

615
С

Саночки Т.Ф.

К вопросу о составных
частях...

615

Саночки

Серія диссерацій допущенныхъ къ защитѣ въ ИМПЕРАТОРСКОЙ
Военно-Медицинской Академіи въ 1892—93 учебномъ году.



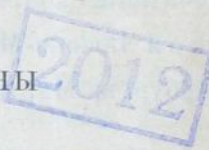
къ вопросу

О СОСТАВНЫХЪ НАЧАЛАХЪ

VACCINIUM ARCTOSTAPHYLOS L.

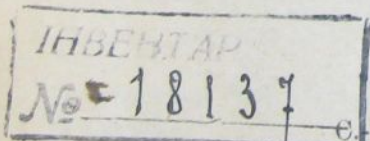
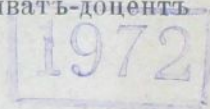
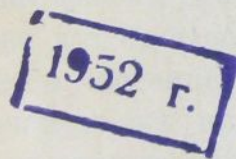
№ 541

ДИССЕРТАЦІЯ
НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ
лекаря Т. Ф. Саноцкаго.



(Изъ фармацевтической лабораторіи проф. С. А. Пржибытека).

Цензорами диссераціи по порученію Конференціи были профес-
соры: А. П. Діанинъ, С. А. Пржибытекъ и приватъ-доцентъ
С. А. Поповъ.



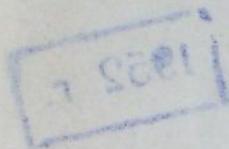
С. ПЕТЕРБУРГЪ.

Паровая Скоропечатня А. В. Пожаровой, Загородный проспектъ, д. № 8.
1893

Докторскую диссертацию лекаря Тимофѣя Федоровича Саноцкаго
подъ заглавіемъ: «Къ вопросу о составныхъ началахъ *Vaccinium
artcostaphylos L*» печатать разрѣшается съ тѣмъ, чтобы, по от-
печатаніи оной, было представлено въ Конференцію Император-
ской Военно-Медицинской Академіи 500 экземпляровъ ея. С.-Пе-
тербургъ, Марта 20 дня 1893 г.

Ученый Секретарь профессоръ-академикъ *Князь Тархановъ.*

615



I.

Чай и его суррогаты.

Всѣмъ извѣстно то благотворное дѣйствіе, которое производитъ чай (*thea chinensis*) на нашъ организмъ своими составными началами: теиномъ и эфирнымъ масломъ. Употребляемый въ умѣренномъ количествѣ, чай усиливаетъ умственную и тѣлесную дѣятельность, облегчаетъ процессъ мышленія, ускоряетъ теченіе идей, усиливаетъ фантазію, ускоряетъ кровообращеніе, вызываетъ чувство теплоты и т. п. Въ гигиеническомъ отношеніи употребленіе чая предохраняетъ часто отъ простудныхъ болѣзней и заразныхъ передаваемыхъ чрезъ воду. Поэтому не удивительно, что потребление чая съ каждымъ годомъ увеличивается. По Субботину ¹⁾ въ настоящее время выбрасывается на міровой рынокъ около 500.000,000 фунтовъ.

Въ скоромъ времени чай вытѣснитъ кофе; по крайней мѣрѣ въ настоящее время производство кофе остановилось, а производство чая увеличивается ²⁾. У насъ въ Россіи чай, извѣстный около 250 лѣтъ, тоже распространяется широко въ послѣднее время. Въ 1890 году чрезъ Кяхту и порты привезено въ Россію болѣе милліона пудовъ ³⁾. Но высокая цѣна чая съ одной стороны, а съ другой бѣдность народа, недостатокъ путей сообщенія и т. п. служатъ значительнымъ препятствіемъ къ увеличенію потребления и способствуютъ 1) распространенію разныхъ суррогатовъ и 2) фальсификаціи

¹⁾ Субботинъ. Чай и его торговля. С.-Петербургъ, 1892 г.

²⁾ Тамъ-же.

³⁾ Гулишамбаровъ. Перевозка чая по желѣзнымъ дорогамъ въ 1890 г. Труды Имп. Кавказск. Общества сельскаго хозяйства, 1892 г. Октябрь,

чая отчасти съ цѣлю удешевить его. По Субботину ¹⁾ существуютъ слѣдующіе суррогаты: „Иванъ-чай“ или Кипрей (*Epilobium*). Камчалалы готовятъ изъ него питательное питье. Въ Поволжскомъ краѣ—изъ смѣси богородской травы (*Thymus serpyllum*) съ солодковымъ корнемъ (*Glycyrrhiza echinata*). Башкиры и нѣкоторые русскіе на Уралѣ собираютъ разныя травы, сушатъ и пьютъ вмѣсто чая.

Въ Ярославской губерніи занимаются выдѣлкой чая изъ лѣсной земляники и сбываютъ на Нижегородскую ярмарку.

Въ сѣверномъ Туркестанѣ и Семирѣчьи въ послѣднее время стали распространяться суррогаты изъ семейства душицы.

Въ послѣдніе 3—4 года въ разныхъ мѣстностяхъ Россіи стали выдѣлываться чай изъ разныхъ сушеныхъ фруктовъ съ примѣсью цикорія, кожи съ плодовъ, размельченныхъ косточекъ и другихъ веществъ. Благодаря дешевизнѣ, чай, подъ названіемъ фруктоваго, сталъ быстро распространяться. Въ 1888 году запрещено продавать. Вновь изобрѣтенный суррогатъ чая, подъ названіемъ дивій, или дикій медъ, въ видѣ толстыхъ цилиндрическихъ кусковъ, дающій темно-бурый настой непріятнаго вкуса“.

Я нарочно привелъ эту выдержку изъ книги Субботина, чтобы показать, какъ въ народѣ развивается потребность къ чаю и какую только гадость онъ не употребляетъ, чтобы кое-какъ закрасить горячую воду и заправить ея вкусъ.

Въ виду вышеизложеннаго неудивительно, что въ послѣднее время входитъ въ употребленіе еще одинъ суррогатъ чая, подъ названіемъ „Кавказскіе брусничные листья“, или Кавказскій чай, а также Абхазскій, или Батумскій чай. Кавказскій чай готовится изъ Кавказской черники (*Vaccinium arctostaphyl* L.). (См. ниже опис. растенія). Изъ статьи Парвицкаго ²⁾ видно, что приготовленіе брусничнаго чая извѣстно

¹⁾ Субботинъ. Чай и его торговля. С.-Петербургъ, 1892 г.

²⁾ Парвійскій. Кавказскій чай. Труды Имп. Кавк. Общ. сельск. хоз. 1890 г., № 12.

