

615
7

Левин Н.М.

К Вопросу о природе
Куссина

615

Левин Н.М.
Вопросы

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

411



къ ВОПРОСУ

О ПРИРОДѢ КУССИНА.

*29/11/98
Борисов*
—
ЛЧН

ДИССЕРТАЦІЯ
НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ
лекаря Н. М. ЛЕВИНА.

Химическое изслѣдованіе изъ Фармацевтической Лабораторіи Профессора
С. А. ПРЖИБЫТЕКА.

Цензорами диссертаций, по порученію Конференціи, были профессоры:
С. А. Пржыбытекъ, Н. В. Соколовъ и приватъ-доцентъ М. В. Яновскій.



2012

1972

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія В. С. Эттингера, Казанская, № 44.

1892.

615

Докторскую диссертацио лекаря Н. М. Левина подъ заглавиемъ: «Къ вопросу о природѣ куссина» печатать разрѣшается, съ тѣмъ, чтобы, по отпечатаніи оной, было представлено въ Конференцію ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи 500 экземпляровъ ея. С.-Петербургъ, Ноября 4-го дня 1892 года.

Ученый Секретарь *Насиловъ.*

ПЕРЕОБЛІК



Уже болѣе 200 лѣтъ употребляются въ Абиссиніи цвѣтки и плоды куссовааго дерева, какъ самое обыкновенное домашнее средство противъ ленточныхъ глистъ. Для этой цвѣли въ каждой деревнѣ той отдаленной гористой страны разводится это великолѣпное дерево, которое (по Munzinger'у) нѣсколько напоминаетъ липы, ростущія въ нѣмецкихъ деревняхъ.

Pereira обстоятельно знакомитъ насъ съ исторіею этого дерева. Но здѣсь является вопросъ, слѣдуетъ-ли отнести къ «куссо» при водимое имъ, какъ самое древнѣе, сообщеніе объ этомъ деревѣ, появившееся въ 1681 году. Въ сочиненіи Sobi Ludolfi, alias Lentholdicti, Historia aethiopica, Forankfurti 1681 lib I cap. IX мы читаемъ слѣдующее: «Aliam arborem N. Godignus laudat contra ventris lumbricosos valde proficuam; hos enim ex usu carnis crudi gigni: Habessinos singulis mesibus fructu hujus arboris alvum purgare atque sic vermes illos necare memorat». Конечно, подъ плодомъ въ данномъ случаѣ слѣдуетъ понимать сѣмена, которыя (по Heuglin'у) еще болѣе дѣйствительны, чѣмъ цвѣтки. Первая вѣрная сообщенія объ этомъ деревѣ даетъ намъ James Bruce, который во время своего путешествія къ источникамъ Нила познакомился съ этимъ глистогоннымъ средствомъ и его происхожденіемъ. Онъ назвалъ дерево «куссо», описаніе и изображеніе котораго онъ даетъ въ честь естествоиспытаеля Joseph'a Banks'a (1743—1820) — «Banksia Abyssinica». Такъ какъ это имя со временемъ Linneя младшаго почти исчезло, то Willdendow назвалъ дерево «куссо» въ честь Кенигсбергскаго профессора и аптекаря K. G. Hagen'a (1749—1829) «Hagenia». Kunth получилъ отъ французскаго врача въ Константинополѣ въ 1809 году пробы цвѣтковъ «куссо», которые онъ рассматривалъ, какъ нѣчто новое, и производящее растеніе этихъ цвѣтковъ онъ описалъ подъ именемъ Brayera anthelminthica. Однако позже (1834) изъ изслѣдований Fresenius'a выяснилось, что Brayera Kunth'a ничто иное, какъ Hagenia Willdendow'a.

Kusso, Koso, Kousso, Kwoso, Cusso, Cousso, Cotz, Cobotz — все

это — собственныея (употребляемыя въ Абиссинії) имена, какъ ленточной глисты, такъ средства противъ ие. Слово Anthelmintica происходитъ отъ ἀγαντι (противъ) и ἔλμιν (глиста), т. е. глистогонное. Въ Европѣ цвѣтки куссо употребляются, какъ глистогонное, только со второй половины нашего столѣтія, хотя Bruce познакомилъ насъ съ этимъ средствомъ еще въ концѣ прошлаго столѣтія. Производящее растеніе этихъ цвѣтковъ относится къ семейству розоцвѣтныхъ (Fam. Rosaceae) и роду *Hagenia* Lam: *Hagenia abyssinica* Willd. (синон. *Brayera anthelminthica* Kunth, *Bankesia abyssinica* Bruce, *Cusso*, *Coso*, *Kuso* и т. д.)¹⁾.

Химический составъ. Wittstein²⁾ первый подвергнулъ цвѣтки куссо обстоятельному химическому изслѣдованию и нашелъ слѣдующія составныя части: жирное масло съ хлорофилломъ, воскъ, горько-царапающаго вкуса смолу, дубильное вещество, дающее съ желѣзомъ синій или голубой осадокъ, сахаръ, гумми, соли. Viale и Latini³⁾ указываютъ еще на своеобразную органическую отдѣльную кислоту (*Hagenia säure*), которую Flückiger (l. c.) не считаетъ чистымъ веществомъ. По авторамъ, кислота эта находится въ цвѣткахъ въ связанномъ состояніи съ амміакомъ. Изслѣдованія Bedall'я⁴⁾, произведенныя въ 1859 году, показываютъ, что въ цвѣточныхъ стебелькахъ заключаются слѣдующія составныя части: бѣлая горько-царапающаго вкуса смола, дубильное вещество, дающее съ желѣзомъ синій осадокъ, сахаръ, крахмаль, гумми, воскъ и хлорофиллъ, щавелевая и молочная кислоты; въ цвѣткахъ кромѣ того еще амміакъ, своеобразное эфирное масло, жирное (стеаропептеновое) масло, валеріановая и уксусная кислоты; молочной кислоты не найдено; среди минеральныхъ составныхъ частей найдена борная кислота.

Дѣйствующее начало цвѣтковъ куссо есть приведенная горько-царапающаго вкуса смола, названная куссиномъ или коссиномъ (*Koussin* Bedall'я) или теніномъ (*taeniiin* Pavesi). Разные изслѣдова-

¹⁾ Краткое описание составлено по слѣд. источникамъ: Köhler's Medicinal Pflanzen 1887 таб. 84. Томъ I. Bergu Schmidt. Officinelle Gewächse. 1863. Томъ IV. Tabl. XXV f. Flückiger. Archiv. f. Pharmacice. 1874, стр. 193.

²⁾ Wittstein. Vierteljahresschrift f. pract. Pharmacie т. VIII, стр. 190. 1859.

³⁾ Viale и Latini Correspondenza scientif in Romadel 20 Nov. 1855 (цитир. по Wittstein'у).

⁴⁾ Bedall. Vierteljahr. f. pract. Pharm., стр. 481. 1859.

тели описываютъ его различно. Смолистое, горько-царапающее вкуса вещество, добытое Wittstein'омъ въ 1840 году, въ томъ же году Martin'у¹⁾ удалось получить въ кристаллическомъ видѣ, Willing²⁾ приписываетъ ему кислотные свойства. Pavesi³⁾ удалось выдѣлить это вещество посредствомъ спирта съ известью. Методомъ Pavesi для полученія куссина воспользовался также аптекарь Bedall (l. c.) Для этого грубо-измельченные цветки кусса, смѣшанные съ известью, настаиваются со спиртомъ. Спиртовая вытяжка подвергается перегонкѣ на водяной банѣ, спиртъ вполнѣ отгоняютъ; остающуюся жидкость фильтруютъ (по охлажденію), слабо насыщаютъ уксусной кислотой, выпавшій осадокъ промываютъ водой и сушатъ его при обыкновенной или слабоповышенной температурѣ. Полученный такимъ образомъ куссинъ образуетъ порошокъ, большую частью слегка отливающій желтымъ цветомъ, при сильномъ увеличеніи обнаруживающій кристаллическое сложеніе, безъ запаха, царапающаго, горькаго вкуса и кислой реакціи. При высушиваніи препарата при очень слабомъ нагреваніи онъ болѣе или менѣе желтѣетъ, при болѣе высокой температурѣ — бурѣеть. Осторожно приготовленный и высущенный препаратъ въ малыхъ количествахъ безъ запаха, въ большихъ — съ своеобразнымъ, напоминающимъ юфть, запахомъ. Куссинъ Bedall'я отъ прибавленія уксусной кислоты образуетъ болѣе или менѣе кристаллическій порошокъ, состава $C_{26} H_{44} O_5$. Цветки даютъ его не болѣе 3%. Bedall'ю принадлежитъ заслуга, что онъ ввелъ это вещество, какъ глистогонное средство.

Flückiger и Buri (l. c.) для своихъ изслѣдований въ 1874 пользовались прекраснымъ, чистымъ, ясно кристаллическимъ препаратомъ Merck'a. Въ настоящее время слѣдуетъ строго установить, что куссинъ, какъ и филициновая кислота, является въ двухъ видахъ: аморфномъ и кристаллическомъ. Куссинъ, описанный Wittstein'омъ, Pavesi, отчасти также Bedall'емъ, есть собственно куссинъ аморфный. Куссинъ Bedall'я можно скорѣе рассматривать какъ смѣсь кристаллическаго и аморфнаго куссина. Для полученія кристаллическаго по Liotard'у⁴⁾ порошокъ цветковъ кусса обрабатывается известью

¹⁾ Martin. Bullet. de Therap. XXIX. 285 (цитир. по Wittstein'у).

