

Учитывая то обстоятельство, что титр антигена в особенности резко падает, начиная с 6 месяца хранения (до 1:3), мы считаем, что наиболее целесообразным является применение этого антигена не старше 6 месяцев с момента его приготовления.

В виду того, что, применяя этот антиген из алкоголизированной взвеси *sp. pallida*, мы имеем возможность охвата большого числа случаев сифилиса, реагирующих положительно, введение опыта связывания комплемента с предлагаемым антигеном в виде дополняющей реакции комплексного метода серодиагноза сифилиса является необходимым. Но эта реакция не может исключить *WaR* и *p. Kahn'a*, так как при длительном наблюдении выяснилось, что иногда все же и этот спирохетный антиген дает такого рода расхождения, когда при отрицательной реакции с этим антигеном получаются положительные результаты по *WaR* или *Kahn'y*.

Для дальнейшего изучения практической ценности этого спирохетного антигена необходима проверка его на значительном клиническом материале.

Выводы: 1) Алкоголизированная взвесь *sp. pallida* (антиген № 4) не обладает антикомплемментарными свойствами и при хранении в течение года.

2) Титр антигена падает в незначительной степени спустя 2 месяца с момента приготовления и затем на 6 мес. вдвое.

3) Чувствительность антигена с связи с продолжительностью его хранения уменьшается незначительно.

4) В опытах связывания комплементов с сыворотками больных и подозрительных на заболевание сифилисом спирохетный антиген, при хранении даже до 12 месяцев, является более чувствительным, нежели антигены орган—экстракты, применяемые при *WaR*.

Литература 1. Гельтцер Р.Р. О культивировании бледной спирохеты, Казань, 1929 г.—2. Гельтцер Р.Р. и Попов В.И. Опыты получения сифилитического антигена из культур *sp. pallida*. Микроб. журн., т. VII, 1928 г.—3. Гельтцер Р. Р. и Сушкова Э. Г. О применении антигенов из культур *sp. pallida* для серодиагноза сифилиса. Каз. мед. журн., 1931 г., № 1.—4. Hoeltzer R. R. и Junussova. S. M. Zur Frage der Anwendung von Pallidaantigenen zur Serodiagnose der Syphilis. Zschr. f. Immunitätsf. Bd. 76. 1932.—5. Gaehthgens W. Zschr. f. Immunitätsf. Bd. 63. 1929.—6. Gaehthgens W. Zbl. f. Bakteriologie etc. Orig. Bd. 118, 1930.—7. Hecht H. Zschr. f. Immunitätsf. Bd. 54. 1928.—8. Klopstock F. Dtsch. med. Wochenschr. 1926. № 6.—9. Kröb H. u. Schulze. Klin. Wochenschr. 1928, № 6.—10. Marquard Dermat. Wochenschr. Bd. 91. 1930.

К вопросу о содержании иода в питьевых водах Марийской области.

М. Ф. Михайлов. (Казань)

При определении содержания иода в питьевых водах приходится прежде всего учесть то обстоятельство, что при этом нельзя пользоваться непосредственно взятыми пробами воды не только для количественных определений, но даже и для качественного открытия иода, т. е. самые чувствительные реакции часто могут оказаться при этом совершенно непри-

годными. Содержание иода в воде падает иногда до ничтожных количеств, порядка $0,1 \gamma^1$), т. е. до 10^{-7} г. в литре; так, при исследовании 120 проб питьевых вод центральных водопроводов Голландии²⁾ найдено, что высшим пределом содержания иода оказалось $0,2 \gamma$ в литре (высший предел— 90γ).

Для количественного определения таких, поистине ничтожных, количеств иода постепенно выработалась специальная методика, которая до настоящего времени подвергается разработке и критической оценке, почему и совершенствуется из года в год. Еще в 1915 г. Винклер³⁾ (L. W. Winkler), который много сделал для усовершенствования этой методики, определяет, между прочим, $0,1$ мгр., т. е. 100γ иода, как „eine sehr geringe Menge“, между тем, как в настоящее время большинство исследователей питьевых вод и пищевых веществ сочтут такое количество иода довольно значительным, а то и весьма большим, т. к. привыкли иметь дело с величинами более низкого порядка.

