

1562

5088  
15-12

P 12

# МАТЕРИАЛЫ

КЪ ВОПРОСУ

О ДУБИЛЬНОЙ КИСЛОТЪ КОРНЯ РАТАНИИ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ

МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

АРНОЛЬДА РААБЕ.

63791



С.-ПЕТЕРБУРГЪ

Типо-литографія Э. Вильке, Екатерин. каналъ, № 88.

1881.

615,3  
P-12

# МАТЕРИАЛЫ

КЪ ВОПРОС

**ПРОВЕРЕНО**

## О ДУБИЛЬНОЙ КИСЛОТЪ КОРНЯ РАТАНИИ.

57

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ

### МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

### АРНОЛЬДА РААБЕ.

Библиотечный №	1640
Тема: Кислота Ратании	
Мат. из №	7426
Шифр: 12	
р	

7 июля 2012

4003  
1244



С.-ПЕТЕРБУРГЪ

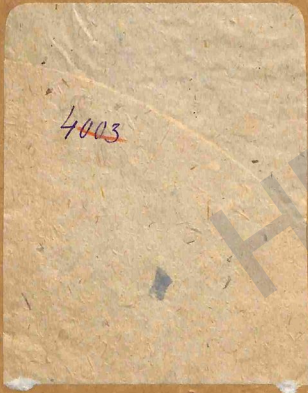
Типо-литография Ф. Винке, Елатьин. канал, № 88.

1881

БИБЛИОТЕКА
Харківського Медичн. Інституту
№ 5888
Шифр P-12



ПЕРЕВІРНО  
1936



1950

Перечет-60

7 - НОЯ 2002

64  
Диссертацию Провизора Арнольда Габе с разрешения Конференции Императорской Медико-Хирургической академии печатать дозволяется, с тем, что-бы по отпечатании оной было представлено 400 экземпляров в означенную конференцию, 14 Февраля 1881 года.

Ученый Секретарь А. Доброславинъ.

63701  
Представляемые здесь изсѣдованія предприняты и исполнены при содѣйствіи совѣтами многоуважаемаго профессора Д-ра Г. Драгендорффа, за что долгомъ считаю изъяснить мою искреннюю признательность.

Харь. Мед. Институт

БИБЛИОТЕКА

Едва ли существует другая группа тѣлъ, которая чаще, чѣмъ группа дубильныхъ веществъ, служила бы предметомъ подробныхъ изслѣдованій специалистовъ; тѣмъ не менѣе приходится сознаться, что мы обладаемъ еще довольно скудными свѣдѣніями относительно состава и свойствъ этихъ веществъ.

Главную причину этого, безъ сомнѣнія, слѣдуетъ искать въ трудности добыванія дубильныхъ веществъ въ химически чистомъ видѣ.

Хотя въ богатой литературѣ по вопросу о дубильныхъ веществахъ нѣтъ недостатка въ описаніяхъ различныхъ способовъ добыванія ихъ, гдѣ почти каждый авторъ слѣдуетъ своему собственному способу, однако, несмотря на это, намъ все-таки извѣстно очень немногое относительно получения ихъ въ чистомъ видѣ. Съ другой стороны слѣдуетъ принять во вниманіе и то, что объ этихъ тѣлахъ, какъ вообще о всѣхъ аморфныхъ, трудно сказать, когда они бываютъ свободны отъ постороннихъ примѣсей.

Само собою разумѣется, что степень чистоты вещества имѣла важное значеніе при химическомъ анализѣ его и была причиною того, что въ настоящее время

существует так много совершенно противуръчивыхъ между собою мнѣній, касательно состава и свойства дубильныхъ кислотъ. Лучшимъ примѣромъ всего этого служатъ различныя мнѣнія авторовъ, относительно состава дубильной кислоты чернильныхъ орѣшковъ.

По прежнему воззрѣнiю Strecker'a <sup>1)</sup> эта кислота относится къ глюкозидамъ; по мнѣнiю же Witherill'a <sup>2)</sup> дубильная и галлусовая кислоты суть тѣла изомерныя.

Mulder <sup>3)</sup> старается поддержать мнѣнiе, что дубильная и галлусовая кислоты по составу отличаются между собою только элементами воды.

Schiff <sup>4)</sup> разсматриваетъ ее, какъ дигаллусовую кислоту. Вслѣдствiи Lōwe <sup>5)</sup> тщательнѣе занялся изученiемъ этого предмета и обратилъ особенное вниманiе на добыванiе чистой дубильной кислоты изъ чернильныхъ орѣшковъ.

Основываясь на данныхъ, полученныхъ при этихъ изслѣдованiяхъ, онъ полагаетъ, что дубильная кислота не есть глюкозидъ, а также не можетъ быть тѣломъ изомернымъ съ галлусовой кислотой.

Коль скоро, какъ это замѣтилъ уже Lōwe, существовать такое разногласiе въ мнѣнiяхъ касательно состава вещества, подобнаго дубильной кислотѣ чернильныхъ орѣшковъ, составляющаго предметъ столь точныхъ изслѣдованiй; то тѣмъ болѣе нужно остерегаться въ сужденiяхъ относительно другихъ членовъ этой группы, и необходимо еще весьма серьезное изученiе различныхъ

1) *Annal. d. Chemie u. Pharm.* Bd. 90, p. 328.

