя двойныя соли хлористаго калия и хлористаго магнія.

Исслѣдованіе продуктовъ постепеннаго выпариванія лиманной рапы до полной очевидности подтверждаетъ выводъ анализа первоначальной рапы лимана, утверждавшій, что при найденномъ отношеніи между сѣрною кислотою и известью въ рапѣ нѣтъ возможности выдѣлить сгущеніемъ рапы какую-либо иную сѣрно-кислую соль, кромѣ гипса. Дѣйствительно, какъ въ разсолахъ, такъ и въ выдѣлившихся соляхъ, при всемъ весьма рѣзкомъ измѣненіи состава соляныхъ массъ отъ выпариванія, отношеніе между сѣрною кислотою и известью всегда оставалось постояннымъ.

При выпариваніи морской воды замѣчаемъ совсѣмъ иное. Соляная масса морской воды, которую Узиглю подвергалъ выпариванію, имѣла слѣд. составъ:

Хлористаго натрія . . . . .	2,942
Хлористаго калия . . . . .	0,0505
Хлористаго магнія . . . . .	0,3219
Бромистаго натрія . . . . .	0,0556
Сѣрно-кислой магнезіи . . . . .	0,2477
Сѣрно-кислой извести . . . . .	0,2477

Отсюда выводимъ, что на 100 ч. хлора въ этой соляной массѣ приходится:

Сѣрной кислоты.	Извести.
13,1	3,37.

Слѣдовательно, сѣрной кислоты значительно больше того, сколько нужно для полного насыщенія извести.

Полученный послѣ выпариванія до 30°В. разсолъ, отдѣленный отъ выдѣлившихся кристалловъ, имѣлъ слѣд. составъ:

Хлористаго натрія . . . . .	16,83
Хлористаго калия . . . . .	1,449
Бромистаго натрія . . . . .	1,161
Хлористаго магнія . . . . .	8,041
Сѣрно-кислой магнезіи . . . . .	6,231

Количество гипса не указано.

Если сравнить эти данныя съ результатами, которые получены мною при выпариваніи рапы Буяльницкаго лимана до 30°, то оказывается громадная разница. Морская вода, выпаренная до густоты 30°, сохранила въ своей соляной массѣ большую часть сѣрной кислоты, тогда какъ въ соляной лиманной рапѣ остались при этой густотѣ лишь слѣды сѣрной кислоты и притомъ — вполнѣ связанной съ известью; въ морскомъ-же разсолѣ остались лишь слѣды извести. Соль, выдѣлившаяся изъ разсола морской воды содержитъ, по анализамъ Узиглю, кромѣ примѣси гипса, еще и примѣсь сѣрно-кислой магнезіи. При сгущеніи до 35°В. характеръ соляной массы разсола остается тѣмъ-же; количества сѣрно-кислой магнезіи, хлористаго магнія и хлористаго калия возрастаютъ по отношенію къ хлористому натрію. Изъ разсола начинаютъ выдѣляться кромѣ хлористаго натрія сѣрно-кислая магнезія, двойная соль сѣрно-кислаго калия и сѣрно-кислой магнезіи, двойная соль хлористаго калия и хлористаго магнія. Такихъ сѣрно-кислыхъ соединеній нѣтъ и слѣдовъ въ сгущенной рапѣ лимановъ; а они и служатъ матеріаломъ для добыванія глауберовой соли, идущей на содовое производство.



Все вышеизложенное вполне и несомненно доказывает, что соляная масса лиманной рапы существенно отличается от соляной массы моря и именно тем, что вся серная кислота соляной массы лиманной рапы насыщена известью, тогда как соляная масса моря содержит серной кислоты значительно больше, чем сколько нужно для насыщения входящей в состав извести. Далее из предыдущаго вытекает, что сгущенная лиманная рапа, выдѣлившая часть соли, отлична по характеру своей соляной массы от первоначальной рапы; точно также и сгущенная морская вода, выдѣлившая часть соли, отлична от первоначальной морской воды и в то же время и от сгущенной рапы лимановъ. Такимъ образомъ вь бальнеологическомъ отношеніи мы имѣемъ 4 различныхъ жидкости:

1. Морская вода,
2. Морской рассоль,
3. Лиманная вода,
4. Лиманный рассоль,

Лиманная соляная масса, столь существенно различающаяся от соляной массы моря, несомненно произошла отъ этой послѣдней и мы обратимся теперь къ изученію причинъ, которыя обусловливали такое превращеніе морской соляной массы вь лиманную.

Для этой цѣли мы обратимся къ Хаджибейскому лиману и подвергнемъ ближайшему изученію отдѣляющую его отъ моря мѣстность — Пересыпь.

Я уже говорилъ, что одна часть почвы Пересыпи, тянущаяся отъ моря къ Хаджибейскому лиману, лежитъ ниже уровня моря; другая лежитъ выше уровня моря. Обѣ эти части распределяются слѣдующимъ образомъ: часть почвы, лежащая ниже уровня моря, тянется широкою лентою, при-

легаю къ возвышенности, на которой расположены Буяльницкіе хутора. Подходя близко къ Хаджибейскому лиману, лента эта вдругъ круто поворачиваетъ и направляется черезъ всю ширину Пересыпи къ Жеваховой горѣ, къ которой она подступаетъ очень близко. Это такъ называемый солончакъ — напитанная соленою водою почва, на которой можетъ развиваться лишь скудная своеобразная растительность, отличающаяся красноватымъ оттѣнкомъ и придающая красноватый колоритъ всему солончаку. Съ окраинъ солончака, медленно возвышаясь, стелется такъ называемая песчаная почва и, подходя къ морю и Жеваховой горѣ, она достигаетъ возвышенія до 4-хъ футовъ надъ уровнемъ моря. Эта почва покрыта, кромѣ небольшой части сыпучаго песку, хорошою травянистою растительностью, на ней подъ Жеваховою горою съ успѣхомъ разведены огороды и раскинулось селеніе Балтовка. (См. приложенный планъ). Характеръ почвы, какъ этой песчаной части пересыпи, такъ и солончака, одинъ и тотъ же. Это смѣсь кварцеваго и известковаго песку, мелко истертыхъ обломковъ раковинъ и небольшого количества глины. На песчаной части Пересыпи почва на разстояніи  $\frac{1}{2}$  аршина отъ поверхности чернаго цвѣта отъ берега.

Мы прежде всего обратимся къ свойствамъ воды, пропитывающей почву Пересыпи, и займемся степенью ея солёности. Мѣрою солёности мы выберемъ количество хлора, содержащееся вь 1000 ч. воды. Замѣчу, что вообще уровень почвенной воды находится недалеко отъ поверхности почвы, хотя на весьма различныхъ разстояніяхъ. На солончакѣ довольно снять почву на  $\frac{1}{2}$  или 1 футъ, чтобы добраться до воды; вь песчаной почвѣ приходится рыть гораздо глубже. Что касается до степени солёности поч-



венной воды Пересыпи, то здѣсь встрѣчается какъ совершенно прѣсная вода, такъ и вода чрезвычайно соленая. Прѣсная вода заключается въ почвѣ, наиболѣе возвышенной надъ уровнемъ моря, самая соленая — въ солончакѣ. Для опредѣленія свойствъ почвенной воды Пересыпи я вырылъ въ различныхъ частяхъ, какъ песчаной, такъ и солончаковой почвы 35 ямъ, изъ которыхъ и были взяты пробы воды для изслѣдованія. Степень солености нанесена на карту въ тѣхъ мѣстахъ Пересыпи, гдѣ были взяты пробы воды. Степень солености морской воды и рапы Хаджибейскаго лимана, которыя послужатъ основаніемъ для нашихъ сравненій, выражается слѣдующимъ образомъ.

На 1000 ч. воды приходится хлора :

Въ Одесскомъ заливѣ Чернаго моря — 7,7 ч.

Въ Хаджибейскомъ лиманѣ — 34,8 ч.

Приведемъ теперь результаты, полученные касательно степени солености солончаковой почвенной воды и расположимъ наши данныя, начиная отъ мѣстъ ближайшихъ къ морю, по всему протяженію солончака до Жеваховой горы. (См. планъ).

Въ 1000 ч. солончаковой воды найдено хлора :

43,0 ... 55,27 ... 21,0 ... 22,58 ... 23,08 ... 11,44 ... 8,87.

Въ узкомъ солончакѣ, подступающемъ къ лиману отъ оконечности возвышенности Куяльницкихъ хуторовъ, на которой расположено заведеніе Городской больницы, я нашелъ почвенную солончаковую воду, въ 1000 ч. которой содержится 70 ч. хлора.

Въ почвѣ солончака, какъ видно, заключается соленая въ различной степени вода. Самая соленая вода содержится въ почвѣ той части солончака, которая прилегаетъ къ Ку-

яльницкой возвышенности и тянется параллельно ей. Степень солености меньше въ той части солончака, которая направляется къ Жеваховой горѣ, и она уменьшается по мѣрѣ приближенія къ этой возвышенности. Въ части солончака, прилежащей къ Куяльницкой возвышенности, существуютъ поэтому чрезвычайно удобныя условія для сгущенія пропитывающей почву соленой воды. — Стоитъ только лѣтомъ въ жаркій день пройти по раскаленному песку этого солончака, чтобы понять, что нѣтъ недостатка въ теплѣ, раскаливающемъ эту пористую почву; вѣроятно притомъ и притокъ прѣсныхъ водъ сюда менѣе значителенъ. Приведенныя цифры показываютъ, что пропитывающая почву солончака вода во всѣхъ частяхъ солончака солонѣ морской воды, а въ части солончака, прилегающей къ Куяльницкой возвышенности, она значительно солонѣ лиманной рапы; въ одномъ мѣстѣ она вдвое солонѣ рапы.

По отношенію къ занимающему насъ вопросу весьма важнымъ является характеръ содержащейся въ солончаковой водѣ соли, т. е., имѣетъ-ли эта соль характеръ морской соли или лиманной соляной массы. Изслѣдованіе соляной массы солончаковой воды дало слѣдующіе результаты :

Въ соляной массѣ солончаковой воды на 100 ч. хлора приходится :

Солончаковая вода содержащая :	Сѣрной кисл.	Извести.	Магnezія.
въ 1000 воды — 70 ч. хлора	13,8	1,97	14,4
» » » 55,27	10,4	1,4	12,2
» » » 21	14,4	3,1	12,3
» » » 22,58	14,02	3,28	12,3
» » » 8,87	14,9	3,76	12,7



Изъ этихъ данныхъ ясно видно, что солончаковая вода заключаетъ соль, имѣющую вполне характеръ морской соляной массы; въ ней какъ и въ морской соляной массѣ количество сѣрной кислоты значительно превышаетъ то количество, которое необходимо для полного насыщѣнія извести. Незначительныя отступленія, которыя можно замѣтить по сравненію съ составомъ морской соли, состоятъ въ томъ, что или вслѣдствіе сильнаго сгущенія происходитъ потеря нѣкоторой части извести и гипса или же вслѣдствіе разбавленія прѣсными содержащими известь водами произошло увеличеніе количествъ извести, магnezия и сѣрной кислоты; дѣйствительно, эти оба рода отступленія совпадаютъ съ наибольшою и наименьшею густотою солончаковой воды, какъ видно изъ предыдущихъ данныхъ: наиболѣе густая солончаковая вода содержитъ по отношенію къ хлору наименьшее количество извести, а наименѣе густая наибольшее количество.

Соляная масса такого характера можетъ имѣть источникомъ только море. Несомнѣнно, что всю почву солончака, тянущагося черезъ всю длину Пересыпи, пронизываетъ морская вода, иногда сгущенная въ значительной степени, иногда разбавленная примѣсью прѣсныхъ водъ. Теперь мы посмотримъ, какимъ характеромъ обладаетъ почвенная вода болѣе возвышенной части Пересыпи, которая, начиная съ краевъ солончака, медленно возвышается по направленію къ Жеваховой горѣ, достигая у Левшинскихъ плантацій высоты 4 футовъ надъ уровнемъ моря. (См. планъ). Для этого лучше всего изучить характеръ воды изъ вырытыхъ мною на этой части Пересыпи ямъ расположенныхъ на прямой линіи, пересѣкающей всю ширину этой возвышенной части Пересыпи до самыхъ краевъ солончака. Для этихъ распо-

ложенныхъ на прямой линіи пяти колодцевъ, мы приведемъ слѣдующія данныя: соленость, положеніе почвы надъ уровнемъ моря и положеніе поверхности почвенной воды относительно моря. Эти послѣднія данныя показываютъ, слѣдовательно, на сколько выше или ниже уровня моря встрѣчается въ почвѣ вода. Для полученія этихъ данныхъ я отмѣрялъ глубину отъ поверхности почвы, на которой при рытвѣ колодца появлялась вода.

Вотъ эти данныя, расположенныя начиная съ колодцевъ на Левшинскихъ плантаціяхъ, т. е. съ почвы, наиболѣе высоко расположенной надъ уровнемъ моря.

Соленость.	Положеніе почвы относительно моря.	Положеніе поверхности почвенной воды относительно моря.
0,28	+ 4,1	+ 2,93
0,37	+ 2,06	+ 1,44
1,94	+ 0,5	— 1,83
12,66	— 1,05	— 5,07
55,27	— 2,3	— 6,37

Отсюда видно, что поверхность почвы, начиная отъ Левшинскихъ плантацій, постепенно понижается по направленію къ солончаку. На разстояніи 350 саж. отъ колодца на плантаціяхъ почва достигаетъ уже уровня моря, а на солончакѣ поверхность почвы на 2,3 фута ниже уровня моря. Въ особенности же интересенъ тотъ фактъ, что поверхность почвенной воды по тому же направленію, также понижается и притомъ пониженіе это совершается гораздо быстрѣе пониженія почвы, такъ что на солончакѣ поверхность почвенной воды на 6,37 футовъ ниже уровня моря.

Въ связи съ этими обоими явленіями находится и измѣненіе степени солености почвенной воды начиная отъ



плантацій до солончака. Соленность почвенной воды растёт съ пониженіемъ уровня почвенной воды, сначала медленно, потомъ очень быстро, достигая на солончакѣ громадной величины.

Совершенно прѣсная на Левшинскихъ плантаціяхъ почвенная вода на разстояніи 350 саж. отъ послѣдняго колодца на плантаціяхъ пріобрѣтаетъ лишь очень слабую степень солености (въ 1000 ч. воды содержится 1,94 ч. хлора), а затѣмъ на разстояніи дальнѣйшихъ 200 саж. соленость ея увеличивается почти въ десять разъ. Указанныя соотношенія между степенью солености почвенной воды и положеніемъ почвы и уровня ея воды по отношенію къ уровню моря весьма наглядно выражается изображенными на приложенныхъ чертежахъ кривыми.

То-же самое можно сказать и о другихъ частяхъ этой возвышенной песчаной площади. На окраинахъ, граничащихъ съ солончакомъ, почвенная вода весьма соленая; чѣмъ дальше отъ окраинъ, тѣмъ меньше соленость.

Соленность почвенной воды возвышенной части Пересыпи увеличивается не только въ вышеуказанномъ горизонтальномъ направленіи къ солончаку, но и въ вертикальномъ направленіи въ глубину. Въ этомъ убѣждаетъ произведенное мною буровленіе и изслѣдованіе солености воды, добытой на различныхъ глубинахъ водянаго слоя. Для буровленія я избралъ возвышенную мѣстность, лежащую недалеко отъ Жеваховой горы, около селенія Балтовки. Вода появилась на этомъ мѣстѣ на глубинѣ 1 $\frac{1}{2}$  арш.; зачерпнутая съ поверхности, она была на вкусъ совершенно прѣсною и содержала въ 1000 ч. 0,37 ч. хлора.

Полтора аршина почвы были пройдены буровомъ до-

вольно легко. Почва эта въ верхнихъ частяхъ на  $\frac{1}{2}$  арш. черного цвѣта и состоитъ, кромѣ перегной, изъ кварцеваго и известковаго песка.

Дальнѣйшее движеніе бурава сдѣлалось чрезвычайно медленнымъ; не смотря на значительную нагрузку и усиліе шести рабочихъ потребовалась цѣлая недѣля работы для того, чтобы достигнуть глубины семи аршинъ. Вынутая почва, представившая такое препятствіе движенію бурава, состояла главнѣйшимъ образомъ изъ кварцеваго песку съ значительною примѣсью раковинъ и изъ весьма незначительнаго количества глины. Вотъ результаты изслѣдованія относительно солености воды, почерпнутой на различныхъ глубинахъ:

Въ 1000 ч. воды, почерп.	на глуб.	1 $\frac{1}{2}$ арш.	найдено	0,47	хлора
» » » » » »	4	»	»	0,53	»
» » » » » »	5 $\frac{1}{2}$	»	»	1 ч.	»
» » » » » »	7	»	»	7,2	»

Прѣсная на поверхности вода пріобрѣтаетъ на глубинѣ 2 $\frac{1}{3}$  сажень соленость морской воды. Можетъ быть, въ дѣйствительности соленость на этой глубинѣ еще значительнѣе; въ моихъ-же изслѣдованіяхъ она является меньшею вслѣдствіе того, что я не могъ вполне устранить примѣшиванія болѣе прѣсной воды изъ верхнихъ слоевъ къ этой соленой водѣ изъ нижнихъ слоевъ. Имѣя это въ виду, можно полагать, что на глубинѣ 7 арш. почвенная вода солонѣе морской. Во всякомъ случаѣ ясно, что медленно опускаясь къ Буяльницкой возвышенности, мы встрѣчали все болѣе и болѣе соленую воду и на солончакѣ — крайне соленую и что, опускаясь по вертикальному направленію, мы точно также замѣчаемъ, что съ большимъ углубленіемъ вода становится солонѣе и на 7 арш. глубины она солонѣе мор-



свой воды. Отсюда вытекает, что не только въ солончагѣ, но и подъ возвышенную часть Пересыпи до самой Жеваховой горы почва напитана весьма соленою водою. На солончагѣ вода эта непосредственно открывается своею поверхностью на  $\frac{1}{2}$  фута отъ поверхности почвы; на возвышенной части Пересыпи поверхность этой соленой воды лежитъ болѣе или менѣе глубоко и тѣмъ глубже, чѣмъ выше уровень почвы надъ уровнем моря; и на поверхности этой соленой воды налегаетъ, медленно смѣшиваясь съ нею, болѣе или менѣе толстый слой прѣсной воды и опять слой этотъ тѣмъ толще, тѣмъ выше уровень почвы надъ уровнем моря. Слой этой прѣсной воды, стекающей съ возвышенной прилежащей площади у Левшинскихъ плантацій столь толстъ, что соленая вода, на которую онъ налегаетъ не успѣваетъ, проникнуть до поверхности воды; частицы соли этой соленой воды, распространяясь вверху, не успѣваютъ почти совершенно достигнуть до поверхности воды и вода является на нѣкоторой глубинѣ совершенно прѣсною. Далѣе по направленію къ солончаку вмѣстѣ съ болѣе тонкимъ слоемъ почвы, лежащимъ выше уровня моря, и слой прѣсной воды тоньше; а соленая вода изъ нижняго слоя распространяется далѣе и успѣваетъ достигать въ нѣкоторыхъ количествахъ до поверхности воды; вода становится соленою сначала въ малой степени, не имѣющей вреднаго вліянія на растительность, но чѣмъ ближе къ окраинамъ солончака, тѣмъ далѣе идетъ распространѣніе соли въ количествахъ уже замѣтно дѣйствующихъ на растительность, которая принимаетъ мало по малу характеръ солончаковой.

Итакъ, вода, пропитывающая почву возвышенной части Пересыпи, представляетъ смѣсь прѣсной воды съ водою

того-же характера, какъ вода солончаковой почвы. Такъ что въ почвѣ пересыпи мы имѣемъ воду двухъ родовъ: солончаковую и прѣсную и конечно — смѣсь обоихъ этихъ родовъ.

Приведемъ для характеристики прѣсной воды данныя относительно ея соляной массы. Возьмемъ воду, соленость которой выражается содержаніемъ 0,37 хлора.

На 100 ч. соляной массы этой воды приходится:

Сѣрной кислоты.	Извести.	Магnezіи.
16,12	45,72	14,42

Въ соляной массѣ этой прѣсной воды количество извести во много разъ превышаетъ то количество, которое необходимо для обращенія всей сѣрной кислоты въ гипсъ.

Эта вода содержитъ значительное количество извести и магnezія въ формѣ двууглекислыхъ солей и, дѣйствительно, при кипяченіи изъ нея выпадаетъ въ видѣ осадка много углекислой извести и магnezія. Это, слѣдов., вода, образовавшаяся изъ атмосферныхъ осадковъ, успѣвшая при соприкосновеніи съ известковыми породами, содержащими кромѣ угле-кислой извести, гипсъ и магnezію, извлечь минеральныя составныя части своей соляной массы.

Обратимся къ первому изъ этихъ двухъ родовъ воды, встрѣчающихся въ почвахъ Пересыпи — къ солончаковой, пропитывающей всю Пересыпь и выступающей въ солончакахъ весьма близко къ поверхности почвы или, лучше сказать, обуславливающей своею близостью къ поверхности почвы ея особенный солончаковый характеръ.

Характеръ соляной массы этой солончаковой воды ясно показываетъ, что источникомъ ея можетъ быть только море и я сейчасъ покажу, что соляная масса Хаджибейскаго лимана является окончательнымъ продуктомъ вза-



имодѣйствія между этими двумя родами воды; я выясню теперь, что между соляною массою прѣсной пересыпской воды и соляною массою солончаковой воды возможно взаимодѣйствіе, ведущее эти соляныя массы къ предѣльной формѣ соляной массы, которая дальше не измѣняется и есть ни что иное, какъ соляная масса Хаджибейскаго лимана.