Сущность новой методики сводится к тому, что, путем значительного упаривания взятой пробы, с соблюдением ряда предосторожностей, достигают таких концентраций иодистых соединений, которые часто в несколько тысяч, а иногда даже сотен тысяч раз превышают концентрацию их в натуральных водах, и затем определяют содержание иода титрометрически или колориметрически, т. е. путем сравнения интенсивностей окраски растворов иода. В последнем случае весь иод, находившийся в нескольких литрах натуральной питьевой воды, выделенный по упариванию ее соответственными реагентами в свободном виде, сосредоточивается в малом объеме (например, в $0,02$ куб. см.) органического растворителя, не смешивающегося сводой, но извлекающего иод. На последнем принципе основывается метод Фелленберга (Fellenberg), видоизменением которого мы пользовались при определении содержания иода в двенадцати пробах воды, доставленных из Мариобласти.

Весьма вероятно, что для разрешения некоторых проблем, в частности и проблемы этиологии зоба, которая в последние годы является центральным пунктом интересов специалистов этой области, было бы рационально отличать иод, связанный в органических и неорганических соединениях. До сих пор в результатах опубликованных исследований питьевых вод можно встретить такое подразделение. Начало такому течению, несомненно, было положено Фелленбергом (Fellenberg),⁴⁾ который разработал соответствующий метод, работая над исследованием вод Швейцарии. Он производил свои определения следующим образом: от 3-х до 6 литров воды упаривалось в платиновой чашке до суха, с прибавлением поташа; сухой остаток экстрагировался повторно крепким алкоголем. В алкоголе растворялись иодистые соединения неорганического характера, иод которых, для сокращения, называется обычно „неорганическим иодом“, кроме того, при этом переходило в раствор и незначительное количество иодистых соединений органического характера, иод которых называют „ор-

¹⁾ Значком γ (гамма) обозначают $0,001$ мгр., т. е. микрограмм— $0,000001$ гр.

²⁾ Ztsch. f. physik Chemie, 1927. B. 130 s. 105.

³⁾ Ztsch. f. angew. Chemie 1,474,494. 1915.

⁴⁾ Bioch. Ztsch. Bd. 139, 371 (1923).

⁵⁾ Die Bestimmung sehr kleiner Mengen Iod von P. A. Meerburg, Ztsch. phys. Chemie. B. 130, s. 105 (1927).

ганическим иодом". Таким способом получался раствор „а". В солевом остатке, после экстракции, остаются органические иодистые соединения, нерастворимые в спирту. Тогда остаток слабо прокаливается (с избытком поташа), отчего органические иодистые соединения преобразовываются в неорганические, которые указанной выше обработкой крепким спиртом переходят в раствор (раствор „б"). Опыт показывает, что иода, переходящего в раствор „б", в воде содержится весьма мало.

Раствор „а" вновь упаривается досуха, маленький остаточек растворяется в 1 см³ дистиллированной воды, куда прибавляют хлороформ, азотисто-натриевой соли (нитрита натрия— NaNO_2) и серной кислоты. Последняя, действуя на нитрит натрия, в конечном результате, освобождает неорганический иод. Выделившийся иод встряхиванием переводится в хлороформ, тогда как органические иодистые соединения остаются растворенными в воде. Хлороформенный и водный слои разделяются, причем хлороформенный обрабатывается дальше и в нем определяется „неорганический" иод, а дальнейшей обработкой водного слоя находят „органический иод, растворимый в спирту".

Однако, как показали исследования Меербурга (Meerburg)¹⁾ результаты, полученные по этому способу, не свободны от грубых ошибок, и мы описали его не с целью рекомендации, а лишь, имея в виду познакомить лиц, мало знакомых с этой областью, с характером подобных исследований.

Ненадежность результатов, полученных по этому способу, обусловлена следующими обстоятельствами. Вытяжка крепким спиртом (раствор „а") содержит, конечно, иод в той и другой форме, т. е. в неорганических и органических соединениях. Когда мы упарим алкогольный раствор досуха и, по растворении в воде, придадим хлороформа, нитрита натрия и серной кислоты, то иод неорганических соединений, выделившийся в свободном виде в непосредственной близости от органических веществ, прежде, чем он будет извлечен хлороформом, может быть частично связан с органической частью и в дальнейшем будет открыт из водного слоя, как органический.

