

Серія магістерскихъ диссертацій, допущенныхъ къ защитѣ
въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи
въ 1908—1909 учебномъ году.

№ 1.

О

галеновыхъ препаратахъ

изъ торговыхъ сортовъ валеріаны.

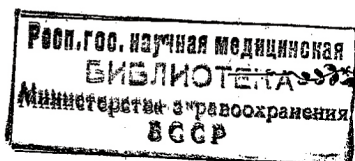
ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Э. Я. Зарина.

Изъ фармацевтической лабораторіи профессора С. А. Пржибытка.

Цензорами диссертаціи, по порученію Конференціи, были: про-
фессора С. А. Пржибытекъ, В. К. Варлихъ и приватъ-доцентъ
Л. Ф. Ильинъ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типо-Литографія «Евг. Тиле преемн.» Адмиралтейскій каналъ, № 17.

1908.

ВЫВОДЫ.

На основаніи вышеизложенныхъ данныхъ можно сдѣлать слѣдующія выводы:

1) Русская дикорастущая валеріана по своей врачебной цѣнности во всякомъ случаѣ не хуже германской культивированной.

2) Между германскимъ культивированнымъ и русскимъ дикорастущимъ валеріановымъ корнемъ въ анатомическомъ отношеніи никакихъ различій не наблюдается.

3) Приготовленныя изъ различныхъ образцовъ валеріановаго корня настойки сравнительно мало отличаются другъ отъ друга; въ общемъ, при всѣхъ образцахъ съ повышеніемъ удѣльнаго вѣса повышаются и всѣ другіе константы, кромѣ кислотнаго числа.

4) Кислотное число у германскихъ настоекъ болѣе высоко, чѣмъ у русскихъ.

5) Во всѣхъ константахъ, кромѣ кислотнаго числа, между русскими и германскими настойками существеннаго различія не наблюдается.

6) При извлеченіи корня валеріаны спиртомъ достигается въ настойкахъ большее содержаніе составныхъ началъ, чѣмъ при извлеченіи эфиромъ.

7) Предположеніе Carles о томъ, что будто-бы органическія соединенія марганца, содержащіяся въ валеріанѣ, могутъ имѣть значеніе при цѣлебномъ дѣйствіи корня, врядъ ли обосновано, такъ какъ въ галеновыхъ препаратахъ валеріаны марганца не содержится.

8) Указанное въ литературѣ колебаніе кислотнаго числа валеріановаго масла (25—50) повидимому не подтверждается: какъ масла лично приготовленныя, такъ и продажныя образцы имѣли меньшую кислотность (4,69—16,32).

9) Какъ германскій, такъ и русскій валеріановый корень оба содержатъ незначительное количество соединеній марганца.

10) Излѣдованное валеріановое масло обладало лѣвымъ вращеніемъ $(\alpha)_D = -26^{\circ},90'$ до $-31^{\circ},38'$.

11) Въ числѣ омыленія, эфирномъ числѣ и во вращеніи плоскости поляризаціи у русскаго и германскаго валеріановаго масла существенной разницы не наблюдается.

ПОЛОЖЕНІЯ

1. Недостаточное изученіе бѣлковой молекулы составляетъ существенное затрудненіе въ объясненіи важныхъ физико-химическихъ явленій жизни.

2. Принятая теперь классификація бѣлковъ не можетъ быть признана рациональной.

3. Изъ существующихъ методовъ для опредѣленія доброкачественности коровьяго масла, выдерживаетъ критику только проба на фитостеринъ.

4. Опредѣленіе сѣрной кислоты по способу Raschig'a заслуживаетъ вниманіе ввиду скорости и точности.

5. Выработка практическаго способа для полученія сахара изъ клѣтчатки безусловно составляетъ какъ научное, такъ и громадное экономическое значеніе.

6. Химическія и физическія свойства токсиновъ до сихъ поръ еще мало изучены.

7. Для поднятія отечественной химико-фармацевтической промышленности необходимо воспрепятствовать ввозу иностранныхъ, такъ называемыхъ, патентованныхъ средствъ.

Магистерскую диссертацию провизора Зарина подъ заглавіемъ: „О галеновыхъ препаратахъ изъ торговыхъ сортовъ валеріаны“ печатать разрѣшается, съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи было представлено въ ИМПЕРАТОРСКУЮ военно-медицинскую академію 500 экземпляровъ ея (125 экземпляровъ диссертациі и 300 отдѣльныхъ оттисковъ краткаго резюме ея (выводовъ) представляются въ канцелярію конференціи академіи, а 375 экземпляровъ диссертациі—въ академическую библіотеку). С.-Петербургъ, Ноября 18 дня 1808 года.

Ученый секретарь, академикъ *А. Діаннинъ*

Благодаря своеобразному ароматическому запаху валериана обращала на себя вниманіе уже древнихъ народовъ. Такъ Dioscorides¹⁾ и Plinius²⁾ описываютъ ее подъ названіемъ Phu. Впослѣдствіи Isac Judeus³⁾, Constantinus Africanus и другіе писатели среднихъ вѣковъ уже упоминаютъ ее среди медицинскихъ растений. У послѣднихъ двухъ авторовъ впервые встрѣчается названіе валерианы. Въ врачебныхъ запискахъ школы Салерно подъ названіемъ Phu, Amantilla и Valeriana обозначалось одно и тоже растеніе валериана⁴⁾. Въ XI столѣтіи уже преобладаетъ послѣднее наименованіе⁵⁾, хотя и Phu⁶⁾ изрѣдка встрѣчается въ литературѣ до конца XV вѣка.

Что касается этимологическаго происхожденія самаго слова „Valeriana“, то въ этомъ отношеніи опредѣленныхъ указаній не имѣется. Одни предполагаютъ, что слово это происходитъ отъ латинскаго „Valere“—быть здоровымъ, другіе же происхожденіе его приписываютъ древне-германскому богу „Balder“. Послѣднее воззрѣніе, однако, опровергается I. Grimm'омъ⁷⁾.

Въ средніе вѣка особенно цѣнили валериану за ея запахъ; какъ самъ корень, такъ и различные препараты изъ него употреблялись даже въ качествѣ духовъ. Масса всевозможныхъ народныхъ названій, подъ которыми встрѣчается валериана у нѣмецкихъ писателей того времени, указываетъ на популярность ея примѣненія.

1) Dioscorides, De materia medica libri quinque. Editio Kühn—Sprengel 1829. Vol. 1 p. 20 и 348.

2) Isac Judeus, opera omnia. Lugdini 1545 cap. 45. «Fu id est Valeriana, melior rubra et tenuis».

3) Steinschneider, Rohlf's Archiv für Geschichte der Medicin 1879 p. 96. «Fu id est Valeriana; naturam habet sicut spica nardi».

4) S. de Reuzi, collectio Salernitana. Aliphita 1854. III p. 271—322.

5) Cockayne, Leechdoms, Wordeunning and Starcraft of Earlay England 1866. III 6, 136.

6) Saladini Compendium aramatorium. Bonnonae 1488 Index.

7) Grimm I, c. I. 350.

Какъ лекарство, въ средніе вѣка валеріана употреблялась почти при всѣхъ болѣзняхъ. Она давалась отъ головной боли, нарывовъ, глистовъ, какъ мочегонное и др. ¹⁾

Научно—экспериментальныя изслѣдованія о фізіологическомъ дѣйствиі ея въ литературѣ появляются только лишь съ прошлаго столѣтія.

Reissner ²⁾ изслѣдовалъ дѣйствіе валеріановой кислоты на слизистую оболочку желудка кроликовъ, при чемъ наблюдалось сильное раздраженіе послѣдней, переходящее въ воспаленіе и кончающееся смертью. Grisar ³⁾ произвелъ рядъ опытовъ съ валеріановымъ масломъ надъ лягушками и млекопитающими и наблюдалъ сильное пониженіе рефлекторной дѣятельности; на сердце же никакого дѣйствія оно не оказывало.

Ernst Bock ⁴⁾ испытывалъ дѣйствіе валеріановаго масла и валеріановой кислоты—двухъ главныхъ составныхъ частей валеріановаго корня. Самое важное значеніе онъ приписываетъ маслу. У лягушекъ оно сильно понижаетъ рефлекторную дѣятельность и дѣйствуетъ подавляюще на частоту дыханія; при этомъ большія и малыя дозы дѣйствуютъ почти одинаково, послѣднія, разумѣется, сравнительно медленнѣе. Для млекопитающихъ, наоборотъ, требуются сравнительно большія дозы; напримѣръ доза, оказывающая замѣтное дѣйствіе на кошекъ настолько велика, что вызываетъ у нихъ даже наркозъ. На сердечную дѣятельность масло дѣйствуетъ тоже понижающимъ образомъ; для лягушекъ, напримѣръ, достаточно самой малой дозы. У млекопитающихъ большія дозы масла замѣтно понижаютъ кровяное давленіе; малыя дозы дѣйствуютъ очень слабо или совсѣмъ не дѣйствуютъ. Замедленіе сердечной дѣятельности и пониженіе рефлекторной возбудимости не зависятъ, по автору, другъ отъ друга. Оба явленія наступаютъ почти одновременно, послѣднее иногда немного раньше перваго.

¹⁾ Morgan phil. princ. p. 424; Störck, Ann. med. I p. 103.

²⁾ Reissner, De acido Valerianico ejusque effectu in animalibus. Dissert. inaug. Berol. 1855.

³⁾ Grisar, Experimentelle Beiträge zur Pharmakodynamik der aether. Oele, Dissert. inaug. Bonn 1873.

⁴⁾ Ernst Bock, Experimente über die Wirkungsweise der Rad. Valerianae. Dissert. inaug. Göttingen 1875.

Подобно маслу, на пониженіе рефлекторной возбудимости, вліяетъ и валеріановая кислота. Она легче всасывается и вызываетъ поэтому болѣе скорое дѣйствіе, но дѣйствіе это не надежно и скоро проходящее. Сердечную дѣятельность кислота понижаетъ въ незначительной степени; пользоваться надо большими дозами и дѣйствіе опять-таки скоро проходить. У млекопитающихъ рефлекторную возбудимость и кровяное давленіе понижаютъ только большія дозы. Авторъ предлагаетъ пользоваться однимъ масломъ, а не кислотой.

Особенно интересны опыты Binz'a, который экспериментально доказалъ своими обстоятельными изслѣдованіями успокаивающее дѣйствіе валеріаны ¹⁾.

Онъ произвелъ рядъ опытовъ и наблюдалъ, что у всѣхъ кроликовъ, которымъ заранѣе было введено подъ кожу 1 гр. валеріановаго масла, бруцинъ и углекислый аммоній не вызываютъ судорогъ, въ такихъ дозахъ, которыя вызываютъ рѣзкія судороги у кроликовъ, не получившихъ валеріановаго масла. Впрочемъ, подобные результаты получались и отъ другихъ эфирныхъ маселъ, но сильнѣе всего дѣйствуетъ валеріановое и масло ромашки. Изъ своихъ наблюденій Binz выводитъ заключеніе, что валеріановое масло оказываетъ успокаивающее дѣйствіе на возбужденную центральную нервную систему.