5 — 6 лѣтъ, принесено Батумскими турками и составляет одинъ изъ промысловъ крестьянъ казенной Багатской дачи Кутаисской губ. и уѣзда. Приготавливается чай, по описанію того-же автора. слѣдующимъ образомъ: листья черники, обильно растущіе въ вышеназванной дачѣ, собираются женщинами и подростками въ періодѣ цвѣтенія деревца, въ Апрѣлѣ мѣсяцѣ, въ низменныхъ мѣстахъ, а въ болѣе возвышенныхъ мѣстахъ позже, по мѣрѣ развитія листьевъ (листья общипываются помельче). Собранные листья разсыпаютъ по столамъ и держатъ въ прохладномъ мѣстѣ, пока провянутъ (1 день), затѣмъ скатываютъ руками и, когда листья пріобрѣтутъ форму трубочекъ, высушиваютъ на солнцѣ въ продолженіи 2 — 3 дней, отчего они пріобрѣтаютъ чернѣйшій цвѣтъ. Употребляютъ, по словамъ того-же автора, и болѣе простой способъ: мнутъ листья ногами въ давяльняхъ, пока листья не обратятся въ комочки и затѣмъ высушиваются на солнцѣ, но цѣнятся дешевле. Высушенные листья скупаются Кутаисскими купцами. Вслѣдствіе усиленнаго спроса производство брусничнаго чая увеличивается больше и больше, а также поднялась и цѣна. Такъ, по словамъ Парвійскаго, въ 1886 г. око чая (3 фунта) стоило 20—25 к., а въ настоящее время 40 — 50 к. Въ селеніи Хани Зекарскаго сельскаго общества собрано въ 1889 г. 444 пуда и продано за 2660 р. и такъ какъ занималось 119 дымовъ (90%), то на каждый дымъ пришлось по 3,3 пуда на сумму 22 р. 35 к. ¹⁾ Скупленные листья отправляются купцами въ Россію и притомъ въ города, которые сами снабжаютъ Имперію чаемъ, напр. идетъ по Московско-Курск. ж. д. и Московско-Рязанск. ж. д., т. е. въ Москву, которая сама — центр чайной торговли и въ Одессу и притомъ въ довольно значительномъ количествѣ, такъ, напр. по Закавказской ж. д. въ 1890 г. привезено чая 27000 пуд., а вывезено на 2600 пуд. больше; одинъ Кутаисъ отправилъ 2030 пудовъ ²⁾. Дальнѣйшая

¹⁾ Парвійскій. Кавказскій чай. Труды Имп. Кавк. Общ. сельск. хоз. 1890 г., № 12, стр. 540.

²⁾ Гуляшамбаровъ. Перевозка чая по желѣзнымъ дорогамъ въ 1890 г. Труды Имп. Кавк. сельскаго хозяйства. 1892 г., Октябрь.

судьба брусничнаго чая извѣстна только въ Петербургѣ, но то, что съ нимъ происходитъ здѣсь, по всей вѣроятности, происходитъ и въ другихъ мѣстахъ. Въ Петербургѣ брусничными листьями торгуетъ отъ имени Кутаисскаго купца Муралова купецъ Ходжаевъ, торгующій главнымъ образомъ рыбьимъ клеємъ. Листья завернуты въ этикетки, видомъ похожія на чайныя, съ надписью „Кавказскія брусничныя листья“. Тутъ же рисунки, изображающіе сборы листьевъ и изображеніе медали, выданной въ награду въ Парижѣ въ 1891 г. Вѣроятно, чай ужъ очень понравился какому-нибудь эксперту!

Цѣна $\frac{1}{4}$ ф. 25 к.; а пудами 20 р. Такимъ образомъ цѣна въ Петербургѣ втрое и вчетверо. По словамъ Ходжаева листья отправляются партіями въ Москву, Оренбургъ и Нижегородскую ярмарку и что будто-бы они употребляются только отъ ревматизма, но это сомнительно, такъ какъ на С.-Петербург. городск. санитар. станціи попадаются весьма часто (въ $\frac{1}{3}$ части фальсиф. образцовъ чая) брусничные листья, подъ видомъ настоящаго чая, а также какъ примѣсь къ Китайскому чаю. Брусничные листья видомъ похожи на чайныя, настой даютъ темный. Вкусъ настоя кисловатый, отвратительный, съ неприятнымъ ароматнымъ запахомъ.

Въ Ботаническомъ отношеніи листья принадлежатъ Кавказской черникѣ.

II.

Vaccinium arctostaphylos L.

Описаніе листьевъ Кавказской черники находится въ книгѣ Ledebour'a ¹⁾, но болѣе обстоятельное описаніе въ книгѣ Медвѣдева ²⁾, а именно:

Классъ I. Двудольныя (Dicotyledoneae).

Подклассъ II. Сростно-лепестковыя (Samopetalae).

XXIX. Семейство Vacciniæ. Брусничныя.

¹⁾ Ledebour. flora Rossica II. 901. (1844—1846).

²⁾ Медвѣдевъ. Деревья и кустарники на Кавказѣ. Сборникъ Кавказ. Общества сельскаго хозяйства. Выпускъ VI, 1883 года, стр. 156 и далѣе.

Vaccinium. Брусничникъ.

1.

Vaccinium vitis idaea.
Брусника обыкновенная.

2.

1. *Vaccinium arctostaphylos* L.
Кавказская черника.
2. *Vaccinium Myrtillos* L.
Обыкновенная черника.

***Vaccinium arctostaphylos* L.**

Моцви (Груз.). Маурзина (Мингр.). Цинка (Сванет.). Чела (Осетин.). Кара-шагалды (Татар.) и Ахя-цыра (Абхазс.).

Вѣтви кругловатыя; въ молодости волосистыя; почки острыя.

Листья опадающіе, перепончатые, крупныя, яйцевидно или продолговато-эллиптическіе, острые, къ основанію суженныя, почти сидячіе, мелко зубчатые, сверху на главномъ нервѣ, снизу повсюду волосистыя. Цвѣты въ малоцвѣтныхъ боковыхъ кистяхъ; красновато-бѣлыя цвѣтоножки, волосистыя, короткія; цвѣтоножечки одноцвѣтковыя, короче цвѣтовъ; прицвѣтники яйцевидныя, или продолговатыя рѣсничныя; чашечки съ округлыми долями; вѣнчики колокольчато-цилиндрическіе, съ короткими прямо стоящими лопастями; пылинки безъ отростковъ; ягоды шаровидныя, чернаго цвѣта.

Высокій кустъ, или маленькое деревцо до 15 фут. высоты; въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ извѣстенъ подъ именемъ чайнаго деревца.

Растетъ до 6000 фут. надъ уровнемъ моря въ предгоріяхъ сѣв. Кавказа и Закавказья, особенно въ западныхъ ея частяхъ: въ Карталиніи, Кахетіи, Закатальскомъ округѣ и въ Талышѣ. Образуетъ по мѣстамъ обширныя заросли.

Подъ микроскопомъ листья *V. a.*, по описанію проф. Пржибытка ¹⁾, имѣютъ слѣдующій видъ: „по краямъ листьевъ расположены желѣзновидныя, многокѣтные волоски, имѣющіе форму слегка согнутой булавы. Волоски подъ главнымъ и по

¹⁾ С. Пржибытекъ. О нѣкот. состав. начал. *Vacc. arctost. L.* Труды Съезда Русскихъ Фармацевт. Общ. 1889 г., стр. 263.

бочнымъ нервами (съ нижней поверхности листа) одноклеточные, прямые, или слегка серповидно-загнутые, покрыты мелкими, удлиненными бородавочками. Обыкновенныя устьицы довольно велики и находятся только на нижней сторонѣ листа, клетки эпидермиса которой имѣютъ неправильно звѣздообразную или волнистую форму. Кожица верхней стороны состоитъ изъ клетокъ меньшей величины и многогранной формы“.