В результате получаются слишком низкие цифры для неорганического иода и слишком высокие—для органического.

Справедливость этого соображения блестяще подтвердилась опытами Меербурга (Meerburg), один из опытов которого мы разберем себе привести ниже.

После того, как в результате анализа по указанному способу Фелленберга на один литр воды, богатой органическими веществами, были получены цифры в 1,2 γ для неорганического иода, в 1,2 γ для органического, растворимого в спирту, и 0,37 γ для органического, нерастворимого в спирту (раствор „б"),—было прибавлено на литр этой воды 10 γ иода в виде иодистого калия. Новый анализ по тому же способу дал следующие цифры: 2,0 γ (вместо 1,2) для неорганического иода, 12,0 γ (вместо 1,2) для органического, растворимого в спирту и 0,12 для органического не растворимого в спирту. Подобные результаты опытов дают неоспоримое доказательство условности и ненадежности тех цифр, которые украшают собой различные столбцы таблиц, полученных по этому методу с разделением иода на органический и неорганический.

¹⁾ Ztsch. phys. Chemie B. 130, I. s. 105, 1927.

Так как не найдено еще удовлетворительного способа разделения „органического“ и „неорганического“ иода, то мы последовали примеру Меербурга и определяли в присланных пробах лишь суммарное содержание иода без подразделение его на эти две формы, при чем пользовались методом, выработанным этим автором и испытанном им на большем числе определений.

Способ этот состоит в следующем: от 3-х до 6-ти литров исследуемой воды кипятится в иенской колбе, по прибавлении к ней нескольких капель фенолфталеина и несколько куб. сантим. раствора поташа, свободного от следов иода. (Поташный раствор содержал около 600 мгр поташа в 1 смм.).

Затем производится выпаривание раствора в фарфоровой чашке, при чем реакция должна все время оставаться щелочной. Когда упариванием объем жидкости будет доведен до 150—100 см³, освобождаются путем фильтрации от выпавших солей (главным образом, углекислого кальция и гидрата окиси железа). Фильтрат переводится в платиновую чашку и упаривается до возможного предела. Высушенный твердый остаток обрабатывается, экстрагируется последовательно тремя порциями свободного от иода алкоголя, крепостью 80—95 объемных процентов (раствор „а“). Сохранившийся нерастворенным солевой остаток слабо и осторожно прокаливается, смачивается несколькими каплями поташного раствора, и экстрагируется алкоголем указанной ранее крепости (раствор „б“). Обе вытяжки „а“ и „б“ соединяются и упариваются в платиновой чашке. Сухой остаток весьма осторожно прокаливается (избегая даже темно-красного каления, при котором летуч иодистый калий) и экстрагируется три раза свежими порциями спирта. Соединенные вместе вытяжки вновь упариваются, и незначительный, иногда едва заметный, остаток растворяется в одном куб. сантим. дистиллированной воды. Содержание иода определялось далее колориметрическим способом в особых трубочках („трубочки для встряхивания“), диаметром в 5 мм, с конусовидно запаянным одним концом, при чем существенно, чтобы форма и размер суженных концов у всех пробирочек были возможно одинаковыми.

Самое колориметрическое определение производилось в общих чертах следующим образом. В трубочки для встряхивания, при посредстве пипетки емкостью в 1 см, деленный через одну сотую, помещалось определенное количество стандартного раствора иодистого калия (содержащего 10 γ иода в одном кубическом сантиметре), так, чтобы количество иода в трубочках последовательно возрастало (например, обычно, 0,2, 0,6, 1,0, 1,4, 1,8, 2,2, 2,6 γ иода), прибавлением дистиллированной воды объем жидкости во всех трубочках доводился до 0,8 куб. сантим.