Н. Кіонка ²⁾ испыталъ специфическое дѣйствіе свѣже-приготовленнаго отвара валеріаны и получилъ въ сущности тѣ же результаты что Rouchet и Chevalier ³⁾. Малыя дозы производятъ возбужденіе психическаго состоянія и центральной нервной системы; большія—парализъ двигательныхъ и чувствительныхъ нервовъ и подавляютъ рефлекторную дѣятельность. Авторъ замѣчаетъ, что препараты валеріаны скоро разлагаются и теряютъ первоначальную силу.

На основаніи наблюденій у постели больныхъ ⁴⁾ валеріановый корень примѣняется какъ слабое возбуждающее (excitans). Послѣ болѣе позднихъ приемовъ наблюдали, между про-

¹⁾ Binz, Archiv für Exper. Pathalog. и Pharmakolog. 1875. Bd. 5. стр. 118. 1877 Bd. 8.

²⁾ Arch. international de Pharmakodyn. et de Therap. 1904. 13. 215.

³⁾ Chemiker Ztg. Rep. 1904. 28. 58.

⁴⁾ Ср. Eulenberg—Афонасевъ, Реальная энциклопедія медицинскихъ наукъ. Т. III.

чимъ, кромѣ гастрическихъ разстройствъ, головную боль, головокруженіе, безпокойство, бессонницу, вздрагиваніе во снѣ, иногда обманы чувствъ и др. Часто валеріану примѣняютъ у истеричныхъ и при лихорадочныхъ припадкахъ съ такъ называемымъ нервнымъ характеромъ; она входитъ какъ составная часть въ разныя тайныя средства противъ эпилепсіи.

По своему ботаническому положенію валеріана принадлежитъ къ сравнительно не богатому видами семейству Valerianaceae (насчитывается до 300 видовъ). Семейство это въ систематическомъ отношеніи примыкаетъ съ одной стороны къ сем. Carpfoliaceae, съ другой къ Dipsaceae, причемъ родственная связь болѣе ясно выражена по отношенію къ послѣднему т. е. къ Dipsaceae. Изъ морфологическихъ особенностей сем. Valerianaceae слѣдуетъ отмѣтить рѣзко выраженную редукцію элементовъ цвѣтка. Цвѣтокъ такъ сильно подвергнутъ редукціи, что лишь лепестки, за немногими исключеніями, остались вѣрны первоначальному пятерному типу; остальные же элементы подверглись болѣе или менѣе сильному измѣненію. Также рѣзко редуцирована чашечка, которая является весьма слабо развитой, иногда едва замѣтной, или же часто бываетъ въ видѣ щетинистаго кольца; лепестковъ, за немногими исключеніями, пять—сросшихся. Андроей редуцированъ и состоитъ изъ 1—4-хъ тычинокъ, чередующихся съ лепестками. Гинецей—нижній, образованный изъ 3-хъ плодолистиковъ, трехгнѣздный, причемъ лишь въ одномъ изъ гнѣздъ образуется сѣмя, остальные два бесплодны. Пятираздѣльное рыльце, иногда встрѣчающееся у *Valeriana dioica*, указываетъ на первоначальный пятерный типъ гинецея.

Представители сем. Valerianaceae произрастаютъ дико во всей Европѣ отъ Нордкапа до Испаніи, въ Малой Азіи, Сѣверномъ Кашмирѣ, Японіи и въ Америкѣ.

Изъ всѣхъ видовъ особенное значеніе въ медицинѣ играетъ *Valeriana officinalis* L.

Это многолѣтнее, достигающее 40—100 сантиметровъ высоты растеніе; стебель высокій, прямостоячій, гладкій или негусто покрытый очень короткими волосками. Листья въ числѣ 3—5 паръ; нижніе черешковые, иногда цѣльные, продолговато-яйцевидные, чаще же лировидноперисто-разсѣченные съ 1—3 парами боковыхъ долей. Стеблевые листья ко-

ротко черешковые или сидячіе, съ 3—13 парами продолговатыхъ ланцетовидныхъ или линейно—ланцетовидныхъ, цѣльнокрайнихъ или зубчатыхъ сегментовъ. Цвѣты въ щитовидномъ или метельчатомъ соцвѣтіи, прицвѣтники ланцетовидные, длиннѣе завязи и на половину короче цвѣтка. Вѣнчикъ бѣлый или розоватый. 6—7 м.м. длины. Сѣмянки гладкія или пушистыя, 2,5—3,5 м.м. длины, почти въ 1½ раза короче летучки.

Въ Россіи изъ разновидностей *Valeriana officinalis* L больше всего встрѣчаются:

α *vulgaris*—всѣ листья перисто раздѣльные, цвѣты собраны на верхушкѣ стебля и его вѣтвей щитками, образуя негустое метельчатое соцвѣтіе.

β *dubia*—нижніе листья лировидные, самыя нижніе нѣрѣдко цѣльные; доли стеблевыхъ листьевъ обыкновенно цѣльнокрайніе, рѣже неясно зубчатые; соцвѣтіе по большей части не круглое и довольно плотное, почти щитковидное, помѣщающееся лишь на верхушкѣ стебля.

Var. *Vulgaris*—растение одностебельное съ подземными побѣгами.

Var. *exaltata*—растение многостебельное, безъ подземныхъ побѣговъ.

Var. *sambucifolia*, отличающаяся присутствіемъ длинныхъ подземныхъ побѣговъ. Листья обыкновенно супротивные, иногда бываютъ очередные.

Въ медицинѣ примѣняется единственно корень и корневище отъ *Valeriana officinalis* L и поэтому въ фармакогностическомъ отношеніи они представляютъ специальный интересъ.

Корневище темно-бураго цвѣта съ бугристой поверхностью. По наружному виду оно распадается на двѣ, рѣзко отличающіяся по своей формѣ, части, а именно: на нитевидную, служащую для распространенія корневища въ почвѣ, и на клубневидную, изъ верхней части которой выходитъ надземный побѣгъ.

Клубневидная часть обыкновенно высылаетъ на разныя стороны нитевидные отростки, которые, расширяясь на своихъ концахъ, даютъ вторичныя побочныя корневища, несущія, какъ и главное корневище, на своей верхушкѣ надземный побѣгъ, а по бокамъ и снизу многочисленныя цилиндрическіе корни. На продольныхъ разрѣзахъ черезъ нецтральное,

и побочныя корневища, замѣчается полость, раздѣленная перегородками на камеры. Клубневидная часть, какъ это общеизвѣстно, образовалась вслѣдствіе сближенія междуузлій, причѣмъ каждая отдѣльная камера въ данномъ случаѣ соотвѣтствуетъ одному изъ нихъ.

Изъ нижней части главнаго корневища, равно какъ и боковыхъ его вѣтвей, выходятъ многочисленныя, цилиндрическіе корни, которые по своему строенію преимущественно принадлежать къ триархному типу. Что касается строенія клубневидной части корневища, то рѣзкихъ различій между главнымъ и побочными корневищами не замѣчается;—лишь въ паренхимѣ ксилемной части у старыхъ побочныхъ корневищъ наблюдаются нѣкоторыя различія въ строеніи, какъ это будетъ ниже указано. Центральную часть корневища занимаетъ сердцевина, которая состоитъ изъ большихъ, содержащихъ крахмалъ, паренхимныхъ клѣтокъ. Въ этой паренхимной ткани разбросаны, расположенныя гнѣздами склериды.

Центральная часть окаймлена поясомъ сосудо-волокнистыхъ пучковъ. Хадромная часть пучка состоитъ изъ болѣе или менѣе радіально расположенныхъ древесныхъ сосудовъ и чередующейся съ ними нѣжной древесной паренхимы. Такая же картина наблюдается и у побочныхъ корневищъ, у которыхъ, однако, древесная паренхима состоитъ изъ болѣе жесткихъ клѣтокъ, чѣмъ таковая у главнаго корневища. За тонкимъ слоемъ камбіальныхъ клѣтокъ расположенъ таковой же слой лептомы, за которой слѣдуетъ колленхима, ограниченная отъ коры одноряднымъ эндодермальнымъ слоемъ.

Паренхима коры, наружный слой которой состоитъ изъ узкаго слоя пробковыхъ клѣтокъ, содержитъ крахмалъ. Какъ уже выше указано, клубневидная часть корневища несетъ многочисленныя корни. На поперечномъ разрѣзѣ, у молодыхъ корней центръ его занятъ радіально расположенной сосудистой частью, обыкновенно триархнаго типа. Между отдѣльными лучами сосудистой части лежитъ ситовидная часть. У болѣе старыхъ корней картина мѣняется. Между тѣмъ, какъ у молодыхъ корней лучи сосудистой части сходятся другъ съ другомъ въ центрѣ, наполняя послѣдній, у болѣе старыхъ корней между элементами сосудистой части начинаютъ образовываться паренхимныя клѣтки, отодвигая сосуды болѣе къ

периферіи и образуя такимъ образомъ въ центрѣ корня сердцевину.

Изъ первоначальнаго, ясно радіальнаго типа образуется коллатеральный. Периферически отъ сосудоволокнистой части лежитъ однорядный слой перикамбія, за которымъ слѣдуетъ такой же однорядный слой эндодермы, клѣтки которой, за исключеніемъ нѣкоторыхъ, опробковѣваютъ. Снаружи отъ эндодермы расположена паренхима коры, наполненная крахмаломъ.

Подъ эпидермой, которая сохраняется и у старыхъ корней, лежитъ однорядный гиподермальный слой поліэдрическихъ клѣтокъ, съ опробковѣвшими стѣнками. Клѣтки этого слоя, по крайней мѣрѣ большинство изъ нихъ, содержатъ эфирное масло.

Вслѣдствіе своего весьма распространеннаго медицинскаго употребленія, валеріану воздѣлываютъ уже съ начала прошлаго столѣтія въ довольно большихъ размѣрахъ.

Первыя плантаціи появились въ Германіи около Нейгаузена ¹⁾. Настоящее время больше всего валеріаны вывозятъ изъ Cölled'ы. Она успѣшно культивируется около Эрфурта, въ Голландіи, Англии (близъ Chesterfield'a) и въ С. Штатахъ Сѣверной Америки (New-Hampshire Vermont и New jork). Для культурныхъ цѣлей это растеніе размножаютъ посредствомъ отдѣляемыхъ отъ корневища надземныхъ побѣговъ, которые сажаются рядами на поляхъ. Осенью, черезъ годъ послѣ посадки, корень выкапывается, промывается и сушится.

Для плантаціи особенно выбираютъ сухую, по возможности каменистую, почву ²⁾.

Что касается вообще культуры, то у нѣкоторыхъ растеній она имѣетъ большое вліяніе на содержаніе извѣстныхъ началъ. На многія растенія культура повліяла очень благотворно.

Напримѣръ, какъ извѣстно, коры разводимыхъ видовъ хинныхъ деревьевъ несравненно богаче хининомъ, чѣмъ такыя, полученныя отъ дикорастущихъ; точно также многія растенія сем. губоцвѣтныхъ и плоды зонтичныхъ, разво-

¹⁾ Tschirch, Archiv d. Pharm. 228. 669.