²⁾ Willing. Bucher's N Repertorium 1855 IV. 51 (цитир. по Bedall'ю).

³⁾ Pavesi. W. H. Giornal di Pharm. di Torino. Journ. de Pharm. d'Anvers Octob 1858. 452 (цитир. по Wittstein'у).

⁴⁾ Liotard—Реф. въ Chemisch. Centralblat., стр. 840. 1888.

(2 ч. на 100 ч. цветковъ), извлекается 80% алкогольемъ, затѣмъ кипящей водой. Вытяжка послѣ фильтрованія подвергается перегонкѣ; остатокъ смѣшиваются съ крѣпкой уксусной кислотой; выпавшій осадокъ промывается водой, сушится при слабомъ нагреваніи и обрабатывается растворомъ соды, причемъ образуется нерастворимый въ хлороформѣ натрій куссинатъ и посредствомъ хлороформа освобождается отъ приставшихъ танина и смолы. Раствореніемъ соли въ водѣ, обработкой уксусной кислотой, промываніемъ осадка водой, раствореніемъ осадка въ 90° спиртѣ и осторожнымъ выпариваніемъ получаютъ чистый, кристаллический куссинъ. Для полученія кристаллическаго куссина мы пользовались способомъ Poulson'a¹⁾, посредствомъ котораго аморфный филицинъ переводится въ кристаллическій. Если продажный кристаллическій препаратъ куссина обработать эфиромъ, эфирный растворъ куссина отфильтровать для отдѣленія отъ нерастворимыхъ въ эфирѣ веществъ, то послѣ испаренія эфира на днѣ чашечки видны прекрасныя, свѣтложелтые, микроскопическая, отдѣльные иглы, располагающіяся въ видѣ розетокъ или лучистыхъ пучковъ. По мѣрѣ удаленія отъ дна чашечки къ периферіи кристаллическое сложеніе становится менѣе замѣтнымъ, а на самой периферіи эфирнаго остатка свѣтложелтый куссинъ производить впечатлѣніе аморфнаго вещества. Изслѣдованіе этого остатка подъ микроскопомъ показало намъ, что на днѣ чашки мы имѣемъ чистый кристаллический куссинъ, по мѣрѣ удаленія къ периферіи къ кристаллическому куссину примѣшивается аморфный куссинъ, а на самой периферіи среди аморфнаго куссина видны только слѣды кристаллическаго куссина.

Кристаллическій куссинъ подъ микроскопомъ представляется въ видѣ длинныхъ, короткихъ призмъ, поверхность которыхъ представляетъ поперечную полосатость; эти призмы нерѣдко слагаются въ видѣ отдѣльныхъ пластинокъ, налагаются другъ на другѣ, кромѣ того видны также обломки этихъ призмъ. На основаніи оптическихъ изслѣдованій Groth'a²⁾ твердо установлено, что эти кристаллы принадлежать къ ромбической системѣ. Если концентрированную сѣрную кислоту при температурѣ, не превышающей 15°Ц., насытить куссиномъ, то онъ на холodu выдѣляется въ видѣ прос-

¹⁾ Poulson. Reф. въ Chemisches Central-Blatt 1891, т. II, стр. 673.

²⁾ Archiv f. Pharmacie 1874, р. 3, т. V, 1874, стр. 193.

тыхъ, ромбическихъ кристалловъ или въ видѣ звѣздообразныхъ группъ, но главнымъ образомъ въ видѣ кристаллическихъ двойниковъ съ входящими углами [Flückiger¹⁾]. Удѣльный вѣсъ куссина столь значителенъ, что въ сѣрной кислотѣ уд. в. 1,842, при температурѣ 14° куссинъ быстро падаетъ на дно [Flückiger²⁾]. Цвѣтъ кристаллическихъ иголъ напоминаетъ цвѣтъ сѣры, болѣе толстая призмы темножелтаго цвѣта, болѣе тонкія блестящаго, синевато-блѣлаго цвѣта. Онъ имѣеть нѣсколько непрѣятный, слабо смолистый запахъ (по Flückiger'у, безъ запаха), безъ вкуса, не измѣняетъ лакмусовой бумаги, смоченной водою или спиртомъ. При продолжительномъ нагреваніи при 100° куссинъ столь же мало измѣняется, какъ при сплавленіи. Нагрѣтый куссинъ около 140° начинаетъ размягчаться и плавится при 142° безъ разложенія; по охлажденіи сплавленный куссинъ остается вполнѣ прозрачнымъ; но при соприкосновеніи этого аморфнаго куссина съ каплей спирта тотчасъ развиваются во многихъ пунктахъ пучки лучисто-расходящихъ кристалловъ. Явленіе это (по Flückiger'у) можно прекрасно наблюдать подъ микроскопомъ и можетъ быть повторяемо съ самыми незначительными количествами этого вещества. Дѣйствіемъ воды нельзѧ вызвать это превращеніе.

Для опредѣленія точки плавленія мы пользовались трубкой съ оттянутымъ капилляромъ. Въ капиллярной трубкѣ помѣщались нѣсколько кристалликовъ куссина (предварительно высушенного въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой). Трубочка связывалась съ термометромъ, причемъ шарикъ термометра былъ на одномъ уровнѣ съ кристалликами въ капиллярной трубкѣ. Трубка съ термометромъ, укрепленнымъ на штативѣ, помѣщалась въ стаканъ съ вазелиномъ, который при постоянномъ помѣшиваніи нагрѣвался. Такимъ образомъ удалось доказать, что кристаллическій куссинъ плавится при 144°, по Flückiger'у при 142°. При болѣе сильномъ нагреваніи даже незначительныхъ количествъ куссина (по Flückiger'у) становится замѣтнымъ запахъ масляной кислоты, въ то же время происходитъ краснобурое смолистое тѣло, вызывающее въ водномъ разведенномъ растворѣ хлорнаго желѣза бурое окрашиваніе. Если куссинъ нагрѣвать въ струѣ угольной кислоты, то онъ

¹⁾ I. c. t. V. 1874.

²⁾ I. c.

въ сплавленномъ видѣ ползеть по стѣнкамъ трубы, но не сублимируется (Flückiger). Куссинъ очень мало растворимъ въ водѣ: 1000 частей воды при температурѣ 15° растворяютъ 0,0109 ч. куссина (Flückiger).

Для опредѣленія растворимости въ водѣ продажный куссинъ помѣщался нами въ колбѣ съ водою; колба оставлялась въ теченіи недѣли, жидкость каждый день нѣсколько разъ взбалтывалась; по истеченіи недѣли фильтровалась; 275 куб. сант. фильтрата выпаривались досуха; остатокъ растворенъ былъ въ 95% спиртъ и перенесенъ въ чашечку (20,372 гр. вѣса), спиртовый растворъ выпаривался на водянной банѣ досуха. Вѣсь чашечки съ остаткомъ послѣ предварительного высушиванія надъ сѣрной кислотой былъ 20,375 гр. Слѣд. вѣсь остатка 0,003 гр.

При кипяченіи куссина съ водою она слабо опалесцируетъ, при этомъ растворимость его въ водѣ также очень незначительна. Напротивъ, куссинъ очень хорошо растворяется въ эфирѣ, бензолѣ, сѣрнистомъ углеродѣ, хлороформѣ, труднѣе въ крѣпкой уксусной кислотѣ, спиртѣ (1000 ч. послѣдняго (уд. вѣса 0,818) при температурѣ 12° растворяютъ только 2, 3 ч. куссина); но въ кипящемъ спиртѣ онъ отлично растворяется. При медленномъ охлажденіи такихъ растворовъ получаютъ хорошо кристаллизующійся куссинъ, но не при выпариваніи. Точно также куссинъ выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ при охлажденіи изъ насыщенаго горячаго раствора уксусной кислоты. Растворъ куссина въ 20 частяхъ хлороформа въ слоѣ длиною въ 25 мм. не показываетъ никакого вращенія; слой длиною въ 50 мм. мало прозраченъ для этой цѣли. [Flückiger¹⁾]. Въ 2 частяхъ концентрированной сѣрной кислоты растворяется 1 часть куссина при 15° съ образованіемъ желтоватой жидкости, на которую крѣпкая азотная кислота не дѣйствуетъ. Сѣрнокислый растворъ тотчасъ принимаетъ прекрасное, желтое, при болѣе продолжительномъ стояніи на холodu буроватое, затѣмъ красное окрашиваніе, которое при слабомъ нагреваніи вызывается тотчасъ безъ развитія сѣрнистой кислоты. Въ этомъ случаѣ, въ особенности, является запахъ масляной кислоты. Запахъ масляной кислоты развивается также въ томъ случаѣ, если кипятить куссинъ съ азотной кислотой (уд. в. 1,2). Если желтый растворъ куссина

¹⁾ 1. с.

въ концентрированной сърной кислотѣ развести водою, то послѣдній выдѣляется въ видѣ бѣловатой мутi, но при болѣе продолжительномъ стояніи или при нагреваніи покраснѣвшiй сърнокислый растворъ даетъ красные хлопья. Насыщенный на холода спиртовый растворъ куссина при дѣйствiи спиртоваго раствора хлорнаго жељза вначалѣ мало измѣняется, но спустя короткое время онъ окрашивается въ красный цвѣтъ. Подобное же окрашиванiе принимаетъ постепенно этотъ растворъ при соприкосновенiи съ возстановленнымъ жељзомъ. Спиртовый растворъ нейтральнаго, уксуснокислого свинца не вызываетъ осадка въ спиртовомъ куссинѣ. Растворенный въ хлороформѣ куссинъ не измѣняется отъ дѣйствiя брома [Flückiger (I. c.)]. Куссинъ растворяется также въ Ѣдкихъ щелочахъ и ихъ углекислыхъ соляхъ, въ особенности при нагреваніи; щелочный растворъ при продолжительномъ стояніи или скорѣе при нагреваніи переходитъ въ красный цвѣтъ. Всѣ эти наблюденiя надъ свойствами куссина сдѣланы были Bedall'емъ, Flückigerомъ и Buri.