Я приведу прежде всего слѣдующее мое наблюденіе. Если кипятить прѣсную воду пересыпской почвы, то очень скоро она мутится и выдѣляетъ тонкій порошокъ, состоящій изъ углекислой извести и углекислой магнезій. Эти соли являются продуктомъ разложенія находившихся въ растворѣ въ прѣсной водѣ двууглекислой извести и магнезій, которыя, потерявъ при кипяченіи часть углекислоты, выдѣляются въ видѣ нерастворимыхъ углекислыхъ солей. Такого-же явленія слѣдовало ожидать и при кипяченіи солончаковой воды, къ которой происходитъ постоянный притокъ прѣсной воды и которая поэтому содержитъ и приносимыя прѣсными водами двууглекислую известь и магнезію. Подвергая кипяченію солончаговую пересыпскую воду, я былъ удивленъ тѣмъ, что даже послѣ очень продолжительнаго кипяченія вода оставалась свѣтлою и выдѣленія двууглекислыхъ солей не происходило. Лишь послѣ двухъ-часоваго кипяченія, (при чемъ испаряющаяся вода сгущалась въ обращенномъ холодильнике и возвращалась обратно въ колбу) произошло образованіе легкаго клочковатаго осадка.

Осадокъ этотъ былъ собранъ на фильтръ, вполне промытъ перегнанною водою, такъ что послѣдняя промывная вода совершенно не показывала съ серебряннымъ растворомъ слѣдовъ хлора. При изслѣдованіи этого осадка оказалось,

что онъ вовсе не содержитъ углекислоты: онъ растворялся въ кислотахъ, не выдѣляя ни одного пузырька газа, безъ малѣйшаго шипѣнія. Онъ вовсе не содержитъ извести, а состоитъ исключительно изъ гидрата магнезій.

Этотъ результатъ можно объяснить себѣ такимъ образомъ, что бывшая въ растворѣ въ солончаковой водѣ двууглекислая известь потеряла при кипяченіи, конечно вслѣдствіе вліянія соляной массы солончаковой воды, всю углекислоту, образовавшаяся такимъ образомъ ѣдкая известь вытѣснила изъ соляной массы соли—магнезію, выдѣливъ ее въ видѣ гидрата магнезій, а сама вошла въ составъ соляной массы вмѣсто магнезій: она замѣстила магнезію въ соляной массѣ, выдѣливъ ее въ видѣ гидрата магнезій.

Если это дѣйствительно такъ, то этотъ процессъ можно повторить надъ этою прокипяченною солончаковою водою, прибавивъ къ ней раствора двууглекислой извести и подвергая смѣсь продолжительному кипяченію.

Я приготовилъ совершенно чистый растворъ двууглекислой извести, употребляя для этого чистую ѣдкую известь изъ мрамора и перегнанную воду. Растворъ такой чистой двууглекислой извести я прибавилъ къ прокипяченной солончаковой водѣ и подвергнулъ смѣсь кипяченію въ колбѣ съ обращеннымъ холодильникомъ.

И въ этомъ случаѣ жидкость остается долго свѣтлою; осадокъ, который образуется послѣ продолжительнаго кипяченія, состоитъ изъ гидрата магнезій. Впрочемъ, я долженъ замѣтить, что къ этому осадку часто примѣшиваются нѣкоторыя количества углекислой извести, въ особенности если было прибавлено значительное количество раствора двууглекислой извести по сравненію съ солончаковою водою.



Такимъ образомъ ясно видно, что при кипяченіи съ двууглекислою известью происходило выдѣленіе магnezіи изъ соляной массы солончаковой воды и я ставлю эту реакцію въ зависимость отъ характера соляной массы солончаковой воды, въ которой сѣрной кислоты гораздо болѣе, чѣмъ сколько нужно для полнаго насыщенія извести, и полагаю, что оно обуславливается возможностью образованія трудно растворимой сѣрно-кислой соли извести чрезъ замѣщеніе известью такого количества магnezіи соляной массы, что количество извести вполне могло насыщать всю сѣрную кислоту соляной массы.

Не играетъ ли при этомъ процессѣ важной роли способность углекислой извести подвергаться весьма легко диссоціаціи. Можетъ быть, присутствіе сѣрной кислоты въ растворѣ въ формѣ легко растворимой соли есть уже достаточная причина, могущая обусловить диссоціацію углекислой извести, которая вызываетъ образованіе трудно растворимой известковой соли. Мнѣ кажется, что щелочная реакція, которою обладаетъ углекислая известь, приготовленная самыми разнообразными путями, указываетъ на легкость, съ которою происходитъ нѣкоторая, можетъ быть очень малая, диссоціація этого вещества.

Я приготовлялъ углекислую известь изъ совершенно чистой извести, переводя ее черезъ двууглекислую известь, и всетаки полученная такимъ образомъ углекислая известь, т. е. выдѣлившаяся посредствомъ кипяченія свѣтлаго раствора двууглекислой извести, обладала весьма ясною щелочною реакціею; она сообщаетъ эту щелочную реакцію и водѣ при кипяченіи. Я еще болѣе убѣждаюсь въ предположеніи относительно диссоціаціи потому, что вода, получившая щелочную реакцію отъ кипяченія съ углекислою

известью даетъ по насыщеніи сѣрнистымъ водородомъ сильное синее окрашиваніе отъ нитро-пруссиднатрія.

Дѣйствіе двууглекислой извести на соляную массу солончаковой воды приводитъ эту послѣднюю въ особенную форму, въ которой известь заключается именно столько, сколько требуется для насыщенія сѣрной кислоты, форма же эта есть ничто иное, какъ типъ соляной массы Хаджибейскаго лимана. Эта реакція превращаетъ слѣдовательно, соляную массу типа морской воды въ соляную массу типа лимановъ. Итакъ какъ дѣйствіе двууглекислой извести на соляную массу солончаковой воды происходитъ не только при кипяченіи, но и при медленномъ выпариваніи при температурѣ  $30^{\circ}$ , то можно допустить, что эта реакція для которой въ пересыпской почвѣ и въ лиманѣ существуютъ всѣ необходимыя условія, совершается въ дѣйствительности и приводитъ соляную массу пересыпской солончаковой воды къ типу соляной массы Хаджибейскаго лимана.

Я считалъ необходимымъ убѣдиться, что при помощи этой реакціи дѣйствительно можно обратить морскую воду въ рану лимана и произвелъ для этого слѣдующій опытъ. Морская вода была сгущена до  $\frac{1}{5}$  объема, къ ней прибавленъ равный объемъ раствора двууглекислой извести и жидкость оставлена кипѣть. Образовавшійся осадокъ былъ собранъ на фильтръ — онъ состоялъ главнымъ образомъ изъ магnezіи. Отфильтрованная жидкость вновь сгущена до первоначальнаго объема и къ ней прибавленъ равный объемъ двууглекислой извести и она снова подвергнута кипяченію. Осадокъ, содержащій новое количество магnezіи отдѣленъ и жидкость снова сгущена, при чемъ я



замѣтилъ выдѣленіе кристал. осадка, которой оказался гипсомъ. По отдѣленіи значительнаго количества гипса я опредѣлилъ количество сѣрной кислоты и извести въ растворѣ и нашелъ, что на 10 ч. сѣрной кислоты въ соляной массѣ этой обработанной морской воды приходится 4,5 ч. извести.

Въ первоначальной-же морской водѣ на 10 ч. сѣрной кислоты приходилось 3,5 ч. извести. Ясно, что количество извести увеличилось въ обработанной морской водѣ по отношенію къ сѣрной кислотѣ и при томъ въ дѣйствительности это увеличеніе гораздо значительнѣе нежели это выражается приведенными цифрами, потому что отношеніе это измѣнилось въ смыслѣ уменьшенія количества извести вслѣдствіе выдѣленія изъ жидкости гипса, въ которомъ на 10 ч. сѣрной кислоты приходится 7 ч. извести.

Повторивъ два раза вышеописанную обработку морской воды, я снова опредѣлилъ количество сѣрной кислоты и извести и нашелъ въ этой обработанной морской водѣ на 10 ч. сѣрной кислоты 5,9 ч. извести. Наконецъ послѣ еще двухъ операций отношеніе это сдѣлалось равнымъ 10 къ 7, т. е. на сѣрную кислоту пришлось столько извести, сколько нужно для ея полного насыщенія. Еще разъ повторенная операція почти не измѣнила болѣе этого отношенія между сѣрною кислотой и известью, почти вся прибавленная двууглекислая известь стала выдѣляться въ видѣ углекислой извести и дальнѣйшее измѣненіе морской соляной массы отъ двууглекислой извести какъ-бы прекратилось достигнувъ предѣла при которомъ количество извести входящее въ составъ соляной массы относится къ сѣрной кислотѣ какъ 7 : 10, т. е. при которомъ вся сѣрная кислота обращена въ гипсъ. При этой реакціи выдѣленіе магнезінъ продолжается до тѣхъ поръ, пока количе-

ство, вошедшей въ составъ соли, извести насытитъ все количество сѣрной кислоты.

Если исходя изъ соляной массы моря при томъ разжиженіи, которымъ обладаетъ морская вода въ Одесскомъ заливѣ, т. е. изъ соляной массы въ которой на 100 ч. хлора приходится:

Сѣрной кислоты.	Извести.	Магнезінъ.
11,8	3,5	11,6

дѣлать выводъ о составѣ окончательнаго продукта, въ которой обратится эта соляная масса отъ вышеописанной реакціи, то надо имѣть въ виду слѣдующее:

Въ морской водѣ Одесскаго залива Чернаго моря содержится кромѣ соляной массѣ моря еще и двууглекислая соли, магнезінъ и извести принесенныя рѣками и притоками рѣсныхъ водъ изъ известковой почвы. Слѣдовательно, морская вода, такъ какъ она зачерпывается въ Одесскомъ заливѣ, представляется уже какъ-бы разбавленною растворомъ двууглекислой извести и магнезінъ и если ее кипятить, то съ нею происходятъ тѣ-же явленія, какъ въ моихъ опытахъ, т. е. выдѣляется осадокъ, состоящій изъ гидрата магнезінъ и нѣкотораго количества углекислой извести. Этотъ гидратъ входитъ отчасти въ составъ притекшихъ растворовъ двууглекислыхъ солей, отчасти-же въ составъ соляной массы морской воды. Для нашихъ сравненій намъ надо исходить изъ соляной массы такой прокипяченной морской воды, такъ какъ первоначальная соляная масса заключаемъ совершенно случайную примѣсь количество которой мѣняется.

Вотъ составъ такой соляной массы прокипяченной морской воды. На 100 ч. хлора въ ней содержится:

Сѣрной кислоты.	Извести.	Магнезиі.
11,8	2,5	10,6

Примѣняя къ этой соляной массѣ моря реакцію происходящую отъ дѣйствія двууглекислыхъ солей, мы найдемъ, что окончательный продуктъ въ которой обратится это соляная масса будетъ содержать на 100 ч. хлора:

Сѣрной кислоты.	Извести.	Магнезиі.
11,8	8,26	6,5

Примѣнимъ эту-же реакцію къ соляной массѣ солончака, которая на 100 ч. хлора содержитъ:

Сѣрной кислоты.	Извести.	Магнезиі.
14,02	3,28	12,3

принявъ, что послѣ кипяченія соли соляная масса будетъ подобно соляной массѣ моря содержать на 100 ч. хлора:

Сѣрной кислоты.	Извести.	Магнезиі.
14,02	2,5	10,6

Окончательный продуктъ, въ которой обратится эта соляная масса отъ нашей реакціи будетъ содержать на 100 ч. хлора:

Сѣрной кислоты.	Извести.	Магнезиі.
14,02	9,8	5,2

Теперь сопоставимъ составъ окончательнаго продукта, въ который обращается морская и солончаковая вода отъ разсматриваемой нами реакціи съ составомъ соляной массы Хаджибейскаго лимана.

На 100 ч. хлора приходится:

Въ окончательномъ продуктѣ изъ морской воды.	Въ окончательномъ продуктѣ изъ солончаковой воды.	Въ соляной массѣ Хаджибейскаго лимана.
Сѣрной кислоты. 11,8	14,02	7,42
Извести . . . 8,26	9,8	5,2
Магнезиі . . . 6,5	5,2	5,1

При внимательномъ разсмотрѣніи оказывается, что при сгущеніи воды содержащей въ растворѣ оба продукта первый приблизительно, а второй вполнѣ обратится въ соляную массу Хаджибейскаго лимана, такъ какъ все различіе состоитъ лишь въ большемъ содержаніи въ обоихъ продуктахъ гипса, а при сгущеніи гипсъ, какъ трудно растворимое вещество будетъ осаждаться и при нѣкоторой густотѣ его осадится столько, что количество сѣрной кислоты и извести по отношеніи къ хлору сдѣлается тоже самое какъ и въ соляной массѣ лимана, а при тождественныхъ (для перваго продукта почти) содержаніяхъ магнезиі по отношеніи къ хлору, оба продукта, какъ изъ моря, такъ и изъ солончаковой почвы получатъ вполнѣ составъ соляной массы Хаджибейскаго лимана. Можно поэтому сказать, что соляная масса Хаджибейскаго лимана есть окончательный продуктъ измѣненія соляной массы моря или почвенной солончаковой воды отъ дѣйствія двууглекислой соли извести. Всѣ условія необходимыя для такого измѣненія существуютъ на Пересыпи. Солончаковая почвенная вода, содержащая въ растворѣ соляную массу обладающую характеромъ морской соляной массы, постоянно подвергается сгущенію отъ дѣйствія палящаго солнца на пористую песчаную почву пересыпскаго солончака — сгущеніе это столь энергично, что плотность пересыпской почвенной воды во многихъ мѣстахъ солончака превышаетъ плотность рапы Хаджибейскаго лимана. Вмѣстѣ съ тѣмъ происходитъ и постоянный притокъ прѣсныхъ водъ богатыхъ содержаніемъ двууглекислой извести, какъ съ возвышенной части Пересыпи, такъ и съ прилегающихъ возвышенностей и если при всемъ этомъ пересыпская солончаковая вода сохраняетъ морской характеръ своей соляной массы — тогда какъ соляная масса



рапы Хаджибейскаго лимана представляет собою уже окончательный продукт измѣненія соляной массы морскаго характера, то, это можно объяснить тѣмъ, что пересыщенная солончаковая вода находится въ непосредственной связи съ моремъ, а не представляет собою совершенно разобщенный съ моремъ бассейнъ. Изъ расположеннаго выше моря происходитъ постоянное очень медленное просачиваніе морской воды черезъ пористую почву всей Пересыпи. Уровень такой воды быстро падаетъ понижаясь на солончакѣ около Куяльницкой возвышенности до 6, а около Хаджибейскаго лимана до 11 футовъ ниже морскаго уровня. Соляная масса моря медленно двигается по почвѣ Пересыпи, гдѣ она подвергается лишь подготовительному измѣненію, обогащаясь двууглекислою известью, которую ей приносятъ прѣсныя воды и постепенно ниспадая и теряя растворяющую ее воду отъ сильнаго испаренія соляная масса поступаетъ въ лиманъ, гдѣ съ нею происходитъ процессъ превращенія въ окончательный продуктъ реакціи въ соляную массу Хаджибейскаго лимана. Море относится къ Хаджибейскому лиману, какъ первоначальный матеріалъ къ окончательному продукту, солончаковая же вода есть посредствующая форма, черезъ которую проходитъ первоначальный матеріалъ обращаясь отъ данныхъ условій измѣненія въ окончательный продуктъ.

Если-бы солончаковая соляная масса не возобновлялась постепенно притокомъ однородной ей соляной массы моря, то предоставленная постоянному притоку прѣсныхъ содержащихъ двууглекислую известь водъ, она значительно обогатилась-бы содержаніемъ извести, а сильное сгущеніе солончаковой воды во время лѣтнихъ жаровъ должно было-бы обусловить взаимодействіе между солончаковою соляною массою и двууглекислою известью, которое

и привело-бы эту соляную массу къ типу соляной массы Хаджибейскаго лимана. Но нарастаніе извести въ солончаковой соляной массы не значительно и она сохраняетъ вполнѣ типъ морской соляной массы — я заключаю, что солончаковая пересыщенная вода есть медленно двигающаяся по почвѣ Пересыпи морская вода, которая постепенно измѣняясь окончательно обращается въ рапу Хаджибейскаго лимана

Такое различіе между раною Хаджибейскаго лимана и солончаковою водою является очень рѣзкимъ вблизи самаго лимана. На разстояніи одной версты отъ лимана около Куяльницкой возвышенности расположено лиманное отдѣленіе Городской больницы. Для доставленія въ это заведеніе лиманной рапы проведенъ отъ лимана каналъ, который постепенно углубляясь тянется на протяженіи 300 сажень, затѣмъ водокачалка черпаетъ протекающую изъ лимана рапу и посылаетъ ее по жолобамъ въ лиманное больничное заведеніе. Канавка пересѣкла два рода пересыпской почвы: она прорѣзывается отчасти въ солончаковой почвѣ, отчасти же она идетъ по болѣе возвышенной песчаной почвѣ. Въ этой канавѣ встрѣчаются поэтому три типа воды и могутъ смѣшиваться. При дѣйствіи водокачалки и при безпрепятственномъ сообщеніи канавы съ лиманомъ (устье канавы можетъ быть занесено пескомъ), она наполняется лиманною водою, къ которой примѣшивается лишь крайне незначительное количество солончаковой воды. Если упадетъ дождь, то громадное количество прѣсной воды стекаетъ съ возвышенной песчаной части почвы, въ каналъ и разбавляетъ находящуюся лиманную рапу. Если же сообщеніе канала съ лиманомъ прекратится, отъ заносовъ пескомъ, то канавка наполняется солончаковою водою. Всѣ эти три сорта воды, весьма различны между собою.



Въ одно и то-же время лѣтомъ я взялъ три пробы воды и нашелъ, что солончаковая вода взятая изъ почвы на разстоянн 1 сажени отъ края канала показала по ареометру Бомэ 11°. Лиманная рапа протекавшая въ это время и въ этомъ-же мѣстѣ по канавѣ показала 5° по Ареометру Бомэ (то-же самое показывала и рапа зачерпнутая въ лиманѣ) и наконецъ, вода, взятая на другой сторонѣ канавы въ разстоянн 1 сажени отъ края изъ возвышенной песчаной почвы оказалась почти прѣсною и показывала по ареометру Бомэ 1/2°. — Осенью, когда каналъ не сообщался съ лиманомъ отъ засоренія его устья, онъ оказался наполненнымъ солончаковою водою, разбавленною прѣсною водою. Я приведу данныя, которыя служатъ для характеристики этихъ обонхъ образцовъ воды.

На 100 ч. хлора въ соляныхъ массахъ этихъ образцовъ приходится:

Сѣрной кислоты. Извести. Магнезій.

Солончаковая вода взятая возлѣ канавы уд. вѣса 11°В. . . . .	13.8	1.97	14.4
Вода изъ канавы уд. вѣса 3°В. . . . .	12.7	2.13	13.3

Несомнѣнно, что это солончаковая вода содержащая соляную массу типа морской соляной массы.

Не слѣдовало-ли бы обратить вниманіе на эту чрезвычайно сильно сгущенную солончаковую воду, — она значительно гуще, плотнѣе лиманной рапы и по характеру соляной массы рѣзко отличается отъ нея.

Мнѣ кажется, что эта вода стоила-бы вниманія уже потому, что пользоваться ею для лечебныхъ цѣлей было-

бы очень легко, стоило только вырыть не глубокую яму въ солончагѣ и ванна готова.

Обратимся теперь къ Куяльницкому лиману и попробуемъ примѣнить къ нему выводы, которыя мы сдѣлали относительно Хаджибейскаго лимана, т. е. имѣя въ виду, что соляная масса рапы Куяльницкаго лимана такого характера, какъ и соляная масса Хаджибейскаго лимана, мы станемъ разсматривать соляную массу Куяльницкаго лимана какъ окончательный продуктъ измѣненія морской соляной массы отъ дѣйствія прѣсныхъ водъ содержащихъ двууглекислую известь. Отношеніе между известью и сѣрною кислотою въ соляной массѣ Куяльницкаго лимана дѣйствительно такое, которое характеризуетъ окончательный продуктъ вышеназванной реакціи — извести содержится именно столько, сколько нужно для полного насыщенія сѣрною кислоты.

Рапа Куяльницкаго лимана значительно болѣе сгущена, нежели рапа Хаджибейскаго лимана и этому вполнѣ отвѣчаетъ отношеніе въ соляной массѣ рапы Куяльницкаго лимана хлора къ сѣрной кислотѣ и извести или лучше сказать къ гипсу. Дѣйствительно въ соляной массѣ Хаджибейскаго лимана на 100 ч. хлора найдено 5,2 извести и 7,42 сѣрной кислоты или 12,62 гипса, а на 100 ч. хлора въ соляной массѣ Куяльницкаго лимана найдено 2,26 извести и 3,24 сѣрной кислоты или 5,5 ч. гипса, такъ что въ соляной массѣ болѣе густой рапы Куяльницкаго лимана содержится меньше гипса нежели въ болѣе жидкой рапѣ Хаджибейскаго лимана, а такъ какъ при сгущеннн рапы происходитъ выдѣленіе гипса, то это различіе въ соляныхъ массахъ обонхъ лимановъ обусловливается лишь различною степенью концентраціи.



Итакъ, по отношенію между хлоромъ, известью и серною кислотою соляная масса Куяльницкаго лимана вполнѣ удовлетворяетъ требованіямъ, поставляемымъ окончательному продукту вышеобозначенной реакціи.