²⁾ Art. Meyer. Wissenschaftliche Drogenkunde Bd. I. S. 215. В. Варлихъ. Русскія лекарственныя растенія стр. 156.

чающийся въ довольно большомъ количествѣ въ эфирѣ растворимый алколоидъ, назвать Chatenin'омъ, а въ эфирѣ нерастворимый—Valerin'омъ.

По Rouchet ¹⁾ свѣжій корень содержитъ два кристаллическія тѣла неизвѣстнаго состава. Исслѣдованія Chevaller ²⁾ показали, что свѣжій корень содержитъ 1 алколоидъ, глюкозидъ и смолистыя вещества. Алколоидъ и глюкозидъ очень непостоянны, скоро разлагаются и отчасти летучи. Количество алколоида, содержащагося въ корнѣ равно 0,01%.

Возникновеніе характернаго запаха при сушеніи, Carles ³⁾ приписываетъ присутствію особаго фермента и органическимъ соединеніемъ марганца. По мнѣнію автора органическія соединенія марганца оказываютъ и большое вліяніе на цѣлебныя свойства галеновыхъ препаратовъ валеріаны, и поэтому таковыя препараты не могутъ быть замѣнены химически приготовленными валеріанатами.

По Czugmansk'ому ⁴⁾, валеріановый корень содержитъ двѣ дубильныя кислоты, изъ которыхъ одна даетъ съ баріемъ растворимую соль, а другая—нерастворимую.

N. Krommer ⁵⁾ обнаружилъ въ валеріановомъ корнѣ тростниковый сахаръ. Причемъ одинъ образецъ тюрингенскаго корня содержитъ 1,42%, а другой—0,73%. Образецъ русскаго корня содержалъ только 0,3%. Кроме того всѣ исслѣдованія имъ образцы содержали виноградный сахаръ.

По исслѣдованіямъ Lindenberg'a ⁶⁾ между Valer. Officinalis L. тюрингенскаго происхожденія и Valeriana Hardwicki Wall въ химическомъ отношеніи существенной разницы не имѣется.

Главнымъ образомъ валеріана служитъ для добыванія изъ нея масла и приготовленія галеновыхъ препаратовъ.

Наиболѣе употребительными препаратами являются настойка спиртная, эфирно-спиртная и жидкій экстрактъ. Настойки, какъ и экстрактъ приготовляются по предписанію фармакопеи.

1) Pharm. Journal, 1907. 554.

2) Pharm. Centralhalle № 11. 1908.

3) Journ pharm. chim. (6) 12. 148. 1200.

4) Ann. chem. Pharm. 71. 21.

5) Pharm. Centralhalle № 21. 1908.

6) Pharm. Zeitschr. fur. Russland 25. 533.

Слѣдующая таблица показываетъ на тѣ небольшія различія, какія имѣются въ приготовленіи настоекъ въ разныхъ странахъ.

Спиртная настойка. Tinctura Valerianae simplex.

	Корень валерианы.	Спиртъ.	Фильтратъ.	Перколятъ.
Бельгія, Франція	1 ч.	5 ч. 60 ^o / _o	—	—
Португалія	1 ч.	5 ч. 65 ^o / _o	—	—
Австрія, Данія, Финляндія, Германія, Италия, Японія, Голландія, Норвегія	1 ч.	5 ч. 68 ^o / _o	—	—
Испанія	1 ч.	5 ч. 80 ^o / _o	—	—
Австро-Венгрія	1 ч.	q. s. 68 ^o / _o	5 ч.	—
Швейцарія, Румынія	1 ч.	q. s. 68 ^o / _o	—	5 ч.
Соед. Шт. Сѣв. Амер.	200 ч.	q. s. $\left. \begin{array}{l} 3 \text{ ч. спирта} \\ 1 \text{ ч. воды} \end{array} \right\}$	—	1000
Греція	1 ч.	6 ч. уд. в. 0,840	—	—
Россія	1 ч.	5 ч. 70 ^o / _o	—	—

Эфирная настойка. Tinctura Valerianae aetherea.

	Корень валерианы.	Эфиръ.	Спиртъ.	Фильтратъ.	Перколятъ.
Франція, Испанія	1 ч.	5 ч. уд. в. 0,758	—	—	—
Бельгія	1 ч.	2,34 ч.	2,66 ч.	—	—
Финляндія	1 ч.	1 ² / ₃ ч.	3 ¹ / ₂ ч.	—	—
Австро-Венгрія	1 ч.	1 ¹ / ₄ ч.	3 ³ / ₄ ч.	4 ч.	—
Швейцарія, Румынія	1 ч.	1 ¹ / ₄ ч.	3 ³ / ₄ ч.	—	5 ч.
Голландія, Норвегія, Швеція, Данія, Германія	1 ч.	1 ¹ / ₄ ч.	3 ³ / ₄ ч.	—	—
Россія	1 ч.	2 ч.	4 ч.	—	—
Греція	1 ч.	1 ¹ / ₂ ч.	4 ¹ / ₂ ч.	—	—

Кромѣ того, въ фармакопеехъ Англіи, Греціи, Португаліи и С. Ш. Сѣверной Америки введена еще третья форма

настоекъ: Амiачно-валерiановая, Tinctura Valerianae Ammon., которая готовится настаиванiемъ 1 ч. валерiановаго корня + 2 ч. NH_4OH уд. в. 0,962 + 4 ч. спирта уд. в. 0,840.

Жидкiй экстрактъ.—Extractum Valerianae fluidum.—Одною изъ наиболѣе рациональныхъ лекарственныхъ формъ является такъ называемый жидкiй экстрактъ—Extractum fluidum.

Эта лекарственная форма была впервые введена уже въ 1870 году въ фармакопей Соед. Штатовъ С. Америки и постепенно приобрѣла право гражданства также и въ другихъ странахъ. Первоначальное простое настаиванiе въ настоящее время замѣнено извлеченiемъ въ перколяторѣ, въ которомъ, при наименьшемъ количествѣ растворителя, достигается наиболѣе полное извлеченiе. Что касается удобства примѣненiя этой лекарственной формы, то оно состоитъ въ томъ, что одна часть даннаго лекарственнаго вещества соотвѣтствуетъ одной части экстракта. Кромѣ достиженiя наиболѣе полнаго извлеченiя и удобнаго примѣненiя, данная лекарственная форма имѣетъ то преимущество, а это самое важное, что посредствомъ ея мы въ состоянiи избѣгнуть, хотя не вполнѣ, условiя, при которыхъ болѣе неустойчивыя части могутъ подвергнуться измѣненiю или частичному разложенiю. Но, всетаки, при болѣе или менѣе продолжительномъ стоянiи жидкiе экстракты образуютъ осадки, указывающiе на частичное ихъ разложенiе.

Для болѣе полнаго осуществленiя вышеуказанной цѣли въ послѣднее время стараются ввести новую форму, такъ назыв. Dialysata, которыя готовятся изъ выжимокъ свѣжаго растенiя. Насколько же жизнеспособна будетъ эта форма, покажетъ ближайшее будущее.

Валерiановое масло. Валерiановое масло получается подобно всѣмъ эфирнымъ масламъ перегонкою съ водяными парами измельченнаго корня и корневища.

Сѣже приготовленное валерiановое масло представляетъ собою зеленоватую или желтую, слегка кислой реакци, прiятнаго запаха жидкость. Цвѣтъ его зависитъ отъ мѣста произрастанiя: если масло добыто изъ валерiаны, собранной съ болѣе высокихъ мѣстностей, то масло получается зеленого цвѣта; въ противномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ

масломъ, окрашеннымъ слегка въ желтый цвѣтъ. При стоянiи оно осмольется, темнѣеть и, вслѣдствiе развитiя свободной валерiановой кислоты, принимаетъ непрiятный запахъ.

Исслѣдованiемъ валерiановаго масла занимались многiе химики. Между прочимъ уже въ литературѣ XIV столѣтiя встрѣчаются прописи для полученiя валерiановаго масла перегонкою съ водою или съ виномъ.

Такъ Fr. Hoffmann, Hermann Voerhaave и Cl. J. Geoffroy добывали его частью изъ сухого, частью изъ свѣжаго корня ¹⁾. Впослѣдствiе валерiановое масло было изслѣдовано и описано Graberg'омъ ²⁾ и J. B. Tromsdorff'омъ. Послѣднiй изъ нихъ работалъ съ 1808—1830 г. и полученную при перегонкѣ кислоту впервые назвалъ валерiановою ³⁾. При тогдашнемъ состоянiи экспериментальной науки не было, конечно, возможности установить химическiй составъ валерiановаго масла. Болѣе подробныя указанiя даютъ Ettling и Kraus, ⁴⁾ приписывающiе ему составъ подобный скипидару. Gerhardt и Cahours ⁵⁾ констатировали въ немъ присутствiе двухъ различныхъ тѣлъ: одно, состоящее изъ углеводорода, а другое, представляющее собою кислородное соединенiе. Потомъ Rochleder ⁶⁾ замѣтилъ, что при дѣйстви окислительной смѣси, состоящей изъ $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ получается обыкновенная камфора. Впослѣдствiи Gerhardt опубликовалъ рядъ своихъ изслѣдованiй, установившихъ для валерiановаго масла слѣдующiй составъ:

1) Валеренъ $C_{10}H_{10}$, 2) Борнеоль $C_{10}H_{18}O$; Валероль $C_6H_{12}O$; 4) Валерiановую кислоту.

По Pierlot ⁷⁾ оно состоитъ изъ

1) Валерена $C_{10}H_{10}$;

2) Валерiановой кислоты $C_5H_{10}O_2$;

3) Валерола.

Послѣднiй продуктъ, по автору, представляетъ собою смѣсь, состоящую изъ стеароптена $C_{12}H_{20}O$, смолы и воды.

1) Pfaff, System der Materia medica. Bd 4. (1815). S. 172.

2) Lorenc Crell, Die neusten Entdeckungen in der Chemie 6. (1782), 123.

3) Tromsdorffs Neues Journ. d. Pharm. 24. I. (1832). 134.

4) Liebigs Annalen 9. (1834). 40.

5) Annal. d. chim. et de Phys. (3) T. I p. 60.

6) Liebigs Annalen 44. (1842).

7) Pierlot, Annal. de Chim. et de Phys. (3) T. XIV p. 795.

Наиболѣе полное изученіе состава валеріановаго масла можетъ быть вполне отнесено къ заслугамъ Olivero ¹⁾ и Bruylants, ²⁾ которые дали рядъ классическихъ трудовъ по интересующему насъ предмету. Ввиду важности этихъ изслѣдованій мы дадимъ ихъ болѣе подробное описаніе.

Bruylants подвергъ валеріановое масло фракціонированію, причѣмъ только послѣ нѣсколькихъ повторныхъ перегонокъ ему удалось выдѣлить фракціи.

I-ая, кипящая при температурѣ 155°—160°, II-ая при 200°—205° III-ая при 225°—230°, IV-ая при 235°—240° V-ая при 255°—260°, VI при 300°.