III.

Химическое изслѣдованіе составныхъ началъ листьевъ *Vac. arctost. L.*

Составныя начала Кавказской черники извѣстны не всѣ.

Первыя изслѣдованія были сдѣланы кавказскимъ химикомъ Струве, который сдѣлалъ объ этомъ докладъ въ Обществѣ сельскаго хозяйства въ г. Тифлисѣ 25-го Ноября, 1884 года ¹⁾.

„Многочисленными и разными опытами, говоритъ Струве, я могъ убѣдиться, что Кавказскій чай содержитъ всѣ органическія и неорганическія соединенія, какъ въ обыкновенныхъ листьяхъ: клетчатку, камедь, слизистое вещество, жиръ, глюкозу, эфирное масло, смолистое вещество, хлорофилъ, дубильное вещество, бѣлковыя соединенія, органическія и неорганическія соли. Настой темнѣе китайскаго и сильнѣе окрашиваетъ лакмусовую бумажку. Чай отличается ароматнымъ запахомъ; принадлежитъ-ли ароматъ листьямъ, или зависитъ отъ примѣсей, не удалось выяснитъ опытами.

Присутствіе алколоида не удалось открытъ, какъ по способу Драгендорфа, такъ и по способу Гагера. Чай не содержитъ веществъ ядовитыхъ, но онъ, Струве, не ручается, на сколько безвредно продолжительное употребленіе; что хотя чай по наружному виду и похожъ на китайскій, но не содержитъ теина и эфирнаго масла. Кислый вкусъ, по всей вѣроятности, чѣмъ нибудь уничтожается“. Изъ этого доклада

¹⁾ Мнѣніе Струве о Кавказскомъ чаѣ. Протоколъ засѣданія Кавказскаго Сельско-хозяйствен. Общ. 26 Ноября, 1884 г., стр. 42.

видно, что г. Струве сдѣлалъ только качественный анализъ и притомъ неполнѣ.

Дальнѣйшее химическое изслѣдованіе принадлежитъ профессору Пржибытеку. Данные изслѣдованія сообщены профессоромъ въ русскомъ фармацевтическомъ обществѣ ¹⁾ такъ: „при высушиваніи при 100° — 105° кавказскій чай теряетъ 10,3%. Запахъ листьевъ при этомъ исчезаетъ. Высушиваніе въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой при обыкновенной t° ведетъ къ тому же результату.

Если листья вполне извлечь водой при кипяченіи и вытяжку выпарить до-суха на водяной банѣ, а окончательно въ эксикаторѣ, то получается бурая, ломкая масса въ количествѣ 55,3%. Изъ разности въ вѣсѣ листьевъ (высушенныхъ при 100°) до и послѣ извлеченія ихъ водой найдено 58% экстракта. Зола найдено 4,80%; изъ этого количества 63,20% растворимы въ водѣ. Подвергая листья перегонкѣ съ парами воды, полученъ мутный отгонъ съ ароматнымъ запахомъ. Отгонъ извлеченъ эфиромъ. Изъ эфирной вытяжки (высушенной надъ безводной глаубер. солью) эфиръ удаленъ частью отгонкой на водяной банѣ, частью пропусканіемъ струи воздуха при комнатной t°. Въ остаткѣ получилось маслообразное вещество желтаго цвѣта, съ сильнымъ ароматнымъ запахомъ. При стояніи оно перешло въ игольчатые кристаллы. Это эфирное масло почти нерастворимо въ водѣ, легко летуче, нейтральной реакціи, не измѣняется ни отъ дѣйствія ѳедрого кали, ни отъ соляной кислоты, не уплотняется и не вращаетъ поляризованнаго луча свѣта.

Количество эфирнаго масла 0,4%. Чтобы извлечь эфирное масло, хлорофилъ, смолы, эфиръ и воскъ, сухіе листья обработаны эфиромъ. Изъ вытяжки эфиръ, а вмѣстѣ и эфирное масло отогнаны на водяной банѣ. Остатокъ обработанъ кипящей водой (удаленіе галлов. кислоты, танина и т. п.). Количество остатка 3,2%. Онъ оказался состоящимъ изъ смолы и холестериновыхъ эфировъ кислотъ, которыя плавилась въ предѣлахъ 58°—80° (C.¹⁵—C.²⁰). Листья, обработан-

¹⁾ Труды съезда русскихъ фармацевтическихъ обществъ 1889 г., стр. 263.

ные эфиры, были извлечены горячей водой. Водная вытяжка охлаждена (франціоновано) средней уксусно-свинцовой солью. Изслѣдованіе осадка показало, что имѣется дѣло съ свинцовой солью дубильнаго вещества, сходнаго съ таниномъ по составу свинцовой соли, по своему виду и реакціямъ.

Количество дубильнаго вещества въ листьяхъ 5,7%.

Изъ водной вытяжки, изъ которой удалены дубильныя вещества, получено желтое, аморфное вещество, легко растворимое въ водѣ и спиртѣ, нерастворимое въ эфирѣ, слабокислой реакціи.

Химическая природа этого вещества доказана изученіемъ его продуктовъ распада. Оказалось, что это глюкозидъ-арбутинъ.

На самомъ дѣлѣ получены при нагрѣваніи его съ слабой сѣрной кислотой 1/2% съ одной стороны глюкоза, а съ другой гидрохинонъ и метилъ-гидрохинонъ. Изъ эфирной вытяжки продукта реакціи получено кристаллическое вещество (т. плав. 135° — 150°) съ своеобразнымъ ароматнымъ запахомъ.

Это смѣсь гидрохинона $C_6H_4(NO)_2$ и т. плав. 167°—168° и его 1-го метиловаго эфира $C_6H_5(OH)OCN_3$ (т. плав. 52° — 54°). (Для раздѣленія обработка бензоломъ). При окисленіи гидрохинона хромовой кисл. полученъ хинонъ съ точк. плав. 116°—117°. Что касается другого продукта распада глюкозы, то оно получено въ видѣ некристаллической вязкой массы, недѣйствующей на поляризованный свѣтъ и неспособной бродить съ пивными дрожжами. Изъ глюкозы этой при нагрѣваніи съ хлористо-водородной солью фениль-гидрацина и уксусно-натровой солью, приготовленъ кристаллическій озазонъ съ т. плав. 180°. Кроме того сдѣлано испытаніе на присутствіе алколоида (результатъ отрицательный) и опредѣленіе общаго количества азота въ листьяхъ по способу Кьельданъ, — получено 2,64% азота“.

Изъ вышеприведеннаго видно, что проф. Пржибыткомъ опредѣленъ азотъ въ листьяхъ, количество золы, найдено

эфирное масло, смолы, холестериновые эфиры кислотъ, определено количество дубильныхъ веществъ и открытъ арбутинъ съ его продукт. распадения — гидрохинон., метиль-гидрохинонъ и глюкозой.