Но въ силу этой реакціи, количество магnezіи по отношенію къ хлору въ продуктѣ реакціи должно быть необходимо меньше нежели, такое количество магnezіи въ соляной массѣ моря, а такъ какъ въ соляной массѣ моря на 100 ч. хлора приходится 11,6 магnezіи, то въ соляной массѣ Куяльницкаго лимана, подобно какъ въ соляной массѣ Хаджибейскаго лимана, на 100 ч. хлора должно приходится магnezіи меньше, нежели 11,6 ч. Но при этихъ соображеніяхъ надо имѣть въ виду особенныя условія соляной массы Куяльницкаго лимана по сравненіи съ соляною массою Хаджибейскаго лимана. Изъ соляной массы Куяльницкаго лимана ежегодно въ теченіи многихъ лѣтъ извлекается поваренная соль. Эта извлекаемая соль состоитъ изъ хлористаго натрія съ небольшою примѣсью гипса и лишь крайне незначительныхъ количествъ хлористаго магnezіи. Слѣдовательно, соотношеніе между составными частями Куяльницкой соляной массы искусственно нарушается. Эта соляная масса теряетъ ежегодно значительныя количества хлора въ видѣ хлористаго натрія, между тѣмъ какъ количество магnezіи въ ней почти вовсе не измѣняется. По имѣющимся у меня свѣдѣніямъ съ 1866 по 1873 годъ, изъ Куяльницкаго лимана было добыто 27.711,379 пуд. соли. Это обстоятельство ежегодно нарушаетъ первоначальное отношеніе между хлоромъ и магnezіею въ соляной массѣ Куяльницкаго лимана и притомъ въ пользу магnezіи, такъ что ежегодно количество магnezіи по отношенію къ хлору должно нѣсколько возрастать — и исходя отъ коли-

чествомъ, которыя вначалѣ были менѣе 11,6 на ч. 100 хлора и по всей вѣроятности отъ количества близкаго къ 5,1 на 100 хлора, какъ въ соляной массѣ Хаджибейскаго лимана, количества эти росли ежегодно и въ настоящее время достигли до 14 ч. на 100 ч. хлора, т. е. содержаніе магnezіи по отношенію къ хлору въ соленной массѣ Куяльницкаго лимана превысило въ настоящее время содержаніе этого вещества по отношенію къ хлору въ первоначальномъ матеріалѣ, изъ котораго образовалась соляная масса лимана. Конечно это возрастаніе есть только относительное, абсолютное количество магnezіи остается почти тѣмъ же самымъ, измѣняется лишь отношеніе этого вещества къ хлору, вслѣдствіе ежегоднаго извлеченія поваренной соли. Въ соляной массѣ Хаджибейскаго лимана такого измѣненія между количествами хлора и магnezіи не происходитъ, такъ какъ количество хлора не уменьшается — извлеченія поваренной соли на этомъ лиманѣ не производится.

Изъ всего этого можно сдѣлать выводъ, что соляная масса Куяльницкаго лимана есть дѣйствительно, какъ и соляная масса Хаджибейскаго лимана, окончательный продуктъ полученный изъ морской соляной массы на основаніи объясненной реакціи, всѣ черты характера этой соляной массы прямо вытекаютъ изъ измѣненій, которыя производила эта реакція, приложенная къ морской соляной массѣ.

Такимъ образомъ, это изслѣдованіе вполнѣ устанавливаетъ, что соляныя массы рапы обоихъ лимановъ существенно разнятся отъ соляной массы моря и представляютъ собою окончательный продуктъ измѣненія морской соляной массы дѣйствіемъ содержащихъ двууглекислую известь прѣсныхъ водъ. Это подтверждается опытомъ, такъ



какъ мнѣ удалось повтореннымъ нѣсколько разъ кипяченіемъ морской воды съ растворомъ двууглекислой извести обратить морскую соляную массу въ соляную массу съ характеромъ лиманной. Я упомянулъ уже, что эта реакція происходитъ не только при кипяченіи но и при выпариваніи при температурѣ около 30° и я полагаю, что такое обращеніе морской соляной массы въ этотъ особенный типъ лиманной соляной массы представляетъ собою процессъ, который можетъ часто повторяться въ природѣ и дѣйствительно есть примѣры содержанія соляныхъ массъ такого характера въ нѣкоторыхъ цѣлебныхъ источникахъ: Соденъ, Франкенгаузенъ въ Тиролѣ, нѣкоторые источники Рейхенгала, Рейнфельденъ. Другіе соляныя источники по характеру соляныхъ массъ всема близки къ нашимъ лиманамъ и отличаются тѣмъ, что извести въ ихъ соляной массѣ содержится болѣе, чѣмъ сколько нужно для того, чтобы насытить всю серниую кислоту, т. е. они содержатъ хлористый кальцій. Сюда принадлежатъ источники Галь въ Тиролѣ (Hall), Арштатъ, Нендорфъ, нѣкоторые источники Баденъ-Бадена и друг. Я считаю возможнымъ, что и такая соляная масса можетъ образоваться изъ морской соляной массы при посредствѣ вышеназванной реакціи, т. е. дѣйствіемъ двууглекислыхъ солей извести. Очень можетъ быть, что если мой опытъ обращенія морской соляной массы въ лиманную вести далѣе, т. е. продолжать кипяченіе съ новыми количествами двууглекислой извести, то будетъ происходить и дальнѣйшее замѣщеніе магnezия, известью и слѣдовательно и образованіе хлористаго кальція.

Выяснивъ такимъ образомъ характеръ содержащейся въ рапѣ нашихъ лимановъ соляной массы, обратимъ вниманіе на количество этой соляной массы въ рапѣ. Въ рапѣ

Хаджибейскаго лимана содержится при густотѣ 6°В — 61,1 ч. твердыхъ веществъ въ растворѣ въ 1000 ч. рапы. Рапа Хаджибейскаго лимана достигаетъ иногда густоты 7°В и тогда конечно, содержаніе растворенныхъ веществъ значительное.

Въ рапѣ Кузальницкаго лимана при 21°В содержатся 203,3 ч. растворенныхъ веществъ въ 1000 ч. рапы. Въ большинствѣ случаевъ густота этой рапы мѣняется между 7° и 12°В, а содержаніе твердаго остатка между 65 и 110 ч. въ 1000 ч. рапы.

Такимъ образомъ, наши лиманы въ наиболѣе нормальномъ состояніи слѣдуетъ причислить къ солянымъ разсоламъ средней крѣпости и въ ряду цѣлебныхъ разсоловъ по крѣпости ихъ слѣдуетъ поставить возлѣ Julius hall, т. е. они представляютъ наиболѣе крѣпкія разсолы изъ разсоловъ средней концентраціи, они гораздо богаче содержаніемъ солей, нежели разсолы Пирмонта (40 на 1000 ч.), Крейцнаха (26,9 ч. на 1000 ч.) и Киссенгена (15,8 ч. на 1000 ч.).

Разсолы, которые остаются на бассейнахъ послѣ добыванія соли или тѣ которые тамъ сгущаются для добыванія соли, придется поставить на ряду съ самыми концентрированными цѣлебными разсолами. Такъ разсолъ сгущенный до 26°В содержитъ въ 1000 частяхъ 256 ч. растворенныхъ солей и можетъ быть поставленъ на ряду съ цѣлебными разсолами Jaxsifeld, Hall, Salsungen, Ischl, и разсолъ сгущенный до 32°В подходит по содержаніи растворенныхъ частей къ наиболѣе крѣпкому цѣлебному разсолу Рейнфельдена въ Швейцаріи.

Всема важнымъ для бальнеотерапіи считается присутствіе соединений іода, которымъ приписывается цѣлебное дѣйствіе многихъ разсоловъ. Со времени изслѣдованія Ша-



тѣнь, который въ воздухѣ и прѣсныхъ водахъ, въ молокохъ, яичахъ, нашелъ іодъ, этимъ элементомъ занимались очень много — съ его отсутствіемъ въ водѣ и воздухѣ ставили одно время въ связь распространіе зоба и кретинизма, говорили и объ особой формѣ болѣзни — іодизмѣ и обращено было вниманіе на присутствіе іода въ цѣлебныхъ водахъ. Старались найти хотя-бы самыя ничтожныя количества этого вещества, такая находка часто составляла хорошую репутацію источнику, такъ какъ присутствіе іода считалось причиною весьма разнообразнаго полезнаго дѣйствія воды. Въ морской водѣ присутствіе іода всегда было предполагаемо вслѣдствіе того, что морскія растенія и животныя еодержать всегда болѣе или менѣе замѣтныя, а иногда значительныя количества іода, нѣкоторыя морскія водоросли служатъ и въ настоящее время матеріаломъ для добыванія іода. Но количества іода въ морской водѣ весьма ничтожны и я не нашелъ въ химической литературѣ не только опредѣленій количества іода въ морской водѣ, но даже сколько нибудь положительныхъ данныхъ относительно самаго присутствія іода въ морской водѣ. Если же допустить присутствіе іода положительно доказаннымъ относительно морской воды, то изъ этого слѣдовало-бы, что и рапа лимановъ содержитъ іодъ и при томъ въ болѣе значительномъ количествѣ, нежели морская вода. Прежде всего приступлено было къ открытію присутствія іода и опредѣленія его количества въ морской водѣ. Если выпарить морскую воду на водяной банѣ и сухую соляную массу извлекать спиртомъ, то въ извлеченномъ спиртомъ веществѣ нельзя доказать вовсе присутствія іода — его тамъ дѣйствительно нѣтъ.

Но эта метода открытія присутствія іода допускаетъ

возможность потери іода. Если допустить, что іодъ существуетъ въ морской водѣ въ формѣ іодистаго магнія, то потеря іода при выпариваніи на водяной банѣ дѣлается очень вѣроятною. Дѣйствительно, даже хлористый магній теряетъ при этихъ условіяхъ хлористо-водородную кислоту и весьма вѣроятно, что іодистый магній еще легче потеряетъ іодисто-водородную кислоту и этою потерею можно объяснить отрицательный результатъ, который получается при изслѣдованіи морской воды, на присутствіе іода. Являлось поэтому необходимымъ перевести предполагаемый въ морской водѣ іодъ, въ прочное калиево или натриево соединеніе. Для этого къ морской водѣ прибавлено было столько ѣдкаго натра, что всѣ магнезіальныя соли были переведены въ натріевы и затѣмъ уже жидкость, по удаленіи осадившагося гидрата магnezіи, была выпарена до суха на водяной банѣ и сухая масса извлечена спиртомъ. Такъ какъ возможно допустить, что прибавленный ѣдкій натръ самъ можетъ содержать іодъ, то часть служившаго для опытовъ ѣдкаго натра равная той, которая была употреблена для осажденія магnezіи изъ морской воды, была насыщена соляною кислотою и полученный хлористый натрій высушенный въ одинаковыхъ условіяхъ на водяной банѣ подвергнутъ извлеченію спиртомъ. Остатокъ получившійся послѣ отгона спирта отъ спиртоваго экстракта морской соли показывалъ щелочную реакцію отъ избытка прибавленнаго ѣдкаго натра. Онъ былъ нагрѣтъ до полного обугленія органическаго вещества и снова извлеченъ спиртомъ. Остатокъ послѣ отгона спирта отъ этого экстракта растворенъ въ водѣ, жидкость нейтрализована, къ ней прибавлено хлорнаго желѣза и она взболтана съ сѣрнистымъ углеродомъ. Присутствіе іода было весьма ясно доказано окрашиваніемъ сѣрнистаго углерода въ фіолетовой цвѣтъ,



въ то-же время отсутствіе іода въ употребленномъ для опыта ѣдкомъ натрѣ вполне было удостовѣрено посредствомъ повторенія всей вышеизложенной операціи надъ экстрактомъ полученномъ изъ хлористаго натрія приготовленного изъ употребленного ѣдкаго натра — сѣрнистый углеродъ въ этомъ послѣднемъ случаѣ оставался совершенно безцвѣтнымъ.

Такимъ образомъ, посредствомъ нѣсколько разъ повтореннаго опыта было вполне ясно доказано присутствіе іода въ морской водѣ. Та-же самая метода выдѣленія іода была употреблена и для количественнаго опредѣленія іода въ морской водѣ. Морская вода была зачерпнута въ Одесскомъ заливѣ. Я напому здѣсь, что количество растворенной соляной массы мѣняется въ значительной степени въ водѣ Одесскаго залива въ зависимости отъ большаго или меньшаго притока прѣсныхъ водъ, приносимыхъ впадающими вблизи большими рѣками. Вода зачерпнутая для опредѣленія іода содержала во 100 ч. лишь 0,884 ч. растворенныхъ твердыхъ веществъ. Это было въ апрѣлѣ, тогда какъ полъ года тому назадъ въ октябрѣ мѣсяцѣ вода въ Одесскомъ заливѣ содержала во 100 ч. 1,4213 гр. твердыхъ веществъ въ растворѣ.

Для опредѣленія іода взято 56 литровъ морской воды. Это количество было сгущено на водяной банѣ до объема 10 литровъ и къ ней прибавленъ въ нѣкоторомъ излишкѣ ѣдкій натрѣ для осажденія извести и магнези. Образовавшіеся осадки отфильтрованы. Тоже самое количество ѣдкаго натра было растворено въ 10 литрахъ перегнанной воды обращено въ хлористый натрій но не вполне, такъ что жидкость сохранила весьма слабую щелочную реакцію, и подвергнуто всѣмъ тѣмъ-же манипуляціямъ какъ и морская вода. Объ жидкости

выпарены до суха на водяной банѣ въ совершенно одинаковыхъ условіяхъ. Полученные остатки много разъ извлечены спиртомъ въ 96%. Добытые такимъ образомъ экстракты подвергнуты перегонкѣ и оба имѣвшіе щелочную реакцію остатка отъ перегонки осторожно прокалены для разрушенія органическаго вещества. Полученныя соли растворены въ водѣ, нейтрализованы сѣрною кислотою и для выдѣленія іода къ нимъ прибавлено хлорнаго желѣза, а затѣмъ они взболтаны съ сѣрнистымъ углеродомъ. При этомъ сѣрнистый углеродъ взболтанный съ солянымъ растворомъ, происшедшимъ отъ употребленнаго на опыты ѣдкаго натра остался вполне безцвѣтнымъ, что доказывало полное отсутствіе іода въ прибавленномъ къ морской водѣ реактивѣ. Соляной-же растворъ происшедшій отъ морской воды окрасилъ сѣрнистый углеродъ въ интенсивный характерный фіолетовый цвѣтъ. Взбалтываніе производилось въ маленькой раздѣлительной воронкѣ, вмѣщавшей около 80 сс.; всей жидкости, подвергавшейся взбалтыванію было около 30 сс. Взбалтываніе повторялось до тѣхъ поръ, пока сѣрнистый углеродъ, переставъ принимать окрашиваніе, оставался послѣ взбалтыванія совершенно безцвѣтнымъ. Содержащій іодъ сѣрнистый углеродъ сливался въ склянку съ притертою пробкою, вмѣстимостью около 150 сс. и подвергался повторенному нѣсколько разъ промыванію посредствомъ взбалтыванія съ водою, которая сливалась сифономъ. Послѣ удаленія посредствомъ этой промывки слѣдовъ хлорнаго желѣза, сѣрнистый углеродъ былъ покрытъ въ склянкѣ небольшимъ слоемъ перегнанной воды и количество іода опредѣлено посредствомъ взбалтыванія съ установленнымъ на опредѣленное содержаніе іода растворомъ сѣрноватисто-кислаго натра. 1000 сс. этого раствора отвѣчали 0,02548 гр. іода.



Такимъ образомъ въ 56 литрахъ морской воды изъ Одесскаго залива найдено 0,000236 гр. іода. Это количество іода составляетъ  $\frac{236}{56.000.000.000}$  или приблизительно  $\frac{1}{200.000.000}$  часть въ морской водѣ Одесскаго залива. Опредѣленія эти были сдѣланы въ началѣ 1877 г. и тогда-же сообщены въ Одесскомъ бальнеологическомъ обществѣ.

Въ 1878 году Кэтсторферъ напечаталъ въ Zeitschrift für Analytische Chemie стр. 307 полученные имъ результаты опредѣленія въ водѣ Адриатическаго моря іода, по опубликованной въ 1876 г. методъ Шатэнъ, нѣсколько отличной отъ той, по которой произведено наше опредѣленіе. Онъ нашелъ, что вода Адриатическаго моря содержитъ въ 50 литрахъ приблизительно 0,001 гр. іода. Это количество составляетъ  $\frac{1}{50.000.000}$  часть въ водѣ Адриатическаго моря. Изъ сравненія этого числа съ тѣмъ, которое я привелъ для воды Чернаго моря изъ Одесскаго залива, оказывается, что вода Адриатическаго моря содержитъ вчетверо болѣе іода, нежели взятая для изслѣдованія вода Чернаго моря. При этомъ интересно обратить вниманіе на слѣдующее обстоятельство. Г. Кэтсторферъ приводитъ данныя касательно количества находившихся въ растворѣ въ послѣдованной имъ водѣ твердыхъ веществъ. Эта вода содержала во 100 частяхъ 3,78 част. твердаго раствореннаго вещества. Если сравнить это число съ тѣмъ, которое приведено мною касательно содержанія твердыхъ растворенныхъ веществъ въ той морской водѣ изъ Одесскаго залива, которая послужила для опредѣленія іода, то оказывается, что въ этой морской водѣ содержится вчетверо менѣе твердыхъ растворенныхъ веществъ, нежели въ водѣ Адриатическаго моря. Такъ что, если отнести количество іода къ количеству твердаго раствореннаго остатка въ морской

водѣ, то выходитъ, что въ соляной массѣ, какъ Чернаго, такъ и Адриатическаго моря содержится одно и то-же количество іода.

Изъ этихъ двухъ совершенно независимыхъ одно отъ другаго опредѣленій іода, сдѣланныхъ по различнымъ методамъ и при томъ съ морской водою весьма различнаго характера, можно вывести заключеніе, что іодъ входитъ какъ существенная и необходимая составная часть въ соляную массу моря, что количество его измѣняется въ морской водѣ въ зависимости отъ измѣненія общаго количества всей соляной массы, т. е. въ морской водѣ, тѣмъ болѣе іода, чѣмъ болѣе она вообще содержитъ соляной массы, чѣмъ концентрированнѣе морская вода.

Можно заключить также, что приносимая въ море прѣсными водами соляная масса не увеличиваетъ количество іода въ соляной массѣ моря, потому что въ противномъ случаѣ въ водѣ Одесскаго залива вліяніе соляной массы прѣсной воды должно бы быть замѣтнымъ, такъ какъ вода этого залива въ четыре раза болѣе разжижена, нежели вода Адриатическаго моря, а между тѣмъ соляная масса обоихъ морей содержитъ одно и то-же количество іода. Іодъ не есть поэтому приносимая извнѣ, такъ сказать случайная примѣсь въ морской водѣ, это постоянная интегральная составная часть морской соляной массы.

Что касается до формы, въ которой іодъ содержится въ морской водѣ, то я полагаю наиболѣе вѣроятнымъ допустить, что онъ входитъ въ составъ морской соляной массы въ видѣ іодистаго магнія. Такое допущеніе объясняетъ хорошо легкое распаденіе іодистаго соединенія морской соляной массы даже при нагрѣваніи на водяной банѣ. Если при этихъ условіяхъ становится замѣтнымъ разложеніе



хлористаго магнія, то конечно разложеніе іодистаго магнія является весьма естественнымъ.

Результаты этого изслѣдованія, доказывающіе несомнѣнное существованіе соединеній іода въ морской водѣ и дающіе понятіе о количествахъ іода, содержащагося въ морской соляной массѣ, даютъ право заключить, что и рапа обоихъ лимановъ содержитъ іодъ и притомъ въ большемъ количествѣ, нежели морская вода, сообразно большей степени концентраціи лиманной рапы, большому ея содержанию соляной массы. Несомнѣнно, что и вода, пропитывающая солончаки, солончаковая рапа и соленая вода, находящаяся въ нижнихъ слояхъ болѣе возвышенной части Пересыни также содержитъ іодъ. Можно думать, что и растительность покрывающая солончаки, можетъ быть усваиваетъ іодъ подобно морскимъ растеніямъ и животнымъ, извлекая его изъ солончаковой соляной массы и собирая, концентрируя его въ своемъ организмѣ. Можно также заключить, что и приобрѣтшая громкую извѣстность цѣлебная грязь, образующаяся по берегамъ и на днѣ лимановъ, тоже содержитъ соединенія іода, позаимствованныя ею изъ соляной массы лимановъ или солончака, соляной массы несомнѣнно морскаго происхожденія.

Обратимся прежде къ опредѣленію іода въ лиманной водѣ.

Опредѣленія эти сдѣланы въ рапѣ Куяльницкаго лимана. Предварительный опытъ убѣдилъ, что рапа этого лимана содержитъ іодъ. Количественное опредѣленіе было произведено совершенно тѣмъ же путемъ какъ для морской воды.

Для опредѣленія взято было 5807 гр. рапы и въ ней найдено 0,0002807 гр. іода. Это количество составляетъ  $\frac{1}{20.703.954}$  часть въ Куяльницкой рапѣ. Въ 100 ч. этой рапы

содержалось 8,92 ч. раствореннаго вещества, а слѣдовательно въ 10 разъ болѣе, нежели въ морской водѣ, количество же полученнаго іода въ лиманной рапѣ превышаетъ количество іода, содержащагося въ морской водѣ въ 11 разъ. Слѣдовательно, найденное количество іода нѣсколько превышаетъ то, которое должно бы содержаться въ рапѣ, если допустить, что рапа содержитъ въ растворѣ морскую соляную массу и что количество іода возрастаетъ пропорціонально возрастанію содержания количества этой соляной массы. Оно довольно, впрочемъ, близко приближается къ тому, которое требуется этимъ предположеніемъ; отступленіе же можетъ быть объяснено и тѣмъ обстоятельствомъ, что при выволочкѣ соли изъ лимана измѣняется отношеніе между іодомъ и остальною соляною массою, а именно количество іода по отношенію къ остальной соляной массѣ дѣлается съ выволочкою соли болѣе значительнымъ по сравненію съ этимъ отношеніемъ въ морской соляной массѣ, такъ какъ іодъ почти вполне остается въ растворѣ въ то время, какъ поваренная соль выдѣляется, увлекая съ собою, хотя и мало значительныя количества другихъ составныхъ частей. Въ теченіи лѣта рапа Куяльницкаго лимана сгущается до 11 и 15° В° при чемъ, конечно, и относительное количество іода возрастаетъ, соответственно густотѣ рапы.

Я убѣдился, что въ рапѣ Хаджибейскаго лимана, также содержится іодъ, но случайность помѣшала мнѣ опредѣлить его количество.