Часть, кипящая при 155°—160°, содержитъ нѣкоторое количество вещества кислотнаго характера; оно нерастворимо и спустя нѣкоторое время осаждается. Bruylants собралъ его и нейтрализовалъ BaCO_3 . Полученное баріево соединеніе вступающая въ реакцію съ AgNO_3 , послѣ нагрѣванія дало черный осадокъ металлическаго серебра. Съ уксуснокислымъ свинцомъ получился кристаллическій осадокъ муравьино-кислаго свинца.

Изъ отфильтрованнаго раствора смѣси баріевой соли съ AgNO_3 послѣ охлажденія выдѣлились кристаллы; въ кристаллахъ этихъ было доказано присутствіе уксусной и валеріановой кислотъ.

Плотность паровъ жидкости кипящей при 155° — 160° равнялась 4,90. Теоретическая плотность паровъ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ = 4,70.

При обработкѣ HCl получилась кристаллическая масса $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}$. Эти свойства указываютъ, что мы имѣемъ дѣло съ терпеномъ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

Слѣдующая фракція кипитъ при 205° — 215° Элементарный анализъ установилъ вѣроятный ея составъ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

Плотность паровъ = 5,00, а теоретическая = 5,30.

Такимъ образомъ этому соединенію можно приписать составъ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Оно изомерно съ борнеоломъ и можетъ быть отнесено къ ряду алкогелей. Съ HCl оно даетъ $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$. Съ P_2O_5 получается терпенъ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. При окисленіи этого борнеола $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ получилось ¹⁾ камфора $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ и ²⁾ смѣсь муравьиной, уксусной и валеріановой кислотъ.

¹⁾ Olivero, Comptes Rendus 117 (1893). 1096.; Bulletin de la Soc. Chimique (Paris) III. 11. (1894) и 13 (1895) 917.

²⁾ Braylants, Berichte d. Deutscher Chem. Gesellschaft. Bd. 11. (1878). 452.

Присутствіе этихъ кислотъ въ валеріановомъ корнѣ было доказано Aschoff'омъ.

Вслѣдствіе этого можно предполагать, что эти кислоты въ растеніи являются продуктами прямого окисленія борнеола:

$$C_{10} H_{18} O + 10 O = CH_2 O_2 + C_2 H_4 O_2 + C_5 H_{10} O_2 + H_2O + CO_2$$

Окисленіе происходитъ, какъ въ живомъ, такъ и собранномъ корнѣ. Представимъ себѣ, что растеніе состоитъ изъ пучка капиллярныхъ трубочекъ. Жидкость въ этихъ трубочкахъ встрѣчается въ состояніи капелекъ и находится въ тѣсномъ соприкосновеніи съ воздухомъ-окислителемъ. Впрочемъ, слѣдуетъ отмѣтить, что валеріановое масло содержитъ значительное количество терпеновъ, которые, подобно скипидару, на воздухъ сильно окисляются.

При обработкѣ свѣжаго валеріановаго корня сѣроуглеродомъ получается почти нейтральное чуть-чуть кислой реакціи масло, но если этимъ же растворителемъ обрабатывать лежалый корень, то добытая такимъ образомъ жидкость обладаетъ сильно кислой реакціей.

Это различіе объясняется тѣмъ, что кислоты, образующіяся въ живомъ растеніи, нейтрализуются основаніями и борнеоломъ. Основанія растеніе получаетъ изъ почвы, а борнеоль является продуктомъ гидратаціи терпеновъ.

Въ собранномъ растеніи происходитъ окисленіе готоваго масла, безъ какой либо нейтрализаціи.

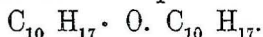
Составъ жидкости, кипящей при 225° — 230°, по элементарному анализу и плотности паровъ, соотвѣтствуетъ формулѣ $C_{11} H_{18} O_2$

Аналитическое изслѣдованіе слѣдующихъ двухъ фракцій, обладающихъ температурой кипѣнія при 235° — 240°, 255° — 260° указываетъ, что оно состоитъ изъ:



Что касается послѣдней части, то она кипитъ при 285° — 290° и представляетъ собою зеленоватую массу, издающую слабый ароматный запахъ.

Послѣ перегонки съ водяными парами она даетъ безцвѣтное масло, элементарный анализъ котораго указываетъ, что мы имѣемъ здѣсь окись борнеола.

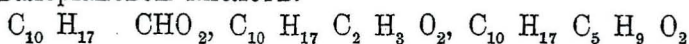


На основаніи вышеизложеннаго, валеріановое масло ~~представляетъ собою смесь~~, состоящую изъ:

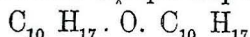
α) Терпена $C_{10} H_{16}$;

β) Алкоголя $C_{10} H_{18} O$

γ) Эфировъ борнеола муравьиной, уксусной и валериановой кислотъ:

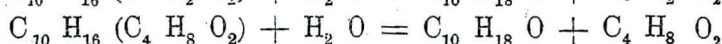
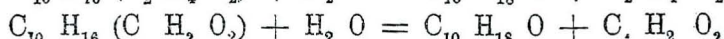
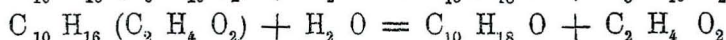
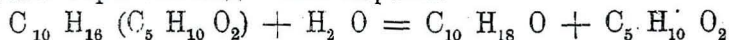


δ) обыкновенный эфиръ борнеола:



Изъ приведеннаго видно, что галериановое масло состоитъ изъ соединений, находящихся между собою въ генетической связи.

Оliveго ¹⁾ изслѣдовалъ свѣже приготовленное эфирное масло, полученное изъ французской дикорастущей валерианы. По его даннымъ, дикорастущая валериана содержитъ больше масла, чѣмъ культивированная, и въ дестилатъ отъ дикорастущей валерианы, по его изслѣдованіямъ, получается больше свободныхъ кислотъ (1 : 3). Последнія образуются омыленіемъ эфировъ борнеола водяными парами:



Для своихъ опытовъ Oliveго взялъ три сорта масла, полученныхъ изъ свѣжаго корня дикорастущей валерианы:

I. 1891 г.

Удѣльный вѣсъ при $0^\circ = 0,909$

Вращ. плоскости поляриз. $\alpha_D = (-13,4)$

II. 1891 г.

Удѣльный вѣсъ при $0^\circ = 0,912$

Вращ. плоск. поляриз. $\alpha_D = (-13)$

III. 1892 г.

Удѣльный вѣсъ при $0^\circ = 0,888$

Вращ. плоск. поляриз. $\alpha_D = (-8,48^\circ)$

Для дальнѣйшаго изслѣдованія эти три сорта были смѣшаны и подвергнуты фракціонной перегонкѣ.

Масло перегонялось 8 разъ въ аппаратъ Lebel'я до 180° С при обыкновенномъ давленіи, а выше 180° въ вакуумѣ.

¹⁾ Comptes Rendus, 117. (1893). 1096 Bulletin de la Soc. Chimique (Paris) III. 11 (1894) 153 и 13 (1895) 917.

масла, оно образуется въ немъ лишь при высушиваніи и при храненіи. На основаніи этого можно съ большой вѣроятностью предположить, какъ это указано нѣкоторыми авторами ¹⁾, что валеріановое масло поэтому находится въ корнѣхъ кромѣ свободного и въ связанномъ состояніи — въ видѣ эфировъ съ смолистыми, дубильными и др. веществами, вродѣ того, какъ это наблюдается съ теоброминомъ и каффейномъ въ сѣменахъ какао и орѣхахъ кола. Принимая во вниманіе малую растворимость экстрактивныхъ веществъ въ эфирѣ, слѣдуетъ ожидать, что всѣ комплексныя соединенія съ составными частями эфирнаго масла валеріаны главнымъ образомъ будутъ содержаться лишь въ спиртной настойкѣ. Исходя изъ этой точки зрѣнія, слѣдуетъ различать строго на практикѣ случаи назначеній спиртной и эфирной настоекъ.

¹⁾ Подвысоцкій. Лекціи фармакогнозіи стр. 67.

II.

Галеновые препараты валеріаны занимаютъ въ медицинѣ одно изъ самыхъ видныхъ мѣстъ между наиболѣе употребительными лекарственными средствами. Они включены въ фармакопеяхъ всѣхъ культурныхъ странъ. Благодаря тому значенію, которое валеріана занимаетъ въ медицинѣ, она является предметомъ многихъ изслѣдованій. Первоначально исключительно пользовались дикорастущею валеріаною, но вслѣдствіе большаго употребленія, пришлось прибѣгнуть къ ея культурѣ. Такъ какъ, вслѣдствіе культивированія валеріаны, являлись въ торговлѣ два сорта этого растенія, то, естественно, возникъ вопросъ, который изъ этихъ сортовъ является болѣе соотвѣтствующимъ для медицинскихъ цѣлей.

Въ научной литературѣ по этому вопросу не существуетъ опредѣленныхъ указаній. Olivero ¹⁾, посвятившій изученію валеріановаго масла много труда, пришелъ къ заключенію, что дикорастущая валеріана содержитъ эфирное масло въ большемъ количествѣ, чѣмъ культивированная, а такъ какъ масло является одной изъ существенно важныхъ составныхъ частей корня, то, по изслѣдованіямъ Olivero, дикорастущей валеріанѣ необходимо отдать предпочтеніе передъ культивированной. Не прибѣгая покамѣсть къ разрѣшенію вопроса, который изъ обоихъ выше указанныхъ сортовъ болѣе соотвѣтствуетъ медицинскимъ цѣлямъ—это будетъ указано въ заключеніи нашей работы—необходимо указать, что культивированіе валеріаны въ Западной Европѣ является слѣдствіемъ того, что дикорастущая не можетъ удовлетворять тому спросу, который предъявляется къ ней въ врачебномъ мірѣ, а потому по необходимости пришлось прибѣгать къ культурѣ названнаго растенія.

Иначе обстоитъ это дѣло у насъ въ Россіи, гдѣ валеріана растетъ въ дикомъ видѣ на столько въ значительномъ

¹⁾ Bulletin de la Soc. Chimique (Paris) III 11. 1894 и 13. 1895. 917-Comptes Rendus. 117. (1893) 1096.

количествѣ, что можетъ, безъ сомнѣнія, удовлетворить въ настоящее время медицинскому спросу. Поэтому разрѣшеніе вопроса, который изъ этихъ двухъ сортовъ является лучшимъ для медицинскихъ цѣлей и можетъ ли одинъ изъ нихъ быть замѣненъ безъ ущерба другимъ, имѣетъ для Россіи особенное значеніе, тѣмъ болѣе, что привыкли безъ особаго для того повода, предпочитать германскую культивированную валеріану, передъ дикорастущей.

Въ виду этихъ обстоятельствъ профессоръ С. А. Пржибытекъ предложилъ мнѣ эту тему, касающуюся выясненія вышеупомянутаго вопроса. Съ этой цѣлью я занялся изслѣдованіемъ какъ самаго корня, такъ и приготовленныхъ мною изъ него общеупотребительныхъ галеновыхъ препаратовъ и его эфирнаго масла. При изслѣдованіи я пользовался германскимъ культивированнымъ корнемъ и нѣсколькими образцами дикорастущей валеріаны, доставленными мнѣ изъ различныхъ мѣстностей Россіи.