Затем, от упомянутого раньше одного см³ раствора, в котором сосредоточен иод всей исследуемой пробы, посредством другой пипетки емкостью в 1 см³, деленный через одну сотую, переносится в трубочку для встряхивания определенный объем раствора ¹⁾ и объем жидкости доводится дистиллированной водой до 0,8 см³. По окончании этой операции во все трубочки, как со стандартным раствором (с известным содержанием иода), так и с исследуемой пробой, вносится по одной капле насыщенного раствора нитрата натрия и крепкой серной кислоты и в то же время по 0,02 см³ хлороформа посредством пипетки в 1,0 см³ деленный через одну тысячную. Все трубочки встряхиваются по 100—120 раз легкими касательными ударами небольшого рогового шпателя, при чем трубка плотно удерживается за верхний конец, а удары шпателя по другому концу напоминают удары пальцев по струнам балалайки (у нас нет специального прибора для встряхивания). При встряхивании хлороформ разбивается на мельчайшие шарiki, которые не сразу садятся на дно трубки; во избежание потери иода трубочки немедленно помещаются в центрифугу, благодаря чему хлороформ собирается на дне. Окрашенные в большей или меньшей степени иодом исследуемой пробы капельки хлороформа сравниваются со стандартными пробирками и затем проводится подсчет содержания иода на литр воды.

Результаты нашего исследования представлены в нижеследующей таблице; указанные в таблице пробы воды из Марийской области, из рай-

¹⁾ Берется 0,2—0,5—1,0—судя по количеству иода в воде по предварительным ориентировочным опытам, наиболее выгодное для колориметрических определений количество иода—1¹/₂ до 2 γ.

онов распространения зоба, были доставлены в лабораторию неорганической химии Казанского государственного университета в сентябре 1928 г. Одиннадцать проб содержали по 20 литров и одна 10 литров. Каждая цифра получена в результате 3—6 частных определений, из которых бралось среднее арифметическое. Отдельные определения хорошо согласовались друг с другом. Анализ производился исключительно на иод, определение содержания других веществ не входило в нашу задачу.

№№ проб.	Место взятия проб воды.	Общее количество иода в одном литре воды в микрограммах (0,000001 гр.)
1	<i>Моркиал</i> , артезианский колодец	4,0
2	Село <i>Лягушкино</i> , болото	1,7
3	Дер. <i>Абашай</i> (Чальмкино), болото	1,8
4	<i>Сухой овраг</i> , артезианский колодец	2,2
5	Село <i>Эмековд</i> , артезианский колодец	2,7
6	Дер. <i>Малые Яльчики</i> , болото	1,1
7	<i>Шеренгуб</i> , артезианский колодец	3,0
8	<i>М. Параты</i> , болото	0,6
9	Дер. <i>Часовенная</i> , болото	2,2
10	Дер. <i>Часовенная</i> , артезианский колодец	3,0
11	Село <i>Помары</i> , артезианский колодец	0,4
12	Дер. <i>Ланкасола</i> , болото	2,2

Как видно из таблицы, шесть проб были водами артезианских колодцев и 6—болотных; последние были весьма мягкими, очень богатыми органическими веществами, от соломенно-желтого до интенсивно желто-бурого цвета.

Приведенные в таблице цифры получены нами с возможной тщательностью и соблюдением всех нужных предосторожностей; однако, как теперь ясно видно из новых литературных данных, они получены по методу, который подлежит дальнейшей разработке и усовершенствованию. Через несколько месяцев после того, как наше исследование было вполне закончено, появились в печати статьи Глимма и Изенбруха (E. Glimm u. I. Isenbruch)¹⁾ и Хеиера (A. Höjer)²⁾, в которых указываются некоторые слабые пункты метода Фелленберга и способы их устранения. Наиболее слабым пунктом метода Фелленберга (а мы пользовались его видоизменением) оказывается процесс прокаливании и сжигания органической части, когда возможны потери иода, вследствие летучести иодистого калия при высокой температуре, в особенности когда он находится в значительной степени раздробления, что имеет место в присутствии больших количеств органических веществ. Поэтому, мы склонны думать, что цифры, указывающие содержание иода в болотных водах, являются скорее низкими, нежели преувеличенно высокими.

¹⁾ Bioch. Ztsch. 207, Bd 4—6 Hefte.

²⁾ Biochem. Ztsch. 205 Bd, 4—6 Hefte, № 273.