Такъ какъ кавказская черника составляетъ одинъ изъ видовъ семейства *vaccinium*, то небезынтересно сопоставить вышеизложенныя данныя химическаго состава ея листьевъ съ тѣмъ, что извѣстно относительно состава листьевъ ея родственниковъ: обыкновенной брусники (*vacc. vitis idaea*) и черники (*vacc. myrtillus*). По изслѣдованію Эльце ¹⁾, листья содержатъ слѣды винной и хинную кислоту. Онъ также нашелъ въ нихъ вещество, открытое Classen'омъ ²⁾ подъ именемъ вакцинина и подтвердилъ его тожество съ арбутиномъ, какъ по составу $C_{12}H_{16}O_7$, такъ и по продуктамъ разложенія при кипяченіи съ сѣрной кислотой (даетъ глюкозу, гидрохинонъ и метиль-гидрохинонъ). Листья, по изслѣдованію того же автора, содержатъ еще воскъ, переходящій въ эфирную вытяжку. Въ воскѣ оказались спирты: цериловый и мирициновый, холестеаринъ, кислоты: мирициновая, пальмитиновая, церотиновая и милицсиновая. Всѣ составныя части воска, за исключеніемъ части церотиловой кислоты (въ свободномъ состояніи) образуютъ сложные эфиры.

Въ листьяхъ обыкновенной черники найдена Liebert'омъ ³⁾ хинная кислота.

Изъ этого сравненія видно, что листья обыкновенной брусники и черники содержатъ еще и кислоты.

Въ виду этого, а также ясно выраженнаго кислаго вкуса чая изъ кавказской черники, проф. Пржибытекъ предложилъ мнѣ изслѣдовать на кислоты и листья кавказской черники (*Vacc. arctostaph.*).

¹⁾ Deutsche chemische Zeitung 1890, Рефер. въ Русск. Фармацевт. журн. 1890 г., стр. 749.

²⁾ Americ. journ. of pharm. 1870, 297. Cit. Die Pflanzenstoffe in chemich., physiol., pharmac. und toxicol. Hinsicht. Hager und Husemann T. II, 1884 г., стр. 1125.

³⁾ Ann. der Chem. Pharm. 115, 108. Cit. Hager und Husemann. T. II, стр. 1125.

IV.

Приступая къ изслѣдованію, я имѣлъ въ виду кислоты летучія и нелетучія. На первыя я анализировалъ отгонъ, собранный при кипяченіи листьевъ, а на вторыя отваръ и настой листьевъ. Для полученія отгона, я настаивалъ листья въ продолженіи сутокъ съ водой, подкисленной сѣрной кислотой 1:4 въ количествѣ нѣсколькихъ кубическихъ сантиметровъ, чтобы при помощи послѣдней вытѣснить летучія кислоты изъ ихъ солей. Затѣмъ листья кипятились въ колбѣ, соединенной съ либиховскимъ холодильникомъ, другой конецъ котораго былъ соединенъ съ колбой для собиранія отгона. Долженъ прибавить, что отгонъ производился также при кипяченіи листьевъ и безъ подкисленія сѣрной кисл., особенно когда желательно было утилизировать листья для дальнѣйшаго изслѣдованія. Количество листьевъ бралось отъ 100—1,200 grm. (листья сушенныя и покупались у купца Ходжаева, см. выше). Если листья брались въ большомъ количествѣ, то кипятились въ мѣдномъ кубѣ, соединенномъ съ холодильникомъ. Отгонъ собирался въ разномъ количествѣ отъ 1—8 литровъ, смотря по количеству взятыхъ листьевъ. Онъ имѣлъ мутный, желтоватый цвѣтъ съ плавающими хлопьями эфирнаго масла (подробно изслѣдов. проф. Пржибыткомъ см. выше.) и ясно кислую реакцію. Относительно послѣдней долженъ замѣтить, что она продолжалась все время, сколько бы не продолжался отгонъ, такъ, производя однажды отгонъ въ продолженіи 8 дней по 8—10 часовъ, я не дождался окончанія кислой реакціи. Для уменьшенія объема жидкости и полученія летучихъ кислотъ (въ случаѣ ихъ присутствія) въ болѣе концентрованномъ состояніи, отгонъ нейтрализовался растворомъ фдеаго натра (чтобы связать кислоты) и выпаривался до суха, причемъ получалась сухая желтая масса съ небольшимъ количествомъ неуспѣвшаго улетѣть эфирнаго масла. Она растворялась въ 200 к. с. воды и полученная жидкость смѣшивалась съ эфиромъ для удаленія эфирнаго

масла и пр. Послѣ того, какъ эфиръ удалялся въ раздѣлительной воронкѣ, жидкость подкислялась нѣсколькими каплями или сѣрной, или ортофосфорной к. и подвергалась вторичному отгону въ количествѣ $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ и затѣмъ уже изслѣдовался вторичный отгонъ. Онъ имѣлъ безцвѣтный, прозрачный видъ и ясно—кислую реакцію. Общая кислотность его опредѣлена титроваціемъ ѣдкимъ баритомъ, титръ которого поставленъ на сѣрную к.

Титрованіе показало, что кислотность отгона (100 grm. листьевъ) 0,00247 сѣрн. к.

Убѣдившись фукеино-сѣрнистой к. въ отсутствіи алдегидовъ, такъ какъ не получалось краснаго окрашиванья изслѣдуемой порціи отгона, я перешелъ къ качественнымъ реакціямъ на летучія кислоты. Такъ какъ рядъ летучихъ кислотъ начинается съ муравьиной $\text{CН}_2\text{O}_2$ особенно часто встрѣчающейся въ растеніяхъ, то я и началъ изслѣдованіе съ ней. Отгонъ далъ двѣ характерныя реакціи на муравьиную кислоту: возстановленіе при кипяченіи окиси ртути HgO и амміачнаго раствора азотно-кислого серебра. Обѣ реакціи состоятъ въ слѣдующемъ ¹⁾: 1) если къ жидкости, содержащей муравьиную к., прибавить HgO , то образуется муравьиная соль ртути $\text{Hg}_2(\text{CНО}_2)_2$, которая при кипяченіи разлагается и даетъ чистую ртуть. $\text{Hg}_2(\text{CНО}_2)_2 = \text{Hg}_2 + \text{CН}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$; 2) при прибавленіи къ такой же жидкости амміачнаго раствора азотно-кислаго. серебра получается муравьино—серебряная соль 2AgCНО_2 , которая при кипяченіи тоже разлагается и выдѣляетъ серебро. $2\text{AgCНО}_2 = \text{Ag}_2 + \text{CO}_2 + \text{CН}_2\text{O}_2$. Обѣ эти реакціи служатъ для отличія муравьиной отъ уксусной и другихъ летучихъ предѣльныхъ кислотъ.

Производилъ я вышеописанныя реакціи съ изслѣдуемымъ отгономъ такъ: бралъ въ большую пробирку довольно значительное количество отгона (50 к. с.) прибавлялъ окиси ртути и кипятилъ, при чемъ выпадалъ черный осадокъ ртути. Точно такимъ-же образомъ въ другую порцію отгона прибавлялъ амміачный растворъ азотно-кислаго серебра и кипятилъ минутъ

¹⁾ Handbuch der organische Chemie. Beilstein, 2-e Aufl.