Корень и корневище. — Обширная литература германской культивированной валеріаны дала мнѣ возможность ограничиться лишь одной пробой товара этого происхожденія, тогда какъ для русской, еще не изслѣдованной, я пользовался 6-ю сортами, приобретенными въ различныхъ мѣстностяхъ Россіи.

По наружному виду культивированный германскій товаръ замѣтно отличается отъ русскаго: у перваго, какъ корневище, такъ и корни значительно крупнѣе, чѣмъ у втораго; тоже самое можно сказать и относительно постороннихъ примѣсей, а именно, германскій товаръ является болѣе чистымъ отъ примѣсей, чѣмъ русскій.

Произведенное сравнительное микроскопическое изслѣдованіе обоихъ сортовъ, какъ и отдѣльныхъ образцовъ русскаго корня, привело къ заключенію, что никакихъ отличительныхъ анатомическихкихъ особенностей между вышеуказанными сортами не существуетъ.

Что же касается химическаго изслѣдованія, то было опредѣлено: количество влаги, огнепостояннаго остатка, золы, щелочность золы, песку и эфирнаго масла.

Для опредѣленія влаги 2 грамма измельченнаго корня сушились при 100°C до постояннаго вѣса. Способъ этотъ,

конечно, болѣе менѣе условный, потому что при сушеніи улетучивается и часть эфирнаго масла.

Огнепостоянный остатокъ, состоящій изъ золы и песка, былъ опредѣленъ слѣдующимъ образомъ: 2 грамма мелкаго порошка, высушеннаго при 100°C до постояннаго вѣса, осторожно обугливались въ платиновой чашкѣ. Уголь выщелачивался горячей водой и жидкость фильтровалась. Далѣе остатокъ окончательно обугливался, къ нему же прибавлялась профильтрованная жидкость, содержащая соли щелочныхъ металловъ, которыя при высокой температурѣ летучи, для чего и было предпринято предварительное ихъ извлеченіе горячей водой. Жидкость выпаривалась до суха на водяной банѣ, остатокъ осторожно прокаливался до темнаго каленія и до постояннаго вѣса взвѣшивался. Затѣмъ, для отдѣленія золы отъ песка, остатокъ нагрѣвался на водяной банѣ съ разведенной соляной кислотой, при чемъ зола растворяется. Жидкость фильтровалась, остатокъ промывался горячей водой до исчезновенія реакціи на хлоръ, накаливался и взвѣшивался. По разницѣ между первымъ и вторымъ взвѣшиваніями опредѣлялась зола, а вѣсъ остатка составляетъ песокъ. Кромѣ того зола испытывалась на содержаніе въ ней марганца (см. ниже).

Для опредѣленія *щелочности золы* огнепостоянный остатокъ послѣдовательно извлекался малыми порціями горячей воды и жидкость фильтровалась. Къ фильтрату прибавлялось 15 куб. с. N/10 сѣрной кислоты, жидкость кипятилась для удаленія угольной кислоты и, по охлажденіи, титровалась обратно N/10 растворомъ ѣдкаго кали въ присутствіи фенолфталепа въ качествѣ индикатора.

Что касается количественнаго опредѣленія эфирнаго масла, то я пытался было его опредѣлить перегонкой съ водяными парами. Для этой цѣли 100 гр. крупнаго порошка валеріановаго корня обливались 200 куб. с. горячей воды, настаивались въ продолженіе 24 часовъ и перегонялись съ водяными парами до тѣхъ поръ, пока не перегонялась совершенно прозрачная жидкость, которая при насыщеніи хлористымъ натріемъ не мутнѣла и не показывала никакихъ признаковъ о присутствіи масла. Изъ полученнаго такимъ образомъ дестиллята, масло извлекалось петролейнымъ эфиромъ, кипящимъ при 38° C, троекратной обработкой. Эфиръ,

тщательно отдѣленный отъ воды, улетучивался подъ колоколомъ въ разжиженномъ пространствѣ и оставшееся масло взвѣшивалось. Но такимъ путемъ полученные результаты оказались низкими и колебались между собою.

Причину этого я объясняю двумя обстоятельствами: либо не все масло количественно съ водяными парами перегоняется, либо, перегоняется вполне, но, благодаря легкой растворимости этого масла въ водѣ, оно не вполне извлекается петролейнымъ эфиромъ.

Въ виду этихъ неудобствъ для количественнаго опредѣленія масла, я примѣнилъ способъ рекомендованный еще Dragendorffомъ, но ввелъ только нѣкоторыя измѣненія и корректуру. Примѣненный мною способъ состоитъ въ слѣдующемъ:

50 гр. мелкоизмельченнаго валеріановаго корня обливались 200 куб. с. петролейнаго эфира, кипящаго при 38°C и настаивались при частомъ взбалтываніи въ продолженіи 7 сутокъ. Въ 50 куб. с. этой жидкости было опредѣлено масло. Петролейный эфиръ улетучивался въ разжиженномъ пространствѣ подъ колоколомъ до неполнаго исчезновенія запаха его и остатокъ опредѣлялся повторнымъ взвѣшиваніемъ до постояннаго вѣса.

Такимъ путемъ полученная густая бурая масса, обладающая своеобразнымъ запахомъ, составляетъ эфирное масло + экстрактивные вещества, извлеченныя петролейнымъ эфиромъ. Эфирное масло удалилось нагрѣваніемъ до 110°C , остатокъ взвѣшивался до постояннаго вѣса и изъ разницы перваго и втораго взвѣшиванія опредѣлялось эфирное масло. Но такъ какъ при удаленіи петролейнаго эфира съ парами его, можетъ улетучиваться и часть эфирнаго масла, то мною былъ продѣланъ такой же опытъ съ извѣстнымъ количествомъ масла, строго соблюдая однѣ и тѣ же условія. Для этого 0,5010 чистаго валеріановаго масла растворялись въ 200 куб. с. петролейнаго эфира, кипящаго при 38°C , и съ 50 куб. с., соотвѣтствующимъ 0,1253 гр. масла, было поступлено такъ же, какъ при главномъ опытѣ. При этомъ оказалось:

взято I. 0,1253 гр., послѣ удал. эфира осталось 0,1120 гр.
взято II. 0,1253 гр., послѣ удал. эфира осталось 0,1090 гр.

Изъ вышеприведенныхъ опытовъ видно, что съ парами петролейнаго эфира улетучивается опредѣленное количество масла, въ среднемъ составляющее 12,23% обсолютнаго его вѣса; количество это, приблизительно соответствующее эфирамъ борнеола, содержащимся въ валеріановомъ маслѣ, было принято во вниманіе при вычисленіи масла.

Были изслѣдованы слѣд. образцы:

Образецъ германскій, полученный въ С.-Петербургѣ отъ Штоль и Шмидта. Образцы русскіе: № 1, полученный въ С. П. отъ Штоль и Шмидта, № 2, получ. въ С.П. отъ Русск. Общ. торговл. аптек. товар.; № 3, получ. изъ Москвы отъ Феррейна, № 4—изъ Риги отъ Веттериха, № 5—изъ Кіева отъ Ю. Общ. торг. аптекарск. товар., № 6—изъ Кременчуга отъ Снапира.

Германскій корень.

Образецъ, полученный въ С.-Петербургѣ отъ Штоль и Шмидта.

Влага:

2,0700 гр. вещества	потеряли при сущ.	0,1860 гр.	= 8,99%
2,1520 " " "	" " "	0,1903 " "	= 8,84%
			Среднее 8,92%

Огнепостоянный остатокъ:

2,0680 гр. вещ.	дали	0,3200 гр. остатка	= 15,47%
2,2100 " " "	" " "	0,3500 " "	= 15,84%
			Среднее 15,66%

Щелочность золы:

0,3200 гр. огнеост. ост.;	израсход.	1,68 к. с. N/10 H ₂ SO ₄	= 3,65% K ₂ CO ₃
0,3500 " " " "	" " "	1,70 " " " "	= 3,38% " "
			Среднее 3,51% K ₂ CO ₃

Песокъ:

2,0680 гр. вещества	дали	0,2100 гр. песку	= 10,15%
2,2100 " " "	" " "	0,2380 " "	= 10,78%
			Среднее 10,44%

Зола:

2,0680 гр. вещества	дали	0,1100 гр. золы	= 5,32%
2,2100 " " "	" " "	0,1120 " "	= 5,06%
			Среднее 5,19%

Эфирное масло:

12,5 гр. вещества	дали	0,0920 гр. масла	= 0,74%
12,5 " " "	" " "	0,0850 " "	= 0,68%
			Среднее 0,71%

Русский корень.

Образец № 1, полученный в С.-Петербургу от Штоль и Шмидта

Влага:

2,6090 гр. вещества	потеряли при суш.	0,2480 гр. влаги	= 9,51%
2,3420 »	»	0,2270 »	= 9,69%
			Среднее 9,60%

Огнепост. остатокъ:

2,3610 гр. вещества	дали	0,3800 гр. остатка	= 16,09%
2,1480 »	»	0,3400 »	= 15,83%
			Среднее 15,96%

Щелочность золы:

0,3800 гр. огнепост. ост.	израсход.	1,95 к. с. N/10 H ₂ SO ₄	= 3,57%	K ₂ CO ₃
0,3400 »	»	1,80 »	= 3,69%	»
			Среднее 3,61%	K ₂ CO ₃

Песокъ:

2,3610 гр. вещества	дали	0,2600 гр. песку	= 11,01%
2,1480 »	»	0,2260 »	= 10,52%
			Среднее 10,77%

Зола:

2,3610 гр. вещества	дали	0,1200 гр. золы	= 5,08%
2,1480 »	»	0,1140 »	= 5,31%
			Среднее 5,19%

Эфирное масло:

12,5 гр. вещества	дали	0,0940 гр. масла	= 0,75%
12,5 »	»	0,0880 »	= 0,78%
			Среднее 0,78%

Русский корень.

Образец № 2, получ. в С.-Петербургу от Русск. Общества торго-
в. ант. товар.

Влага:

2,1790 гр. вещества	потеряли при суш.	0,1720 гр.	= 7,89%
2,3140 »	»	0,1780 »	= 7,69%
			Среднее 7,79%

Огнепост. остатокъ:

2,0070 гр. вещества	дали	0,3660 гр. остатка	= 18,24%
2,1400 »	»	0,3830 »	= 17,90%
			Среднее 18,07%

Щелочность золы:

0,3660 гр. огнепост. остат.	израсход.	1,50 к. с. N/10 H ₂ SO ₄	= 3,25%	K ₂ CO ₃
0,3830 »	»	1,80 »	= 2,83%	»
			Среднее 3,04%	K ₂ CO ₃

Песокъ:

2,0070 гр. вещества дали	0,2530 гр. песку	= 12,61%
2,1400 » » »	0,2660 » »	= 12,44%
		Среднее 12,55%

Зола:

2,0070 гр. вещества дали	0,1130 гр. золы	= 5,63%
2,1400 » » »	0,1170 » »	= 5,46%
		Среднее 5,55%

Эфирное масло:

12,5 гр. вещества дали	0,0840 гр. масла	= 0,67%
12,5 » » »	0,0720 » »	= 0,57%
		Среднее 0,52%

Русскій корень.