2) *J. Pharm.* (3) Bd. 12, p. 107 u. *Pharm. Centr.* 1847, p. 749.

3) *Repert. Pharm.* (3) Bd. I, p. 311 u. Bd. II, p. 38.

4) *Annal. d. Chemie u. Pharm.* Bd. 170, p. 43.

5) *Zeitschrift für analyt. Chemie* 1872, p. 365.

дубильныхъ кислотъ, прежде, чѣмъ мы будемъ имѣть возможность составить себѣ ясное представленiе объ этой большой группѣ тѣлъ; и при томъ по слѣдующимъ причинамъ:

Какъ всѣ эти вещества обладаютъ свойствомъ давать нерастворимыя соединенiя съ клеемъ и бѣлкомъ; то сначала, когда они не были еще подробно изслѣдованы, ихъ считали тождественными съ дубильной кислотой чернильныхъ орѣшковъ.

Вслѣдствiи обратилъ вниманiе на то, что различныя дубильныя вещества неодинаково относятся къ солямъ желѣза и Proust <sup>1)</sup> раздѣлилъ ихъ на двѣ группы: дубильныя вещества, дающiя съ солями желѣза осадокъ синяго цвѣта, и дубильныя вещества, дающiя съ ними осадокъ зеленого цвѣта,

Но это дѣленiе потеряло свое значенiе съ тѣхъ поръ, какъ было доказано, что въ природѣ существуетъ много дубильныхъ веществъ, не подходящихъ ни подъ ту, ни подъ другую категорiю. Такъ Geiger <sup>2)</sup> нашелъ въ корѣ ратанiя вещество, образующее съ солями желѣза осадокъ сѣраго цвѣта; онъ разсматриваетъ это вещество, какъ третье видоизмѣненiе дубильныхъ кислотъ.

Eisfeldt <sup>3)</sup> наблюдалъ, что въ нѣкоторыхъ растенiяхъ находятся одновременно вещества, образующiя съ солями желѣза синiй осадокъ, а также дающiя съ ними зеленый осадокъ; и что можно ихъ отдѣлить другъ отъ друга частистымъ осажденiемъ уксусно-свинцовой соли.

1) *Archiv d. Pharm.* Bd. 38, p. 78.

2) *ibidem.*

3) *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 111, p. 472.

Güntler<sup>1)</sup> доказывать, что исследованные им дубильные кислоты довольно резко отличаются другъ от друга по своему дѣйствию на металлическія соли, клей, кислородъ и т. д.; поэтому ихъ ни въ какомъ случаѣ нельзя считать тождественными съ дубильною кислотою чернилныхъ орѣшковъ, и мы не имѣемъ права дѣлать тѣ заключенія, которыя мы дѣлали до сихъ поръ, касательно количественнаго опредѣленія дубильныхъ кислотъ, содержащихся въ другихъ растенійхъ.

Предметомъ моихъ исследованийъ служила *дубильная кислота корня ратаніи*. Цѣль исследованийъ состояла главнымъ образомъ въ томъ, чтобы добыть ратаніевую дубильную кислоту, въ возможно чистомъ видѣ и доказать, относится-ли она къ глюкозидамъ или нѣтъ.

На сколько мнѣ удалось рѣшить эту задачу — представляю судить читателямъ.

1) Beurtheilung der analyt. Methoden zur Bestimmung der Gerbsäure. Pharm. Zeitschr. für Russland 1870, №№ 6 u. 7.

## Добываніе и свойства ратаніевой дубильной кислоты.

I. По Wittstein<sup>1)</sup> ратаніевая дубильная кислота извлекается изъ корня ратаніи спиртомъ, а также эфиромъ и водой.

Wittstein добывалъ ее слѣдующимъ образомъ:

Памъльченную кору онъ извлекалъ нѣсколько разъ эфиромъ; получившіяся при этомъ красноватая вытяжки смѣшивалъ, фильтровалъ, отъ фильтрата отгонялъ эфиръ и остатокъ высушивалъ въ водяной банѣ до суха. При этомъ получилась красная, аморфная, блестящая масса, которая, будучи растерта, давала порошокъ краснобураго цвѣта, обладавшій вязкимъ, горьковатымъ вкусомъ; она не вполне растворялась въ 90% спиртѣ, окрашивая его въ рубинопокрасный цвѣтъ.

Этотъ спиртовый растворъ имѣлъ слабокислую реакцію и при испареніи давалъ остатокъ, который не вполне растворялся въ водѣ, даже при кипяченіи; водный растворъ котораго осаждалъ растворъ клея.

1) Vierteljahrsschrift für Pharm. v. Wittstein. Bd. 3, p. 353 u. Bd. 6, p. 521.

Отъ прибавленія амміака къ водному раствору порошка, получилась совершенно прозрачная жидкость.

Очевидно, что полученная дубильная кислота была нечиста и содержала въ себѣ еще значительное количество краснаго красящаго вещества ратанін.