Я считаю весьма вѣроятнымъ, что при густотѣ, достигающей до 6° В въ рапѣ этого лимана содержатся количества іода весьма близкія къ тѣмъ, которыя найдены мною въ рапѣ Куяльницкаго лимана, т. е. составляющія  $\frac{1}{20.000.000}$  этой рапы.



Если сравнить содержаніе іода въ лиманной рапѣ съ содержаніемъ іода въ источникахъ, цѣлебное дѣйствіе которыхъ сводится между прочимъ на присутствіе іода, то оказывается, что лиманную рапу можно поставить на ряду лишь съ самыми слабыми въ этомъ смыслѣ водами. Для такого сравненія мы перечислимъ количество іода въ рапѣ на іодистый магній. Мы найдемъ тогда, что въ 1000 ч. рапы содержится 0,0000529 іодистаго магнія.

Въ одномъ изъ источниковъ въ Соденѣ (около Ашафенбурга) содержится въ 1000 ч. воды 0,00005 ч. іодистаго магнія, количество весьма близкое къ найденному въ рапѣ лимана; въ другомъ изъ соденскихъ источниковъ содержится гораздо меньше іодистаго магнія, а именно въ 1000 ч. воды 0,0000075.

Въ одномъ изъ источниковъ въ Крейцнахѣ содержится 0,00039, т. е. въ семь разъ болѣе, чѣмъ въ рапѣ лимана, въ другомъ источникѣ содержится 0,0014, почти въ 30 разъ болѣе, нежели въ рапѣ лимана. Близко по содержанію іода подходит къ рапѣ лимана вода источника Пассугъ (въ Швейцаріи), содержащая въ 1000 ч. 0,0008 ч. іодистаго магнія. Это все источники съ весьма малымъ содержаніемъ іода. Приведемъ для сравненія источники болѣе богатые іодомъ. Источникъ въ Галль въ Верхней Австріи содержитъ въ 1000 ч. воды 0,0422 ч. іодистаго магнія — въ 80 разъ болѣе, нежели лиманная рапа. Источникъ Saxon-les-Bain — 0,11 іодистаго магнія и натрія въ 1000 ч. воды. Источникъ Кастрокаро (Тоскана) 0,1432 въ 1000 ч. воды и наконецъ источникъ Zaizan (Австрія) 0,2492 іодистаго натрія въ 1000 ч. воды.

Мы взяли для сравненія содержанія іода такую рапу Куяльницкаго лимана, которая содержитъ 7,933 ч. твердаго остатка въ растворѣ.

Конечно по мѣрѣ увеличенія густоты рапы отъ выпариванія относительное количество іода въ рапѣ увеличивается. Такъ въ рапѣ, достигшей густоты 1,1614 или 21° В. будетъ содержаться 0,000151 іодистаго магнія. При дальнѣйшемъ сгущеніи будетъ происходить уже выдѣленіе соли, а потому нельзя по количеству содержащагося въ растворѣ твердаго вещества судить о количествѣ іода. Можно вообще сказать, что при сгущеніи до  $\frac{1}{30}$  объема той рапы, которая послужила для опредѣленія іода, количество іода возрастеть до 0,001587 ч. въ 1000 ч. рапы, т. е. оно сдѣлается равнымъ количеству іодистаго магнія, содержащагося въ источникѣ Кранкенгейль въ Баваріи.

Но надо замѣтить, что лиманная рапа при этомъ мѣняющемся содержаніи іода представляетъ весьма рѣзкое отличіе отъ всѣхъ названныхъ источниковъ, содержащихъ іодъ, состоящее въ томъ, что на единицу іода въ рапѣ приходится несравненно большее количество остальной соляной массы. Такъ въ рапѣ, въ которой сдѣлано опредѣленіе іода, на 0,0000529 іодистаго магнія приходится 79,33 ч. всѣхъ твердыхъ растворенныхъ веществъ, а въ самомъ богатомъ содержаніемъ іода источникѣ Zaizan на 0,2492 іодистаго натрія приходится лишь 2,79 ч. твердыхъ веществъ. Въ источникѣ Кастрокаро на 0,1432 іодистаго натрія приходится 40,5 ч. твердыхъ растворенныхъ веществъ. Въ источникѣ Крейцнахъ на 0,0014 іодистаго магнія приходится 17,6 всѣхъ растворенныхъ твердыхъ веществъ.

Поэтому, увеличивая посредствомъ сгущенія относительное количество іода въ лиманной рапѣ и приближаясь такимъ образомъ по содержанію іода къ составу болѣе богатыхъ іодомъ цѣлебныхъ источниковъ, мы необходимымъ



образомъ въ весьма сильной прогрессіи увеличиваемъ количество остальной растворенной въ рапѣ соляной массы.

Приближаясь по содержанию іода въ рапѣ къ этимъ источникамъ, мы вмѣстѣ съ тѣми отступаемъ отъ нихъ, получаемъ совершенно своеобразную жидкость весьма богатую содержаниемъ растворенной соляной массы, и отъ этого все болѣе и болѣе густую.

Въ несравненно болѣе значительныхъ количествахъ содержатся въ морской водѣ соединенія другаго, тоже играющаго очень важную роль въ бальнеотерапіи элемента, брома.

Маточные рассолы изъ морской воды, остающіеся послѣ осажденія хлористаго натрія, служили долгое время матеріаломъ для добыванія брома. Въ 1000 ч. морской воды въ Одесскомъ заливѣ содержится 0,0144 ч. брома или 0,0166 бромистаго магнія. Въ 1000 ч. рапы Хаджибейскаго лимана найдено 0,12 бромистаго магнія, что весьма близко подходит къ тому количеству, которое содержалось-бы, если-бы стутить морскую воду до той концентраціи, которую обладала рапа Хаджибейскаго лимана. Такимъ содержаниемъ брома не обладаетъ ни одинъ изъ цѣлебныхъ источниковъ за исключеніемъ источника Эльмень (въ Пруссіи), содержащаго въ 1000 ч. 0,589 бромистаго магнія и одного изъ источниковъ въ Крейцнахѣ, который содержитъ въ 1000 ч. воды 0,231 ч. бромистаго магнія. Въ остальныхъ источникахъ количество брома приближается къ содержанию его въ морской водѣ или превышаетъ это содержаніе лишь вдвое или втрое.

Въ Куяльницкомъ лиманѣ содержаніе брома еще значительнѣе. Опредѣленіе брома было сдѣлано для рапы Куяльницкаго лимана, содержащаго въ 1000 ч. рапы 220 ч.

растворенной соляной массы. Въ 1000 ч., такой рапы найдено 0,58 ч. бромистаго магнія. Это довольно близко подходит къ содержанию, которымъ обладала-бы морская вода стущенная до густоты этой рапы.

Содержаніе бромистаго магнія въ рапѣ Куяльницкаго лимана такой густоты совершенно подходит къ содержанию этого вещества въ источникѣ Эльмень, который содержитъ, какъ выше было обозначено, въ 1000 ч. воды 0,589 бромистаго магнія, причѣмъ на это количество бромистаго магнія приходится 53,7 растворенныхъ твердыхъ веществъ.

Мнѣ кажется, что такое значительное содержаніе брома въ рапѣ лимановъ должно сообщать ей особенныя своеобразныя свойства. Уступая по количеству іода большинству цѣлебныхъ источниковъ, лиманная рапа далеко оставляетъ ихъ за собою по содержанию брома, являясь съ этой стороны весьма интересною для бальнеотерапіи.

Я уже имѣлъ случай указать, что дальнѣйшимъ стущеніемъ количество брома можетъ быть значительно увеличено въ рапѣ. Я приводилъ уже содержаніе брома въ рапѣ Куяльницкаго лимана, стущенной до удѣльнаго вѣса 1,2985.

Въ этой рапѣ бромъ былъ показанъ въ формѣ бромистаго калия и если перечислить указанное тамъ количество бромистаго калия 4,5 ч. содержащихся въ 1000 ч. рапы на бромистый магній, то найдемъ, что въ 1000 ч. такой стущенной рапы содержится 3,49 ч. бромистаго магнія. Это количество почти въ шесть разъ превышаетъ содержаніе брома въ самомъ богатомъ по содержанию брома источникѣ Эльмень. Надо замѣтить, что при такомъ значительномъ содержаніи брома и количество соляной массы, находящейся въ растворѣ въ этомъ маточномъ рассолѣ



тоже весьма значительно и достигаетъ 319 ч. на 1000 ч. разсола.

Итакъ, въ распоряженіи бальнеотерапіи подь Одессою находятся средства, представляющія по отношенію къ содержанію іода и брома весьма различную интензивность. Начиная отъ крайне ничтожныхъ количествъ іода, которыя содержатся въ морской водѣ, бальнеотерапевты могутъ пользоваться лиманною рапою, содержащею въ 10-ть разъ больше іода, а маточные разсолы, по содержанію іода, приближаются къ тѣмъ цѣлебнымъ источникамъ, дѣйствіе которыхъ на организмъ приписывается іоду. По отношенію къ бромѣ степень интензивности гораздо болѣе значительна и достигаетъ въ маточныхъ разсолахъ весьма значительной величины — такой, какою не обладаетъ ни одинъ изъ извѣстныхъ источниковъ, при чемъ представляется въ то-же время возможность примѣненія весьма различныхъ, постепенно возрастающихъ степеней этой интензивности.

Ко всеѣмъ этимъ средствамъ различной интензивности, которыми можетъ распоряжаться бальнеотерапевтъ около г. Одессы, присоединимъ еще одно, которое получило уже громкую извѣстность по своей цѣлебности, это такъ называемыя лиманная грязь. Это продуктъ взаимодѣйствія между соляною массою солончаковой почвенной воды рапы лимановъ и развивающагося на почвѣ Пересыпи органическаго вещества растительнаго и животнаго. Вся Пересыпь и ея солончаки покрываются съ весны довольно богатою травянистою своеобразною растительностью, которая служитъ постояннымъ источникомъ органическаго вещества, способнаго при нѣкоторыхъ условіяхъ производить своимъ собственнымъ измѣненіемъ весьма рѣзкія из-

мѣненія соляной массы солончаковой воды и рапы лимана.

Встрѣчаясь съ соляною массою, органическое вещество растительныхъ и животныхъ остатковъ дѣйствуетъ на нее и само разлагаясь, подвергается дѣйствію соляной массы. Изъ получающихся отъ этого продуктовъ и изъ почвы образуется весьма сложная смѣсь, которая и называется грязью. Необходимымъ условіемъ для образованія и сохраненія грязи является болѣе или менѣе полное устраненіе доступа воздуха. Она образуется поэтому въ тѣхъ мѣстахъ почвы Пересыпи, которыя по своему низменному положенію совершенно покрыты солончаковою водою и конечно на днѣ лимановъ, гдѣ накаплиются приносимые, можетъ быть, дождевыми потоками остатки развивающейся на Пересыпи растительности и гибнетъ своя самостоятельная флора и фауна. На днѣ лимановъ лежитъ громадная масса этой грязи, лиманнаго ила, а около лимановъ, по берегамъ, въ мѣстахъ, покрытыхъ солончаковою водою, вслѣдствіе низменнаго положенія, въ канавахъ вырытыхъ въ почвѣ и вообще во всѣхъ углубленіяхъ, гдѣ стоитъ солончаковая вода, образуется и сохраняется грязь. Даже въ мѣстахъ топкихъ, гдѣ неровная почва отчасти покрыта водою, а отчасти выступаетъ изъ воды, въ мѣстахъ, даже временно покрытыхъ водою, можно замѣтить образованіе грязей. Если вырѣзать часть такой почвы, то на такомъ отрѣзкѣ ясно видны тѣ низменные части, которыя были подь водою, но болѣе или менѣе толстому слою черной грязи, который здѣсь образовался; тогда какъ на частяхъ, выступавшихъ изъ воды, не видно вовсе слѣдовъ подобныхъ образованій. Дѣйствительно для такихъ образованій необходимымъ условіемъ является отсутствіе воздуха. Покуда есть воздухъ, разложеніе органическаго



вещества идетъ на счетъ кислорода этого воздуха и получаютъ все болѣе и болѣе простые продукты такого разложенія, которые, если они газообразны или могутъ испаряться, мало по малу уходятъ отъ мѣста своего образованія, распространяясь въ воздухъ, а на мѣстѣ остается лишь небольшое количество трудно измѣняющагося остатка отъ органическаго вещества. Безъ доступа воздуха въ присутствіи воды и растворенныхъ въ ней солей явленіе измѣненія органическаго вещества совершается иначе. Тѣ измѣненія, которыя происходили на счетъ свободнаго кислорода воздуха, или подобныя имъ, могутъ происходить теперь лишь на счетъ кислорода нѣкоторыхъ, содержащихъ этотъ элементъ растворенныхъ въ водѣ солей. Конечно это мѣняетъ въ значительной степени самый ходъ процесса измѣненія. Многіе процессы, которые легко совершались на счетъ свободнаго кислорода воздуха, дѣлаются, можетъ быть, невозможными на счетъ кислорода, входящаго въ составъ какой-либо соли, такъ какъ въ этомъ случаѣ является необходимость затраты нѣкоторой энергіи на разрушеніе связи между кислородомъ и остальными элементами, входящими въ составъ соли. Уже одно это условіе можетъ вліять на характеръ измѣненія органическаго вещества и вызвать образованіе иныхъ продуктовъ, нежели тѣ, которые происходятъ при свободномъ доступѣ воздуха. Кромѣ того присутствіе воды, въ которую погружено органическое вещество, также приноситъ съ собою нѣкоторыя особенности. Продукты разложенія, которые прежде, или вслѣдствіе своей газообразной формы, или легкой испаряемости, уходили отъ мѣста образованія въ воздухъ, теперь, вслѣдствіе своей большей или меньшей растворимости въ водѣ, будутъ переходить въ растворъ и оставаться главнымъ образомъ на мѣстѣ своего образованія. Они также поэтому могутъ въ

свою очередь вліять на растворенную соляную массу или на составныя части почвы, съ которою они приходятъ въ соприкосновеніе. Надо прибавить къ этому, что отсутствіе воздуха устраняетъ возможность дальнѣйшаго окисленія и распадѣнія такихъ продуктовъ, которые по своей природѣ, неспособны извлекать изъ окружающей ихъ среды необходимый для этого процесса кислородъ. Понятно поэтому, что при отсутствіи воздуха, изъ органическаго вещества погруженнаго въ воду, содержащую въ растворѣ соляную массу и смѣшаннаго съ почвою, образуется комплексъ различныхъ продуктовъ измѣненія отъ взаимодѣйствія между органическимъ и минеральнымъ веществомъ, комплексъ, который достигнувъ нѣкоторой стадіи измѣненія, далѣе измѣняется при этихъ условіяхъ и мало, и очень медленно. Вотъ этотъ комплексъ продуктовъ и составляетъ грязь, существованіе, которой поэтому связано съ опредѣленными условіями, внѣ которыхъ она не образуется и существовать не можетъ. Стоитъ только привести грязь въ соприкосновеніе съ воздухомъ и она сейчасъ-же начинаетъ измѣняться. При этомъ происходятъ такія реакціи, которыя при отсутствіи свободнаго кислорода были невозможными, а съ высыханіемъ воды удаляются мало по малу и всѣ газообразныя и испаряющіяся вещества, такъ что получается новая смѣсь продуктовъ, которая уже въ присутствіи свободнаго кислорода воздуха измѣняется мало и медленно.

Въ образованіи грязи принимаютъ участіе три главныхъ фактора, соляная масса солончаковой воды или лиманной рапы, органическое, растительное и животное вещество и почва, служащая какъ-бы оставомъ, который пропитывается грязью, между частицами котораго она отлагается. Поэтому грязь должна представлять различіе въ составѣ,



смотря потому какая соляная масса принимала участие въ ея образованіи. Возможно, что при образованіи грязи, отлагающейся вѣ лимана около его береговъ, участвуетъ соляная масса солончаковой воды, имѣющая характеръ соляной массы моря, и такая грязь должна отличаться въ нѣкоторыхъ чертахъ отъ грязи, образующейся въ самомъ лиманѣ, гдѣ содержится соляная масса иного характера, что должно отразиться и въ составѣ, образовавшейся на счетъ этой соляной массы, грязи.

Далѣе на свойство грязи должно имѣть вліяніе и качество почвы, въ которой грязь образуется, въ особенности ея физическія свойства. Пластичность грязи, ея мягкость, маслянистость, способность удерживать впитанную воду и т. д. обусловливаются качествомъ почвы, въ которой произошло образованіе грязи. Свойства-же почвы мѣняются въ зависимости отъ отношенія между механическими составными частями ея: кварцевымъ пескомъ, мелкими ракушками и глиною. Кромѣ того большое вліяніе имѣетъ и степень измельченія, какою обладаютъ эти составныя части почвы, при чемъ въ особенности остатки раковинъ представляютъ значительныя различія въ степени измельченія; нѣкоторыя образцы почвы содержатъ необычайно мелкіе кусочки раковинъ, въ другихъ образцахъ содержатся болѣе крупныя обломки раковинъ и часто попадаются цѣльныя раковины, иногда довольно большія. Подобное различіе замѣчается и относительно зеренъ кварцеваго песку, попадаетъ иногда чрезвычайно мелкій песокъ, иногда-же зерна его крупны. Можно предположить еще различіе и въ составѣ грязи, отложившейся на днѣ лимана, и грязи, залегающей въ какомъ нибудь углубленіи на берегу, еще и вслѣдствіе того, что въ первомъ случаѣ устраненъ почти всякій доступъ

воздуха, тогда какъ во второмъ случаѣ доступъ воздуха можетъ происходить вслѣдствіе незначительной толщины слоя покрывающей грязь воды, которая частью совершенно на поверхности подсыхаетъ и тогда, конечно, устанавливается черезъ посредство верхняго окисляющагося слоя грязи легкій доступъ воздуха и къ остальной массѣ грязи, которая мало по малу поглощаетъ кислородъ воздуха, сохраняя долгое время всѣ свои наружныя свойства. Въ грязи, образовавшейся на берегу лимана, можно, слѣдовательно ожидать присутствія нѣкоторыхъ окисленныхъ продуктовъ, которые должны-бы отсутствовать въ грязи лежащей на днѣ лимана.

Что касается до органическаго вещества, производящаго образованіе грязи, то оно представляется всюду на столько однороднымъ, что не обусловливаетъ существеннаго различія въ разныхъ образцахъ грязи. По наружному виду грязь обоихъ лимановъ весьма схожа: это, сильно пахнущая сѣрнистымъ водородомъ, пластичная, маслянистая, густаго чернаго цвѣта, масса. По своей консистенціи она напоминаетъ Cold-Cream. Она жадно и долгое время удерживаетъ впитанную воду и при сохраненіи ея въ закрытомъ сосудѣ начинаетъ отдѣлять воду лишь по прошествіи нѣсколькихъ дней. Реакція грязи — сильно щелочная, въ особенности послѣ нѣ котораго пребыванія въ соприкосновеніи съ воздухомъ, при чемъ запахъ сѣрнистаго водорода мало по малу исчезаетъ.

Грязь жадно поглощаетъ кислородъ воздуха, что лучше всего замѣтно, если колбу съ грязью закрыть пробкою съ пробураннымъ отверстіемъ, черезъ которое провести трубку, изогнутую подъ прямымъ угломъ, и опустить конецъ вертикальной части трубки въ воду. Скоро можно замѣтить,



что вода поднимается по трубкѣ вверхъ, замѣщая поглощаемый кислородъ находящагося въ колбѣ воздуха.

Поглощая кислородъ воздуха, грязь мѣняетъ цвѣтъ и становится вскорѣ сѣраго цвѣта, водянистая часть грязи мало по малу отдѣляется отъ остальной массы и грязь теряетъ прежнюю степень пластичности. На кожѣ грязь оставляетъ особое впечатлѣніе, кожа какъ-бы стягивается и становится шероховатую.

Изъ составныхъ частей грязи, мы обратимъ прежде всего вниманіе на іодъ, во первыхъ, потому, что вещество это имѣетъ значительный интересъ для бальнеотерапіи, а во вторыхъ, потому, что присутствіе іода было-бы весьма важнымъ преимуществомъ лиманной грязи передъ грязями образовавшимися въ прѣсноводной средѣ. Имѣя-же въ виду способность растительныхъ и животныхъ организмовъ усваивать и собирать въ своемъ организмѣ іодъ, можно было ожидать, что грязь, образовавшаяся на счетъ растительныхъ и животныхъ остатковъ, развивавшихся въ средѣ, содержащей іодъ, будетъ заключать замѣтныя, а можетъ быть и значительныя количества іода. Для изслѣдованія была взята грязь съ береговъ Хаджибейскаго лимана, которою пользуется больничное лиманное отдѣленіе. Конечно для извлеченія іодистыхъ соединений надо прежде всего разрушить, сжечь органическое вещество, и при томъ такъ, чтобы не произошло потери іода. Эта операція необходима въ виду наблюденій, доказывающихъ, что по крайней мѣрѣ нѣкоторая часть іода вступаетъ въ организмъ растений и животныхъ въ тѣсное химическое соединеніе, входя въ составъ органическаго вещества тканей и жидкостей, такъ что іодистыя соединенія не могутъ быть вполне извлечены растворителями. Такимъ образомъ изъ вещества губки можно

извлечь водою лишь незначительную часть іода, присутствіе остальнаго количества іода возможно открыть лишь послѣ разрушенія обугливаніемъ органическаго вещества губки. Подобнымъ образомъ присутствіе іода въ ворванѣ и рыбьемъ жирѣ можно открыть не иначе, какъ обмывая эти жиры и обугливая полученное мыло, при чемъ разрушеніе органическаго вещества происходитъ безъ потери іода, присутствіе котораго легко затѣмъ открыть въ оставшейся золѣ.

Въ лиманной грязи можно предположить существованіе іода въ двухъ видахъ. Іодъ входитъ въ составъ соляной массы, растворенной въ пропитывающей грязь солончаковой водѣ, по всей вѣроятности въ видѣ іодистаго магнія и затѣмъ грязь содержитъ іодъ усвоенный растительными и животными организмами, образовавшими грязь,—вѣроятно эта часть іода содержится въ формѣ какого-либо органическаго соединенія.