Если къ щелочному раствору прибавить кислоты, то выпадаетъ хлопьями бѣлый аморфный куссинъ (Flückiger). На этомъ-то аморфномъ куссинѣ мы остановимся пѣсколько подробнѣе. Для его полученiя 1 граммъ куссина растворяется въ водномъ растворѣ Ѣдкаго кали (1 : 10), тщательно помѣшиваются палочкой для полнаго смачиванiя куссина и оставляется на 1 день; этотъ растворъ фильтруется въ чашку съ слабой соляной кислотой (обыкновенная соляная кислота разбавлена 10 объемами воды). Фильтрованiе необходимо, потому что въ продажномъ куссинѣ существуютъ примѣси, нерастворимыя въ Ѣдкомъ кали. При фильтрованiи каждая капли раствора куссина даетъ въ чашкѣ аморфные хлопья, которые во все время фильтрованiя тщательно растираются (дабы въ центрѣ выдѣлившагося аморфнаго вещества не оставался кристаллическiй куссинъ), оставляется на одинъ день, въ ожиданiи, что при стоянiи подъ водою онъ сдѣлается кристаллическимъ). Кислоты берется избытокъ, чтобы жидкость въ чашкѣ была кислая. Затѣмъ осадокъ фильтровался, промывался водою для удаленiя хлористаго калия и кислоты, высушивался въ эксикаторѣ надъ сърной кислотой. Подъ микроскопомъ остатокъ этотъ обнаружилъ вполнѣ аморфное строенiе, никакой способности кристаллизоваться онъ также

не обнаруживалъ при храненіи на воздухѣ въ теченіи 4 мѣсяцѣвъ. Точка плавленія нашего аморфнаго куссина 132°Ц . Этотъ аморфный куссинъ безъ запаха, безъ вкуса, нерастворимъ въ водѣ, но растворяется въ эфирѣ, хлороформѣ, сѣрнистомъ углеродѣ, труднѣе въ спиртѣ¹⁾.

Уже Flückiger указывалъ, что отъ аморфнаго куссина можно перейти къ кристаллическому, если спиртовый растворъ куссина, полученный при нагреваніи, медленно охлаждать, тогда выдѣляются желтые кристаллы; точно также аморфный сплавленный куссинъ при соприкосновеніи со спиртомъ способенъ кристаллизоваться. Мне удавалось переходить отъ аморфнаго куссина къ кристаллическому нагреваніемъ эфирнаго раствора куссина въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Уже выше мною было указано, что продажный кристаллическій куссинъ содержитъ также аморфный куссинъ, а для анализа въ особенности для выясненія путемъ сожиганія отношенія аморфнаго вещества къ кристаллическому мнѣ нужно было имѣть совершенно кристаллическій куссинъ. Для этого я воспользовался методомъ Poulsen'a, посредствомъ которого обладающій глистононными свойствами аморфный филицинъ переводится въ кристаллический²⁾. Продажный куссинъ растворялся въ чистомъ эфирѣ; эфирный растворъ фильтровался, такъ какъ въ продажномъ куссинѣ заключаются подмѣси, нерастворимыя въ эфирѣ. Фильтратъ нагревался въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ въ теченіи 24 часовъ на водянной банѣ, затѣмъ переносился въ чашку, поставленъ подъ экскикаторъ надъ сѣрной кислотой для медленнаго испаренія эфира. Остатокъ изъ разныхъ мѣстъ подвергался изслѣдованію подъ микроскопомъ, все чисто кристаллическое отбиралось, а кристаллы, къ которымъ подмѣшано было аморфное вещество, опять растворялись въ эфирѣ и опять подвергались той же операциіи. Такимъ образомъ по истеченіи 65 часовъ удалось намъ доказать, что почти весь аморфный куссинъ перешелъ въ кристаллическій, только кое-гдѣ видны были еще слѣды аморфнаго вещества.

Bedall'ю³⁾ удалось перейти отъ аморфнаго куссина къ кри-

¹⁾ Спиртовый растворъ аморфнаго куссина имѣетъ слабо кислую реакцію.

²⁾ I. c.

³⁾ Pharm. Ztg. 1888, стр. 742, и Реф. въ Chemisch. Centralblatt 1889, стр. 199

сталлическому путемъ обработки аморфнаго куссина петролейнымъ эфиromъ. Остатокъ, остающійся по удалениі петролейнаго эфира, извлекается алкоголемъ, изъ котораго куссинъ кристаллизуется въ свѣтложелтыхъ иглахъ. Добытый мною аморфный куссинъ безусловно чистъ, однороденъ, между тѣмъ какъ аморфный куссинъ, описанный Wittstein'омъ, Pavesi, Bedall'емъ, не говоря уже о томъ, что въ некоторыхъ случаяхъ онъ представлялъ смѣсь кристаллическаго съ аморфнымъ, содержитъ еще постороннія подмѣси. Это непосредственно вытекаетъ изъ самаго способа добыванія. Они получали аморфный куссинъ непосредственно изъ цвѣтковъ куссо, я же получилъ его изъ чистаго кристаллическаго куссина. Этимъ, вѣроятно, слѣдуетъ объяснить, что мой аморфный куссинъ безъ запаха и вкуса, чего мы не находимъ въ аморфномъ куссинѣ прежнихъ изслѣдователей. Точка плавленія аморфнаго куссина Bedall'я и др. 190° , мой аморфный куссинъ плавится при 132° .

Свойства куссина: чистота, однородность, отсутствіе запаха и вкуса несомнѣнно представляютъ цѣнныя свойства въ фармацевтическомъ отношеніи. Не говоря уже о томъ, что назначеніе чистаго препарата куссина имѣеть большее преимущество передъ назначеніемъ цвѣтковъ куссо, которые приходится употреблять въ болѣе значительныхъ количествахъ, которые содержать массу постороннихъ, негодныхъ, даже вредныхъ веществъ, обусловливающихъ, вѣроятно, наблюдаемыя при внутреннемъ употребленіи побочные явленія; да и точная дозировка препарата врядъ-ли возможна, потому что содержаніе дѣйствующаго начала въ цвѣткахъ непостоянно, оно колеблется въ извѣстныхъ предѣлахъ. Но преимущество аморфнаго препарата передъ кристаллическимъ также не подлежитъ сомнѣнію. Уже Buchheim¹⁾ высказывалъ, что аморфный куссинъ Bedall'я слѣдуетъ считать болѣе дѣйствительнымъ, чѣмъ кристаллическій куссинъ Merck'a, изслѣдованный Flückiger'омъ. Flückiger²⁾ находитъ преимущество кристаллическаго куссина передъ аморфнымъ въ томъ, что кристаллическій куссинъ безъ запаха, безъ вкуса. Непріятный запахъ и вкусъ аморфнаго куссина прежнихъ изслѣдователей, вѣроятно, зависитъ отъ нечистоты препарата. Мы видѣли, что и кристаллическій препаратъ,

¹⁾ Buchheim. Archiv f. Pharmacie 1876, ч. 3, т. VIII, стр. 414.

²⁾ I. c.

не смотря на тщательное приготовление, не абсолютно чистъ. Bedall¹), которому въ послѣднее время удалось получить кристаллическій куссинъ изъ аморфнаго, также сомнѣвается въ дѣйствительности кристаллическаго куссина. Объясненіе этого явленія, пока нѣть физиологическихъ наблюдений надъ куссиномъ, мы должны искать въ глистонономъ средствѣ—филицинѣ, тѣлѣ, сходномъ по своимъ химическимъ свойствамъ съ куссиномъ. Очень вѣроятно, что въ тождествѣ химическихъ свойствъ и структуры этихъ двухъ соединеній нужно искать также тождество ихъ физиологического дѣйствія. Филицинъ, по Dacomo²), также представляетъ желтый кристаллический порошокъ, который подъ микроскопомъ оказывается состоящимъ изъ ромбическихъ табличекъ. Онъ также является въ двухъ видаизмѣненіяхъ; аморфномъ и кристаллическомъ. Аморфное вещество [по Poulson'у (I. c.)] плавится при температурѣ 125°Ц., кристаллическое при 184,5°Ц. Физиологическое изслѣдованіе надъ дѣйствиемъ аморфнаго и кристаллическаго филицина (по Poulson'у) показало, что аморфное вещество растворяется въ содержимомъ кишечника, но трудно изъ него всасывается, слѣдовательно болѣе долгое время можетъ оставаться въ соприкосновеніи съ глистами, обитателями кишечнаго канала, и такимъ образомъ, дѣйствовать на нихъ отравляющимъ образомъ, между тѣмъ какъ кристаллическій филицинъ легко всасывается изъ содержимаго кишечника, а потому дѣйствие его ничтожно. Если перенесемъ все сказанное къ куссину, то, кажется, мы найдемъ ключъ къ пониманію того, что аморфный куссинъ долженъ дѣйствовать гораздо энергичнѣе кристаллическаго. Недостаетъ только физиологическихъ экспериментовъ.