II. Gmelin<sup>1)</sup> для добыванія чистой ратаніевой дубильной кислоты пользовался слѣдующимъ способомъ:

Спиртовый экстрактъ корня ратанін, вторично растворенный въ водѣ, онъ осаждалъ свинцовымъ сахаромъ; полученный при этомъ осадокъ промывалъ, а затѣмъ разлагалъ его сѣродородомъ и выпаривалъ, отогнанный отъ сѣрнистаго свинца, растворъ до суха.

Изъ остатка онъ извлекалъ дубильную кислоту спиртомъ.

Но и этотъ способъ не даетъ возможности удалить все количество красящаго вещества, содержащагося въ корнѣ.

Я добывалъ ратаніевую дубильную кислоту слѣдующими нижеописанными способами:

III. Изрѣзанный корень ратанін вываривался два раза въ водной банѣ; полученные жидкости смѣшивались, профильтровывались и осаждались уксусноквасной солью.

При этомъ удалался полученный въ самомъ началѣ осадокъ неопредѣленнаго цвѣта, содержавшій главнымъ образомъ красящее вещество; затѣмъ профильтрованная прозрачная жидкость снова осаждалась сперва нейтральнымъ, а потомъ основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ.

Образовавшійся осадокъ былъ собранъ, тщательно промытъ, размѣшанъ въ водѣ и разложенъ сѣродородомъ. Растворъ отфильтровывался отъ сѣрнистаго свинца

1) Vierteljahrsschrift für Pharmacie v. Wittstein. Bd. 3, p. 350.

и выпаривался въ паровой банѣ до густоты жидкаго экстракта, который по охлажденіи извлекался эфиромъ. Жидкость, освобожденная отъ эфира, помѣщалась подъ колоколъ воздушнаго насоса, рядомъ съ ней ставился сосудъ съ сѣрною кислотой и такимъ образомъ жидкость высушивалась.

Продуктомъ подобнаго высушиванія получался бурый аморфный порошокъ, который растворился въ водѣ, образуя весьма мутность; при сожиганіи на платиновой пластинкѣ, оставалъ значительное количество зола. Несмотря на вторичное раствореніе въ водѣ, фильтрованіе и выпариваніе раствора, не было возможности получить препаратъ въ достаточно чистомъ видѣ.

IV. Методъ Löwe<sup>1)</sup>, который онъ употреблялъ для полученія чистой дубильной кислоты чернильныхъ орѣшковъ, съ одной стороны основывается на свойствахъ этой кислоты вполне осаждаться изъ воднаго раствора, отъ прибавленія хлористаго натрія, а съ другой стороны — на легкой растворимости ея въ уксусномъ эфирѣ.

Методъ Löwe я пробовалъ приложить къ добыванію ратаніевой дубильной кислоты въ чистомъ видѣ, и получилъ при этомъ весьма удовлетворительные результаты, поступаая слѣдующимъ образомъ:

Измельченный корень ратанін я вываривалъ два раза, употребляя при этомъ дистиллированную воду, въ водной банѣ; оба отвара смѣшивалъ, затѣмъ процеживалъ черезъ холстъ и выпаривалъ до густоты жидкаго экстракта. Въ результатъ получилась темнубуряя жидкость, которая въ смѣси съ дубильнымъ веществомъ и

1) Zeitschrift für analyt. Chemie, 1872, p. 368.

слѣдами смолистаго тѣла содержала весьма значительное количество красящаго вещества.

Это послѣднее, неудаляемое никакими до сихъ поръ известными способами, можно однако выдѣлить слѣдующимъ образомъ:

Въ жидкость сначала бросается небольшое количество кристаллической поваренной соли и тщательно помѣшивается до тѣхъ поръ, пока верхній слой не станетъ прозрачнымъ и свѣтлѣе.

Почти все красящее вещество осаждается при этомъ на дно сосуда, въ видѣ темной тѣстообразной массы. Жидкость отенѣтривается, затѣмъ къ ней прибавляется въ избыткѣ поваренная соль, которая осаждаетъ все количество дубильной кислоты, заключавшееся въ корнѣ. Осадокъ этотъ извлекается уксунымъ эфиромъ.

Растворъ дубильной кислоты въ уксуномъ эфирѣ отдѣляется, эфиръ отгоняется перегонкою и остатокъ высушивается при слабомъ нагрѣваннн.

Въ остаткѣ получается блестящая масса, которая при растворенн въ водѣ образуетъ небольшую мутьность.

Для дальнѣйшаго очищенн вся масса растворится въ холодной дистиллированной водѣ и извлекается съ эфиромъ (эфирнымъ), до тѣхъ поръ, пока нижннй слой жидкости не сдѣлается совершенно прозрачнымъ.

Отъ воднаго раствора эфиръ затѣмъ сливается, а остатки его удаляются нагрѣваннмъ; потомъ къ жидкости вновь прибавляется поваренная соль въ избыткѣ и, образовавшнйся при этомъ осадокъ, извлекается уксунымъ эфиромъ.

Послѣдннй отгоняется перегонкою, а остающаися жидкость высушивается въ водной банѣ.