Образецъ № 3, полученный изъ Москвы отъ Феррейна.

Влага:

1,9270 гр. вещества потеряли при суш.	0,1260 гр.	= 6,54%
2,0400 » » »	0,1330 »	= 6,52%
		Среднее . . . 6,53%

Огнепост. остатокъ:

1,8010 гр. вещества дали	0,3450 гр. остатка	= 19,16%
1,9250 » » »	0,3630 » »	= 18,86%
		Среднее . . . 19,01%

Щелочность золы:

0,3450 гр. огнепост. ост; израсход.	2,50 к. с. N/10 H ₂ SO ₄	= 5,01% K ₂ CO ₃
0,3630 » » »	2,80 » » » »	= 5,337 » »
		Среднее . . . 5,17 K ₂ CO ₃

Песокъ:

1,8010 гр. вещества дали	0,2300 гр. песку	= 12,74%
1,9250 » » »	2,470 » »	= 12,83%
		Среднее 12,80%

Зола:

1,8010 гр. вещества дали	0,1150 гр. золы	= 6,39%
1,9250 » » »	0,1160 » »	= 6,03%
		Среднее 6,21%

Эфирное масло:

12,5 гр. вещества дали	0,1100 гр. масла	= 0,88%
12,5 » » »	0,1040 » »	= 0,83%
		Среднее 0,85%

Русский корень.

Образец № 4, полученный из Рии отъ Веттериха.

Влага:

1,8400 гр. вещ. потеряли при суш.	0,1300 гр. = 7,07%
2,0300 » » » » »	0,1450 » = 7,14%
Среднее 7,11%	

Огнепост. остатокъ:

2,0125 гр. вещ. дали	0,4075 гр. остатка = 20,24%
2,1400 » » » » »	0,4430 » » = 20,70%
Среднее 20,47%	

Щелочность золы:

0,4075 гр. огнепост. ост.; израсход.	1,90 к. с. N/10 H ₂ SO ₄ = 3,22% K ₂ CO ₃
0,4430 » » » » »	2,25 » » » » = 3,51% » »
Среднее 3,39% K ₂ CO ₃	

Песокъ:

2,0125 гр. вещества дали	0,2865 гр. песку = 14,23%
2,1400 » » » » »	0,3170 » » = 14,81%
Среднее 14,52%	

Зола:

2,0125 гр. вещества дали	0,1210 гр. золы = 6,01%
2,1400 » » » » »	0,1260 » » = 5,89%
Среднее 5,95%	

Эфирное масло:

12,5 гр. вещества дали	0,1100 гр. масла = 0,88%
13,5 » » » » »	0,1120 » » = 0,90%
Среднее 0,89%	

Русский корень.

Образец № 5, полученный изъ Кременчуга отъ Снатира.

Влага:

2,2560 гр. вещ. потеряли при суш.	0,1760 гр. = 7,80%
2,1460 » » » » »	0,7690 » = 7,88%
Среднее 7,84%	

Огнепост. остатокъ:

2,0800 гр. вещества дали	0,3540 гр. остатка = 17,00%
1,9770 » » » » »	0,3300 » » = 16,69%
Среднее 16,85%	

Щелочность золы:

0,3540 гр. огнепост. остатка; израсход.	1,80 к. с. N/10 H ₂ SO ₄ = 3,52% K ₂ CO ₃
0,3300 » » » » »	1,65 » » » » = 3,46% » »
Среднее 3,49% K ₂ CO ₃	

Песокъ:

2,0800 гр. вещества дали	0,2530 гр. песку	= 12,14%
1,9770 » »	0,2350 » »	= 11,87%
		<hr/>
Среднее		12,00%

Зола:

2,0800 гр. вещества дали	0,1010 гр. золы	= 4,86%
1,9770 » »	0,0950 » »	= 4,81%
		<hr/>
Среднее		4,84%

Эфирное масло:

12,5 гр. вещества дали	0,1000 гр. масла	= 0,80%
12,5 » »	0,0960 » »	= 0,77%
		<hr/>
Среднее		0,79%

Русскій корень.

*Образецъ № 6, полученный изъ Кіева отъ Южн. Общ.
Торг. ант. товар.*

Влага:

2,0040 гр. вещества потеряли	0,1250 гр.	= 6,24%
2,3070 » »	0,1540 »	= 6,67%
		<hr/>
Среднее		6,46%

Огнепост. остатокъ:

1,8790 гр. вещества дали	0,3200 гр. остатка	= 17,08%
2,1530 » »	0,3740 » »	= 17,37%
		<hr/>
Среднее		17,25%

Щелочность золы:

0,3200 гр. огнепост. ост.; израсход.	2,40 к. с. №/10 H ₂ SO ₄	= 5,13%	K ₂ CO ₃
0,3740 » »	2,70 » »	= 5,12%	» »
		<hr/>	
Среднее		5,16%	K ₂ CO ₃

Песокъ:

1,8790 гр. вещества дали	0,2200 гр. песку	= 11,76%
2,1530 » »	0,2640 » »	= 12,26%
		<hr/>
Среднее		12,51%

Зола:

1,8790 гр. вещества дали	0,1000 гр. золы	= 5,32%
2,1530 » »	0,1100 » »	= 5,11%
		<hr/>
Среднее		5,22%

Эфирное масло:

12,5 гр. вещества дали	0,1200 гр. масла	= 0,96%
12,5 » »	0,1120 » »	= 0,90%
		<hr/>
Среднее		0,93%

Сравнивая только что изложенные результаты изслѣдованій семь образцовъ валеріановаго корня видно, что въ русскихъ образцахъ количество влаги колеблется между 6,53 и 9,60%, огнепост. остатокъ—15,96 и 20,47%, песокъ—10,74 и 14,52%, зола—3,21 и 5,95%, эфирное масло—0,62 и 0,93%, а въ германскомъ образцѣ: влага—8,92%, огнепост. остатокъ—15,66, песокъ—10,44%, зола 5,19% эфирное масло—0,71%.

Для качественного опредѣленія золы было взято 5 гр. валеріановаго корня. Зола, кромѣ калия, натрія, кальція, магнія и желѣза, входящихъ въ составъ всѣхъ растений, содержала еще незначительное количество марганца. Последній былъ обнаруженъ, какъ при сплавленіи золы съ углекислымъ натріемъ, такъ и перекисью свинца съ азотной кислотой.

Спиртная настойка *Tinctura Valerianae Simplex*. Валеріановая настойка по Россійской фармакопейѣ готовится слѣд. образомъ: 1 часть крупнаго порошка валеріановаго корня настаивается съ 5 вѣсовыми частями 70° спирта въ продолженіи 7 сутокъ при температурѣ 15—20° и частомъ взбалтованіи, послѣ чего жидкость сливается, выжимается и, по отстаиваніи, процеживается сквозь бумагу. Такимъ образомъ приготовленная настойка прозрачна, бураго цвѣта и характернаго запаха.

По нашей фармакопейѣ запахъ и цвѣтъ служатъ и главными факторами для опредѣленія доброкачественности настойки; болѣе основательныхъ и надежныхъ требованій, какъ то опредѣленнаго количества сухого остатка и удѣльнаго вѣса, она не предъявляетъ. Что касается цвѣта, то онъ отнюдь не можетъ служить какимъ либо критеріемъ для опредѣленія тѣхъ или другихъ качествъ настойки уже потому, что со временемъ настойки темнѣетъ; тѣмъ болѣе мои опыты показали, что свѣжеприготовленныя валеріановыя настойки, обладающія высшими цифровыми данными, нерѣдко оказались болѣе свѣтлыми, чѣмъ таковыя низшаго достоинства.

Приступая къ оцѣнкѣ доброкачественности русской валеріановой настойки, необходимо отмѣтить, что въ литературѣ по этому вопросу я никакихъ данныхъ не встрѣчалъ,

а что касается настойки германскаго происхожденія, то мы имѣемъ рядъ изслѣдованій, произведенныхъ Dieterich'омъ ¹⁾ I. Katz'омъ ²⁾, Schnabel'омъ ³⁾ и др.

Для этой цѣли были мною свѣже приготовлены настойки изъ вышеупомянутыхъ 6 образцовъ русскаго валеріановаго корня; что же касается настойки германскаго происхожденія, то, въ виду богатыхъ литературныхъ данныхъ, явилась возможность ограничиться лишь однимъ образцомъ. Изслѣдованіе производилось по способу Dieterich'a ⁴⁾ и состояло въ слѣдующемъ:

Во-первыхъ, былъ опредѣленъ удѣльный вѣсъ въ пикнометрѣ при 15° С.

Во-вторыхъ, опредѣлено количество сухого остатка, для чего 10 гр. настойки выпаривались на водяной банѣ до суха и остатокъ сушился при 100° С до постояннаго вѣса.

Въ-третьихъ опредѣлено кислотное число, для чего 1 гр. настойки смѣшивался съ 200 куб. с. предворительно нейтрализованнаго 90° спирта и титровался N/10 спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали. Въ качествѣ индикатора примѣнялся фенолфталеинъ. Число потраченныхъ куб. с. ѣдкаго кали умноженное на 5,6 даетъ кислотное число.

Въ-четвертыхъ, было опредѣлено число омыленія, для чего 3 гр. настойки смѣшивались съ 20 куб. с. N/2 спиртоваго раствора ѣдкаго кали, смѣсь кипятилась въ продолженіи часа на водяной банѣ и затѣмъ выпаривалась до суха. Остатокъ растворялся въ 500 куб. с. воды и титровался N/2 сѣрной кислотой съ фенолфталеиномъ въ качествѣ индикатора.

Число связанныхъ куб. с. ѣдкаго кали, умноженныхъ на 28, показываетъ число омыленія.

Въ-пятыхъ, для опредѣленія летучихъ кислотъ, высчитанныхъ на валеріановую кислоту, ⁵⁾ 25 гр. настойки выпаривались на водяной банѣ до суха въ присутствіи 1 куб. с. 33% раствора углекислаго натрія, остатокъ растворялся въ 100 куб. с. воды, прибавлялось 20 куб. с. офи-

¹⁾ Helfenberger Annalen, (1900) S. 342 и 343 (1897) S. 289.

²⁾ Pharm. Centralhalle; 1901 S. 283.

³⁾ Pharm. Ztg. 1895 S. 611.

⁴⁾ Helfenberger Annalen, 1897 S. 289.

⁵⁾ Pharm. Centralhalle, 1901 S. 311.

ціальной фосфорной кислоты и жидкость перегонялась до получения 100 куб. с. дестиллята. 100 куб. с. дестиллята отфильтровались и титровались N/10 раствором ѓдкаго кали съ фенолфталеиномъ въ качествѣ индикатора; къ израсходованнымъ куб. с. ѓдкаго кали прибавлялось одна десятая его часть.