Крайне интересно отношеніе аморфнаго куссина къ кристаллическому, вытекающее изъ элементарного состава этихъ веществъ.

Сожиганіе куссина въ струѣ кислорода, причемъ остались едва замѣтные слѣды золы на платиновой лодочкѣ, дало по Flückiger'у слѣдующія числа:

I	0,2149	дали	0,5127	CO ₂	и	0,1362	H ₂ O
II	0,2179	»	0,5175	CO ₂	и	0,1331	
III	0,2349	,	0,5533			0,1397	
IV	0,1980	»	0,4662			0,1161	

¹) I. c.

²) Dacomo Bericht. d. dent. Chem. Gesel., стр. 2662 и стр. 3465. 1888.

или въ процентахъ:

по	I	II	III	IV
C	65,06	64,42	64,25	64,23
H	6,73	6,81	6,61	6,52

Отсюда устанавливается слѣдующая формула $C_{31} H_{38} O_{10}$, которая требуетъ:

31C	372	65,26	
38H	38	6,66	
100	160	28,08	
	570		100

Flückiger.

Я производилъ сожиганіе въ закрытой трубкѣ съ окисью мѣди, причемъ въ концѣ опыта углекислота вытѣснялась кислородомъ. Вещество (кристаллическій куссинъ) высушивалось въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой.

I	0,2331	дали	0,51645 CO ₂	0,1317 H ₂ O
II	0,1338	»	0,31715	0,0803
III	0,1247	»	0,2984	0,0768
IV	0,13995	»	0,3428	0,0848

или въ процентахъ:

	I	II	III	IV
C	60,38	64,72	65,26	65,14
H	6,28	6,66	6,84	6,73

Только первый элементарный анализъ не вполнѣ соотвѣтствуетъ требуемой формулѣ: $C_{31} H_{38} O_{10}$, второй, третій и четвертый подходитъ къ этой формулѣ.

Элементарный анализъ аморфнаго вещества, предварительно высушенного подъ эксикаторомъ надъ сѣрной кислотой, далъ намъ слѣдующія числа:

I	0,0889	дали	0,20585 CO ₂	0,0552 H ₂ O
II	0,14135	»	0,327	0,09000
III	0,1237	»	0,2861	0,07755

или въ процентахъ:

	I	II	III
C	63,15	63,09	63,08
H	7,01	7,07	6,96

Левинъ.

Отсюда устанавливаю слѣдующую формулу $C_{31} H_{40} O_{11}$, кото-
рая требуетъ:

31 С	372	63,26
40 Н	40	6,84
11 О	176	29,9
	588	100

Левинг.

Если мы сравнимъ теперь формулу кристаллическаго куссина ($C_{31} H_{38} O_{10}$) съ формулой аморфнаго куссина ($C_{31} H_{40} O_{11}$), мы видимъ, что кристаллическій куссинъ отличается отъ аморфнаго на частицу воды. Аморфный относится къ кристаллическому, какъ кислота къ ангидриду или лактону. Если мы теперь сопоставимъ куссинъ съ филициномъ, то при послѣднемъ мы находимъ то же отношение. Элементарный составъ аморфнаго филицина, полученнаго тѣмъ же путемъ, какъ куссинъ, изъ кристаллическаго $C_{35} H_{42} O_{13}$, — кристаллическаго филицина — $C_{35} H_{40} O_{12}$.

Продукты распаденія куссина.

Если нагрѣвать 1 грам. куссина съ 10 куб. сант. воды въ запаянной стеклянной трубкѣ при температурѣ $185 - 190^{\circ}\text{Ц.}$, въ теченіи 6 — 7 часовъ, то при вскрытии трубки обнаруживается рѣзкій запахъ масляной кислоты; жидкость, окрашенная слегка въ бурый цвѣтъ, имѣеть кислую реакцію, кроме того въ ней находится темно-буруе смолистое вещество. Содержимое трубки переносилось въ колбу, которая соединялась съ холодильникомъ, и подвергалось перегонкѣ въ струѣ водяного пара; при этомъ съ парами воды увлекалась кислота, которая собирается въ приемникѣ. Послѣ отгонки кислоты, содержимое колбы (нейтральной реакціи) переносится въ фарфоровую чашку и выпаривается на водянной банѣ досуха. Сухой смолистый, темно-бурый остатокъ вновь переносится въ трубку, которая запаивается и нагрѣвается при вышеуказанныхъ условіяхъ. Черезъ 10 часовъ трубка была вскрыта, причемъ опять обнаружился запахъ масляной кислоты; кислая жидкость подвергнута была новой перегонкѣ, а остатокъ перенесенъ въ новую трубку. Такимъ образомъ мною доказано было, что для отщепленія всей кислоты изъ 1 грам. куссина, необходимо нагрѣвать при вышеуказанныхъ условіяхъ въ теченіи 115 часовъ. Но если прибавить къ содержимому трубки 3 — 4 капли слабой сѣрной кислоты (1

капля англійской сѣрной кислоты на 20 куб. сант. воды), то реакція ускоряется и для полнаго разложенія 1 гр. куссина нужно нагрѣвать его въ запаянной трубкѣ при вышеуказанныхъ условіяхъ въ теченіи 76 часовъ. Запаянная трубка, обвернутая бумагой, нагрѣвалась въ газовой печи. Нѣсколько порцій кислаго дестиллата, собранныхъ вмѣстѣ (изъ 3 грам. куссина), насыщались свѣжеосажденнымъ углекислымъ серебромъ и фільтровались; фільтратъ, заключающей въ растворѣ серебряную соль органической кислоты, былъ сгущенъ выпариваніемъ на водяной банѣ, при этомъ выдѣлялось металлическое серебро. Жидкость опять фільтровалась, и прозрачный фільтратъ (сгущенный) помѣщенъ подъ эксикаторъ надъ сѣрной кислотой. Выдѣлившіеся кристаллы въ видѣ табличекъ, характерныхъ для серебряной соли изомасляной кислоты, были собраны, помѣщены подъ эксикаторъ надъ сѣрной кислотой и черезъ 2 дня подвергнуты изслѣдованію.—0,0625 гр. серебряной соли растворялись въ водѣ, подкисленной азотной кислотой, серебро осаждено изъ раствора избыткомъ соляной кислоты въ видѣ хлористаго серебра, которое собирается на фільтрѣ, вѣсъ золы котораго извѣстенъ (0,00011). Промытый и высушенный осадокъ переносится въ фарфоровый тигель, который нагрѣвается до сплавленія хлористаго серебра, а фільтръ сожигается отдѣльно. Найдено было, что 0,065 гр. серебряной соли заключаетъ 0,03446 гр. серебра или 55,14 % серебра.

Для серебряной соли масляной кислоты ($C_4H_7AgO_2$) % содержание серебра:

Вычислено.

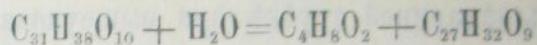
55,38 %

Найдено.

55,14 %

Другая порція дестиллата насыщалась углекислымъ кальціемъ, фільтровалась. Фільтратъ, сгущенный путемъ выпариванія на водяной банѣ, помѣщенъ подъ эксикаторъ надъ сѣрной кислотой. Выдѣлившіеся кристаллы кальціевой соли растворены были въ небольшомъ количествѣ воды до насыщенія; насыщенный на холоду растворъ при нагрѣваніи не мутился, слѣд. мы имѣли дѣло въ данномъ случаѣ съ кальціевой солью изомасляной кислоты. Такимъ образомъ при дѣйствіи воды или слабой сѣрной кислоты на куссинъ при вышеуказанныхъ условіяхъ отщепляется изомасляная кислота. Куссинъ мы можемъ разматривать, какъ сложный эфиръ

изомасляной кислоты. Реакція протекаетъ по слѣдующему уравненію:



Второй продуктъ распаденія куссина, представляющей вязкую, аморфную смолистую массу не былъ можно подвергнутъ элементарному анализу.

Flückiger, на основаніи своихъ изслѣдований, говоритъ, что слабая сѣрная кислота въ запаянной трубкѣ на куссинѣ при нагреваніи не дѣйствуетъ; но онъ не указываетъ температуры, при которой онъ производилъ нагреваніе. Возможно, что онъ нагревалъ при температурѣ ниже 170° , а при такой температурѣ куссинъ не разлагается.

Эфиры куссина.

Въ 200 куб. сант. продажного абсолютнаго спирта, заключенныхъ въ колбѣ, растворено 0,6 гр. сплавленнаго Ѣдкаго кали и 1 грм. куссина, къ раствору прибавлено 1,5 грм. бромистаго этилена ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$); колба соединена посредствомъ алонжа съ обратно поставленнымъ холодильникомъ и нагрѣта на водяной банѣ въ теченіи 25 часовъ. Получается темнобурый растворъ и бѣлый кристаллической осадокъ бромистаго калия. Жидкость фильтруется, фильтратъ вновь переносится въ колбу, куда прибавляется 0,6 грм. Ѣдкаго кали и 1,5 бромистаго этилена и нагревается при вышеуказанныхъ условіяхъ въ теченіи 20 часовъ. Послѣ этого темнобурая жидкость опять фильтруется, изъ фильтрата отгоняется весь спиртъ, а темнобурый остатокъ, послѣ отгонки спирта сначала обрабатывается спиртомъ, а затѣмъ эфиromъ. Спиртовый и эфирный экстракти помѣщаются подъ эксикаторъ надъ сѣрной кислотой. Темнобурый остатокъ отъ спиртовой вытяжки обрабатывается эфиromъ, жидкость фильтруется; прозрачный темнобурая фильтратъ помѣщается подъ эксикаторъ надъ сѣрной кислотой. Полученный остатокъ вновь растворяется въ спиртѣ и опять ставится подъ эксикаторъ для испаренія спирта, при этомъ получается однородное кристаллическое, темнобурое вещество, подъ микроскопомъ состоящее изъ пластинчатыхъ кристалловъ. Точка плавленія при 129° . Вещество это легко растворяется въ спиртѣ,

даже разведенномъ, въ эфирѣ, бензолѣ, хлороформѣ; реакція его нейтральная; оно безъ запаха и горькаго вкуса.