Прежде всего было опредѣлено общее количество іода въ грязи. Для этого къ килограмму грязи прибавленъ избытокъ ѣдкаго натра, такъ чтобы послѣ тщательнаго перемѣшиванія, масса показывала-бы сильную щелочную реакцію. Затѣмъ масса подвергнута испаренію на водяной банѣ, и высушена въ воздушной банѣ сначала при 100°, а потомъ температура поднята до 120 и 130°. Сухая масса подвергнута обугливанію небольшими порціями въ плоской желѣзной чашкѣ. Полученный сѣрый порошокъ вываренъ нѣсколько разъ спиртомъ въ 96° и затѣмъ для опредѣленія іода съ алькольнымъ растворомъ было поступлено совершенно такъ, какъ описано при опредѣленіи іода въ морской и лиманной водѣ. Наряду съ этимъ опытомъ былъ веденъ параллельный опытъ съ употребленнымъ для обработки грязи ѣдкимъ



натромъ, который убѣдилъ, что въ ѣдкомъ натрѣ вовсе не содержится іода.

Такимъ образомъ въ одномъ килограммѣ грязи найдено 0,00559 гр. іода. Это число относится къ влажной грязи въ натуральномъ ея состояніи.

Такъ какъ количество влаги въ грязи измѣнчиво и и притомъ не одинаково для различныхъ образцовъ, то чтобы получить число годное для сравненій, мы отнесемъ найденное количество іода къ высушенной грязи. Въ томъ образцѣ грязи, въ которомъ сдѣлано опредѣленіе іода, найдено послѣ высушиванія при  $105^{\circ}$ , сухаго остатка 52,9%, такъ что въ 1000 ч. влажной грязи содержится 529 ч. сухаго вещества и 471 ч. воды и улетучивающихся при сушкѣ веществъ. Относя затѣмъ найденное количество іода къ количеству сухой грязи, мы получимъ, что въ 1000 ч. сухой грязи содержится 0,0106 частей іода.

Изъ этого видно, что влажная натуральная грязь содержитъ уже весьма замѣтныя количества іода. Если сравнивать равные объемы грязи и лиманной рапы, то оказывается, что въ грязи содержится въ одиннадцать разъ болѣе іода. Это количество іода можетъ быть весьма простымъ приемомъ значительно увеличено. Мнѣ удалось увеличить количество іода въ грязи болѣе, чѣмъ вдвое слѣдующимъ образомъ.

Я желалъ убѣдиться въ томъ предположеніи, что нѣкоторая часть іода входитъ въ составъ органическаго вещества грязи и что поэтому нельзя извлечь весь іодъ промывкою грязи водою. Для этого, я взбалтывалъ въ цилиндрическомъ сосудѣ нѣкоторое количество грязи съ перегнанною водою — давалъ осесть грязи и сливалъ свѣтлую отстоявшуюся жидкость. Я повторялъ эту операцію до тѣхъ

поръ, пока въ сливаемой жидкости оказались лишь слѣды хлора. При этой операціи, я замѣтилъ, что при осаданіи взболтанной съ водою грязи, она ложится на дно въ видѣ крайне неоднородныхъ слоевъ. Прежде всего весьма быстро падаетъ на дно масса тяжелыхъ крупныхъ камешковъ и цѣльныхъ раковинъ. Затѣмъ на этотъ слой уже медленнѣе оседаютъ менѣе крупныя части, содержащія нѣкоторое количество грязи и уже послѣ этого очень медленно оседаютъ грязь. Такъ какъ цѣль моя состояла вначалѣ лишь въ показаніи присутствія іода въ промытой грязи, а не въ опредѣленіи его количества, то я и сталъ отдѣлять нижній быстро осѣдавшій слой, почти вовсе не содержащій грязи. Повторивъ нѣсколько разъ это отдѣленіе, я получилъ чрезвычайно равномерную, мягкую пластичную грязь. Я полагаю, что такое отдѣленіе крупныхъ бесполезныхъ частей изъ грязи можетъ лишь улучшить ея качество. Въ полученной такимъ образомъ грязи открыто присутствіе іода и опредѣлено его количество. Въ 1000 ч. сухой грязи найдено 0,027 ч. іода — это количество превышаетъ болѣе, чѣмъ въ два раза количество іода въ непромытой натуральной грязи, въ 1000 ч. которой содержится 0,0106 ч. іода. Этотъ опытъ показываетъ, что въ грязи нѣкоторая часть іода содержится въ видѣ составной части органическаго вещества, не переходящей въ растворъ отъ выщелачиванія водою. Кромѣ того отсюда вытекаетъ и то, что, удаляя лишнія и бесполезныя тяжелыя части грязи, можно получить грязь съ значительно большимъ содержаніемъ іода.

Я полагаю, что это обстоятельство можетъ имѣть значеніе въ практикѣ леченія грязями и это тѣмъ болѣе, что можно достигнуть увеличенія количества іода въ значительно большей пропорціи, нежели въ моемъ опытѣ, употребляя



для взбалтыванія грязи не прѣсную воду, а крѣпкую солончаковую воду изъ той самой почвы, въ которой произошло образованіе грязи. Такимъ образомъ іодъ, который въ моихъ опытахъ извлекался водою, уносившею съ собою всю соляную массу, будетъ оставаться въ грязи, такъ какъ солончаковая вода, которая прибавлена для взбалтыванія сама содержитъ и іодъ и соляную массу того-же характера, какъ и водянистая часть грязи.

Кромѣ того операція можетъ быть ведена такъ, что полное отдѣленіе бесполезныхъ частей грязи, можетъ быть произведено однимъ и тѣмъ-же небольшимъ количествомъ солончаковой воды, а потому и безъ потери какихъ-либо составныхъ частей грязи.

Изъ приведенныхъ выше данныхъ, я считаю возможнымъ сдѣлать выводъ, что количество іода, содержащееся въ грязи достаточно велико для того, чтобы присутствію этого элемента придать нѣкоторое значеніе въ практикѣ бальнеотерапіи, въ особенности, если имѣть въ виду возможность увеличенія количества іода въ грязи, безъ ущерба относительно другихъ составныхъ ея частей.

Мнѣ кажется, что стоитъ обратить вниманіе на эту возможность, сохраняя всѣ существенныя свойства грязи, выдвигать въ особенности тѣ, которыя зависятъ отъ количества іода.

Въ извѣстныхъ употребляемыхъ для лечебныхъ цѣлей грязяхъ, главнымъ образомъ прѣсноводнаго образованія, іода не найдено; въ другихъ грязяхъ, которыя по своему происхожденію, могли бы содержать іодъ, не были не только сдѣланы количественныя опредѣленія іода, но и качественныя реакціи для отысканія іода не были произведены, такъ что нельзя сдѣлать сравненія нашей лиманной грязи по

отношенію къ количеству содержащагося въ ней іода съ другими грязями аналогичнаго образованія.

Іодъ, содержащійся въ лиманной грязи, извлеченъ конечно изъ соляной массы, солончаковой почвенной воды. Растенія, которыя вошли въ образованіе грязи, скопляли, собирали въ своемъ организмѣ, этотъ, распределенный лишь въ весьма небольшихъ количествахъ, элементъ и вывели собранныя болѣе значительныя его количества въ составъ грязи.

Они лишь переносятъ этотъ накапливаемый ими элементъ изъ соляной массы пересыщенной почвенной воды въ образующуюся въ почвѣ грязь.

Эти растительныя и животныя остатки отдають грязи и другія накопленныя въ ихъ организмахъ элементы въ такихъ комбинаціяхъ, которыя сообщаютъ лиманной грязи совершенно особенный характеръ и нѣкоторыя рѣзкія свойства.

Я уже имѣлъ случай замѣтить, что грязь показываетъ рѣзкую щелочную реакцію и она выдѣляетъ сильный запахъ сѣрнистаго водорода. Запахъ этотъ весьма быстро исчезаетъ на воздухѣ — щелочная-же реакція остается при этомъ не менѣе рѣзкою. Послѣ исчезновенія запаха сѣрнистаго водорода, становится замѣтнымъ нѣкоторый аммиачный запахъ. Если прибавить къ грязи ѣдкой щелочи, то аммиачный запахъ дѣлается весьма сильнымъ и вмѣстѣ съ тѣмъ становится замѣтнымъ и притомъ весьма ясно, что запахъ этотъ не есть запахъ чистаго амміака, но что къ нему въ значительной степени примѣшивается запахъ аминныхъ основаній.

Реакція эта по своей рѣзкости и интензивности не оставляетъ ни малѣйшаго сомнѣнія въ томъ, что въ грязи



содержатся аммиакъ и аминныя основанія и притомъ отчасти въ соединеніи съ сѣрнистымъ водородомъ, отчасти-же въ видѣ другихъ солей. Эти вещества суть несомнѣнно продукты измѣненія органическаго вещества, участвующаго въ образованіи грязи. Аммиакъ, а въ особенности аминныя основанія, метиль и триметиль аминъ имѣютъ очень важное значеніе для бальнеотерапіи, а потому содержаніе ихъ въ лиманной грязи представляетъ не маловажный интересъ.

Для опредѣленія количества аммиака и аминныхъ основаній, я нагревалъ грязь въ колбѣ съ ѣдкимъ баритомъ до  $105^{\circ}$ , пропуская въ то-же время воздухъ, прошедшій сначала черезъ сѣрную кислоту. Увлекаемая воздухомъ пары аммиака и аминныхъ основаній, поглощались въ нѣсколькихъ приборахъ соляною кислотою и послѣ испаренія соляной кислоты взвѣшивалось все полученное количество хлористо-водородныхъ солей летучихъ основаній. Затѣмъ сухія соли обрабатывались крѣпкимъ алкоголемъ для отдѣленія аммоніевыхъ солей, отъ солей аминныхъ основаній и опредѣлялись количества солей обоого рода.

Изъ 100 ч. грязи, я получилъ такимъ образомъ 0,41 ч. хлористо-водородныхъ солей летучихъ основаній, въ томъ числѣ 0,35 ч. хлористо-водородныхъ солей аминныхъ основаній и 0,06 ч. хлористаго аммонія.

Въ другой порціи грязи было сдѣлано опредѣленіе летучихъ основаній, содержащихся въ соединеніи съ сѣрнистымъ водородомъ или въ свободномъ состояніи и существующихъ въ формѣ другихъ солей.

Для этого грязь была нагрѣта въ колбѣ до  $105^{\circ}$  безъ прибавленія ѣдкаго барита и пропущенъ воздухъ. При этомъ летучія основанія свободныя и соединенныя съ сѣрнистымъ водородомъ, который при этомъ разлагается, были увлечены

воздухомъ и поглощены соляною кислотою, затѣмъ поглотительные приборы были замѣнены новыми и въ колбу прибавлено ѣдкаго барита. Тогда при нагреваніи и пропусканіи воздуха были переведены въ поглотительные приборы летучія основанія, существовавшія въ грязи въ формѣ солей.

Такимъ образомъ было найдено, что во 100 ч. этой пробы грязи содержалось летучихъ основаній въ свободномъ состояніи и въ соединеніи съ сѣрнистымъ водородомъ 0,13 ч., а въ формѣ другихъ солей 0,24 ч., всего 0,37 ч. Какъ видно, второе количество почти вдвое больше перваго.

Количество летучихъ основаній различно въ различныхъ образцахъ грязи. Во 100 ч. одного изъ такихъ образцовъ грязи, я нашелъ лишь 0,0326 ч. хлористо-водородныхъ солей летучихъ основаній, т. е. въ десять разъ меньше. Это различіе зависитъ отъ многихъ обстоятельствъ и между прочимъ отъ того, въ какой степени разложенія находится органическое вещество грязи.

Для опредѣленія природы, содержащихся въ грязи аминныхъ основаній, я обработалъ, какъ выше описано, килограммъ грязи и получилъ достаточное количество хлористоводородныхъ солей для того, чтобы можно было отдѣлить аммиакъ отъ аминныхъ основаній. Для этого, я нѣсколько разъ обрабатывалъ смѣсь солей крѣпкимъ алкоголемъ, отдѣляя не растворяющуюся часть солей. Затѣмъ часть полученной такимъ образомъ растворимой въ алкоголь соли, я обратилъ въ платиновое соединеніе и опредѣлилъ въ немъ количество платины. При этомъ, я нашелъ, что платинатъ содержитъ 42,4% платины. Платинатъ метиль — амина содержитъ 41,7% платины. Хотя содержаніе платины близко подходитъ къ составу платината метиль —



амина, но возможно допустить, что анализируемая соль представляет смѣсь платината амміака, метиль и триметиль амина. Въ платинатѣ амміака содержится 44,3% платины, а въ платинатѣ триметиль — амина 37,3% платины. Я считаю вѣроятнымъ существованіе такой смѣси и не говорю о присутствіи диметиль — амина, такъ какъ присутствіе этого послѣдняго основанія кажется мнѣ мало вѣроятнымъ, тогда какъ метиль аминъ и триметиль аминъ (пропиль аминъ по фармакопеямъ) открыты въ продуктахъ разложенія бѣлковыхъ и другихъ азотистыхъ животныхъ и растительныхъ веществъ.

Остатокъ растворимой въ алкоголь соли, я еще разъ обработалъ алкогольемъ и замѣтилъ, что она растворилась не вполне, оставивъ, впрочемъ, очень не большой остатокъ. При новомъ раствореніи въ алкоголь замѣтнаго остатка не оказалось. Изъ полученной соли, я снова приготовилъ платинатъ и опредѣлилъ количество платины.

Я нашелъ при этомъ 39,5% платины. Изъ этого я заключаю, что грязь кромѣ амміака содержитъ еще смѣсь метиль и триметиль амина. Я дѣлаю это въ видѣ весьма вѣроятнаго допущенія и считаю необходимымъ предпринять для положительнаго рѣшенія вопроса дальнѣйшія изслѣдованія, для которыхъ необходимы довольно значительныя количества основаній, только при этомъ условіи можно предпринять съ успѣхомъ отдѣленіе различныхъ аминныхъ основаній одно отъ другаго.

Присутствіе амміака, а въ особенности аминныхъ основаній (метиль и триметиль — амина) является интереснымъ и важнымъ потому, что цѣлебное дѣйствіе аминныхъ основаній при ревматическихъ страданіяхъ уже давно признано и они получили уже значительное примѣненіе въ медицинской

практикѣ, и Одесскія лиманныя грязи въ особенности оказываются дѣйствительными противъ ревматическихъ страданій разнаго рода.

Понятно поэтому, что примѣненіе грязей при леченіи должно быть весьма часто направляемо такимъ образомъ, чтобы дѣйствіе аминныхъ основаній и амміака было-бы по возможности полнымъ съ возможно меньшею бесполезною потерю этихъ летучихъ веществъ. По этому поводу, я могу замѣтить слѣдующее: Грязи почти всегда передъ употребленіемъ подвергаются нагрѣванію до нѣкоторой температуры или же нагрѣвается лишь часть грязи и эта часть употребляется для того, чтобы поднять температуру всей остальной идущей въ дѣло грязи до надлежащей степени.

Если при этомъ имѣть въ виду утилизировать аминныя основанія, то нагрѣваніе грязи надо производить очень осторожно, такъ какъ вещества эти весьма летучи. Метиль аминъ и триметиль аминъ при обыкновенныхъ температурахъ выше 10° С. газообразны и если они удерживаются въ грязи, то это благодаря ихъ растворимости въ водѣ. Я считалъ полезнымъ опредѣлить температуру грязи, при которой изъ нея начинаютъ выдѣляться въ окружающій воздухъ замѣтныя количества амміака и этихъ летучихъ аминныхъ основаній. Для этого въ стаканъ вмѣстимостью въ 1½ литра было положено около 200 грам. свѣжей грязи. Стаканъ закрытъ плоскимъ стекломъ съ небольшимъ отверстіемъ въ центрѣ. Черезъ это отверстіе былъ вдвинутъ и укрѣпленъ пробкою термометръ, къ которому придѣлана на крестъ небольшая стеклянная палочка, а къ ней на платиновой проволоки были привѣшены, съ обѣихъ сторонъ термометра двѣ красныхъ лакмусовыхъ бумажки. Термометръ былъ установленъ такъ, что шарикъ



его погружался въ грязь, а лакмусовыя бумажки отстояли на  $2\frac{1}{2}$  дюйма отъ поверхности грязи. Приготовленный такимъ образомъ стаканъ былъ погруженъ въ водяную баню, такъ чтобы вся грязь была окружена водою бани. Стекланную пластинку можно было двигать вмѣстѣ съ термометромъ въ разныхъ направленіяхъ и такимъ образомъ перемѣшивать грязь, не открывая стакана. При нагреваніи водяной бани температура довольно равномерно распредѣлялась въ грязи и отчитывалась на термометрѣ. Сдѣланныя такимъ образомъ наблюденія показали, что при нагреваніи грязи до  $40 - 42^\circ \text{C}$  — происходило столь замѣтное выдѣленіе летучихъ основаній въ окружающій воздухъ, что красныя лакмусовыя бумажки быстро синѣли. Несомнѣнно поэтому, что при  $40^\circ$  происходятъ уже весьма значительныя и быстрыя потери летучихъ основаній. Я вывожу изъ этого, что при нагреваніи грязи едва-ли возможно поднимать ея температуру выше  $40^\circ$ , самое-же нагреваніе должно быть равномерно и происходить посредствомъ циркулирующаго по трубамъ пара.

Возможенъ однако и другой видъ примѣненія для лечебныхъ цѣлей летучихъ основаній грязи. Можно было-бы воспользоваться прямымъ дѣйствіемъ летучихъ основаній въ газообразномъ видѣ на организмъ больного, а для этого необходима атмосфера по возможности богатая содержаніемъ летучихъ основаній. Если имѣется въ виду выдѣлить изъ грязи для этой цѣли по возможности большее количество летучихъ основаній, то необходимо освободить и ту ихъ часть, которая существуетъ въ грязи въ формѣ солей. Это можно сдѣлать лучше всего посредствомъ прибавленія негашенной извести.

Грязь, положенная въ вышеописанный приборъ, почти

вовсе не выдѣляетъ въ теченіи цѣлаго часа летучихъ основаній въ воздухъ — бумажка не мѣняетъ цвѣта. По истеченіи полутора часа щелочная реакція дѣлается замѣтною, но остается и черезъ нѣсколько часовъ очень слабою. Послѣ прибавленія извести бумажки окрашиваются сейчасъ-же въ рѣзкій синій цвѣтъ отъ выдѣлившихся въ воздухъ аминныхъ основаній. Повидимому летучія основанія удерживаются въ грязи сѣрнистымъ водородомъ, и другими кислотами, которыя связываютъ нѣкоторую часть этихъ основаній. Отъ окисленія сѣрнистаго водорода насчетъ кислорода воздуха эта часть летучихъ основаній становится свободною. Негашенная-же известь освобождаетъ все количество летучихъ основаній сразу и такъ какъ она кромѣ того отнимаетъ отъ грязи воду, то и способствуетъ быстрому выдѣленію щелочныхъ газовъ въ атмосферу.

Итакъ выводъ изъ этихъ опытовъ таковъ: если желаютъ пользоваться летучими основаніями вмѣстѣ со всеми составными частями грязи, то нагреваніе грязи не должно превышать  $40^\circ$  и быть равномернымъ, если-же желаютъ дѣйствовать атмосферою, насыщенною летучими основаніями грязи, то кромѣ нагреванія слѣдуетъ еще предварительно смѣшивать грязь съ порошкомъ негашенной извести.

Присутствіе аминныхъ основаній ставить грязи нашихъ лимановъ въ весьма выгодное, исключительное положеніе по отношенію къ другимъ цѣлебнымъ грязямъ. Ни въ одной изъ нихъ до настоящаго времени не найдено аминныхъ основаній и не опредѣлено ихъ количество. Только въ одной францесбадской грязи указано недавно на присутствіе летучихъ аминныхъ основаній, но указаніе сдѣлано лишь въ общихъ словахъ и не дается никакого понятія о количествѣ этихъ основаній.



Въ связи съ присутствіемъ амміака, а можетъ быть и аминныхъ оснований въ грязи находится, вѣроятно, и присутствіе органическихъ жирныхъ кислотъ, а потому мы и обратимся теперь къ этому предмету.

Грязь была обработана сѣрною кислотою до тѣхъ поръ, пока происходило выдѣленіе углекислоты. Къ жидкости, отдѣленной отъ нерастворившагося песку и органическихъ остатковъ, прибавленъ небольшой избытокъ сѣрной кислоты (иногда употребляема была фосфорная кислота) и затѣмъ она подвергнута была перегонкѣ посредствомъ пара. Полученный такимъ образомъ отгонъ имѣлъ кислую реакцію и не содержалъ вовсе соляной кислоты, если жидкость въ ретортѣ было достаточно разбавлена водою. Перегонка продолжалась до тѣхъ поръ, пока замѣтна была еще сколько нибудь кислая реакція. Кислый отгонъ нейтрализованъ содою, выпаренъ на водяной банѣ до суха, полученная кристал. натріева соль растворена въ небольшомъ количествѣ воды, разложена сѣрною кислотою и свободная органическая кислота извлечена эфиромъ. Этотъ эфирный растворъ употреблялся и для опредѣленія количества кислотъ титрованіемъ и для приготовления солей.

Свободныя кислоты обладаютъ рѣзкимъ запахомъ валеріановой или капроновой кислоты. Серебряныя соли при нагрѣваніи не возстановляются, въ водѣ очень трудно растворимы. Баритовыя соли не кристаллизуются, при выпариваніи до суха на водяной банѣ застываютъ въ видѣ аморфной стекловидной массы.