Число потраченныхъ куб. с. ѓдкаго кали, помноженное на 0,0102 т. е. молекулярный вѣсъ валеріановой кислоты, даетъ количество содержащихся въ 25 гр. настойки свободныхъ и связанныхъ летучихъ кислотъ, высчитанныхъ по валеріановой кислотѣ.

Въ-шестыхъ, было опредѣлено количество золы, для чего 10 гр. настойки выпаривались въ платиновой чашкѣ на водяной банѣ до суха. Остатокъ осторожно обугливался и выщелачивался горячей водой; далѣе, по окончательному обезугливанію остатка, къ нему же прибавлялась профильтрованная жидкость и все это выпаривалось на водяной банѣ до суха; остатокъ прокаливался до темнаго каленія и взвѣшивался до постояннаго вѣса.

Наконецъ для опредѣленія щелочности золы, зола растворялась въ горячей водѣ и къ профильтрованному раствору прибавлялось 10 куб. с. N/10 сѣрной кислоты, жидкость кипятилась для удаленія угольной кислоты и, по охлажденіи, титровалась обратно N/10 растворомъ ѓдкаго кали съ фенолфталеиномъ въ качествѣ индикатора.

Полученные результаты показываетъ слѣдующая таблица:

Таблица № 1-а.

Настойки.	Удѣльный вѣсъ.	Сухой остатокъ въ %.	Кислотное число.	Число омыленія.	Валеріан. кислота въ %.	Зола въ %.	Содер. въ 100 ч. золы К ₂ СО ₃ .	
Германская.	0.8996	3.06	3.42	45.92	0.256	0.137	36.24	
№ 1 . . .	Русскія.	0.9020	3.08	1.68	51.24	0.289	6.134	40.10
№ 2 . . .		0.9015	2.70	1.74	40.04	0.267	0.130	32.07
№ 3 . . .		0.9067	3.56	2.50	55.04	0.300	0.110	42.52
№ 4 . . .		0.9058	3.39	1.80	53.76	0.292	0.128	46.42
№ 5 . . .		0.9044	3.42	2.00	52.12	0.288	1.142	43.81
№ 6 . . .		0.9080	3.90	1.94	58.20	0.310	0.137	51.24

Для сравненія вышеприведенныхъ моихъ данныхъ съ данными, полученными при изслѣдованіи настоекъ изъ германскаго корня приведу слѣд. таблицу К. Dieterich'a: 1)

Таблица № 1-б.

Германскія настойки.	Удѣльный вѣсъ при 15°С.	Сухой оста- токъ въ %.	Кислотное число.	Число омы- ленія.
№ 1	0.9113	4.24	3.21	36.35
№ 2	0.9065	3.68	3.80	—
№ 3	0.9105	3.93	2.64	55.11
№ 4	0.9070	3.12	5.64	37.00
№ 5	0.9094	2.98	5.64	37.00
№ 6	0.9064	3.38	—	—
№ 7	0.9082	3.18	4.06	70.79
№ 8	0.9980	3.27	4.97	44.80

При сравненіи обѣихъ выше приведенныхъ таблицъ мы видимъ, что удѣльный вѣсъ германскихъ настоекъ; изслѣдованныхъ Dieterich'омъ болѣе высокъ, чѣмъ у русскихъ; послѣднее различіе въ удѣльномъ вѣсѣ объясняется тѣмъ, что по германской фармакопей при приготовленіи валеріановой настойки берется 68° спиртъ, тогда какъ у насъ для той же цѣли употребляется 70° спиртъ.

Въ количествѣ сухого остатка у обѣихъ сортовъ никакихъ особыхъ различій не наблюдается.

Въ кислотномъ числѣ замѣтна рѣзко выраженная разница: германскія настойки содержатъ большее количество свободныхъ кислотъ, чѣмъ русскія.

Что же касается числа омыленія, то въ моихъ настойкахъ съ повышеніемъ сухого остатка повышается и число омыленія; у Dieterich'a же такой закономерности не наблюдается, напр. настойка № 1, содержащая больше всего сухого остатка, обладаетъ самымъ меньшимъ числомъ омыленія. Далѣе при моихъ опытахъ рѣзкихъ отступленій въ числѣ омыленія тоже не наблюдается, но число омыленія у Die-

1) Helfenberger Annalen 1900 S. 342.

terich'a колеблется между 37,00—70,79. Въ нѣкоторыхъ настойкахъ Dieterich'a, обладающихъ почти однимъ и тѣмъ же количествомъ сухого остатка наблюдается рѣзкое различіе въ числѣ омыленія, напр.

настойка № 7	сухой остатокъ	3,18	число омыл.	70,79
„ № 4	„	3,12	„	37,00

Итакъ, изъ обѣихъ выше приведенныхъ таблицъ — таблицы моихъ изслѣдованій и изслѣдованій Dieterich'a — видно, что между полученными результатами существенной разницы не имѣется. При аналитическомъ изслѣдованіи настойки различнаго происхожденія даютъ различные константы; приготовленныя изъ различныхъ сортовъ корня настойки отличаются, хотя въ болѣе или менѣе опредѣленныхъ предѣлахъ, другъ отъ друга, но въ общемъ при всѣхъ образцахъ съ повышеніемъ удѣльнаго вѣса замѣчается и повышеніе остальныхъ константовъ.

Данное колебаніе аналитическихъ константовъ у различныхъ образцовъ объясняется многими причинами. Такъ на доброкачественность корня оказываетъ вліяніе мѣстность произрастанія, время собиранія, лежалость товара и т. д.

Такимъ образомъ изъ выше приведенныхъ таблицъ можно сдѣлать представленіе, что препараты, приготовленные изъ дикорастущей и культивированной валеріаны, не обнаруживаютъ замѣтнаго различія въ составѣ.

Эфирно-спиртная настойка. *Tinctura Valerianae aetherea.* —

Эта настойка какъ и предыдущая приготовлялась по предписанію Россійской фармакопеи, а именно: 1 вѣсовая часть крупнаго порошка валеріановаго корня настаивалась съ 4 вѣсовыми частями 90° спирта въ продолженіи 4 сутокъ, затѣмъ прибавлялись 2 вѣсовыя части этиловаго эфира и настаиваніе продолжалось еще трое сутокъ, послѣ чего жидкость сливалась, въ нее же выжимался остатокъ и процѣживалась сквозь бумагу.

Эфирно-спиртная настойка валеріаны прозрачна, желтовато-бурого цвѣта и характернаго запаха.

При оцѣнкѣ ея были примѣнены тѣ же методы какъ и у предыдущей настойкѣ.

Результаты изслѣдованія показываетъ слѣдующая таблица:

Таблица № 2-а.

Настойки.	Удѣльный вѣсъ.	Сухой остатокъ въ 0/0.	Кислотное число.	Число омыленія.	Валеріановая кислота въ 0/0.	Зола въ 0/0.	
Германская . . .	0.8070	1.15	1.40	19.04	0.228	0.0	
№ 1	Русскія.	0.8085	1.23	21.98	2.255	0.0	
№ 2		0.8046	0.960	1.29	20.72	0.234	0.02
№ 3		0.8113	1.57	1.57	27.16	0.273	0.0
№ 4		0.8081	1.30	1.23	24.36	0.256	0.01
№ 5		0.8062	1.30	1.34	25.21	0.254	0.0
№ 6		0.8101	1.59	1.09	28.40	0.276	0.03

Результаты, полученные К. Dieterich'омъ ¹⁾ при изслѣдованіи эфирно-спиртныхъ германскихъ настоекъ показываетъ слѣдующая таблица:

Таблица № 2-б.

Германскія настойки.	Удѣльный вѣсъ при 15°С.	Сухой остатокъ въ 0/0.	Кислотное число.	Число омыленія.
№ 1	0.8178	1.11	1.26	—
№ 2	0.8165	1.19	—	—
№ 3	0.8184	1.54	2.97	27.03
№ 4	0.8175	1.33	—	—

Изъ таблицъ видно, что и эти настойки въ сущности ни чуть не отличаются другъ отъ друга, что даетъ поводъ къ заключенію о полной тождественности обоихъ корней.

При изслѣдованіи эфирно-спиртныхъ настоекъ Dieterich довольствовался, за малыми исключеніями, только опредѣленіемъ удѣльнаго вѣса и сухого остатка, но послѣдніе служатъ и главными факторами для опредѣленія доброкачественности настойки.

¹⁾ Helfenberger Annalen, 1900 S. 343.

Сравнивая однако данныя, полученныя при изслѣдованіи спиртной настойки съ таковыми эфирно-спиртной, замѣчается весьма рѣзко выраженная разница: при послѣдней, какъ это видно изъ предыдущихъ таблицъ, получаются относительно гораздо низшія цифровыя данныя.

Жидкій экстрактъ *Extractum Valerianae fluidum*.—Жидкій валеріановый экстрактъ готовится слѣдующимъ образомъ: 100 ч. мелкаго порошка валеріановаго корня смѣшиваютъ съ таковымъ количествомъ жидкости, состоящей изъ двухъ частей 90° спирта и 1 ч. воды, которое необходимо для полнаго смачиванія порошка. Смѣсь оставляютъ на 4—6 часовъ въ хорошо закупоренной банкѣ и кладутъ въ перколяторъ. Затѣмъ прибавляютъ жидкость въ такомъ размѣрѣ, чтобы порошокъ ею былъ покрытъ, и, какъ только изъ нижняго отверстія перколатора начинаетъ вытекать жидкость, его закрываютъ и оставляютъ на 24—48 часовъ при обыкновенной температурѣ, послѣ чего кранъ открываютъ настолько, чтобы въ минуту вытекало не болѣе 15—20 капель. По полученіи первыхъ 85 частей перколята, приемникъ мѣняютъ и извлеченіе продолжаютъ новыми порціями растворителя до полнаго извлеченія порошка. Жидкость, полученную при второмъ извлеченіи, выпариваютъ по возможности при низкой температурѣ до 15 частей, которыя прибавляются первому перколяту, чтобы получилось вмѣстѣ 100 частей экстракта. Жидкій валеріановый экстрактъ темнобурого цвѣта и характернаго запаха.

Для оцѣнки его были примѣнены тѣ же методы, какъ и при настойкахъ, только при опредѣленіи сухого остатка, въ виду затруднительности достиженія постоянного вѣса при работѣ съ большимъ количествомъ, было взято не 10 грам., какъ при настойкахъ, а 2 грамма. Вслѣдствіе нерастворимости экстракта въ 90° спиртѣ, при опредѣленіи кислотнаго числа, онъ растворился въ водѣ, а спиртъ прибавлялся въ количествѣ, достаточномъ для полученія прозрачнаго раствора.

Достигнутые при этомъ результаты показываетъ приведенная таблица:

Таблица № 3.