Темнобурый остатокъ отъ эфирной вытяжки обрабатывается 3—4 раза небольшими порціями 50 % алкоголя, при этомъ темнобурое вещество переходитъ въ растворъ, а въ остатокъ получаются желтые, игольчатые кристаллы куссина. Жидкость фильтруется; темнобурый фильтратъ помѣщается подъ экскаторъ и по испареніи спирта оставляетъ вещество, тождественное по свойствамъ съ только что описаннымъ веществомъ. Элементарный анализъ этого вещества (этиленового эфира куссина) далъ намъ слѣдующіе результаты:

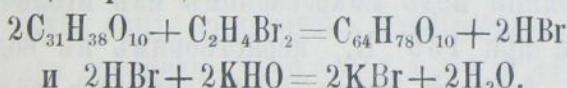
I. 0,1166 гр. вещ. дали при сожиганіи съ окисью мѣди въ закрытой трубкѣ 0,281 гр. CO_2 и 0,0708 H_2O , слѣдовательно углерода— 65,73 %, водорода 6,75 % и кислорода 100,0—72,48= 27,52 %.

Найденные количества сопоставляются съ атомными количествами.

Найдено:

Углерода	65,73 %	$\frac{65,73}{12} = 5,47 = 32$ С
Водорода	6,75 %	$= 6,75 = 39$ Н
Кислорода	27,52 %	$\frac{27,52}{16} = 1,72 = 10$ О.

Соединеніе, слѣдовательно, заключаетъ $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{O}_{10}$; если эту формулу удвоить, то получимъ $\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{O}_{20}$, т. е. этиленовый эфиръ куссина по слѣдующей реакціи:



Для формулы $\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{O}_{20}$: Вычислено.

Найдено.

C_{64} 768	65,87 %	65,73 %
H_{78} 78	6,69 %	6,75 %
O_{20} 320		Левинъ.
1166		

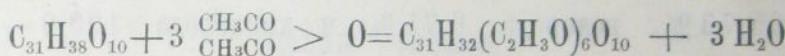
II. 0,2200 дали при сожиганіи 0,5305 CO_2 и 0,1339 H_2O , отсюда:

	Вычислено.	Найдено.
Углерода . .	65,87 %	65,76 %
Водорода . .	6,69 %	6,75 %

Левинъ.

Слѣдовательно, при вышеуказанныхъ условияхъ происходитъ замѣщеніе только одного атома кислорода въ куссинѣ, т. е. эфиръ $C_{64}H_{78}O_{10}$ представляетъ одноатомный этиленовый эфиръ куссина. Слѣдуетъ замѣтить, что количество Ѳдкаго кали и бромистаго этилена взяты были по расчету для полученія шестиатомнаго эфира куссина въ виду того, что Flückiger'омъ и Burгi уже раньше былъ полученъ гексаацетиловый эфиръ куссина [$C_{31}H_{32}(C_2H_3O)_6O_{10}$].

Для полученія послѣдняго эфира 1 грм. куссина съ 5 грм. уксуснаго ангидрида и 15 грм. сплавленной уксуснонатріевой соли нагрѣвался въ колбочкѣ, соединенной съ обратно поставленнымъ ходильникомъ на глицериновой ваниѣ при температурѣ $140 - 150^{\circ}$ Ц. въ теченіи 5 часовъ. Реакція протекаетъ здѣсь по слѣдующему уравненію:



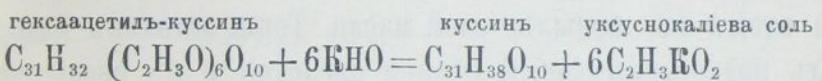
Для удаленія избытка уксуснаго ангидрида содержимое колбы обрабатывалось спиртомъ и подвергнуто перегонкѣ при нагрѣваніи на водянй банкѣ. Остатокъ въ колбѣ обрабатывался эфиромъ. Эфирная вытяжка, предварительно профильтрованная, помѣщалась подъ эксикаторъ надъ сѣрной кислотой; по испареніи эфира получилась желтовато-блѣлая тягучая масса съ наклонностью кристаллизоваться. Полученный эфиръ перенесенъ подъ эксикаторъ надъ натронной известью для удаленія слѣдовъ уксуснаго ангидрида. Черезъ мѣсяцъ эфиръ окончательно закристаллизовался. Ацетилъ-куссины, состоящій подъ микроскопомъ изъ игольчатыхъ кристалловъ, плавится при 135° Ц., нерастворимъ въ водѣ, легко — въ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ, хлороформѣ; онъ безъ запаха и горькаго вкуса. Для опредѣленія состава эфиръ этотъ былъ нами подвергнутъ омыленію по способу, употребляемому Hüb'l'емъ¹⁾ для омыленія воска, посредствомъ спиртоваго Ѳдкаго кали. Для этой цѣли мы пользовались приблизительно $\frac{1}{3}$ нормального раствора Ѳдкаго кали въ 95 % спиртѣ. 5 грм. Ѳдкаго кали растворено въ 95 % спиртѣ до объема въ 250 куб. сант. По раствореніи давали постоять 24 часа, затѣмъ фильтровали и прибавили къ фильтрату 12,5 куб. сант. воды. Такой растворъ сохранялся весьма

¹⁾ Hüb'l. Реальная Энциклопедія Медицинскихъ Наукъ Eulenburg-М. И. Аѳанасьевъ, т. IV, стр. 60. 1892.

хорошо. Титръ его устанавливается по отношению къ сѣрной кислотѣ; титръ сѣрной кислоты, установленный по отношению къ Ѳдкому бариту = 0,0076098. Отношение растворовъ сѣрной кислоты и спиртоваго Ѳдкаго кали = 5 : 3; индикаторомъ служилъ феноль-фталеинъ.

Въ 5 куб. сант. количество сѣрной кислоты = $0,0076098 \times 5 = 0,0380490$ грам.; соответствующее количество Ѳдкаго кали получается изъ слѣдующаго уравненія: $98 : 112,2 = 0,038049 : x$; отсюда x (количество Ѳдкаго кали) = 0,0435581, слѣдовательно титръ Ѳдкаго кали = $\frac{0,0435581}{3} = 0,0145194$.

Изъ равненія омыленія гексаацетиль-куссина спиртовымъ Ѳдкимъ кали:



вытекаетъ, что для омыленія 822 грам. эфира нужно потратить 336,6 гр. Ѳдкаго кали, отсюда для омыленія 1 грам. эфира требуется 0,40948 грам. Ѳдкаго кали.

I. Въ колбочки взято 0,0970 грам. эфира, сюда прилито 20 куб. сант. $\frac{1}{3}$ нормального спиртоваго Ѳдкаго кали, и все это нагрѣвалось въ теченіи 2 часовъ на водянной банѣ съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ. Затѣмъ содержимое колбы обратно титровалось сѣрной кислотой въ присутствіи феноль-фталеина, причемъ сѣрной кислоты потрачено 28,5 куб. с., что соотвѣтуетъ $\frac{3,28,5}{5} = 17,1$ куб. сант. спиртоваго Ѳдкаго кали, слѣдовательно для омыленія эфира потрачено $20,0 - 17,1 = 2,9$ куб. сант. спиртоваго Ѳдкаго кали. По вычисленію для омыленія 0,097 грам. эфира требуется: $0,40948 \times 0,097 = 0,03971956$ грам. Ѳдкаго кали или $0,03971956 : 0,0145194 = 2,7$ куб. сант. $\frac{1}{3}$ нормального спиртоваго Ѳдкаго кали.

II. Взято 0,1724 грам. эфира, и нагрѣвали при тѣхъ же условіяхъ съ 20 куб. сант. спиртоваго Ѳдкаго кали въ теченіи 4 часовъ. При обратномъ титрованіи потрачено 25,2 куб. сант. сѣрной кислоты, что соотвѣтствуетъ 15,1 куб. сант. спиртоваго Ѳдкаго кали, слѣдовательно для омыленія эфира потрачено $20,0 - 15,1 = 4,9$ куб. сант. спиртоваго Ѳдкаго кали. По вычисленію требуется 4,8 куб. сант.

Окисленіе куссина.