Опредѣленіе серебра въ серебрянной соли дало числа, весьма близко подходящія къ составу серебрянной соли валеріановой кислоты. Я нашелъ 51,2% металлическаго серебра, формула же серебрянной соли валеріановой кислоты

требуетъ 51,56% серебра. Съ этимъ результатомъ согласуются и свойства другихъ солей. Это повидимому тотъ изъ изомеровъ валеріановой кислоты, который полученъ изъ лейцина, образуется также при томъ измѣненіи бѣлковыхъ веществъ, которому они подвергаются въ старомъ сырѣ. Конечно, можетъ быть это смѣсь двухъ изомеровъ, подобная той, которая получается при окисленіи амилевого спирта изъ свиного масла. Я убѣдился, что валеріановыя кислоты, полученные этимъ послѣднимъ способомъ даютъ баритовыя соли, застывающія при выпариваніи на водяной банѣ до суха, въ видѣ стекловидной массы, совершенно подобно той, въ которую обращается и баритовая соль кислоты, полученной мною изъ грязи.

Такимъ образомъ очевидно, что выдѣленная изъ грязи кислота есть валеріановая и притомъ въ грязи не найдено мною никакой другой кислоты, кромѣ валеріановой. Кислота эта получаема была при весьма различныхъ условіяхъ, какъ продуктъ измѣненія бѣлковыхъ веществъ, притомъ она являлась иногда единственнымъ членомъ ряда жирныхъ кислотъ, иногда же и это чаще въ сопровожденіи другихъ гомологовъ съ меньшимъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ; такъ съ нею вмѣстѣ являлись уксусная и масляная кислоты.

Несомнѣнно, что въ грязи валеріановая кислота является продуктомъ измѣненія бѣлковыхъ растительныхъ и животныхъ веществъ и притомъ продуктомъ отдаленной стадіи измѣненія. Съ существованіемъ валеріановой кислоты въ грязи слѣдуетъ поставить въ связь существованіе амміака. Валеріановая кислота и амміакъ суть продукты распада болѣе сложнаго вещества, которое образовалось болѣе непосредственнымъ образомъ изъ бѣлковыхъ веществъ — это



лейцинъ, являющійся при весьма многихъ условіяхъ въ продуктахъ измѣненія бѣлковыхъ веществъ и представляющій собою одно изъ производныхъ амміака и валеріановой кислоты — амидовалеріановую кислоту. Распаденіе лейцина на амміакъ и валеріановую кислоту было много разъ наблюдаемо, такъ напримѣръ при гніеніи бѣлковыхъ веществъ.

Очень можетъ быть, что при процессѣ образованія грязи происходитъ не одинъ лейцинъ, а нѣсколько аналогичныхъ ему тѣлъ, и можетъ быть въ нѣкоторой стадіи этого процесса въ грязи существуютъ и другія жирныя кислоты, уксусная и масляная, но при дальнѣйшемъ ходѣ процесса эти кислоты подверглись дальнѣйшему измѣненію, валеріановая-же кислота осталась, можетъ быть, какъ болѣе прочная при данныхъ условіяхъ. Очень возможно, что въ другихъ образцахъ грязи, мнѣ удастся найти и другія вышеназванныя кислоты. Это предположеніе имѣетъ по моему мнѣнію больше вѣроятности, чѣмъ допущеніе, что при процессѣ образованія грязи изъ бѣлковыхъ веществъ происходитъ исключительно лейцинъ, а изъ него лишь валеріановая кислота.

Амміакъ, аминныя основанія и валеріановая кислота грязи суть продукты постепеннаго упрощенія азотистыхъ растительныхъ и животныхъ веществъ, при тѣхъ особенныхъ условіяхъ, въ которыхъ находится органическое вещество грязи. Условія эти характеризуются тѣмъ, что распаденіе совершается съ принятіемъ элементовъ воды и это продолжается до тѣхъ поръ, пока эта реакція фиксированія воды, вообще возможна, — она доходитъ здѣсь до своихъ послѣднихъ предѣловъ.

Обратимся теперь къ другой составной части всякаго

растительнаго и животнаго организма — къ жировому веществу и посмотримъ, въ какомъ видѣ является оно въ грязи. Я подвергалъ грязь извлеченію эфиромъ при двухъ различныхъ условіяхъ.

Въ одномъ случаѣ я приводилъ въ соприкосновеніе съ однимъ и тѣмъ-же количествомъ эфира, всякій разъ новое количество свѣжей грязи. Въ другомъ случаѣ одно и то же количество грязи (100 гр.) подвергалось взбалтыванію съ эфиромъ до тѣхъ поръ, пока эфиръ совершенно пересталъ извлекать грязь. Послѣ взбалтыванія съ грязью эфиръ принималъ довольно яркій зеленый цвѣтъ, когда же грязь была вполне извлечена, то эфиръ оставался при соприкосновеніи съ грязью безцвѣтнымъ.

Въ первомъ случаѣ, послѣ отгона эфира, получилось весьма густое клейкое вещество, темно-бурого цвѣта съ зеленоватымъ оттѣнкомъ. Оно очень легко плавилось, обращаясь въ густое масло.

Въ водѣ оно совершенно не растворимо — при нагрѣваніи съ водою легко сплавляется въ почти черныя капли. Въ спиртѣ и эфирѣ легко растворимо — особенно въ послѣднемъ — сообщаетъ растворамъ зеленое окрашиваніе. Это окрашиваніе зависитъ отъ присутствія хлорофила, какъ показало изслѣдованіе посредствомъ спектроскопа.

Вещество это обладаетъ особымъ ароматичнымъ, но непріятнымъ запахомъ.

Во второмъ случаѣ послѣ отгона эфира получается твердое, какъ воскъ вещество, темно-бурого цвѣта. Замѣтно, что къ этому веществу примѣшано нѣкоторое количество густаго маслообразнаго вещества. Оно тоже легко плавится, не растворимо въ водѣ, легко растворяется въ эфирѣ и спиртѣ и содержитъ хлорофилъ.



Первое густое липкое вещество растворяется весьма легко въ растворѣ ѣдкаго кали, давая осадокъ и непрозрачную бурюю жидкость. Изъ этой жидкости эфиръ извлекаетъ небольшое количество густаго, почти чернаго масла, которое въ ѣдкомъ кали не растворимо, и мнѣ не удалось его обмылить при продолжительномъ кипяченіи. Если къ извлеченной такимъ образомъ жидкости прибавить сѣрной кислоты и затѣмъ вновь извлекать эфиромъ, то послѣ отгона эфира остается густое масло — темнаго цвѣта, легко растворимое въ спиртѣ и эфирѣ, не растворимое въ водѣ, сгорающее на платиновой пластинкѣ безъ остатка, при чемъ распространяется запахъ, въ которомъ вовсе не слышно акролеина. Масло это было растворено вновь въ ѣдкомъ кали, растворъ осажденъ свинцовымъ сахаромъ. Высушенный осадокъ былъ обработанъ эфиромъ, который извлекъ свинцевую соль, вполне сходную по свойствамъ съ свинцевою солью олеиновой кислоты. Изъ этого можно заключить, что полученное изъ грязи густое липкое вещество представляетъ собою соль олеиновой кислоты, съ примѣсью какого-то маслянистаго вещества. Это подтверждается и при изслѣдованіи твердаго, какъ воскъ вещества, полученнаго при полномъ извлеченіи грязи эфиромъ. При прокаливаніи вещество это оставляетъ много золы, которая, какъ показали реакціи, состоитъ главнымъ образомъ изъ магнезій и небольшого количества извести. Къ ѣдкому кали оно относится совершенно такъ же, какъ предыдущее вещество. Это приводитъ къ заключенію, что вещество это состоитъ главнымъ образомъ изъ магнезіальной соли олеиновой кислоты и небольшого количества известковой соли этой кислоты съ примѣсью ко всему этому незначительной части вышеупомянутаго маслянистаго вещества.

Болѣе твердая консистенція этого похожаго по виду на воскъ вещества зависитъ отъ болѣе значительнаго содержанія солей олеиновой кислоты по сравненію съ маслянистымъ веществомъ.

Итакъ, при взбалтываніи съ грязью эфиръ извлекаетъ магнезіальную и известковую соли олеиновой кислоты и еще какое-то маслянистое вещество. Маслянистое вещество извлекается легче, чѣмъ соли олеиновой кислоты, а потому если приводить въ соприкосновеніе одно и то же количество эфира все съ новыми количествами грязи, то извлекается много маслянистой жидкости и сравнительно мало солей олеиновой кислоты — получается густое липкое вещество. При обработкѣ одного и того же количества грязи все новыми количествами эфира — все, содержащееся въ грязи, маслянистое вещество будетъ извлечено первыми порціями эфира, дальнѣйшія же порціи эфира будутъ постепенно извлекать олеиновые соли — и послѣ совершеннаго ихъ извлеченія, соли эти будутъ преобладать въ смѣси и придадутъ ей твердый воскообразный видъ.

Такимъ образомъ изъ вышеизложеннаго вытекаетъ, что жировое вещество, извлекаемое эфиромъ, является главнымъ образомъ въ формѣ олеиновой кислоты и лишь очень небольшого количества другаго маслообразнаго вещества. Можетъ быть кромѣ солей олеиновой кислоты въ грязи есть и соли стеариновой или пальмитиновой кислотъ, но эфиръ не растворяетъ ихъ и потому онѣ не могли быть извлечены. Какъ-бы то ни было, но фактъ существованія въ грязи солей олеиновой кислоты показываетъ, что и растительный или животный жиръ, вошедшій въ составъ грязи подвергся такому же распаденію, какъ и продукты изъ бѣлковыхъ веществъ. Въ олеиновой кислотѣ мы имѣемъ одинъ изъ



окончательныхъ продуктовъ разложенія жира, совершившагося съ присоединеніемъ элементовъ воды. Въ грязи для жира и лейцина существуютъ условія одинаковаго значенія, заставляющія эти вещества фиксировать элементы воды и распадаться на продукты уже болѣе не способные еще разъ подвергаться этой реакціи.

Я нашелъ лишь одинъ изъ продуктовъ распаденія жира — олеиновую кислоту и считаю возможнымъ присутствіе въ грязи стеариновой или пальмитиновой. Другого продукта распаденія жира — глицерина, я не нашелъ. Можетъ быть онъ подвергся въ грязи дальнѣйшему болѣе глубокому измѣненію.

Мнѣ не удалось также покуда рѣшить, не представляетъ ли маслянистое вещество, сопровождающее олеиновыя соли остатокъ того первоначальнаго жира, чрезъ распаденіе котораго получилась олеиновая кислота. Дальнѣйшія мои изслѣдованія будутъ направлены къ рѣшенію этого вопроса и къ болѣе основательному изученію всѣхъ жирныхъ веществъ грязи.

Въ 100 ч. влажной грязи я нашелъ 0,4 ч. всѣхъ жирныхъ веществъ, что на сухую грязь составитъ 0,88 ч. Присутствіе этихъ жирныхъ веществъ обуславливаетъ въ значительной степени нѣкоторыя особенности грязи. Олеиновыя соли и маслянистое вещество, не растворимыя въ водѣ, распредѣляются между частицами грязи, придавая ей болъшую консистенцию и нѣкоторую липкость. При согрѣваніи грязи вещества эти становятся въ значительной степени жидкими. Я полагаю, что они могутъ служить растворителями нѣкоторыхъ встрѣчающихся въ грязи веществъ, напр., свободной сѣры. Сѣра дѣйствительно извлекается въ довольно значительныхъ количествахъ вмѣстѣ съ жиромъ

при взбалтываніи грязи съ эфиромъ и, чтобы по возможности освободить жировое вещество отъ сѣры, приходится нѣсколько разъ растворять его въ небольшихъ количествахъ эфира, который растворяетъ лишь незначительныя количества сѣры.

Если грязь, разбавленную нѣкоторымъ количествомъ воды, нагрѣть до кипѣнія жидкости, то на поверхность ея всплываетъ послѣ нѣкотораго времени расплавленное жировое вещество, образуя въ смѣси съ легкими частицами грязи родъ пѣны, которая можетъ быть снята и собрана. Въ такой пѣнѣ эфиръ открываетъ присутствіе значительнаго количества жира. При охлажденіи грязи пѣна застываетъ и прилипаетъ, какъ пластырь къ стѣнкамъ сосуда, въ которомъ происходило кипяченіе грязи. Это удобіе всего наблюдать, если производить кипяченіе въ высокомъ стаканѣ при помощи пара.

Жировыя и воскообразныя вещества въ грязяхъ обслѣдованы еще мало; мнѣ кажется, однако, что они должны имѣть не маловажное значеніе при примѣненіи грязи въ дѣйствиіи ея на тѣло, если обратить вниманіе на свойства жировыхъ веществъ нашей лиманной грязи размячаться и прилипать къ предметамъ подобно пластырю, увлекая съ собою при этомъ и частицы грязи.

Въ составѣ францезбадской грязи упоминается о воскообразныхъ и смолистыхъ веществахъ, но о характерѣ этихъ веществъ ничего не извѣстно. Если это названіе дано этимъ веществамъ по ихъ консистенціи, то также можно было-бы назвать и жировыя вещества нашей лиманной грязи, но мы видимъ, что консистенція обуславливается въ этомъ случаѣ присутствіемъ магnezіальныхъ и известковыхъ солей олеиновой кислоты — и очень можетъ



быть, что и воскообразныя вещества другихъ грязей окажутся въ нѣкоторыхъ случаяхъ подобными-же смѣсями. Конечно, въ грязяхъ возможны весьма различныя условія по отношенію къ жировымъ и воскообразнымъ веществамъ; въ нашей лиманной грязи они таковы, что жировыя вещества подвергаются распаденію, въ другихъ грязяхъ эти вещества будутъ, быть можетъ, сохраняться безъ измѣненія.

Относительно веществъ, являющихся въ грязи, какъ продукты измѣненія клѣтчатки и носящихъ названія гуминовой, ульминовой и другихъ кислотъ я ограничился пока опредѣленіемъ количества вещества, растворяемаго ѣдкимъ кали въ грязи, и которое осаждается изъ этого раствора минеральными кислотами. Я нашелъ 0,1 ч. этого вещества въ 100 ч. сухой грязи.

Я уже упомянулъ, что въ грязи содержится свободная сѣра. Если совершенно свѣжую грязь извлекать безъ доступа воздуха сѣрнистымъ углеродомъ, то послѣ отгонки сѣрнистаго углерода остается желтая кристаллическая сѣра. Извлечение это я производилъ въ особомъ приборѣ, гдѣ жидкая грязь приводилась при помощи мѣшалоу въ тѣсное соприкосновеніе съ частицами сѣрнистаго углерода, причемъ доступъ воздуха былъ вполне устраненъ. Это послѣднее условіе я считалъ необходимымъ потому, что при доступѣ воздуха возможны реакціи, могущія выдѣлять сѣру изъ соединений въ свободномъ видѣ и я получилъ-бы такимъ образомъ не только ту сѣру, которая въ данное мгновеніе находится въ грязи въ свободномъ состояніи, но и ту, которая можетъ свѣлаться свободною отъ дѣйствія воздуха. Я подвергалъ извлеченію влажную грязь, не высушивая ее, такъ какъ и при высушеніи, т. е. при сгу-

щеніи пропитывающаго грязь раствора, возможно выдѣленіе сѣры изъ соединений въ свободномъ состояніи.

Въ 100 ч. влажной грязи я нашелъ 0,209 ч. такой свободной сѣры, — на 100 ч. сухой грязи это количество составляетъ 0,39 частей.

Я укажу теперь на то, что въ грязи дѣйствительно существуютъ вещества, которые при нѣкоторыхъ условіяхъ способны выдѣлять свободную сѣру. Если грязь разбавить нѣсколько водою и затѣмъ подвергать въ ретортѣ кипяченію паромъ, то изъ холодильника соединеннаго съ ретортою вытекаетъ совершенно прозрачная, щелочная отъ присутствія амміака и аминныхъ оснований, вода. Паръ, слѣдовательно, механически ничего не увлекаетъ изъ грязи. Но если къ находящейся въ ретортѣ грязи прибавить соляной кислоты, такъ чтобы послѣ разложенія углекислыхъ солей жидкость сохранила-бы ясную кислую реакцію и затѣмъ снова подвергнуть эту грязь дѣйствию пара, то изъ холодильника вытекаетъ мутная жидкость, въ которой плаваютъ какъ-бы желтоватыя капельки, которые можно принять, пожалуй, за жиръ. Капельки эти растворяются при взбалтываніи жидкости съ эфиромъ и сѣрнистымъ углеродомъ, послѣ-же испаренія растворителей остается лишь сѣра въ своихъ характерныхъ кристаллическихъ формахъ.

Несомнѣнно, что эта сѣра является, какъ продуктъ разложенія содержащагося въ грязи вещества соляною кислотою. Подобнымъ образомъ разлагаются сѣрниватистыя соли, которые дѣйствительно существуютъ въ грязи, какъ это увидимъ далѣе. Интересно то, что эта выдѣляющаяся въ особенномъ видѣ отъ разложенія сѣрниватистыхъ солей сѣра, обладаетъ способностью перегонаться посредствомъ водянаго пара, тогда какъ содержащаяся въ грязи свободная



сѣра парами воды вовсе не увлекается, что весьма ясно видно изъ того, что до прибавленія кислоты, т. е. до разложенія сѣрноватистыхъ солей, паръ не увлекаетъ изъ грязи сѣры, не смотря на то, что она содержится въ грязи въ свободномъ состоянн.

Совершенно то-же самое явленіе замѣчается, если подвергнуть перегонкѣ паромъ одну растворимую въ водѣ часть грязи; и въ этомъ случаѣ появленіе желтоватыхъ капель сѣры въ отгонѣ начинается лишь послѣ окисленія жидкости соляною кислотою.

Существованіе свободной сѣры въ грязи находится повидимому въ связи съ процессомъ окисленія сѣрнистаго желѣза въ щелочной амміачной средѣ — при чемъ желѣзо переходитъ въ форму гидрата окиси желѣза, а сѣра дѣлается свободною. Конечно, можно допустить, что при достаточномъ источникѣ сѣрнистаго водорода образовавшаяся окись желѣза снова можетъ при отвѣчающихъ условіяхъ перейти въ сѣрнистое желѣзо, а это послѣднее, снова окисляясь, дастъ новыя количества сѣры. Такимъ образомъ этотъ циклъ реакцій будетъ постоянно переводить сѣру изъ соединений въ форму свободного элемента, а такъ какъ источникомъ сѣрнистаго водорода служитъ разлагающееся органическое вещество, то въ свободную форму переходитъ сѣра, входившая въ составъ органическаго вещества грязи.

Все разсмотрѣнныя до сихъ поръ вещества входятъ лишь въ небольшихъ количествахъ въ составъ грязи, хотя и представляются весьма существенными по отношенію къ цѣлебному дѣйствию грязи; главную массу грязи составляютъ песчаная и глинистая массы съ органическими остатками и вода съ растворенными въ ней минеральными солями и органическими веществами.

Мы обратимся теперь къ разсмотрѣнію этихъ веществъ, образующихъ главную массу грязи, отложившейся на берегу Хаджибейскаго лимана. Что касается до воды, то количество ея въ грязи мѣняется въ весьма значительныхъ предѣлахъ, даже въ одномъ и томъ-же образчикѣ грязи.

Вода распределена въ грязи неравномѣрно и часто мало по малу образуетъ въ нѣкоторыхъ мѣстахъ накопленія. Кроме того количество воды обуславливается также и бѣльшею или меньшею измельченностью песчаныхъ частей. Если грязь содержитъ очень мелкій песокъ, то въ ней много поръ, наполненныхъ водою, если-же въ грязи много крупныхъ раковинъ и камней, то конечно въ ней меньше мѣста для влаги.

Въ одномъ и томъ-же образцѣ грязи я нашель: 44,5% 46% и 47,1% воды, въ другомъ образцѣ найдено: 52,6% и 55,07% воды.

Для изслѣдованія растворимыхъ въ водѣ веществъ грязи можно употреблять различныя приемы. Можно изслѣдовать тѣ части, которыя находятся уже сами по себѣ въ растворѣ въ водѣ, пропитывающей грязь или-же можно взбалтывать грязь съ перегнанною водою, давать отстаиваться, сливать и снова повторять взбалтываніе съ водою до тѣхъ поръ, пока будетъ достигнуто полное извлеченіе всего растворимаго. Этотъ послѣдній способъ самый рациональный, но его нельзя примѣнить, такъ какъ извлеченіе становится послѣ нѣкотораго взбалтыванія столь медленнымъ, что нельзя и предвидѣть когда будетъ достигнуто полное извлеченіе. Приходится прибѣгнуть къ извлеченію горячею водою и лучше всего употребить нагрѣваніе, смѣшанной съ водою грязи, паромъ. Конечно, при этомъ



не может имѣться въ виду полученіе амміака и аминныхъ основаній, нѣкоторая часть ихъ, бывшая въ соединеніи съ сѣрнистымъ водородомъ улетучится, останется лишь та, которая существуетъ въ формѣ углекислыхъ и другихъ солей.

Полученная посредствомъ извлеченія грязи жидкость имѣетъ слабый желтоватый цвѣтъ и сильную щелочную реакцію. Послѣ выпариванія до суха на водяной банѣ она оставляетъ желтоватую соляную массу, обладающую также щелочною реакціею. Количество такого растворимаго вещества во 100 част. грязи составляетъ 12,202 части. Впрочемъ, надо прибавить, что количество растворимыхъ веществъ въ грязи мѣняется въ значительныхъ предѣлахъ и мнѣ случалось имѣть въ рукахъ образцы грязи, содержащіе почти вдвое меньше растворимыхъ въ водѣ веществъ. Главная масса растворимаго въ водѣ вещества грязи представляетъ собою соляную массу морскаго характера, измененную дѣйствіемъ органическаго вещества грязи. Измѣненіе состояло главнѣйшимъ образомъ въ возстановленіи сѣрнокислыхъ солей массы. Въ этому присоединился затѣмъ процессъ окисленія, такъ какъ грязь, образовавшаяся на берегу лимана, подвергалась весьма значительному соприкосновенію съ воздухомъ.