Экстракты.	Удѣльный вѣсъ.	Сухой остатокъ въ ‰.	Кислот- ное чи- сло.	Число омыленія.	Валеріан. кислота въ ‰.	Зола въ ‰.	Содер. въ 100 ч. зола K ₂ CO ₃ .
Германскій	1.002	17.58	17.24	240.0	1.08	1.17	38.10
№ 1 . . .	Русскія.	1.013	18.00	9.58	281.0	1.12	39.25
№ 2 . . .		1.000	15.45	8.70	200.0	0.98	28.07
№ 3 . . .		1.020	20.18	11.20	304.0	1.20	44.55
№ 4 . . .		1.014	18.94	8.64	309.0	1.17	43.24
№ 5 . . .		1.013	18.42	9.75	289.0	1.14	40.14
№ 6 . . .		1.021	21.24	9.62	343.0	1.21	49.22

Какъ извѣстно, данная вѣсовая единица жидкаго экстракта соотвѣтствуетъ таковой единицѣ сухого матеріала. Переведа эту единицу настойки, а именно: одна часть экстракта должна соотвѣтствовать пяти частямъ настойки, нужно отмѣтить тотъ интересный фактъ, что посредствомъ способа, примѣннаго при приготовленіи экстракта—перколяціи—достигается болѣе полное извлеченіе, чѣмъ при обыкновенномъ настаиваніи.

Что касается содержанія марганца въ галеновыхъ препаратахъ валеріаны, то въ 50 куб. с. какъ настойки, такъ и экстракта выше описанными реакціями онъ не былъ обнаруженъ.

Валеріановое масло. Какъ видно, выше изложенныя литературныя данныя относятся исключительно къ Западно-Европейской валеріанѣ.

Что касается изслѣдованія масла, приготовленнаго изъ русской дикорастущей валеріаны, то въ литературѣ относительно его никакихъ указаній не встрѣчается; въ торговлѣ же оно совершенно отсутствуетъ.

Въ виду этого вопросъ до сихъ поръ остался открытымъ, существуетъ-ли вообще какое либо различіе между двумя упомянутыми сортами.

Задавшись вообще цѣлью установить тождество между галеновыми препаратами германской культивированной и русской дикорастущей валеріаны, я и масло старался охарак-

теризовать въ химическомъ отношеніи съ медицинской точки зрѣнія. Для этой цѣли было приготовлено свѣжее валеріановое масло, какъ изъ дикорастущаго, такъ и изъ культивированнаго германскаго корня. Для полученія русскаго масла было взято 20 К-го, находящагося въ торговлѣ нашего дикорастущаго валеріановаго корня, а для нѣмецкаго въ свою очередь—10 К-го.

Перегонка производилась водяными парами, т. е. обще принятымъ способомъ. Дестиллятъ собирался въ флорентинской бутылкѣ, насыщался хлористымъ натріемъ и отстаивался; масло отдѣлялось отъ воды, сушилось надъ безводнымъ сѣрнокислымъ натріемъ и процѣживалось сквозь бумагу.

20 К-го русскаго корня дали около 35 гр. эфирнаго масла, а 10 К-го германскаго—около 25 гр. Полученный мною изъ русскаго корня болѣе низкій процентъ масла объясняется присутствіемъ въ продажномъ корнѣ большого количества песку.

При моихъ опытахъ, кромѣ вышеупомянутыхъ лично приготовленныхъ двухъ образцовъ, я еще пользовался однимъ торговымъ образцомъ масла; для оцѣнки ихъ было опредѣлено: во перв. Удѣльный вѣсъ въ пикнометрѣ при 15° С. Во-вторыхъ, вращеніе плоскости поляризаціи, въ третьихъ, кислотное число.

Кислотное число показываетъ, сколько миллиграммовъ КОН требуется для нейтрализаціи содержащихся въ 1 граммѣ масла свободныхъ кислотъ.

Для опредѣленія кислотнаго числа 1 гр. масла растворялся въ 50 куб. с. предварительно нейтрализованнаго 90° спирта и титровался N/10 спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали, съ фенолфталеиномъ въ качествѣ индикатора.

Въ-четвертыхъ, эфирное число.

Установлено, что многія эфирныя масла содержать эфиробразныя соединенія, компонентами которыхъ, съ одной стороны, являются алкоголи формулы $C_{30}H_{18}O$ или $C_{10}H_{20}O$, а съ другой стороны радикалы жирныхъ кислотъ. Почти безъ исключенія эфиры эти являются самыми существенными составными частями маселъ. Въ медицинѣ, въ виду ихъ цѣлебныхъ свойствъ, по нимъ опредѣляютъ добро-

качественность масла. Кроме того, они являются носителями ароматного запаха, высоко цѣнимаго въ парфюмерии. Вслѣдствіе этого количественное опредѣленіе эфировъ имѣеть большое значеніе при оцѣнкѣ того или другого масла.

Опредѣленіе это производится посредствомъ количественнаго омыленія.

Методъ этотъ къ эфирнымъ масламъ впервые былъ примѣненъ А. Кремел'омъ ¹⁾. Практическое же значеніе онъ приобрѣлъ только послѣ научнаго установленія характера омыляемыхъ соединений.

Эфирное число показываетъ сколько миллиграммовъ КОН требуется для разложенія эфировъ, находящихся въ 1 гр. масла.

Въ-пятыхъ, число омыленія, для чего 3 гр. масла смѣшались съ 20 куб. с. N/2 спиртнаго раствора ѣдкаго кали и кипятились въ теченіи часа на водяной банѣ; послѣ охлажденія жидкость разбавлялась съ 50 куб. с. воды и избытокъ ѣдкаго кали титровался обратно N/2 сѣрной кислотой съ фенолфталеиномъ въ качествѣ индикатора. Сумма кислотнаго и эфирнаго чиселъ составляетъ число омыленія.

Результаты изслѣдованія приведены въ слѣдующей таблицѣ:

Таблица № 4.

М А С Л А.	Удѣльный вѣсъ.	Вращенія плоск. поляриз.	Кислотное число.	Число омыленія.	Эфирное масло.
Германское. . .	0.9598	$\alpha_D - 31^{\circ}.00'$	16.32	99.11	83.39
Русское	0.9448	$\alpha_D - 26^{\circ}.90'$	8.99	99.97	90.98
Продажное. . .	0.9702	$\alpha_D - 31^{\circ}.38'$	4.69	88.04	83.35

Изъ таблицы № 4 нужно отмѣтить слѣдующее:

По литературнымъ даннымъ вращеніе плоскости поляризаціи валериановаго масла выражается α_D , —8° до—13°, между тѣмъ какъ масла мною изслѣдованныя вращали α_D , —26°, 90' до—31°, 38'. Изъ этого слѣдуетъ заключить, что въ литературѣ вкралась довольно значительная ошибка. Кроме

¹⁾ Pharm. Post 21 (1888) 789, 821.

ВЫВОДЫ.

На основаніи вышеизложенныхъ данныхъ можно сдѣлать слѣдующія выводы:

1) Русская дикорастущая валеріана по своей врачебной цѣнности во всякомъ случаѣ не хуже германской культивированной.

2) Между германскимъ культивированнымъ и русскимъ дикорастущимъ валеріановымъ корнемъ въ анатомическомъ отношеніи никакихъ различій не наблюдается.

3) Приготовленные изъ различныхъ образцовъ валеріановаго корня настойки сравнительно мало отличаются другъ отъ друга; въ общемъ, при всѣхъ образцахъ съ повышеніемъ удѣльнаго вѣса повышаются и всѣ другіе константы, кромѣ кислотнаго числа.

4) Кислотное число у германскихъ настоекъ болѣе высоко, чѣмъ у русскихъ.

5) Во всѣхъ константахъ, кромѣ кислотнаго числа, между русскими и германскими настойками существеннаго различія не наблюдается.

6) При извлеченіи корня валеріаны спиртомъ достигается въ настойкахъ большее содержаніе составныхъ началъ, чѣмъ при извлеченіи эфиромъ.

7) Предположеніе Carles о томъ, что будто-бы органическія соединенія марганца, содержащіяся въ валеріанѣ, могутъ имѣть значеніе при цѣлебномъ дѣйствіи корня, врядъ ли обосновано, такъ какъ въ галеновыхъ препаратахъ валеріаны марганца не содержится.

8) Указанное въ литературѣ колебаніе кислотнаго числа валеріановаго масла (25—50) повидимому не подтверждается: какъ масла лично приготовленныя, такъ и продажный образецъ имѣли меньшую кислотность (4,69—16,32).

9) Какъ германскій, такъ и русскій валеріановый корень оба содержатъ незначительное количество соединеній марганца.

10) Излѣдованное валеріановое масло обладало лѣвымъ вращеніемъ $(\alpha)_D = -26^{\circ},90'$ до $-31^{\circ},38'$.

11) Въ числѣ омыленія, эфирномъ числѣ и во вращеніи плоскости поляризаціи у русскаго и германскаго валеріановаго масла существенной разницы не наблюдается.

П О Л О Ж Е Н І Я.

1. Недостаточное изучение бѣлковой молекулы составляетъ существенное затрудненіе въ объясненіи важныхъ физико-химическихъ явленій жизни.

2. Принятая теперь классификація бѣлковъ не можетъ быть признана рациональной.

3. Изъ существующихъ методовъ для опредѣленія доброкачественности коровьяго масла, выдерживаетъ критику только проба на фитостеринъ.

4. Опредѣленіе сѣрной кислоты по способу Raschig'a заслуживаетъ вниманіе ввиду скорости и точности.

5. Выработка практическаго способа для полученія сахара изъ клѣтчатки безусловно составляетъ какъ научное, такъ и громадное экономическое значеніе.

6. Химическія и физическія свойства токсиновъ до сихъ поръ еще мало изучены.

7. Для поднятія отечественной химико-фармацевтической промышленности необходимо воспрепятствовать ввозу иностранныхъ, такъ называемыхъ, патентованныхъ средствъ.

CURRICULUM VITAE.

Эдуардъ Яковлевичъ Заринъ, лютеранскаго вѣроисповѣданія, уроженецъ Лифляндской губ., родился въ 1876 году. Среднее образованіе получилъ въ Венденскомъ Реальномъ училищѣ, послѣ чего поступилъ въ аптеку Оссе въ Астрахани. Экзаменъ на званіе аптекарскаго помощника выдержалъ при Императорскомъ Казанскомъ Университетѣ. Въ 1902 г. поступилъ на фармацевтическое отдѣленіе медицинскаго факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета, гдѣ, прослушавъ курсъ фармацевтическихъ наукъ, былъ удостоенъ степени провизора. Въ 1905 году, выдержавъ экзамены на степень магистра фармаціи, при Императорскомъ Московскомъ университетѣ, поступилъ въ Химическій Институтъ профессора Фрезеніуса въ Висбаденѣ, гдѣ специально изучалъ разные отдѣлы аналитической химіи. Въ августѣ 1906 г. былъ назначенъ штатнымъ ассистентомъ при названномъ институтѣ, каковую должность занималъ до августа 1907 г. Въ іюнѣ 1908 г. назначенъ и. д. помощника Завѣдывающаго Сельско-Хозяйственно-Бактеріологической Лабораторіей Главнаго Управленія Землеустройства и Земледѣлія.

Настоящую работу подъ заглавіемъ: „О галеновыхъ препаратахъ изъ торговыхъ сортовъ валеріаны“ представляетъ въ качествѣ диссертациі на степень магистра фармаціи.