5, при чемъ чрезъ нѣсколько времени осаждался черный осадокъ серебра. Для большей наглядности производилось сравненіе съ растворомъ настоящей муравьиной кислоты. Вышеописанныя реакціи давалъ отгонъ какъ листьевъ, подкисленныхъ сѣрной кислотой., такъ и не подкисленныхъ. Предположивъ по реакціямъ муравьиную кислоту, я нейтрализовалъ отгонъ изъ 1000 grm листьевъ неподкислен. сѣрн. к. углекислымъ свинцомъ (очень трудно нейтрализуется) и, частью выпаривъ на водяной банѣ, частью высушивъ подъ эксикаторомъ, полученную сухую соль взвѣсилъ, при чемъ по формулѣ $Pb(CNO_2)_2$ опредѣлилъ, какъ количество летучей кисл., въ листьяхъ *Vac. arctost.* 0,00163% такъ и % свинца въ данной навѣскѣ свинцовой соли. Оказалось, что муравьино-свинцовая соль $Pb(CNO_2)_2$ содержитъ 69,68 % свинца (см. I табл.). Въ уксусно-кисломъ свинцѣ, по формулѣ $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, 54 % свинца (см. II табл.). Разложивъ соль сѣрной к. 1:4 и сдѣлавъ сжиганіе въ тиглѣ, я получилъ сѣрно-свинцовую соль въ количествѣ 0,056, что отвѣчаетъ 70,55 % свинца во взятой соли (см. III табл.). Слѣдовательно количество свинца нѣсколько больше вычисленнаго на навѣску муравьино-свинцовой соли.

Принимая во вниманіе все вышеизложенное съ большей вѣроятностью можно предположить, что чай изъ листьевъ кавказской черники содержитъ муравьиную кислоту CH_2O_2 .

I

Навѣски $Pb(CNO_2)_2 = 0,054$ grm. (Отгонъ изъ 1000 grm. листьевъ).

Въ ней CH_2O_2 (по пропорціи $X : 0,054 = 90 : 297$) 0,0163 или 0,00163 % и

Свинца (по пропорціи $X : 0,054 = 207 : 297$) 0,0376 или 69,68 %.

II

$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O = 0,0540$.

Въ ней свинца (по пропорціи $X : 0,054 = 207 : 379$) 0,0294 или 54,44 %.

Получена сѣрно-свинцовая соль $PbSO_4$ и въ количествѣ 0,0560 grm. т. е. навѣска = 0,0560.

Въ ней свинца (по пропорціи X : 0,056 = 207 : 303) 0,0381 или 70,55 % на навѣску $Pb(SHO_2)_2$.

Для изслѣдованія въ листьяхъ V. а. нелетучихъ органическихъ кислотъ (щевелевой, винной, яблочной, лимонной, хинной и др.) я поступалъ слѣдующимъ образомъ: порціи листьевъ въ количествѣ отъ 100—1200 гр. кипятились съ достаточнымъ количествомъ воды въ продолженіи 1—2 часовъ; послѣ того, какъ отваръ сливался, листья выжимались чрезъ холстину, вторично кипятились и выжимались, опять кипятились и выжимались, и т. д. пока не получалась жидкость совершенно неокрашенная Въ заключеніе листья еще настаивались съ водой, подкисленной уксусной кислотой съ цѣлю вытѣснить не удаленныя кипяченіемъ кислоты. Послѣ такой обработки листья представляли черную, маркую массу. Полученный въ нѣсколько приемовъ отваръ, а также настой сливались вмѣстѣ.

Такъ какъ опредѣленныхъ способовъ изслѣдованія въ растеніяхъ большинства кислотъ не указано, то я, по совѣту проф. Прибытка, поступилъ слѣдующимъ образомъ: зная свойство многихъ кислотъ образовывать съ свинцовыми солями нерастворимыя соединенія, я отваръ осаждалъ сначала среднимъ уксусно-кислымъ свинцомъ, а потомъ основнымъ и полученные осадки разболтанные въ водѣ разлагалъ сѣрководородомъ, съ цѣлю получить такимъ способомъ: 1) кислоты въ свободномъ видѣ и потомъ испытывалъ уже ихъ присутствіе по характернымъ свойствамъ ихъ солей, а 2) избавиться отъ другихъ соединеній: сахара, жировъ, и т. п. Дѣлалось это такъ: къ отвару приливался растворъ средняго уксусно-кислаго свинца до тѣхъ поръ, пока не переставалъ уже образовываться осадокъ. Выпавшій осадокъ коричневаго цвѣта собирался на фильтрѣ, промывался, разжижался водой и разлагался $H_2 S$; полученная послѣ фильтрованія жидкость выпаривалась

для удаленія избытка $H_2 S$, и освобожденія отъ сѣры, а также для уменьшенія объема. Фильтратъ послѣ перваго осадка, осаждался основнымъ уксусно-кислымъ свинцомъ при чемъ съ полученнымъ осадкомъ № 2 травянисто-желтаго цвѣта продѣлывалось тоже, что и съ № 1. Фильтратъ послѣ второго осажденія еще разъ осаждался прибавленіемъ нѣсколькихъ капель амміаку. Полученный осадокъ № 3 соединялся съ № 2 и наконецъ послѣдній фильтратъ послѣ 3-го осадка освобождался отъ свинца и выпаривался до незначительнаго объема. Такимъ образомъ получались: жидкость послѣ обработки перваго осадка (свинцовымъ сахаромъ), жидкость послѣ обработки 2-го и 3-го осадка вмѣстѣ и послѣдній фильтратъ. Жидкость, полученная изъ перваго осадка имѣла темно-коричневый цвѣтъ и ясно-кислую реакцію. Она содержала дубильныя вещества, также выпавшія отъ средняго свинца.

Такъ какъ послѣднія мѣшали отыскиванію кислотъ, то я рѣшилъ избавиться отъ нихъ, пропуская жидкость чрезъ животный уголь, имѣющій свойство задерживать дубильныя и красящія вещества. Для этой цѣли жидкость смѣшивалась съ чистымъ животнымъ углемъ (*carbo animalis*) въ равномъ объемѣ, нагрѣвалась около часа на водяной банѣ и послѣ 1—2 сутокъ фильтровалась въ колбу, соединенную съ *vacuum*-приборомъ. Долженъ упомянуть, что животный уголь, продававшійся за химически чистый не былъ таковымъ, а потому я его обрабатывалъ соляной кислотой и промывалъ продолжительное время водой до потери кислой реакціи.

Жидкость животнымъ углемъ совершенно обезцвѣчивалась и не содержала даже слѣдовъ дубильныхъ веществъ, но въ тоже время въ ней не было и слѣдовъ какихъ-нибудь кислотъ. Она не давала никакого осадка отъ прибавлен. свинцоваго сахара и не давала никакихъ реакцій на кислоты (см. ниже). Въ виду такихъ отрицательныхъ результатовъ, можно было допустить двѣ возможности: или полное отсутствіе нелетучихъ кислотъ кромѣ дубильныхъ, или задержку ихъ животнымъ углемъ, особенно, если ихъ мало, хотя я обрабатывалъ и 1200 grm. листьевъ. Тогда я попытался, не обращая вниманія на дубильныя вещества, продѣлывать реакцію на каждую ки-