Процессъ окисленія распространялся какъ на минеральную соляную массу, такъ и на органическое вещество и продукты его измѣненія. Между этими послѣдними я укажу на сѣрнистый водородъ, который въ присутствіи кислорода воздуха окислялся и выдѣлялъ свободную сѣру. Этотъ процессъ служитъ источникомъ свободной сѣры въ грязи. Между этою свободною сѣрою, продуктомъ возстановленія сѣрнокислыхъ солей, т. е. сѣрнистымъ кальціемъ

и магниемъ и кислородомъ воздуха происходило взаимодействие, въ результатѣ котораго являлись сѣрноватистыя соли кальція и магнія. Какъ промежуточные продукты въ этой реакціи могли являться двусѣрнистыя кальцій и магній. Грязь обладаетъ въ сильной степени способностью поглощать кислородъ воздуха. Если (какъ уже выше сказано) положить грязь на дно колбы, закупорить колбу пробкою, провести черезъ пробку трубку, изогнутую подъ прямымъ угломъ, и опустить вертикальный конецъ трубки во ртуть или воду, то вскорѣ вода и ртуть начинаютъ довольно быстро подниматься по вертикальной части трубки, вслѣдствіе поглощенія кислорода заключеннаго въ колбѣ воздуха.

Итакъ, два послѣдовательныхъ процесса обуславливаютъ характеръ продуктовъ, составляющихъ растворимую въ водѣ часть грязи — процессъ возстановленія, совершающійся безъ доступа воздуха или при очень ограниченномъ доступѣ воздуха и процессъ окисленія, совершающійся при доступѣ воздуха. Въ грязи, находящейся на берегу лимана оба процесса идутъ одновременно; второй — главнымъ образомъ въ поверхностномъ слое, первый — на нѣкоторой глубинѣ, въ массѣ грязи. Въ грязи, лежащей на днѣ лимана процессъ окисленія, конечно, или крайне ничтоженъ, или же его вліяніе вовсе не замѣтно, въ этой грязи будутъ преобладать продукты возстановленія сѣрнокислыхъ солей, сѣрнистый кальцій и магній.

Въ грязи на берегу лимана можно, вѣроятно, найти продукты обоихъ процессовъ, но въ тѣхъ образцахъ грязи, которые послужили для моихъ изслѣдованій, процессъ окисленія достигъ уже своего полного развитія — мнѣ не удалось открыть присутствіе сѣрнистаго кальція и магнія —



они вполне успѣли уже обратиться въ сѣрноватистыя соли.

Это, впрочемъ, не единственные продукты, въ кото-  
рые обращаются сѣрнистые кальцій и магній. Другіе про-  
дукты образуются изъ нихъ подѣ влияніемъ развивающей-  
ся изъ органическаго вещества углекислоты, органическихъ  
жирныхъ кислотъ и другихъ органическихъ веществъ, об-  
ладающихъ повидимому кислотнымъ характеромъ. Углекис-  
лота обращаетъ сѣрнистые кальцій и магній въ углекислыя  
соли, при чемъ выдѣляется сѣрнистый водородъ; тоже  
самое дѣлается подѣ влияніемъ жирныхъ органическихъ  
кислотъ и другихъ веществъ кислотнаго характера. Та-  
кимъ образомъ происходятъ встрѣчающіяся въ грязи соли  
органическихъ кислотъ.

Я полагаю, что сѣрнистые кальцій и магній дѣйстви-  
тельно разлагающимъ образомъ и на жиры, обмыливаютъ ихъ,  
давая встрѣчающіяся въ грязи известковыя и магнезіаль-  
ныя мыла.

Всѣ эти перечисленные процессы ведутъ къ развитію  
сѣрнистаго водорода, а слѣдов. и къ образованію свобод-  
ной сѣры.

Указавъ такимъ образомъ на характеръ растворимыхъ  
въ водѣ веществъ грязи, какъ на продуктъ измѣненія мор-  
ской соляной массы подѣ влияніемъ возстановляющаго дѣй-  
ствія органическаго вещества и окисляющаго дѣйствія ки-  
слорода воздуха, я приведу теперь результаты анализа  
этихъ веществъ. Я долженъ замѣтить, что извлеченіе даже  
при помощи пара идетъ очень медленно и вещества срав-  
нительно легко растворимыя, какъ сѣрноватистыя соли из-  
вести и магнезіи переходятъ очень медленно въ растворъ,  
они удерживаются твердыми частями грязи гораздо силь-

нѣе, нежели хлористыя и сѣрнокислыя соединенія, такъ  
что части жидкости, вовсе не показывающія уже реакціи  
на хлоръ и сѣрную кислоту даютъ реакцію на сѣрноват-  
тистыя соли. Данныя количественнаго анализа я отнесу  
къ 100 ч. грязи, т. е. я приведу количества различныхъ  
растворимыхъ въ водѣ веществъ, во 100 ч. грязи, содер-  
жащей 47,279 частей воды и 52,721 ч. твердаго ве-  
щества, въ томъ числѣ 12,202 части веществъ раство-  
римыхъ въ водѣ, слѣдующаго количественнаго состава:

Хлористаго натрія (Na Cl) . . . . *	8,5840
Хлористаго магнія (Mg Cl <sub>2</sub> ) . . . . .	0,5433
Сѣрнокислой магнезіи (Mg SO <sub>4</sub> ) . . . . .	0,8828
Сѣрноватисто-кислой магнезіи (Mg S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	0,3230
Сѣрноватисто-кислой извести (Ca S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	0,5740
Остатокъ извести, вѣроятно въ формѣ солей органическихъ кислотъ . . . . .	0,1560
	11,0631

Прежде всего мы установимъ средство этихъ раство-  
римыхъ веществъ грязи съ морской соляною массою. Для  
этого посмотримъ въ какомъ отношеніи находятся между  
собою: хлоръ, сѣрная кислота, известь, магнезія и сѣрно-  
ватистая кислота въ этомъ растворимомъ веществѣ грязи.  
Изъ результатовъ приведеннаго анализа вытекаетъ, что на  
100 ч. содержащагося въ этомъ веществѣ хлора прихо-  
дится:

Сѣрной кислоты . . . . .	10,4
Извести . . . . .	6,5
Магнезіи . . . . .	10,9
Сѣрноватистой кислоты . . . . .	10,5

\*) Въ этомъ числѣ заключается и небольшое количество хлористаго  
калія, которое не было мною опредѣлено.



Отношеніе между хлоромъ, сѣрною кислотою и магниемъ довольно близко подходитъ въ отношенію между этими веществами въ морской соляной массѣ, при чемъ на 100 ч. хлора приходится въ растворимыхъ веществахъ грязи нѣсколько менѣе сѣрной кислоты и магnezинъ, а именно: сѣрной кислоты на 1,6 части и магnezинъ — на 0,6 части. Извести на 100 ч. хлора приходится вдвое болѣе, нежели въ морской соляной массѣ. Этого количества извести почти достаточно для полного насыщенія всей содержащейся сѣрной кислоты. Не смотря на это, растворимая соляная масса грязи вовсе не имѣетъ характера лиманной соляной массы, такъ какъ кромѣ сѣрной кислоты въ ней содержится еще сѣрноватистая кислота и органическія кислоты, которыя и насыщаютъ известъ. Если принять во вниманіе и количество сѣрноватистой кислоты, то оказывается, что количество содержащейся извести далеко не можетъ насытить обѣ кислоты сѣрную и сѣрноватистую, такъ что въ растворимой соляной массѣ грязи слѣдуетъ принимать существованіе сѣрнокислой магnezинъ или сѣрнокислаго натра, что и придаетъ этой соляной массѣ характеръ морской соляной массы.

При этомъ общая сумма извести и магnezинъ превышаетъ нѣсколько то количество этихъ основаній, которое необходимо для полного насыщенія сѣрной и сѣрноватистой кислоты, такъ что нѣкоторая часть этихъ основаній насыщается органическими кислотами. Кромѣ того количество магnezинъ, остающееся послѣ отчисленія части, причитающейся для образованія хлористаго магnezинъ, съ избыткомъ насыщаетъ все количество сѣрной кислоты, а слѣдовательно гипса въ растворимой соляной массѣ грязи вовсе не содержится. Такую соляную массу можно дѣйствительно раз-

считать, какъ продуктъ измѣненія морской соляной массы подъ влияніемъ восстанавливающаго дѣйствія органическаго вещества и послѣдующаго окисляющаго дѣйствія воздуха. Только процессъ этотъ есть процессъ мѣстный, совершающійся лишь въ частицахъ соляной массы морскаго характера, непосредственно соприкасающихся съ органическимъ веществомъ. Процессы восстановления и послѣдующаго окисленія распространяются главнѣйшимъ образомъ на гипсъ и отчасти на сѣрнокислую магnezинъ; получающіеся при этомъ продукты сѣрнистые кальцій и магnezинъ и сѣрноватистыя соли фиксируются твердыми пористыми веществами грязи и довольно упорно удерживаются ею, тогда какъ остальная часть соляной массы, не подвергаясь измѣненію, смѣшивается съ общою массою солончаковаго разсола, пропитывающаго всю почву. Такимъ образомъ въ непосредственной близости съ твердыми частями грязи будетъ происходить накопленіе сѣрнистаго или сѣрноватистаго кальція и въ составъ растворимой части грязи войдетъ какъ солончаковая соляная масса морскаго характера, подвергаясь въ данное мгновеніе вышеозначеннымъ процессамъ, такъ и удержанныя грязью остатки сѣрнистаго или сѣрноватистаго кальція и магnezинъ отъ прежде совершавшихся процессовъ измѣненія солончаковой соляной массы.

Соляная масса такого происхожденія дѣйствительно вполне удовлетворяетъ результатамъ вышеприведеннаго анализа.

Въ такой соляной массѣ, отношеніе между хлоромъ и сѣрною кислотою должно мало отступать отъ того, которое существуетъ въ морской соляной массѣ или въ солончаковой соляной массѣ, такъ какъ процессы возста-



новления и окисления распространяются почти лишь только на гипс и лишь в очень слабой степени на сѣрнокислую магнезію. Гипса же въ соляной массѣ морскаго или солончаковаго характера содержится очень мало. Если принять, какъ это указываютъ аналитическія данныя, что въ соляной массѣ этого характера, на 100 ч. хлора приходится 13,2 сѣрной кислоты и 2 ч. извести въ формѣ гипса, то обращеніе всего гипса въ сѣрноватистую соль кальція низведетъ отношеніе между хлоромъ и сѣрною кислотю къ отношенію 100 ч. къ 10,4 — что вполне подходитъ, къ отношенію которое вытекаетъ изъ результатовъ анализа растворимой части грязи.

Накопленіе въ грязи продуктовъ послѣдовательнаго возстановленія и окисленія солончаковой соляной массы является по результатамъ анализа весьма замѣтнымъ. Принимая, что гипсъ и сѣрнокислая магнезія (въ весьма слабой степени) служатъ лишь источникомъ сѣрнистаго кальція и магнія и что дальнѣйшее количество сѣры, необходимое для образованія сѣрноватистыхъ солей, доставляется органическимъ веществомъ (вначалѣ въ формѣ сѣрнистаго водорода, который затѣмъ даетъ свободную сѣру), мы видимъ, что количество сѣрной кислоты, обращенное въ сѣрноватистую и удержанное въ формѣ сѣрноватистыхъ солей, составляетъ 8,7 ч. на 100 ч. хлора. Способность твердыхъ частей грязи удерживать сѣрнистыя и сѣрноватистыя соединенія вытекаетъ изъ той трудности и медленности, съ которою сѣрноватистыя соединенія извлекаются изъ грязи; лишь при помощи очень много разъ повтореннаго кипяченія съ водою паромъ, можно достигъ совершеннаго извлеченія и мнѣ не разъ приходилось получать гораздо меньшія количества сѣрноватис-

той кислоты изъ того самаго образчика грязи, изъ котораго при болѣе продолжительной обработкѣ получались количества болѣе значительныя\*). Я даже полагаю вслѣдствіе этого, что самый процессъ кипяченія грязи съ водою вызываетъ образованіе сѣрноватистыхъ солей, которое могло бы имѣть двойной источникъ. Можно было бы допустить, что грязь содержитъ свободную ѣдкую известь и тогда образованіе сѣрноватистыхъ солей происходило бы на счетъ этой ѣдкой извести и содержащейся въ грязи свободной сѣры. Но процессъ этотъ сопровождался бы образованіемъ сѣрнистаго и много-сѣрнистаго кальція — между тѣмъ какъ мнѣ не удалось ни разу открыть присутствія этихъ веществъ въ жидкости.

Другимъ источникомъ для образованія сѣрноватистыхъ солей могла бы служить кальціева соль сѣрнистой кислоты и сѣра. При этомъ надо допустить, что органическое вещество грязи возстановляетъ гипсъ лишь до стадіи кальціевой соли сѣрнистой кислоты, которая затѣмъ, фиксируя сѣру, обращалась бы въ кальціеву соль сѣрноватистой кислоты. Но такое допущеніе не имѣетъ за собою фактическаго основанія. Поэтому, имѣя въ виду, что грязь въ нормальномъ состояніи, не подвергавшаяся обработкѣ водою и паромъ, содержитъ сѣрноватистыя соли и при томъ весьма значительныя количества, какъ это показываютъ характерныя для сѣрноватистой кислоты реакціи, которыя появляются весьма рѣзко въ жидкой части грязи, я считаю болѣе вѣроятнымъ, что все количество сѣрноватистой кислоты, которое обозначено въ результатахъ анализа, су-

\*) Я убѣдился, что при кипяченіи слабыхъ растворовъ сѣрноватистой извести, замѣтнаго разложенія этой соли не происходитъ.



ществуетъ въ грязи уже въ готовомъ видѣ, а не образуется при процессѣ извлечения грязи водою.

Слѣдовательно, характеръ растворимой части грязи можно коротко опредѣлить такимъ образомъ: это есть морская соляная масса, съ накопленіемъ сѣрнистаго или сѣрноватистаго кальція, образовавшихся изъ гипса этой массы.

Я полагаю, что грязь, залегающая на днѣ лимана, содержитъ главнымъ образомъ сѣрнистый кальцій, тогда какъ грязь, добываемая на берегахъ лимана, содержитъ, какъ видно изъ приведеннаго анализа, лишь сѣрноватистый кальцій \*). Есть поэтому наибѣйшая возможность пользоваться грязью, содержащею то или другое вещество, смотря по характеру дѣйствія на организмъ, которое имѣется въ виду при примѣненіи грязи. Но всеѣмъ этимъ далеко не исчерпывается характеръ этой растворимой части грязи. Она содержитъ амміакъ и аминныя основанія въ формѣ сѣрнисто-водородныхъ и углекислыхъ солей, бромъ и іодъ. Реакція жидкости сильно щелочная. Свѣжая жидкость сильно пахнетъ сѣрнистымъ водородомъ и тогда даетъ очень рѣзкую реакцію съ нитропруссидъ-натріемъ. На воздухъ она быстро теряетъ запахъ сѣрнистаго водорода, а вмѣстѣ съ тѣмъ и способность производить реакцію съ вышеозначеннымъ реактивомъ. Если жидкость выпарить до суха и нагрѣть даже до 120°, то послѣ растворенія остатка въ водѣ полученная жидкость все-таки показываетъ сильную щелочную реакцію. Эта реакція зависитъ отъ различныхъ

\*) Я говорю лишь о сѣрноватистомъ кальціи и умалчиваю о сѣрноватистомъ магніи, — такъ какъ количества этого послѣдняго должны быть очень незначительны. Въ моихъ результатахъ весь остатокъ магніи я показалъ въ видѣ сѣрноватистой соли, тогда какъ несомнѣнно магніи образуетъ также какъ и известъ соли съ органическими кислотами.

причинъ. Конечно, сдѣлавшіеся свободными послѣ разложенія сѣрнистаго водорода амміакъ и аминныя основанія улетучились при выпариваніи и высушиваніи — они поэтому щелочной реакціи въ этомъ случаѣ не обуславливаютъ. Отчасти эта реакція зависитъ отъ присутствія углекислаго амміака. Я заключаю объ этомъ изъ того обстоятельства, что приготовленный безъ всякаго нагрѣванія водный настой грязи становится при кипяченіи мутнымъ и выдѣляетъ осадокъ, который состоитъ изъ углекислой извести и магніи. Уксуснокислый свинецъ даетъ осадокъ, который при дѣйствіи азотной кислоты растворяется съ шипѣніемъ, выдѣляя углекислоту. Всѣ реакціи этой жидкости отвѣчаютъ содержанію амміака и углекислаго амміака.

Содержаніе углекислаго амміака не противурѣчитъ присутствію магнізальныхъ солей въ жидкости, которая содержитъ амміакъ и аминныя основанія, даже соли извести въ разбавленныхъ растворахъ не осаждаются на холодѣ небольшими количествами углекислаго амміака. При кипяченіи, которое ведетъ къ удаленію амміака и аминныхъ основаній, происходитъ осажденіе нѣкотораго количества углекислой извести и магніи, отвѣчающее количеству содержавагося углекислаго амміака. Щелочная реакція жидкости, какъ выше сказано, обуславливается въ нѣкоторой степени присутствіемъ углекислаго амміака, но послѣ кипяченія и въ особенности выпариванія, углекислый амміакъ обращается въ другія амміачныя соли, которыя едва-ли обладаютъ щелочною реакціею.

Растворъ выпаренной и высушенной соляной массы уже не показываетъ реакціи амміака и углекислаго амміака, хотя и обладаетъ щелочною реакціею.



Очень можетъ быть, что эта реакція зависитъ отчасти отъ присутствія нѣкоторыхъ органическихъ оснований, которыя мнѣ не удалось выдѣлить \*), но въ значительной степени эта щелочность обусловливается гипсомъ и углекислою известью. Я не нашелъ указаній на то, обладаетъ ли сѣрноватисто-кислая известь щелочною реакціею, но относительно гипса, такія указанія существуютъ, кромѣ того я самъ убѣдился въ этомъ.

Гипсъ легко образовывается при выпариваніи растворовъ сѣрноватистой извести въ присутствіи воздуха. Окисляющія вещества весьма легко производятъ этотъ переходъ, что я имѣлъ случай наблюдать подъ микроскопомъ при дѣйствіи азотной кислоты на осторожно сгущенную каплю жидкости, содержащей растворимую часть грязи.

Но и углекислая известь обладаетъ щелочною реакціею и дѣйствуетъ на влажную лакмусовую бумажку; она сообщаетъ эту реакцію и водѣ, въ особенности при кипяченіи, какъ я уже имѣлъ случай говорить объ этомъ.

Итакъ, щелочность растворимой части грязи зависитъ отъ присутствія амміака, аминныхъ оснований и углекислаго амміака, можетъ быть органическихъ оснований, а также отъ гипса, если были условія для его образования и отъ углекислой извести, въ особенности если жидкость была нагрѣта вмѣстѣ съ твердою частью грязи.

Въ такой щелочной жидкости присутствіе солей желѣза не возможно, а потому въ случаѣ окисленія сѣрнистаго желѣза, содержащагося въ твердой нерастворимой части грязи, оно не переходитъ въ растворъ, а осаждаетъ

\*) Одно органическое вещество, обладающее щелочною реакціею я отдѣлалъ, но въ столь незначительномъ количествѣ, что не могъ отдѣлать его природы.

ся въ видѣ нерастворимаго гидрата окиси желѣза. Къ числу составныхъ частей растворимой части грязи я причислилъ іодъ и бромъ. О количествѣ іода въ грязи я говорилъ уже прежде и приведу лишь данное о количествѣ брома: въ растворимой части изъ 100 ч. грязи я нашелъ количество брома, отвѣчающее 0,0202 ч. бромистаго магнія.

Кромѣ всего перечисленнаго, въ растворимой части грязи содержится еще органическое вещество, опредѣлить характеръ котораго мнѣ не удалось, такъ какъ я не могъ отдѣлать его и получить въ чистомъ видѣ.

Весьма значительную часть грязи составляютъ твердые не растворимыя вещества. Я говорилъ уже, что количество этихъ веществъ, состоящихъ изъ нескучу, ракушекъ, глины и органическаго вещества, мѣняется въ значительныхъ предѣлахъ даже въ образцахъ грязи изъ одной и той-же мѣстности.

Въ образчикъ грязи, который служилъ для приведенныхъ уже аналитическихъ опредѣленій, я нашелъ въѣхъ твердыхъ растворимыхъ веществъ во 100 ч. грязи — 52,721 ч. и 47,279 ч. воды. Растворимыхъ въ водѣ частей содержится 12,202 ч., такъ что количество твердыхъ не растворимыхъ въ водѣ частей составляетъ 40,36 частей во 100 ч. грязи.

Для того, чтобы получить понятіе о количествѣ измельченныхъ ракушекъ и углекислой извести и магнезій, входящихъ въ составъ этой нерастворимой части грязи, я обработалъ ее слабою соляною кислотою и продолжалъ дѣйствіе кислоты до тѣхъ поръ, пока замѣчалось выдѣленіе углекислоты. — Эта часть растворимая въ соляной кислотѣ была подвергнута анализу отдѣльно, отъ остальной нерастворимой части. Такимъ образомъ, въ 40,36 ч. нераство-



римой части грязи найдено 14,87 ч. растворимаго въ соляной кислотѣ вещества (въ этомъ числѣ заключается и углекислота) слѣдующаго состава:

Извести . . . . .	6,975
Магnezин . . . . .	0,684
Окиси желѣза . . . . .	0,088
Сѣрнистаго желѣза . . . . .	0,331
Глинозема . . . . .	0,222
Углекислоты . . . . .	5,749
Кремневой кислоты . . . . .	0,267
Фосфорной кислоты . . . . .	0,428

Растворимое въ соляной кислотѣ вещество состоитъ слѣдов. главнѣйшимъ образомъ изъ углекислой извести и магnezин. Черный цвѣтъ массы грязи зависить отъ присутствія сѣрнистаго желѣза. На воздухѣ это сѣрнистое желѣзо окисляется довольно быстро и черный цвѣтъ массы исчезаетъ. Поэтому и самое опредѣленіе сѣры въ формѣ сѣрнистаго водорода должно быть производимо безъ доступа воздуха. Я производилъ это опредѣленіе въ атмосферѣ азота. При этомъ предварительно было опредѣлено количество свободнаго сѣрнистаго водорода, который выдѣлялся при одномъ нагрѣваніи и высушиваніи грязи въ атмосферѣ азота при температурѣ 110°, и затѣмъ былъ опредѣленъ сѣрнистый водородъ, выдѣляющийся отъ прибавленія къ такой высушенной грязи соляной кислоты при непрерывномъ токъ азота, который уносилъ сѣрнистый водородъ въ поглотительные приборы. Количество найденнаго такимъ образомъ сѣрнистаго водорода было недостаточнымъ для обращенія всей перешедшей въ растворъ окиси желѣза, а потому часть желѣза, впрочемъ, не значительная показана въ формѣ окиси желѣза.