1 грам. куссина растворялся въ колбочкѣ въ 15 грам. крѣпкаго раствора Ѣдкаго кали (1:5), сюда прибавляется 40 куб. сант. 1 % раствора марганцовово-калиевой соли и все это оставляется въ теченіи 5 дней при комнатной температурѣ. Тотчасъ же началось осажденіе бурыхъ окисловъ марганца, оставлявшихъ поверхъ себя бурый водный растворъ, бурое окрашиваніе котораго все усиливалось, и черезъ пять дней получилась темнобурая жидкость. Окислы марганца были отдѣлены фильтрованіемъ, и полученный фильтратъ, обнаружившій явственно щелочную реакцію, подвергнутъ перегонкѣ. Пахнущій слегка пригорѣлымъ продуктами дестиллатъ, не дававшій ни съ фуксино-сѣрнистой кислотой, ни съ амміачнымъ растворомъ окиси серебра характерныхъ альдегидныхъ реакцій, былъ насыщенъ поташомъ, при этомъ не вспыль слой масла. Тогда остатокъ отъ перегонки былъ подкисленъ слабой сѣрной кислотой и въ свою очередь подвергнутъ перегонкѣ. При прибавленіи сѣрной кислоты въ жидкости замѣчено было выдѣленіе газовыхъ пузырьковъ. Кромѣ того образовался желтобурый осадокъ. Дестиллатъ имѣлъ яснокислую реакцію. Перегонка продолжалась до тѣхъ поръ, пока отгонъ имѣлъ кислую реакцію, при этомъ по мѣрѣ концентраціи жидкости въ колбѣ она разбавлялась водою во избѣженіе разлагающаго дѣйствія сѣрной кислоты на органическія кислоты. Остатокъ въ колбѣ 3-4 раза обрабатывался эфиромъ. Эфирныя вытяжки отдѣлялись отъ водного раствора посредствомъ раздѣлительной воронки, и всѣ эти вытяжки въ чашкѣ помѣщались подъ эксикаторъ надъ сѣрной кислотой. По испареніи эфира получился темнобурый остатокъ. Предварительное испытаніе этого остатка показало, что при дѣйствіи бензола переходитъ въ растворъ бѣлая кристаллическая масса, а въ остатокъ получается темнобурая смолистая масса. Кристаллическая масса представляется въ видѣ бѣлыхъ призмъ, мало растворимыхъ въ водѣ, легче въ спиртѣ, очень легко въ эфирѣ, бензолѣ и Ѣдкихъ щелочахъ. Растворъ кристалловъ имѣетъ кислую реакцію. Призмы эти, помѣщенные въ пробирный цилиндръ, легко возгоняются. Точка плавленія призмъ при $189 - 201^{\circ}\text{C}$. Точка плавленія возогнанного продукта при 127°C . Послѣднее обстоятельство указываетъ, что мы въ данномъ случаѣ имѣемъ дѣло съ соединеніемъ, которое при возгонкѣ легко теряетъ воду и переходить въ ангидридное соединеніе, при этомъ описанныя свойства

полученного нами кристаллического вещества наводили на мысль, что мы имѣемъ дѣло въ данномъ случаѣ съ одною изъ фталевыхъ кислотъ, а именно съ ортофталевой кислотой. Элементарный анализъ этого вещества путемъ сожиганія съ окисью мѣди въ закрытой трубкѣ далъ намъ слѣдующіе результаты:

0,2271 гр. вещ. дали 0,4812CO₂ и 0,0776 H₂O, слѣдовательно углерода 57,78 %, водорода 3,79 %

СОНО

Для фталевой кислоты C₆H₄

СОНО

Вычислено.

Найдено.

Углерода 57,83 % 57,78 %

Водорода 3,61 % 3,79 %

Кромѣ того была приготовлена серебряная соль полученной кислоты. Для этой цѣли фталевая кислота растворялась въ ёдкомъ кали и щелочный растворъ обратно нейтрализовался азотной кислотой до слабокислой реакціи. Къ раствору калійной соли фталевой кислоты прибавленъ былъ крѣпкій растворъ азотносеребряной соли. Выпавшій осадокъ фталево-кислого серебра промывался горячую водою и высушивался подъ экскаторомъ надъ сѣрной кислотой.

0,1184 гр. серебряной соли фталевой кислоты переносилось въ стаканчикъ съ водою, сюда прибавлено 3 капли азотной кислоты и избытокъ соляной кислоты, при тщательномъ помѣшиваніи палочкой, при этомъ выдѣлился хлопчатый осадокъ хлористаго серебра, осѣдавшій на дно; жидкость съ осадкомъ оставлена на 12 часовъ. Хлористое серебро собиралось на предварительно взвѣшенномъ фильтрѣ и по высушиваніи переносилось въ фарфоровый тигель, который нагрѣвался до сплавленія хлористаго серебра; фильтръ же сожигался отдѣльно. Найдено было, что 0,1184 гр. фталево-кислого серебра содержать 0,06726 гр. серебра или 56,79 %.

Для формулы C₈H₄Ag₂O₄ (фталевокислое серебро)

Вычислено.

Найдено.

Серебра 56,84 % 56,79 %

Наконецъ взято 0,0929 грам. серебряной соли фталевой кис-



лоты и осторожно прокаливали въ фарфоровомъ тиглѣ до возстановленія въ металлическое серебро, при этомъ получено 0,0525 гр. серебра или 56,51 %.

Для формулы $C_8 H_4 Ag_2 O_4$

Вычислено.

Найдено.

Серебра	56,84 %	56,51 %
---------	---------	---------

Всѣ эти опредѣленія подтверждаютъ, что полученное нами кристаллическое вещество есть фталевая кислота, а именно, какъ выше уже упомянуто, ортофталевая кислота. Дестиллатъ, заключающій летучія кислоты, былъ на половину насыщенъ амміакомъ и опять подвергнутъ перегонкѣ. Такимъ образомъ мы получили двѣ порціи: 1) кислый дестиллатъ и 2) остатокъ, заключающій амміачную соль органической кислоты.

1) Кислый дестиллатъ насыщался амміакомъ до $\frac{1}{3}$ и опять перегонялся; при этомъ полученъ дестиллатъ кислой реакціи, съ запахомъ уксуса, который насыщался амміакомъ до слабо щелочной реакціи и сгущался путемъ испаренія воды на водяной банѣ. Къ сгущенному раствору амміачной соли прибавляютъ крѣпкій растворъ азотносеребряной соли; выпавшій кристаллическій осадокъ, въ видѣ игольчатыхъ, блестящихъ кристалловъ, промывался малыми порціями воды и по высушиваніи подвергнутъ анализу.

0,0502 гр. серебряной соли дали при прокаливаніи въ тиглѣ 0,0324 серебра или 64,54 %.

Для уксуснаго серебра $C_2 H_3 Ag O_2$

Вычислено.

Найдено.

Серебра	64,67 %	64,54 %
---------	---------	---------

2) Къ остатку, содержавшему амміачную соль органической кислоты (вторая порція), прибавили слабой сѣрной кислоты и опять перегоняли. Кислый дестиллатъ насыщается амміакомъ до $\frac{1}{3}$ и подвергается новой перегонкѣ. Полученный дестиллатъ кислой реакціи, съ запахомъ масляной кислоты насыщался амміакомъ до слабощелочной реакціи, сгущался на водяной банѣ и обрабатывался крѣпкимъ растворомъ азотнокислого серебра, причемъ выдѣлились кристаллы серебряной соли въ видѣ табличекъ, характерныхъ для изомасляной кислоты. 0,085 гр. серебряной соли дали при прокаливаніи въ тиглѣ 0,0469 гр. серебра или 55,18 %.

Для маслянокислого серебра $C_4H_7AgO_2$

Вычислено.

Найдено.

Серебра

55,38 %

55,18 %

Слѣдуетъ замѣтить, что какъ дестиллатъ, такъ и фталевая кислота, потраченная для приготовленія серебряныхъ солей, мною были получены при окисленіи 3 грам. куссина марганцовокаліевой солью въ вышеуказанныхъ условіяхъ.

Реакція окисленія куссина марганцовокаліевой солью приводить насъ къ слѣдующему выводу: въ составъ куссина входитъ сложное бензольное ядро, которое при окисленіи даетъ ортофталевую кислоту, кромѣ замкнутой цѣпи бензольного ядра существуютъ еще боковые цѣпи, которая при окисленіи даютъ масляную и уксусную кислоты.

Возстановленіе куссина цинковой пылью.

1 грм. куссина тщательно смѣшивали съ 15 грм. цинковой пыли. Смѣсь помѣщалась въ реторту, которая соединялась съ приемникомъ, охлаждаемымъ льдомъ. Реторта нагрѣвалась въ теченіи 8 часовъ въ чашкѣ съ вазелиномъ при температурѣ 260—270° Ц. Незадолго до нагрѣванія и во все время нагрѣванія въ реторту пропускалась угольная кислота (для вытѣсненія кислорода воздуха). Въ верхней части реторты образовалось однородное, бѣлое кристаллическое вещество съ запахомъ, напоминающимъ феноль. Такъ какъ при предварительномъ испытаніи этого вещества оказалось, что оно трудно растворяется въ спиртѣ, но легко въ эфирѣ, то содержимое реторты обрабатывалось эфиromъ и послѣ фильтрованія эфирная вытяжка помѣщалась подъ экскаторъ надъ сѣрной кислотой. Получилась кристаллическая масса въ видѣ блестящихъ листочковъ перламутровобѣлого цвѣта съ запахомъ, напоминающимъ фенолъ, верастворимая въ водѣ и ѳдкихъ щелочахъ, трудно растворимая въ спиртѣ, легко въ эфирѣ и бензинѣ. Вещество это при нагрѣваніи въ пробиркѣ легко плавится и возгоняется. Растворъ вещества въ спиртѣ, эфирѣ имѣлъ среднюю реакцію. Точка плавленія возогнанного продукта находится при 214° Ц. Уже эти предварительные испытанія указывали, что въ данномъ случаѣ мы имѣемъ, вѣроятно, дѣло съ углеродомъ бензольного ряда. Точка плавленія 214° подходитъ къ антрацену. Элементарный анализъ этого вещества далъ слѣдующій результатъ:

0,2568 грам. вещ. дали при сожигании 0,8878 CO₂ и 0,1302 H₂O, следовательно углерода 94,29 % и водорода 5,72 %; ясно, что мы въ данномъ случаѣ имѣемъ дѣло съ безкислороднымъ соединеніемъ.