Такимъ образомъ получается ратаиѣвая дубильная кислота въ видѣ свѣтложелтаго, легкаго, аморфнаго порошка, который при растворенн въ холодной водѣ образуетъ совершенно прозрачный растворъ.

Изъ нечистой дубильной кислоты, полученной по способу III, посредствомъ осажденн хлористымъ натрнємъ и извлеченн уксунымъ эфиромъ, я получилъ продуктъ, дающнй тоже совершенно прозрачный водный растворъ.

Свойства чистой ратаиѣвой дубильной кислоты слѣдующня:

Она легко растворима въ водѣ и спиртѣ, а также въ уксуномъ эфирѣ; эфиръ (эфирный) очищеннй отъ воды и спирта, растворяетъ только самыя незначительныя количества этой кислоты.

Изъ воднаго раствора кислота осаждается растворомъ клея, а также и бѣлкомъ. Съ солями окиси желѣза растворъ ея окрашивается въ зеленый цвѣтъ и спустя нѣсколько времени является сѣрбурымъ осадокъ; отъ прибавленн смѣси солей окиси и закиси желѣза происходитъ синезеленое окрашиванн.

Уккусносвинцовая соль образуетъ бѣлый осадокъ; уккусномѣдная соль даетъ бурый осадокъ. Растворъ сулемы образуетъ бѣлый осадокъ. Азотнокисрое серебро даетъ сначала почти бѣлый осадокъ, который потомъ быстро темнѣетъ.

Азотнокислая соль закиси ртути мало-по-малу образуетъ темножелтый осадокъ, въ которомъ содержится восстановившаяся ртуть. Хлорное золото восстанавливается. Кислая хромокалиевая соль даетъ темножелтую жидкость, а вельдъ затѣмъ обильный буроватый осадокъ. Щелочной растворъ мѣди (Solut. Fehling) при кипяченн воз-



становляется. Баритовая, а также и известковая воды выдѣляются осадокъ, который легко темнѣетъ вслѣдствіи разложенія.

Уксуснокальціевая и уксуснобаріевая соли, а также растворъ рвотнаго камня *не даютъ осадковъ*, что служить отличіемъ отъ дубильной кислоты чернильных оршниковъ.

Ратаніевая дубильная кислота имѣетъ способность осаждать алкалоиды.

При нагреваніи на платиновой пластинкѣ она обугливается, а при дальѣйшемъ сжиганіи сгараетъ безъ остатка. Азота она не содержитъ.

Элементарный анализъ я производилъ, пользуясь кислородомъ вмѣстѣ съ окисью жѣла, и получилъ слѣдующіе результаты:

- а) дубильная кислота, полученная по способу IV
- 0,5230 грм. вещества, высушеннаго при 110° Ц. дали
- $$1,1535 \text{ CO}^2 = 0,3145 \text{ C} = 60,01\%$$
- $$\text{и } 0,2458 \text{ H}^2\text{O} = 0,02731 \text{ H} = 5,22 \%$$
- 0,5650 грм. вещества, высушеннаго при 110° Ц. дали
- $$1,2225 \text{ CO}^2 = 0,33349 \text{ C} = 59,02\%$$
- $$\text{и } 0,2435 \text{ H}^2\text{O} = 0,02705 \text{ H} = 4,78 \%$$
- 0,4770 грм. вещества, высушеннаго при 110° Ц. дали
- $$1,0362 \text{ CO}^2 = 0,2826 \text{ C} = 59,24\%$$
- $$\text{и } 0,2085 \text{ H}^2\text{O} = 0,02316 \text{ H} = 4,85 \%$$

- б) дубильная кислота, полученная по способу III и очищенная хлористымъ натріемъ и уксуснымъ эфиромъ
- 0,4645 грм. вещества, высушеннаго при 110° Ц. дали
- $$1,0505 \text{ CO}^2 = 0,2865 \text{ C} = 60,16\%$$
- $$\text{и } 0,1945 \text{ H}^2\text{O} = 0,0216 \text{ H} = 4,65 \%$$

Среднее число

$$\text{C} = 59,60\%$$

$$\text{H} = 4,87 \%$$

$$\text{O} = 35,53 \%$$

---

100,00

Сходство результатовъ анализа показываетъ, что пользуясь обоими способами (III и IV) можно получить чистую ратаніевую дубильную кислоту.

Весь матеріалъ, который я употреблялъ для дальѣйшихъ изслѣдованій, я получилъ по способу IV.

Также важно было опредѣлить, сопровождается ли въ корнѣ ратанія дубильная кислота галлусовой кислотой.

Для этой цѣли эфиръ, которымъ извлекался растворъ дубильной кислоты для очищенія, былъ предоставленъ самоиспаренію при обыкновенной температурѣ, при чемъ въ остаткѣ не оказалось никакихъ кристалловъ.

Второй опытъ былъ произведенъ слѣдующимъ образомъ: въ отваръ ратаніеваго корня, профильтрованный послѣ охлажденія, была помѣщена недубленная животная кожа, для удаленія всего количества дубильной кислоты, затѣмъ оставшая жидкость была извлечена эфиромъ. По испареніи послѣдняго и здѣсь остались лишь только слѣды аморфнаго, смолистаго тѣла, которое съ солями жѣла не давало характерныхъ реакцій галлусовой кислоты.