слоту, предполагая, что она есть, пользуясь особенностью некоторых солей. Такъ: предположивъ винную кислоту, въ жидкости изъ 200 grm. листьевъ, обработанной свинцовымъ сахаромъ, сѣрководородомъ и выпаренной до небольшого объема, прибавлялъ въ избытѣкъ уксусно-кислаго калия и затѣмъ спирта 95% въ равномъ объемѣ въ томъ расчетѣ, что образовавшийся, въ случаѣ присутствія винной кислоты, винный камень выпадетъ изъ спиртнаго раствора, вслѣдствіе нерастворимости въ немъ¹⁾. Предположивъ лимонную кислоту, въ жидкости такимъ-же образомъ обработанной и въ такомъ-же количествѣ, какъ въ предъидущемъ случаѣ, прибавлялъ въ избытѣкъ уксусно-баріевой соли и нагрѣвалъ около двухъ часовъ на водяной банѣ въ расчетѣ получить лимонно-баріевую соль, которая выпадаетъ изъ раствора и кристаллизуется въ клиноромбическихъ октаэдрическихъ кристаллахъ состава $Ba(C_6H_7O_7)_2 + 7H_2O$ ²⁾. Предположивъ щавелевую кислоту, я бралъ въ большую пробирку 50—100 к. сант. жидкости и прибавлялъ хлористаго кальція и потомъ уксусной к. въ расчетѣ получить въ осадкѣ характерные кристаллы щавелево-кислой извести (почтовые конверты подъ микроскопомъ)³⁾; и наконецъ предположивъ яблочную кислоту, я поступалъ слѣдующимъ образомъ: осаждалъ отваръ, послѣ нейтрализаціи амміакомъ, свинцовымъ сахаромъ. Послѣ того, какъ осадокъ пробылъ на фильтрѣ сутки, промывалъ его водой и кипятилъ его въ продолженіи часа. Въ случаѣ присутствія яблочной кисл. должна перейти въ растворъ яблочно-свинцовая соль. Полученный фильтрѣтъ кипятилъ съ сѣрной к. (1—2 к. с. 1:4), фильтровалъ, половину полученной жидкости нейтрализовалъ амміакомъ и прибавилъ къ второй половинѣ, рассчитывая получить при выкристаллизованіи кристаллы кислаго яблочно-кислаго амміака (большіе, постоянныя на воздухѣ, орторомбическія

Историческія
№ 18137

¹⁾ Die Pflanzenstoffe in chemischen, physiolog., и т. д. Hager und Husemann см. выше и Handbuch der organischen Chem. Beilstein 2-e Aufl.

²⁾ Коментаріи къ 4-му изд. Россійск. фармак. Состав. Кальнингъ. Пред Тихомір. 1893 г. и Handbuch. Organische Chem. Beilstein.

³⁾ Таблицы качеств. анализа Вилля. Переводъ съ 11 нѣмецк. изд. Москва 1880 г. Табл. XII.

призмы)¹⁾. Всѣ вышеприведенныя реакціи дали отрицательные результаты.

Жидкость послѣ обработки 2-го и 3-го осадковъ (осадки отъ свинцоваго укуса и амміака) имѣла желтый цвѣтъ и кислую реакцію. Будучи нейтрализована содой, она при выпариваніи приняла совершенно темный цвѣтъ. Желая отдѣлить нейтральные продукты (напр. глюкозиды, выдѣляемые изъ растений основнымъ свинцомъ) я прибавилъ къ ней 95% спирта въ равномъ объемѣ, при чемъ выпалъ черный осадокъ. Такимъ образомъ получились: 1) часть нерастворимая въ спиртѣ и 2) часть растворимая.

Часть нерастворимая въ спиртѣ имѣла темный почти черный цвѣтъ и легко растворялась въ водѣ. Желая ее изслѣдовать на кислоты, я растворилъ въ водѣ и прибавилъ свинцоваго сахара, при чемъ выпалъ осадокъ. Обработавъ сѣродородомъ и освободивъ отъ сѣрнистаго свинца и сѣры, получилъ жидкость темно-коричневаго цвѣта. При выпариваніи для уменьшенія объема, выдѣлялись хлопья чернаго цвѣта, отъ которыхъ я избавился повторнымъ фильтрованіемъ. Въ заключеніе жидкость, сдѣлавшаяся свѣтло-коричневой, будучи уменьшена до 20—30 к. с., выдѣлила небольшой осадокъ коричневаго цвѣта. Подъ микроскопомъ онъ представлялъ неясную кристаллическую массу. Прибавивъ къ жидкости, содержащей осадокъ, нѣсколько капель сѣрной кислоты 1:4, я осадокъ совершенно растворилъ, но на другой день осадокъ опять образовался.

Разсматривая опять подъ микроскопомъ осадокъ, я нашелъ въ большомъ количествѣ прозрачные, безцвѣтные, табличевидные, одноклинной системы кристаллы, совершенно одинаковые по виду съ кристаллами хинной к. (Для сравненія бралась настоящая хинная к. полученная изъ хинной корки). Предположивъ хинную кислоту и желая избавиться отъ сѣрной к. и известковыхъ солей, я растворилъ осадокъ въ избыткѣ воды,

¹⁾ Wöhler. Wittstein. Anleit. z. Analyse d. Pflanzen S. 11. Cit. Hager und Husemann.

прибавилъ углебаріевой соли и профильтровалъ. Хинная к. съ углебаріевой солью образуетъ растворимую въ водѣ хинно-баріевую соль, тогда какъ сѣрная кислота и сѣрно-кальціевая образуютъ нерастворимыя въ водѣ сѣрно-баріевую и угле-кальціевую соль, которыя и остаются на фильтрѣ.

Выпаривъ фильтратъ и получивъ сухой, темно-коричневый остатокъ (подъ микроскопомъ кристалическая масса), я его опять растворилъ въ водѣ, прибавилъ сѣрной к. 1:4 и профильтровалъ.

Образовавшійся при выпариваніи осадокъ далъ подь микроскопомъ тѣ же вышеописанные кристалы. Тутъ уже сомнѣнія не было, что это хинная кислота. Пользуясь нерастворимостью хинно-свинцовой соли, къ раствору хинно-баріевой соли прибавилъ свинцоваго сахара, полученный осадокъ тщательно промылъ на фильтрѣ, чтобы избавиться отъ уксусно-баріевой соли, разложилъ сѣрководородомъ, выпарилъ и получилъ чистую кислоту, не дававшую при сжиганіи солей остатка, но слегка окрашенную. Промывъ на фильтрѣ спиртомъ и опять растворивъ въ водѣ, получилъ чистую кислоту.

Долженъ прибавить, что хинная кислота трудно растворяется въ спиртѣ, а потому потери при промываніи незначительны. Растворъ кислоты въ поляризаціонномъ приборѣ Вильда поворачиваетъ влѣво. Точка плавленія 162—164°. По Нессе ¹⁾ хинная кислота имѣетъ точку плавленія 161,6° и поворачиваетъ влѣво.

Предположивъ хинную кислоту и образовавъ хинно-баріевую соль, я ее выпарилъ, а потомъ взялъ опредѣленную навѣску, высушилъ до потери кристализаціонной воды (см. табл. I) и по формулѣ $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2$ опредѣлилъ % барія (см. табл. II).

Хинно-баріевая соль по Вюр'у ²⁾ содержитъ 6 ч. кристализаціонной воды, т. е. имѣетъ формулу $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, но не указано, при какой t° она теряетъ кристализаціонную воду. По этому я высушивалъ соль до постояннаго вѣса при

¹⁾ Annal der. Chem. Pharmac. 114, 202 Cit. Handbuch organ. Chem. Beilstein.