Для антрацена C₁₄ H₁₀

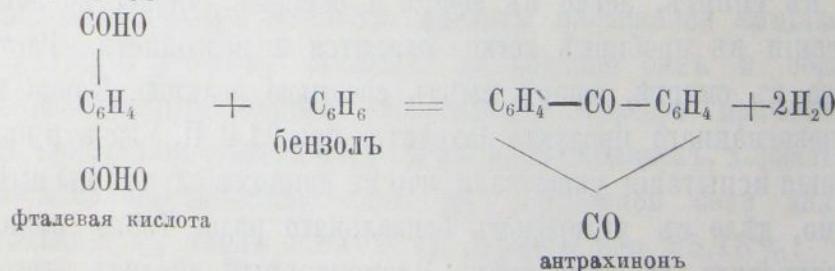
	Вычислено.	Найдено.
Углерода	94,39 %	94,29 %
Водорода	5,61	5,72

И такъ сложное бензольное ядро, входящее въ составъ куссина, есть антраценное ядро; куссинъ, такимъ образомъ, мы можемъ рассматривать, какъ производное антрацена.

Между фталевой кислотой, являющейся однимъ изъ продуктовъ окисленія куссина, и антраценомъ, какъ продуктомъ возстановленія куссина, существуетъ связь. Антраценъ мы можемъ разматривать какъ производное ортофталевой кислоты. Все это станетъ для насъ понятнымъ, если вспомнимъ ту тѣсную связь, какая существуетъ между антраценомъ и антрахинономъ: каждый изъ нихъ заключаетъ по три бензольныхъ ядра, т. е. представляетъ симметрическое сростаніе трехъ бензольныхъ колецъ, антраценъ при окисленіи переходитъ въ антрахинонъ, въ свою очередь антрахинонъ при возстановленіи переходитъ въ антраценъ, по слѣдующимъ уравненіямъ:

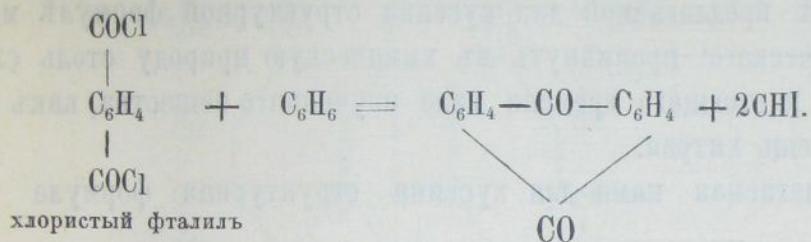


Съ другой стороны антрахинонъ мы можемъ разматривать, какъ производное фталевой кислоты, въ которой два водныхъ остатка замѣщены двуатомнымъ бензольнымъ остаткомъ C₆H₄, по слѣдующему уравненію:

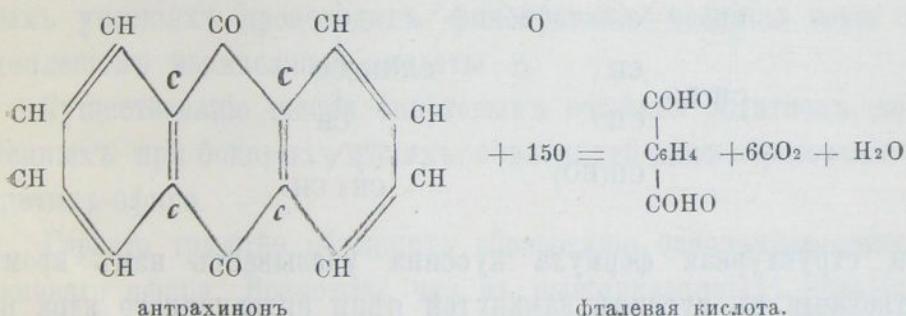


Въ самомъ дѣлѣ, антрахинонъ получается изъ хлористаго фта-

лила-хлорангидрида ортофталевой кислоты—при дѣйствіи бензола и цинковой пыли по слѣдующей реакції:



Такимъ образомъ устанавливается связь между полученной нами при окисленіи ортофталевой кислоты и антраценомъ, полученнымъ путемъ восстановленія. Должно думать, что при вышеуказанныхъ условіяхъ окисленія куссина антраценное ядро окисляется сначала въ антрахинонъ, а антрахинонъ, какъ производное ортофталевой кислоты при дальнѣйшемъ окисленіи переходитъ въ ортофталевую кислоту, что можно выразить слѣдующими уравненіями:

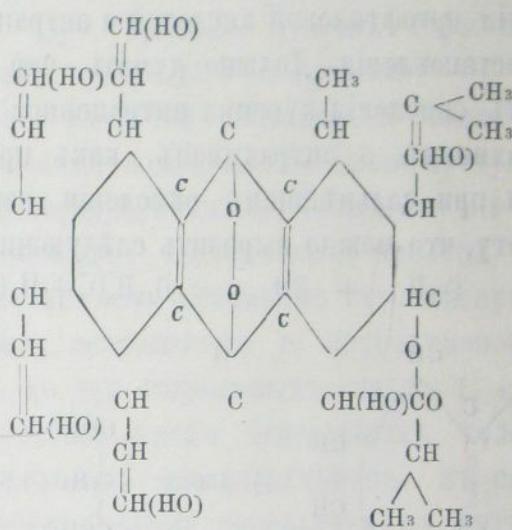


Полученіе антрацена изъ куссина при дѣйствіи цинковой пыли указываетъ намъ, что при этихъ условіяхъ происходитъ отщепленіе боковыхъ цѣпей, въ существованіи которыхъ мы убѣдились при изученіи реакціи окисленія. Связь боковыхъ цѣпей съ антраценнымъ ядромъ разрывается столь же легко, какъ и отщепленіе кислородныхъ атомовъ; но антраценное ядро, въ которомъ атомы углерода каждого изъ трехъ бензольныхъ колецъ связаны болѣе прочно, остается.

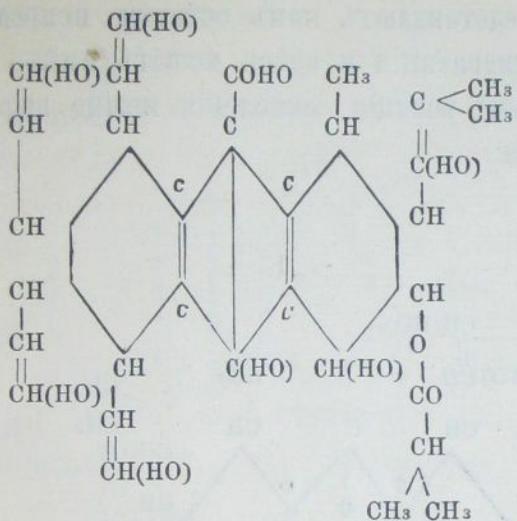
Послѣ того, какъ мы изучили важнѣйшія реакціи куссина, дающія намъ возможность судить о химической природѣ его, естественно является вопросъ, какова химическая структура куссина, какую слѣдуетъ установить для куссина структурную формулу? Желаніе хоть нѣсколько приблизиться къ рѣшенію столь труднаго

вопроса, желание обобщить добытые нами факты заставляет нас предложить для куссина структурную формулу. Немудрено, если въ нашей предлагаемой для куссина структурной формулы много гипотетического: проникнуть въ химическую природу столь сложного, до настоящего времени мало изученного вещества, какъ куссинъ,— вѣщь хитрая.

Предлагаемая нами для куссина структурная формула слѣдующая:



Эта структурная формула куссина указываетъ намъ кромъ существованія въ куссинѣ замкнутой цѣпи антраценнаго ядра на присутствіе боковыхъ цѣпей, изъ которыхъ 4 представляютъ остатки этиленоваго спирта, 1—изобутиленоваго, 1—метана и 1—остатокъ изомасляной кислоты. Серединные, симметрически расположенные атомы углерода, причемъ два свободныхъ сродства каждого изъ нихъ насыщаются кислородными сродствами, (по одному сродству изъ двухъ атомовъ кислорода), указываютъ намъ, что кристаллическій куссинъ представляетъ внутренній сложный эфиръ, лактонъ, который при фиксированіи частицы воды распадается; при этомъ при одномъ изъ двухъ симметрически расположенныхъ атомовъ образуется карбоксильная группа, при другомъ гидроксильная группа, т. е. получается аморфный куссинъ, имѣющій слѣдующую структурную формулу:



Существование остатка изомасляной кислоты при группѣ (антраценной) СН указываетъ намъ, что кристаллическій куссингъ представляетъ также сложный эфиръ изомасляной кислоты, а потому при дѣйствии воды или слабой сѣрной кислоты въ вышеуказанныхъ условіяхъ происходитъ фиксированіе частицы воды съ отщепленіемъ изомасляной кислоты.

Существование шести спиртовыхъ водныхъ остатковъ, расположенныхъ при боковыхъ цѣпяхъ, объясняетъ намъ образованіе гекса-ацетиль-эфира.

Гораздо труднѣе объяснить образованіе однозамѣщенаго этиленоваго эфира. Возможно, что въ вышеуказанныхъ условіяхъ замѣщается только водородъ водного остатка, расположенного при антраценной группѣ СН.