Эти опыты показываютъ, что корень ратанія не содержитъ въ себѣ галлусовой кислоты.

Хотя Péschier<sup>1)</sup> полагаетъ, что нашелъ въ корнѣ ратаніи галлусовую кислоту, то это можно приписать только тому обстоятельству, что осадокъ, полученный отъ прибавленія раствора клея къ дубильной кислотѣ, отчасти растворимъ.

Péschier поступалъ слѣдующимъ образомъ: изъ отвара корня ратаніи онъ осаждалъ дубильную кислоту растворомъ клея и отъ прибавленія къ фильтрату солей желѣза, получилъ фиолетовое окрашиваніе, изъ чего онъ заключилъ, что это должно происходить отъ присутствія галлусовой кислоты.

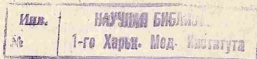
Pelouze<sup>2)</sup> впервые обратилъ вниманіе на незначительную растворимость осадка дубильныхъ веществъ, полученнаго клеємъ, и предлагаетъ употреблять, вмѣсто клея, свѣжую кожу, чѣмъ пользовался и я.

По изслѣдованіямъ Wittstein'a, Gmelin'a и Tromsdorff'a<sup>3)</sup> корень ратаніи не содержитъ въ себѣ галлусовой кислоты.

1) Journal de Pharm. 1820, VI, p. 34.

2) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 10, p. 130.

3) Taschenbuch für Chemiker u. Apotheker, 1820. p. 34.



### Соли ратаніевой дубильной кислоты и составъ ея.

Изъ солей ратаніевой дубильной кислоты я получилъ свинцовую и мѣдную соль съ постояннымъ составомъ. Соли олова, цинка и цинхонина, оказались отчасти растворимыми и не дали никакихъ постоянныхъ чиселъ.

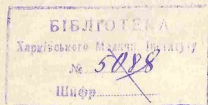
Соль серебра, вслѣдствіи легкой своей разлагаемости, также не могла быть подробнѣе изслѣдована.

Чтобы ускорить промываніе осадковъ, я употреблялъ фильтровые аппараты, соединенные съ воздушнымъ насосомъ, причемъ я наблюдалъ предосторожность, чтобы осадокъ всегда былъ покрытъ вываренной дистиллированной водой.

Свинцовая соль ратаніевой дубильной кислоты была приготовлена осажденіемъ холоднаго воднаго раствора ратаніевой дубильной кислоты холоднымъ растворомъ средней уксусно-свинцовой соли.

Свѣжеосажденная соль почти совершенно бѣла, но при высуханіи она немного разлагается, принимая при этомъ свѣтлобурюю окраску; въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ она нерастворима.

0,1845 грм. свинцовой соли, высушенной при 110° Ц., послѣ сожиганія и затѣмъ окисленія азотной кислотой, дали



0,0665 грм. окиси свинца = 36,00% PbO.  
 0,1698 грм. вещества, высушенного при 110° Ц. дали  
 0,0613 грм. окиси свинца = 36,10% PbO.

Среднее число:

36,05% окиси свинца = 33,4% Pb.

Слѣдовательно свинцовая соль ратаніевой дубильной кислоты состоитъ изъ:

63,95% дубильной кислоты и

36,05 » окиси свинца,

Отсюда можно вычислить формулу для ратаніевой дубильной кислоты, которая будетъ:

$C^{20}H^{20}O^9$ .

Вычислено.	Найдено.
C = 59,40%	59,60%
H = 4,95 »	4,87 »
O = 35,65 »	35,53 »
100,00	100,00

По этому свинцовая соль должна имѣть формулу  $C^{20}H^{18}PbO^9$ , которая требуетъ 66,2% кислоты и 33,8 % Pb, между тѣмъ какъ мною найдено 33,4 % Pb.

Мѣдная соль ратаніевой дубильной кислоты была получена осажденіемъ горячаго раствора уксусномѣдной соли горячимъ растворомъ ратаніевой дубильной кислоты. Въ водѣ она почти не растворима, въ эфирѣ и спиртѣ совсѣмъ не растворима.

Мѣдная соль ратаніевой дубильной кислоты бурого цвѣта.

По прокалываніи и окисленіи азотной кислотой, получены слѣдующія числа:

0,1125 грм. вещества, высушенного при 110° Ц., дали  
 0,0190 окиси мѣды = 16,88%  
 0,1005 грм. дали 0,01649 окиси мѣды = 16,41%

Среднее число

16,64% окиси мѣды = 13,27% Cu.

Слѣдовательно мѣдная соль состоитъ изъ:

83,36% дубильной кислоты и

16,64 » окиси мѣды

100,00.

Эти числа тоже дозволяютъ принять для ратаніевой дубильной кислоты вышеозначенную формулу  $C^{20}H^{20}O^9$  и для мѣдной соли этой кислоты  $C^{20}H^{18}CuO^9$ . Последняя требуетъ 12,9% Cu, а найдено 13,27%.