²⁾ Annal. der. Chem. Pharm. 6, 7.

t° 105°—110°—115°, 120° и 125° и нашелъ, что соль теряет кристаллизационную воду при t° 120°. % барія вычисленъ въ навѣскѣ 26, 35% (см. табл. II). Разложивъ соль въ навѣскѣ сѣрной кислоты 1 : 4 и получивъ на фильтрѣ сѣрно-баріевую соль, фильтръ высушилъ, прокалилъ, взвѣсилъ и получилъ по разсчету % барія 27,06° на навѣску хинно-баріевой соли.

На основаніи вышеизложеннаго, найденное вещество-хинная кислота $C_7H_7(OH)_2COOH$.

I.

- 1) 0,0100 хинно-баріевой соли при высушиваніи потеряли 0,0015 т. е. 15%.
- 2) По формулѣ $Ba(C_7H_{11}O_6)_2 + 6H_2O$ вычислено воды 17,22%.

II.

- 1) 0,0085 безводно-хинно-баріевой соли дали 0,004 $BaSO_4$, что составляетъ 27,06% барія на навѣску хинно-баріевой соли.
- 2) Формула $Ba(C_7H_{11}O_6)_2$ требуетъ 26,35% барія.

Чтобы опредѣлить количество хинной к. въ листьяхъ, я воспользовался для добыванія хинной к. способомъ Zweiger'a и Siebert'a, по которому они добывали хинную кислоту изъ обыкновенной брусники. 1) По этому способу отваръ изъ 200 гр. листьевъ кипятилъ съ известью, при чемъ получился значительный осадокъ извести и дубильныхъ веществъ. Профильтровавъ жидкость, вторично прокипятилъ съ известью и вторично профильтровалъ. Къ охлажденному фильтрату прибавилъ 95% спирта приблизительно въ равномъ объемѣ, послѣ

1) Die Pflanzenstoffe in chem., physiolog., toxicolog Hinsicht. Hagergund Husemann, Стр. 1401

чего началъ выпадать желтый осадокъ. Обождая въ часовъ 12, пока все осѣло, собралъ осадокъ на фильтрѣ, затѣмъ растворилъ его въ водѣ, подкисленной уксусной кислотой (если осадокъ не растворяется совершенно, надо прибавлять уксусной к. до полного растворенія) и осадилъ свинцовымъ сахаромъ. Осадокъ обработалъ H_2S и полученную жидкость выпарилъ до консистенціи сиропа. Уже чрезъ нѣсколько часовъ началъ выпадать осадокъ. Обождая два дня, къ раствору прибавилъ сѣрной к. 1:4 и профильтровалъ, при чемъ на фильтрѣ осталась сѣрно-известковая соль. Далѣе авторы умалчиваютъ, а между тѣмъ получаема я такимъ способомъ хинная к. (растворъ) содержитъ еще примѣсь въ водѣ известковой соли, а потому я очищалъ отъ нея хинную к., переводя посредствомъ углебаріевой въ хинно-баріевую соль, растворимую въ водѣ и фильтровалъ; на фильтрѣ остаются сѣрно-баріевая и углекальціевая соль. Высушивъ хинно-баріевую соль, взвѣсилъ и по формулѣ $Ca(C_7H_{11}O_6)_2 + 6H_2O$ опредѣлили количество хинной к., и ея содержаніе въ листьяхъ оказалось 0,169 %.

Часть растворимая въ спиртѣ. При изслѣдованіи я поступилъ двоякимъ образомъ. Въ первомъ случаѣ удаливъ спиртъ, я остатокъ извлекъ опять спиртомъ, при чемъ часть вещества не извлекалась спиртомъ. Послѣ выпариванія спирта получилось желтое кристаллическое вещество, содержащее значительное количество солей. Прибавивъ къ спиртному раствору спиртнаго раствора щавелевой кислоты и удаливъ избытокъ щавелевой кислоты мѣломъ, я освободился отъ солей. Удаливъ спиртъ, растворивъ желтое вещество въ водѣ и кипятя съ нѣсколькими каплями сѣрной к. въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, я по продуктамъ распада (гидрохинонъ, метилъ-гидрохинонъ и глюкоза) нашелъ, что это арбутинъ, открытый въ листьяхъ V. а. проф. Пржибытекомъ и имъ подробно изслѣдованный (см. выше). Подробныхъ изслѣдованій не производилъ. Во второмъ случаѣ удаливъ спиртъ и растворивъ остатокъ въ водѣ, осадилъ свинцовымъ сахаромъ. Послѣ обработкы сѣроводородомъ, выпаривая жидкость, получилъ осадокъ, который послѣ прибавленія сѣрн. к. 1:4 далъ кристалы хинной к.

Фильтратъ послѣ амміачнаго осадка, освобожденный отъ свинца, выпаренный до консистенціи сиропа, представлялъ темный экстрактъ. Растворивъ въ значительномъ количествѣ воды и прибавивъ въ равномъ объемѣ 95 % спирта, осадка не получилъ, равно какъ и въ томъ случаѣ, когда къ водному раствору прибавилъ свинцоваго сахара. Разсчитывая поэтому не найти кислотъ, я дальнѣйшихъ изслѣдованій не производилъ.

Реакція на теинъ по способу А. Comaille ¹⁾ дала отрицательные результаты. По этому способу 20 grm. листьевъ растиралъ съ 4 grm. жженой магнезійи и достаточнымъ количествомъ воды въ однородное тѣсто и давалъ ему стоять сутки, послѣ чего высушилъ на водяной банѣ, размелчилъ и извлекъ въ Саклетовскомъ приборѣ хлороформомъ. Удаливъ хлороформъ отгонкой и выпариваніемъ, остатокъ смѣшалъ съ чистымъ пескомъ и извлекъ трижды горячею водою. Выпаривъ воду на водяной банѣ, остатокъ испытывалъ азотной к. и амміакомъ (должно было бы быть пурпуро-красное окрашивание). Результаты отрицательные.

Кромѣ того определено количество дубильныхъ веществъ по способу Neubauer'a и Lövental'я, ²⁾

Сущность этого способа состоитъ въ томъ, что дубильныя вещества окисляются въ сѣрно-кисломъ растворѣ помощью марганцово-каліевой соли въ присутствіи достаточнаго количества индиго-кармина. Если позаботиться о соотвѣтственномъ разбавленіи дубильныхъ веществъ, то окисленіе совершается нормальнымъ образомъ и если прибавлено столько индиговаго раствора, чтобы для его окисленія потребовалось вдвое больше хамелеона, чѣмъ для окисленія дубильныхъ веществъ, то можно быть увѣреннымъ въ томъ, что послѣдняя часть дубильной к. окислилась вмѣстѣ съ послѣдней частью индиго. 1,333 grm. марганцово-каліевой соли растворяютъ въ литрѣ воды и тогда 24 к. с. такого раствора соотвѣтствуютъ 0,063 grm. щавелевой

¹⁾ Руководство къ химическ. изслѣдов. питат. и вкусовыхъ веществъ Канонникова, 1892 г.

²⁾ Руководство къ техническому анализу Вахтеля. С.-Петербургъ, 1887 г. Стр. 274 и 542.