Нерастворимая въ соляной кислотѣ часть грязи состоитъ изъ 1,892 ч. органическаго вещества и 23,725 ч. минеральнаго вещества слѣдующаго состава:

Кремневой кислоты . . . . .	20,793
Глинозема . . . . .	2,359
Окиси желѣза . . . . .	0,413
Извести . . . . .	0,438

Итакъ 40,36% твердаго нерастворимаго въ водѣ вещества грязи нѣсколько болѣе, чѣмъ на половину состоятъ изъ кварцеваго песку и почти на одну треть изъ измельченныхъ ракушекъ, остальное: глина, нѣсколько углекислой извести и магnezин и органическое вещество. Отношеніе между этими составными частями крайне измѣнчиво, кромѣ того, величина зеренъ песка и степень измельченія ракушекъ крайне разнообразны. Такъ встрѣчаются иногда куски кварца около 30 грам. вѣсомъ и совершенно цѣльныя ракушки.

Изъ числа составныхъ частей грязи я упомяну еще о свободномъ сѣрнистомъ водородѣ, т. е. о томъ, который выдѣляется при нагрѣваніи грязи до 100° въ атмосферѣ азота. Во 100 грам. влажной грязи я нашелъ 0,036 грам. свободнаго сѣрнистаго водорода.

Не лишнимъ считаю сопоставить результаты изслѣдованія грязи, отложившейся на берегу Хаджибейскаго лимана:

Во 100 ч. грязи найдено:

Воды . . . . .	47,279
Твердыхъ веществъ . . . . .	52,721
Растворимыхъ въ водѣ веществъ . . . . .	12,202

Составъ 12,202 ч. растворимыхъ въ водѣ веществъ:



Хлористаго натрія . . . . .	8,5840
Хлористаго магнеія . . . . .	0,5433
Бромистаго магнеія . . . . .	0,0202
Сѣрноокислой магнезіи . . . . .	0,8828
Сѣрноватистой извести . . . . .	0,5740
Сѣрноватистой магнезіи . . . . .	0,3230
Остатокъ извести вѣроятно, въ формѣ солей органическихъ кислотъ . . . . .	0,1560
Амміака и аминныхъ основаній въ формѣ хлористо-водородныхъ солей. . . . .	0,41
(Въ томъ числѣ солей амміака 0,06, солей аминныхъ основаній 0,35 ч.).	
Жирныхъ кислотъ, высчитанныхъ на валериановую кислоту . . . . .	0,21
Не растворимыхъ въ водѣ веществъ . . . . .	40,36
Въ томъ числѣ: растворимыхъ въ соляной кислотѣ . . . . .	14,87
Органическихъ и друг. летучихъ веществъ . . . . .	1,892
Минеральныхъ веществъ . . . . .	23,725
Составъ 14,87 ч. растворимыхъ въ соляной кислотѣ веществъ:	
Извести . . . . .	6,975
Магнезіи . . . . .	0,684
Окиси желѣза . . . . .	0,088
Сѣрнистаго желѣза . . . . .	0,331
Глинозема . . . . .	0,222
Углекислоты . . . . .	5,749
Кремневой кислоты . . . . .	0,267
Фосфорной кислоты . . . . .	0,428
Составъ 23,725 ч. не растворимыхъ въ соляной кислотѣ минеральныхъ веществъ:	

Кремневой кислоты . . . . .	20,793
Глинозема . . . . .	2,359
Окиси желѣза . . . . .	0,413
Извести . . . . .	0,438
Бромъ того:	
Жиры . . . . .	0,4
Гуминовой кислоты . . . . .	0,1
Иода . . . . .	0,000559
Сѣры . . . . .	0,39

Такимъ образомъ грязь состоитъ изъ минеральнаго остатка, на которомъ отложилось органическое вещество и который вполнѣ, какъ губка, пропитанъ солончаковою ралою, между соляною массою которой и органическимъ веществомъ произошелъ рядъ химическихъ процессовъ, давшихъ весьма разнообразныя продукты, природа которыхъ подверглась еще измѣненію отъ окисляющаго дѣйствія воздуха.

Между этими продуктами заключаются такія, которые обуславливаютъ драгоцѣнныя лечебныя свойства лиманной грязи, доставившія этой грязи столь заслуженную извѣстность въ ряду средствъ, къ которымъ съ успѣхомъ прибѣгаютъ для изцѣленія цѣлаго ряда недуговъ человеческого организма.

По многообразію веществъ, составляющихъ грязь — она представляетъ сложный механизмъ, который можетъ воздѣйствовать на человеческій организмъ всеми входящими въ его составъ частями, но кромѣ того, нѣкоторыя изъ частей, выдвинутыя надлежащимъ образомъ, могутъ придать всему дѣйствію особенный характеръ, въ которомъ будутъ выступать болѣе или менѣе рѣзко особенныя свойства этихъ частей механизма.



Даже и въ томъ случаѣ, когда имѣется въ виду дѣйствіе составныхъ частей грязи въ ихъ естественномъ состояніи, представляется два неодинаковыхъ по химическому составу и вѣроятно различныхъ и по дѣйствию на организмъ матеріала; это грязь, отложившаяся на берегахъ лимановъ и грязь, залегающая на днѣ лимановъ. Въ грязи перваго рода содержатся сѣрноватистыя соли извести и магнезій, въ грязяхъ втораго рода вмѣсто этихъ солей являются сѣрнистыя кальцій и магній. Слѣдуетъ далѣе отличать и грязь Хаджибейскаго лимана отъ грязи Куяльницкаго лимана, такъ какъ соляныя массы, принимающія участіе въ образованіи этихъ грязей, различны между собою по относительному содержанію хлористаго магнезія, сравнительно съ другими солями.

При помощи несложныхъ приѣмовъ можно въ значительной степени измѣнять характеръ дѣйствія грязи. Такъ кипяченіе грязи удаляетъ амміакъ и аминныя основанія, ослабляя ихъ дѣйствіе. Прибавленіе весьма незначительныхъ количествъ ѣдкой извести освобождаетъ часть содержащихся въ грязи въ формѣ солей амміака и аминныхъ основаній, выдѣляя ихъ въ свободномъ видѣ, т. е. въ формѣ, обладающей можетъ быть болѣе энергичнымъ дѣйствіемъ. Еще болѣе энергичная форма дѣйствія этихъ веществъ можетъ быть получена примѣненіемъ ихъ въ газообразной формѣ, чего легко достигнуть, выдѣляя эти щелочные газы въ герметически-запертое пространство, посредствомъ нагрѣванія грязи съ ѣдкою известью.

Количество іода, какъ въ формѣ іодистаго магнезія, такъ и въ формѣ усвоенной органическимъ веществомъ грязи, можетъ быть также легко увеличено.

Не менѣе легко въ значительной степени обогатить грязь содержаніемъ жироваго вещества.

Наконецъ упомяну и объ употребленіи экстракта, содержащаго въ себѣ всѣ растворимыя составныя части грязи и притомъ въ какой угодно концентраціи.

Такимъ образомъ ясно, что въ рукахъ опытныхъ и свѣдущихъ врачей многосторонность цѣлебнаго дѣйствія лиманныхъ грязей могла-бы получить надлежащее развитіе.

Конечно первымъ для этого условіемъ должно быть существованіе, такого лечебнаго заведенія, которое давало-бы врачу возможность пользоваться этою многосторонностью цѣлебныхъ свойствъ грязи. Врачъ непременно долженъ имѣть въ своемъ распоряженіи всѣ приспособленія, необходимыя для того, чтобы придавать той или другой составной части грязи болѣе или менѣе интенсивное дѣйствіе.

Въ вышесказанному надо прибавить еще, что этимъ не ограничиваются цѣлебныя средства, которыми можетъ распорядиться въ Одессѣ врачъ-бальнеологъ. Въ его распоряженіи находятся, какъ морекія и лиманныя купанья, такъ и морскіе и лиманные рассолы, различной крѣпости съ различнымъ содержаніемъ іода и въ особенности брома, количество котораго можно регулировать въ весьма широкихъ предѣлахъ.

Изъ всего этого я выношу убѣжденіе, что при внимательномъ и серьезномъ отношеніи городского управленія къ поднятому уже вопросу объ устройствѣ лиманнаго лечебнаго заведенія, Одесса приобрѣтетъ важное значеніе какъ бальнеотерапевтическая станція, развитіе и процвѣтаніе которой прочно основано и обезпечено богатствами ея естественныхъ цѣлебныхъ средствъ.



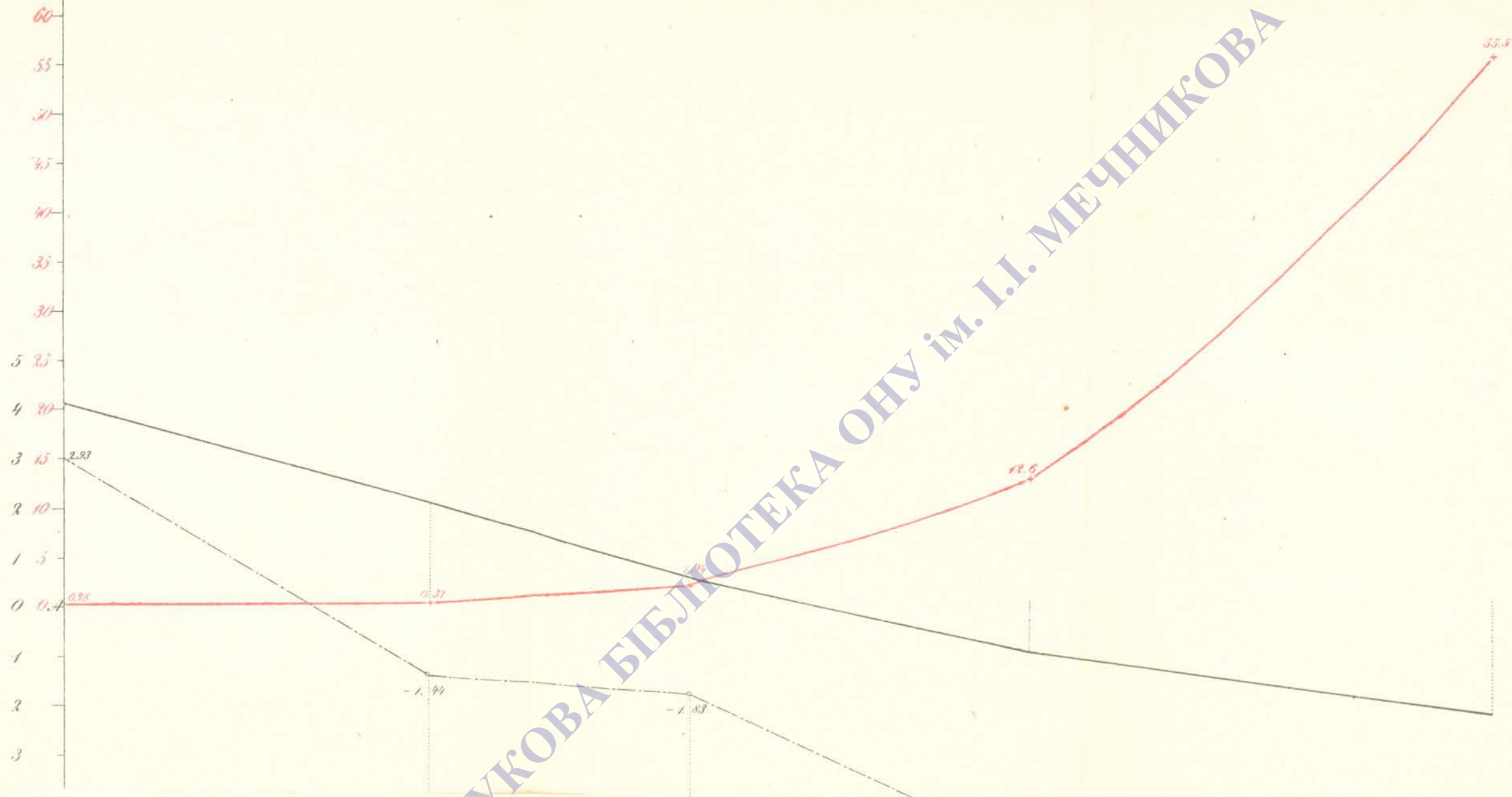
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА ОНУ ім. І.І. МЕЧНИКОВА

Объяснение графической таблицы.

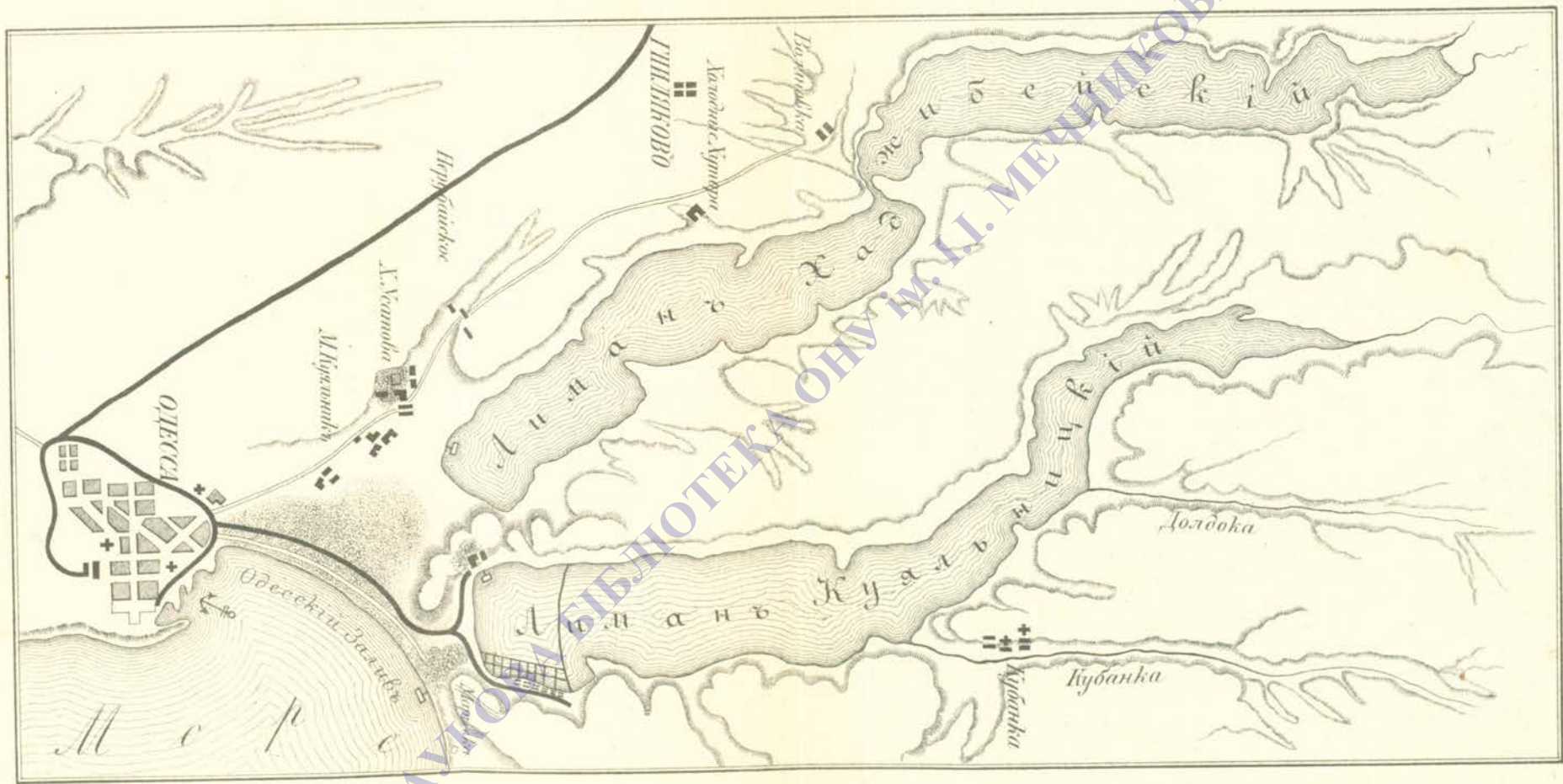
Кривыя линіи изображают положеніе поверхности почвы (—) и поверхности почвенной воды (---) относительно уровня моря, и измененіе степени солености почвенной воды (красными чернилами). Данные для построения кривыхъ взяты изъ точекъ, расположенныхъ по пунктированной линіи плана. Черныя цифры на ординатѣ обозначаютъ футы, красныя цифры показываютъ содержаніе хлора въ 1000 частяхъ почвенной воды. Цифры на абсциссахъ обозначаютъ разстояніе отъ колодца, находящагося въ верхней части пунктированной линіи, въ сажняхъ.



НАУКОВА БІБЛІОТЕКА ОНУ ім. І.І. МЕЧНИКОВА



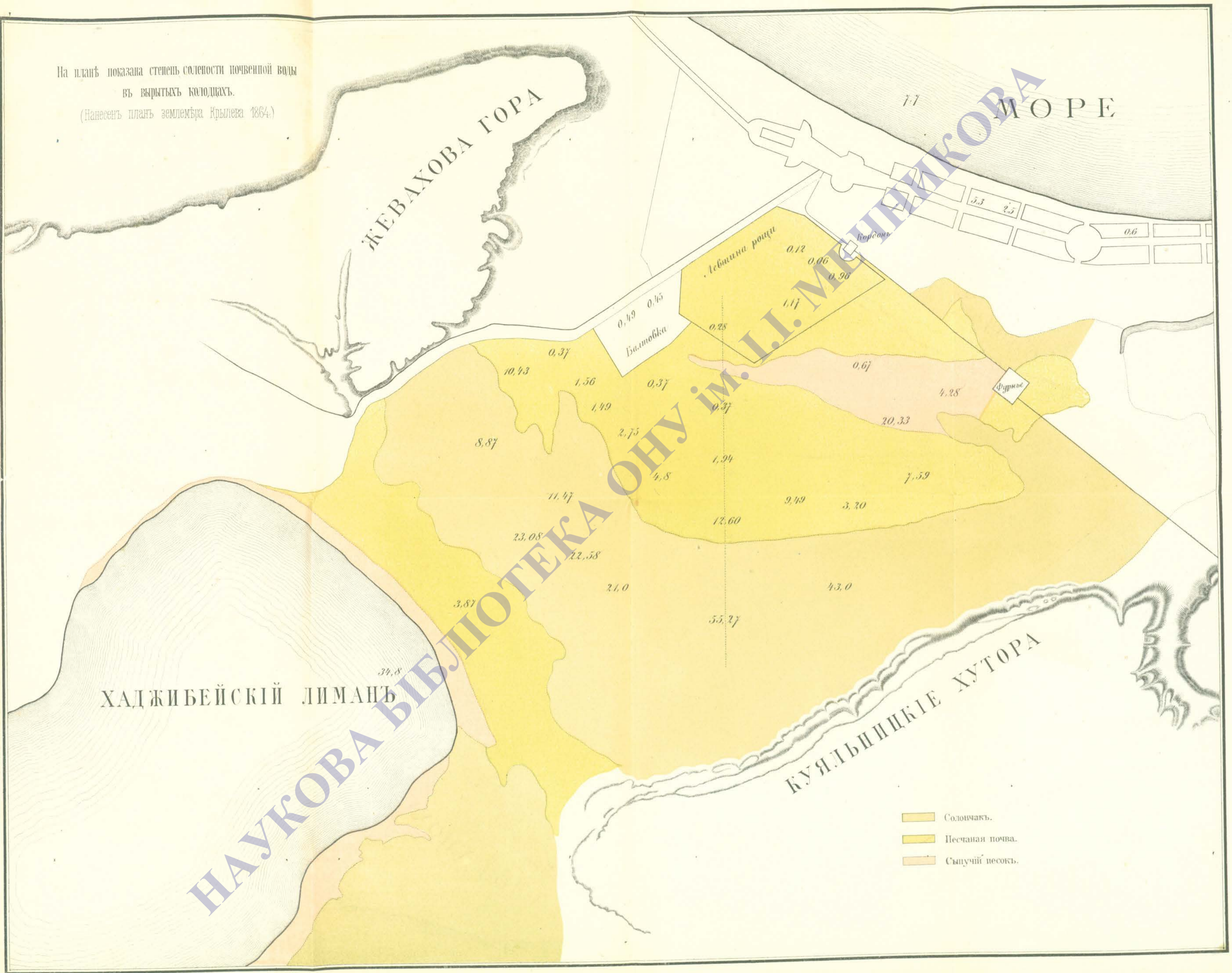
oB



Карта Одеськихъ Лигановъ.



На планѣ показана степень солёности почвенной воды  
 въ вырытыхъ колодцахъ.  
 (Нанесенъ планъ землебра Крылева 1864.)



ЖЕВАХОВА ГОРА

11

МОРЕ

Леванина роцци

Батобка

Фурное

ХАДЖИБЕЙСКІЙ ЛИМАНЪ

КУЯЛЬНИЦКІЕ ХУТОРА

- Солончакъ.
- Песчаная почва.
- Сыпучій песокъ.

НАУКОВА БІБЛОТЕКА ОНУ ім. І.І.МЕНШКОВА



16438

1318

НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

ОНУ ім. І.І. МЕЧНИКОВА



НАУКОВА БІБЛІОТЕКА ОНУ ім. І.І. МЕЧНИКОВА