По Wittstein'у <sup>1)</sup> формула ратаніевой дубильной кислоты  $C^{24}H^{18}O^{24}$ . Такую разницу въ составѣ можно объяснить только тѣмъ, что кислота, полученная Wittstein'омъ, не была вполне чистою.

Чтобы опредѣлить составъ свинцовой соли, Wittstein растворялъ, извлеченную эфиромъ изъ корня ратаніи красную массу въ спиртѣ, смѣшивая растворъ съ 10-ью объемами воды, прибавляя сначала немного свинцоваго сахара (для удаленія красящаго вещества), фильтровалъ и смѣшивая фильтратъ съ свинцовымъ сахаромъ, взятымъ въ избыткѣ. При этомъ образовывался обильный красный осадокъ розоваго цвѣта. Осадокъ этотъ, будучи

1) Vierteljahresschrift für Pharm. Bd. III, p. 348 u. Gmelin VII, p. 943.

промыть, высушить и растерть, представляя темно-красный порошок.

При элементарном анализе состав его был определен следующей формулой  $\text{Pb}^2 + \text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^{24}$ .

### Разложение ратаніевой дубильной кислоты разведенными кислотами.

Если, по указанию Wittstein'a, нагревать ратаніевую дубильную кислоту продолжительное время с водой, к которой прибавлено 5% сѣрной кислоты, то замѣчается выдѣление краснобурых твердой массы, которую Wittstein назвал *красное красящее вещество ратаніи*.

При испарении же остатальной жидкости получается у него небольшой желтоватый остатокъ, дѣйствующій восстанавливающимъ образомъ на Fehling'овъ растворъ.

По Wittstein'у красное красящее вещество ратаніи состоитъ изъ:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 70,7\% \\ \text{H} = 5,7 \text{ } \gg \\ \text{O} = 23,6 \text{ } \gg \\ \hline 100,00 \end{array}$$

Впослѣдствіи Грабовскій<sup>1)</sup> изслѣдовалъ это красящее вещество и получилъ совершенно инныя числа.

Онъ поступалъ слѣдующимъ образомъ: растертый экстрактъ ратаніи вываривалъ въ водѣ, къ свѣтлому про- фильтованному раствору прибавлялъ свинцовый сахаръ

1) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 143, p. 274.

и образующійся при этомъ осадокъ разлагалъ сѣрово-дородомъ. Растворъ, отфильтрованный отъ сѣрнистаго свѣща кипятилъ съ разведенной сѣрной кислотой; причемъ выдѣлялся краснобурых порошокъ, который вполне растворялся въ аммиакѣ и изъ послѣдняго раствора могъ быть очищенъ, посредствомъ осаждения соляной кислотой. Составъ его былъ слѣдующій

$$\begin{array}{r} \text{C} = 60,8\% - 61,2\% \\ \text{H} = 4,2 \text{ } \gg - 4,3 \text{ } \gg \end{array}$$

Полученную мною чистую ратаніевую дубильную кислоту я также кипятилъ продолжительное время съ 5% растворомъ сѣрной кислоты, въ сосудѣ съ длинною вертикальною трубкою, но нашелъ, что разложение идетъ очень трудно и не вполне. Хотя при употреблении болѣе крепкой кислоты (сѣрной кислоты 1 часть, воды 2 части) разложение быстрѣе; но при такой концентраціи кислоты легко можетъ разложиться и сахаръ, могущій при этомъ образоваться, и тогда нельзя сказать, образуется ли сахаръ при разложении ратаніевой дубильной кислоты, или нѣтъ.

Чтобы вполне рѣшить этотъ вопросъ, я пробовалъ разложить дубильную кислоту въ запаянныхъ трубкахъ, и мнѣ удалось достигнуть совершеннаго разложения ея, послѣ нагреванія съ пяти процентною сѣрною кислотой, въ теченіи 20 часовъ въ водяной банѣ. Жидкость, отфильтрованная отъ выдѣлившагося при этомъ красящаго вещества ратаніи, испытывалась на сахаръ по способу, употребляемому Rembold'омъ<sup>1)</sup> при изслѣдованіи хинной дубильной кислоты.

1) Annal. d. Chemie u. Pharmac. Bd. 143, p. 271.

Сначала, помощью баритовой воды, она была освобождена от сѣрной кислоты, затѣмъ къ фильтрату прибавлена основная уксусно-свинцовая соль. Образовавшаяся при этомъ осадокъ промытъ, изъ фильтрата удаленъ свинецъ сѣрвоводородомъ, а полученная жидкость выпарена.

Отъ прибавленія спирта къ этой жидкости долженъ быть, въ присутствіи сахара, образоваться осадокъ, состоящій изъ соединенія барія съ сахаромъ. Полученный при этомъ осадокъ былъ промытъ спиртомъ и разложень разведенной сѣрной кислотой. Жидкость, отфильтрованная отъ сѣрнобаритовой соли, *не возстановляла Fehling'ова раствора* ни при обыкновенной температурѣ, ни при кипяченіи.