к., а по опытамъ Neubauer'a 63 grm. щавелевой к. эквивалентны 41,57 grm. танина. Такимъ образомъ можно, не ставивъ титръ на щавелевую кисл. или танинъ, прямо по количеству марганца опредѣлить танинъ. Затѣмъ 30 grm. индиго растворяютъ въ литрѣ воды.

Сперва опредѣляютъ, сколько идетъ хамелеона на окисленіе индиго-кармина. Для этого 20 к. с. вышеописаннаго раствора индиго-кармина растворяютъ въ 1 литрѣ воды и прибавляютъ 10 к. сант. сѣрной к. 1:4. Къ этому послѣднему раствору приливается растворъ марганцевой соли, пока темно-синій цвѣтъ не переходитъ сначала въ темный, потомъ въ свѣтло-зеленый и наконецъ въ желтый. Узнавъ, сколько идетъ марганцоваго раствора на окисленіе индиго-кармина, я къ вышеописанному сѣрно-кислomu раствору его прибавлялъ опредѣленное количество разбавленнаго водой отвара листьевъ (опредѣленное количество листьевъ кипятились нѣсколько разъ, пока отваръ не дѣлался безцвѣтнымъ) и по количеству израсходованнаго раствора марганца опредѣлялъ количество танина. Но такъ какъ въ отварѣ могли быть пектиновые и другія окисляемыя вещества, то вторую одинаковую порцію отвара пропускалъ чрезъ животный уголь и затѣмъ окислялъ марганцомъ (разницы не было); третью порцію съ каплею уксусной к. выпаривалъ досуха и извлекалъ спиртомъ 95%. Удаливъ спиртъ, остатокъ растворялъ въ водѣ и окислялъ растворомъ марганца.

Количество окисляемыхъ дубильныхъ веществъ въ отварѣ опредѣлено въ 6,01%, изъ нихъ растворимыхъ въ спиртѣ 0,333%. Не довѣряя тому, чтобы листья содержали такое малое количество танина, я для полученія танина воспользовался фабричнымъ способомъ. ¹⁾ 100 grm. листьевъ настаивалъ смѣсью 4 ч. эфира и 1 ч. спирта въ продолженіи 4-хъ дней три раза, т. е. 12 дней. Всѣ эфирно-спиртныя вытяжки смѣшалъ съ водой (1 ч. воды на 4 ч. смѣси). Водный слой отдѣлялся отъ эфирнаго въ раздѣлительной воронкѣ и еще разъ очищался эфиромъ, послѣ чего выпаривался досуха. Полученъ порошокъ

¹⁾ Commentar. Zum Arzneibuch (III ed.) Hartwich, Eischer und Hager.

желтаго цвѣта въ количествѣ по вѣсу 0,531%.

Такъ какъ настой листьевъ V. а. окрашенъ гуще настоя чайныхъ листьевъ, а между тѣмъ дубильныхъ веществъ, въ $2\frac{1}{2}$ раза меньше (62% и 15%), то его можно объяснить лишь обиліемъ красящихъ веществъ въ листьяхъ V. А.

И дѣйствительно, осадивъ отваръ свинцовымъ сахаромъ и обработавъ осадокъ H_2S , я, по вышеописанному методу, нашелъ количество дубильныхъ веществъ 2,48%, изъ нихъ, растворимыхъ въ спиртѣ 0,25%.

Это можно объяснить тѣмъ, что большая половина окисляемыхъ веществъ, по всей вѣроятности, состоитъ изъ красящихъ веществъ, которыя не выпали отъ прибавленія свинцоваго сахара. Болѣе подробныхъ изслѣдованій я не производилъ.

Въ заключеніе долженъ сказать, что листья кавказской черники по составнымъ началамъ, повидимому, ничѣмъ не отличаются отъ таковыхъ обыкновенной брусники, а по отсутствію теина и по отвратительному вкусу настоя не могутъ замѣнить настоящій чай (*thea chinensis*).

Что касается фізіологическаго дѣйствія листьевъ, то оно, по всей вѣроятности, ничтожно вслѣдствіи крайне незначительнаго количества кислотъ и арбутина.

Въ заключеніе приношу искреннюю благодарность проф. С. А. Пржибытеку за его совѣты и руководство при изслѣдованіи.

18134



Curriculum vitae.

Тимофей Федоровичъ Саноцкій, сынъ священника, Кіевск. губ. Православнаго вѣроисповѣданія. Родился 22 Января 1860 года.

Въ 1879 году окончилъ 4 класса Кіевской духовной семинаріи.

Въ 1880 году, послѣ испытанія зрѣлости при Кіевской 3-й гимназіи, поступилъ на медицинскій факультетъ ИМПЕРАТОРСКАГО Университета Св. Владимира. Въ 1882 году перешелъ казеннымъ стипендіатомъ на младшій курсъ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи, гдѣ и окончилъ курсъ 2 Ноября 1885 года лекаремъ съ отличіемъ (*cum eximia laude*). 17-го Ноября того-же года Высочайшимъ приказомъ назначенъ младшимъ врачомъ 20-го пѣхотнаго Галицкаго полка, а теперь состоитъ младшимъ врачомъ 132-го пѣхотнаго Бендерскаго полка.

Въ 1891 году прикомандированъ къ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи для усовершенствованія въ медицинскихъ наукахъ.

Экзамены на степень доктора медицины сдалъ въ 1891—92 году.

ПЕЧАТНЫЕ ТРУДЫ:

1) Водоснабженіе войскъ 5-й пѣхотной дивизіи въ лагерное время при м. Батурино Черн. губ. Санитар. газета 1890 года. Октябрь.

2) Настоящую работу „къ вопросу о составныхъ началахъ *Vaccinium arctostaphylos* L.“ представляетъ для полученія степени доктора медицины.

Положенія.

1) Высокая чайная пошлина (93 коп. золот. съ фунта въ Одессѣ), увеличивая цѣнность чая болѣе чѣмъ вдвое (въ Ханькоу фунтъ чая 50—70 к.), препятствуетъ распространенію этого полезнаго напитка среди народа; дешевый чай служилъ бы 1) противодѣйствиємъ пьянству, а 2) убилъ бы фальсификацію чая и распространеніе суррогатовъ его.

2) Кавказская черника въ качествѣ чая не имѣетъ будущности.

3) Современное переутомленіе учащихъ въ виду печальныхъ послѣдствій требуетъ серьезнаго вниманія Правительства и Общества.

4) Желательно преподаваніе гигиены во всѣхъ учебныхъ заведеніяхъ, а въ особенности — выпускающихъ учителей.

5) Съ гомеопатіею — этою современной медицинскою ересью слѣдовало-бы вступить въ активную борьбу, а не отдѣлываться презрительнымъ молчаніемъ, такъ какъ зло начинаетъ принимать обширные размѣры.

6) Л. Б. инструкціи для врачей при приѣмѣ новобранцевъ (болѣзни, не препятствующія приему въ строевую службу) требуетъ пересмотра, такъ какъ благодаря ей принимаются въ армію полуздоровые субъекты, которые причиняютъ только хлопоты строевому начальству и врачамъ.

7) Нафталинъ въ соединеніи съ касторовымъ масломъ — хорошее средство при дизентеріи.