Это доказываетъ, что чистая ратаніевая дубильная кислота при разложеніи отъ дѣйствія разведенныхъ кислотъ *не образуетъ сахара* и что, поэтому, вопреки существующему мнѣнію, она *не принадлежитъ къ глюкозидамъ*.

### Красное красящее вещество, полученное при разложеніи ратаніевой дубильной кислоты.

Красное красящее вещество ратанія обладаетъ красноватобурнымъ цвѣтомъ, нерастворимо въ водѣ и эфирѣ, но легко растворимо въ спиртѣ и въ водѣ, содержащей щелочи; при сжиганіи труднѣе сжарать, чѣмъ дубильная кислота.

При элементарномъ анализѣ получены слѣдующія числа:

а) красное красящее вещество, выдѣленное изъ дубильной кислоты кипяченіемъ съ смѣсью изъ одной части кристичной сѣрной кислоты и 2 частей воды:

0,3445 грм. вещества, высушеннаго при 110° Ц. дали  
 $0,7927 \text{ CO}^2 = 0,21619 \text{ C} = 62,75\%$   
 и  $0,1370 \text{ H}^2\text{O} = 0,01522 \text{ H} = 4,41 \text{ »}$

б) выдѣленное помощью 5% сѣрной кислоты въ запаянныхъ трубкахъ:

0,3525 грм. вещества, высушеннаго при 110° Ц. дали  
 $0,8060 \text{ CO}^2 = 0,2198 \text{ C} = 62,35\%$   
 и  $0,1625 \text{ H}^2\text{O} = 0,01805 \text{ H} = 5,12 \text{ »}$

0,3295 грм. вещества, высушеннаго при 110° Ц. дали  
 $0,7630 \text{ CO}^2 = 0,20809 \text{ C} = 63,15\%$   
 и  $0,1455 \text{ H}^2\text{O} = 0,01616 \text{ H} = 4,90 \text{ »}$

Среднее число  
 $\text{C} = 62,75\%$   
 $\text{H} = 4,81 \text{ »}$   
 $\text{O} = 32,44 \text{ »}$

---

100,00

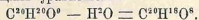
Этотъ процентный составъ, найденный мною для краснаго красящаго вещества ратанія, значительно отличается отъ найденнаго Wittstein'омъ, но очень близко подходит къ опредѣленному впоследствии Грабовскіимъ. Небольшая разниа обуславливается вѣроятно тѣмъ, что Грабовскій для добыванія красящаго вещества ратанія употреблялъ экстрактъ (можетъ быть находящійся въ продажѣ), въ хорошемъ качествѣ котораго нельзя быть вполне увѣреннымъ.

Отношения красного красящего вещества ратанин къ ратаниевой дубильной кислотѣ, по видимому очень просты. Найденный мною составъ его дѣлаетъ вѣроятной формулу  $C^{29}H^{16}O^8$ , которая требуетъ

$$C = 62,17\%$$

$$H = 4,81 \%$$

Такимъ образомъ образованіе красного красящаго вещества ратанин изъ дубильной кислоты, можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:



### Красное красящее вещество, находящееся въ готовомъ видѣ въ корнѣ ратанин.

Для приготовленія этого препарата, я бралъ корень, изъ котораго уже добыта дубильная кислота, и обрабатывалъ его разведеннымъ амміакомъ (1:6). Полученный при этомъ темнокрасный растворъ я профильтровалъ и прибавлялъ соляную кислоту. Образовавшійся осадокъ былъ тщательно промытъ, высушенъ и обработанъ эфиромъ, для удаленія смолистыхъ тѣлъ.

По улетученіи эфира получалась темнубуря масса, которая съ трудомъ могла быть растерта въ порошокъ, при чемъ обнаруживала сильныя электрическія свойства. Вещество это въ водѣ не растворимо; въ спиртѣ хотя и растворяется, но труднѣе, чѣмъ красящее вещество, полученное путемъ разложенія.

Оно содержало 0,497% золы.

Элементарнымъ анализомъ получены слѣдующія числа: 0,7993 грм. вещества, высушеннаго при  $110^{\circ} C$ . и содержащаго 0,004 грм. золы, дали

$$1,6545 CO^2 = 0,4513 \quad C = 56,74\%$$

$$\text{и } 0,3164 H^2O = 0,03515 \quad H = 4,41 \%$$

0,6490 грм. вещества, содержащаго 0,0032 грм. золы, дали

$$1,3565 CO^2 = 0,3699 \quad C = 57,28\%$$

$$\text{и } 0,2555 H^2O = 0,02838 \quad H = 4,39 \%$$

0,6305 грм. вещества; содержащаго 0,0031 грм. золы, дали

$$1,3266 CO^2 = 0,3618 \quad C = 57,67\%$$

$$\text{и } 0,2495 H = 0,02773 \quad H = 4,41 \%$$

Среднее число

$$C = 57,23\%$$

$$H = 4,40 \%$$

$$O = 38,37 \%$$

100,00

При сравненіи этихъ чиселъ съ полученными для красного красящаго вещества ратанин, добываемаго посредствомъ разложенія кислотами, видно, что эти оба вещества вовсе не тождественны по ихъ составу.

## Разложение расплавленными щелочами.

Произвольно взятое количество фдкаго кали помѣщалося въ фарфоровую чашку и нагревалось до расплавления; затѣмъ прибавлялась ратаніевая дубильная кислота, и все варилось до получения кашеобразной массы; далѣе прибавлялась вода и разведенная сѣрная кислота, до получения слабокислой реакціи и вся масса выпаривалась до суха въ водяной банѣ; потомъ извлекалась спиртомъ. Отъ раствора отгонялся спиртъ, а остатокъ растворялся въ водѣ и былъ осажденъ основной уксусновинной солью.

При этомъ получались осадокъ *A* и растворъ *B*, которые были отдѣльно изслѣдованы.

Осадокъ *A* отфильтровать, тщательно промыть и разложить сѣроводородомъ; жидкость отфильтрованная отъ сѣрнистаго свинца, выпарена въ водяной банѣ, и послѣ охлажденія извлечена эфиромъ.

По испареніи послѣдняго получились кристаллы, дающіе слѣдующія реакціи:

Отъ прибавленія хлорнаго желѣза водный растворъ ихъ окрашивался зеленоватымъ цвѣтомъ; отъ добавленія къ этому слабого раствора соды, получилось синее окрашивание; при избыткѣ же соды — темнокрасное; отъ

хлорнаго желѣза и соляной кислоты растворъ кристалловъ желтѣлъ; щелочи окрашивали его въ темнобурый цвѣтъ; уксусно-мѣдная соль, подобно хлорному золоту и амміачному раствору серебра — возстановлялись.

Эти реакціи вполне сходны съ реакціями *протоуксусовой кислоты* какъ и формула  $C^2H^4O^4$  опредѣлена для этого тѣла Грабовскимъ<sup>1)</sup>.

Растворъ *B* былъ освобожденъ отъ свинца сѣроводородомъ, обезцвѣченъ углемъ и профильтрованъ. Фильтратъ выпаренъ и извлеченъ эфиромъ. По испареніи послѣдняго получилась кристаллическая масса, легко растворявшаяся въ водѣ и спиртѣ, и по реакціямъ вполне сходная съ *флороглюциномъ*.

Красное красящее вещество ратанія, находящееся въ корнѣ въ готовомъ видѣ, а равно и полученное при разложеніи ратаніевой дубильной кислоты разведенными кислотами, даютъ тѣже продукты разложенія.

## Сухая перегонка.

Смѣсь изъ равныхъ частей ратаніевой дубильной кислоты и чистаго прокаленного песка, была подвергнута сухой перегонкѣ, въ струѣ углекислоты.

Въ приемникѣ собралась желтоватая жидкость, изъ которой посредствомъ извлеченія эфиромъ, получены кристаллы, которые тоже были замѣнены и на горѣ реторты. Они обладали слѣдующими свойствами: въ водѣ,

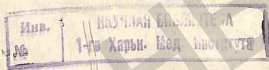
<sup>1)</sup> Annal. d. Chemie und Ph. Bd. 144. p. 275.

спиртъ и эфиръ растворялись легко; растворъ ихъ имѣлъ нейтральную реакцію. При смѣшиваніи съ водными растворами щелочей, они моментально разлагались, становясь при этомъ сперва желтыми, а потомъ темными съ зеленоватымъ оттѣнкомъ. что особенно замѣчалось при добавленіи воды. Водный растворъ, отъ прибавленія уксуснокальціевой и уксуснобаріевой солей, не давалъ осадковъ; уксусосвинцовая же соль осаждала его.

Концентрированный растворъ хлорнаго желѣза давалъ черныи осадокъ, а разведенный растворъ желѣза окрашивалъ растворъ въ яркозеленый цвѣтъ; эта смѣсь потомъ становилась темнѣе и наконецъ чернѣла. Хлорное золото восстанавливалось; растворъ клея не осаждался.

Всѣ эти реакціи сходны съ реакціями *бренникатехина*, что уже раньше было доказано Eisfeldt'омъ<sup>1)</sup> и Plasiwetz'омъ<sup>2)</sup>.

Красное красящее вещество, полученное изъ корня ратанія и добываемое изъ дубильной кислоты ея, даютъ одни и тѣ же продукты разложенія.



1) *Annal. d. Chemie u. Ph.* Bd. 111, p. 217.

2) *Sitzungsbericht der Wiener Akademie*, Bd. LX, p. 591.

## ПОЛОЖЕНІЯ.

- 1) Дубильныя кислоты не суть глюкозиды.
- 2) Tinct. *Opii simpl.* содержитъ въ себѣ большее количество морфия, чѣмъ Tinct. *Opii crocata*.
- 3) Не слѣдуетъ опредѣлять качество пепсина по способу Меррита.
- 4) Для опредѣленія достоинства сабура, нѣтъ пока точныхъ химическихъ способовъ.
- 5) Всѣ способы, которые до сихъ поръ употреблялись для количественнаго опредѣленія кантаридина, невѣрны.
- 6) Всѣ оптическіе способы для опредѣленія доброкачественности молока, не точны.