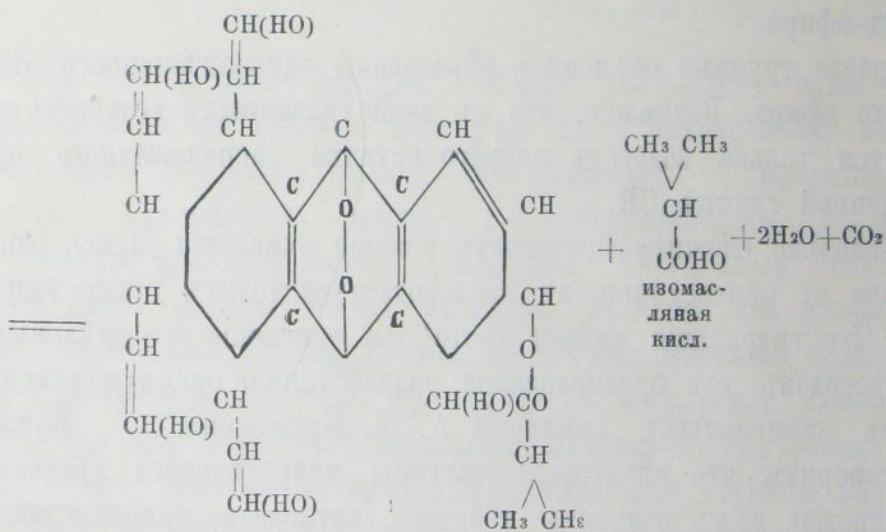
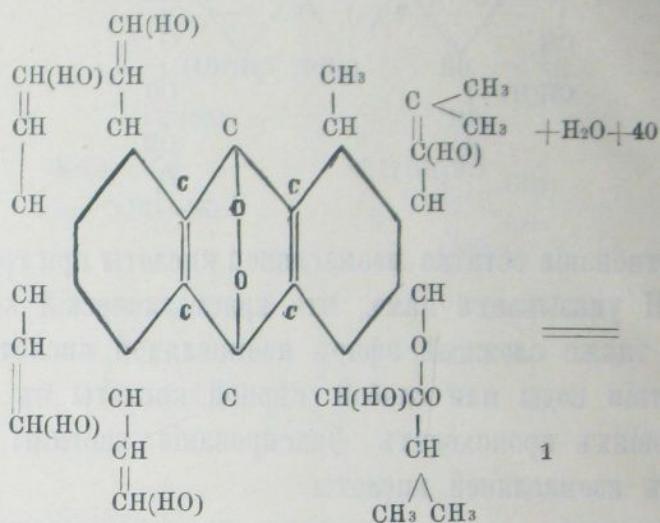
Нѣсколько сложнѣе протекаетъ реакція окисленія. Здѣсь одновременно съ присоединеніемъ кислорода происходитъ также гидратация. Что гидратация имѣетъ мѣсто при окисленіи непредѣльныхъ углеводородовъ, это предположеніе, разработанное преимущественно нашимъ знаменитымъ химикомъ А. М. Бутлеровымъ¹⁾. Бутлеровъ говоритъ, что нѣкоторыя частицы непредѣльного углеводорода, прежде чѣмъ подпасть дѣйствію кислорода, присоединяютъ частицу воды, вслѣдствіе чего окисленію подвергается уже не углеводородъ, а образовавшійся изъ него гидратъ. Въ данномъ случаѣ

¹⁾ Окисленіе непредѣльныхъ углеводородовъ. Вагнеръ. 1888. Диссертациія.

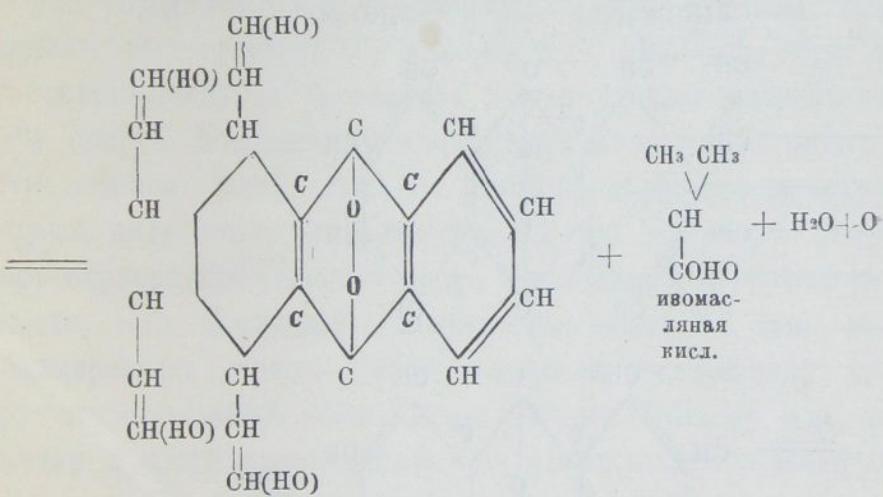
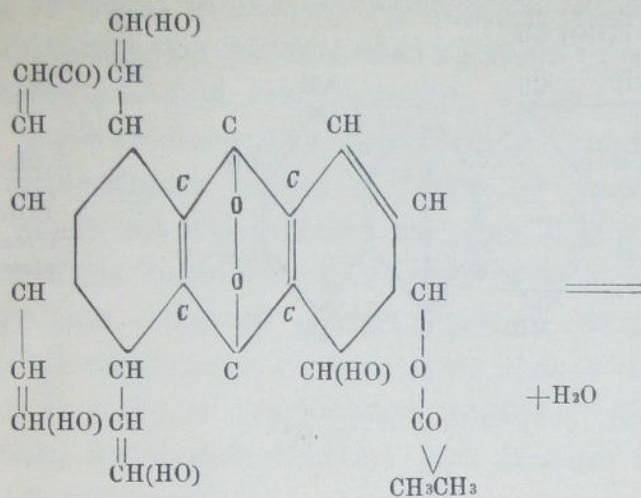
боковыя цѣпи представляють намъ остатки непредѣльныхъ спиртовъ, а потому гидратациія и здѣсь можетъ имѣть мѣсто.

Отдѣльныя фазы реакціи окисленія можно выразить слѣдующими уравненіями:

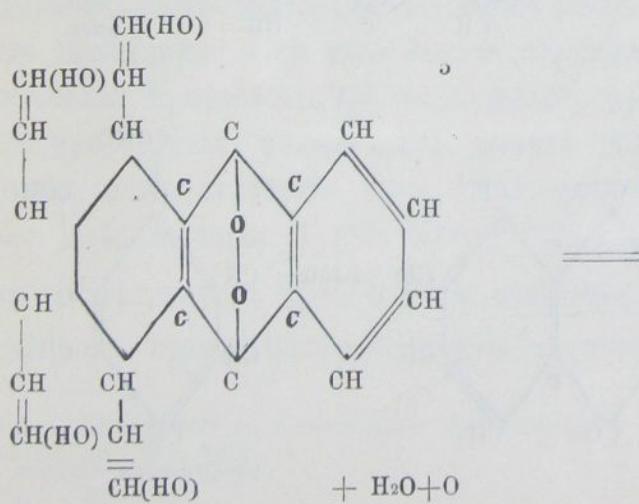
I.

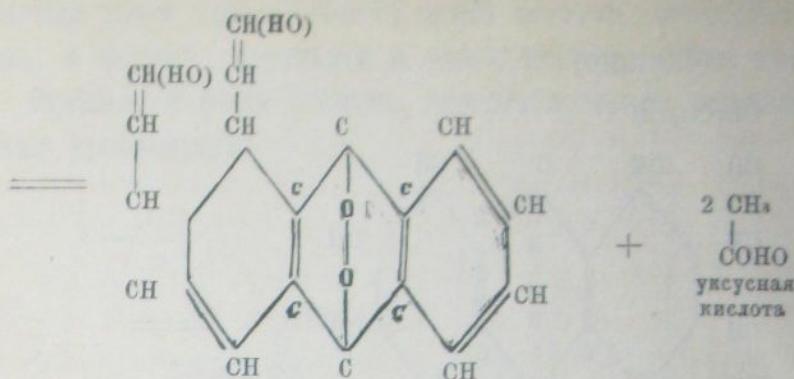


II.

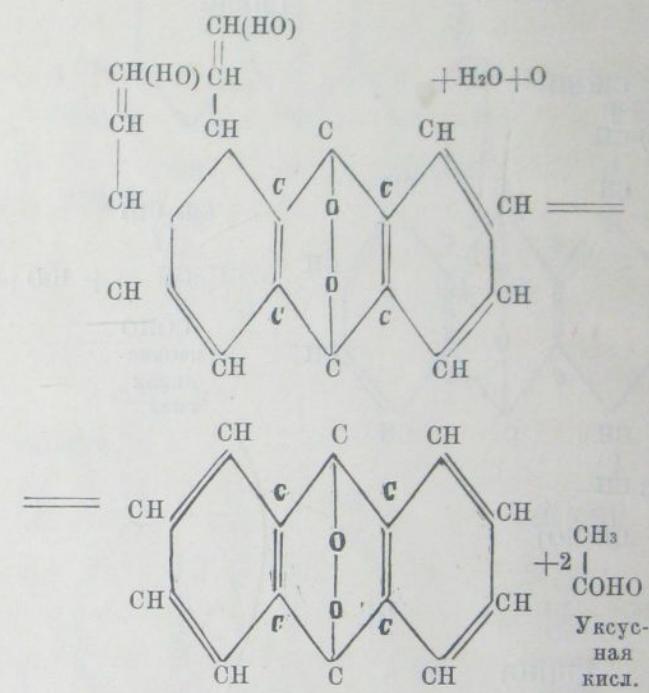


III.

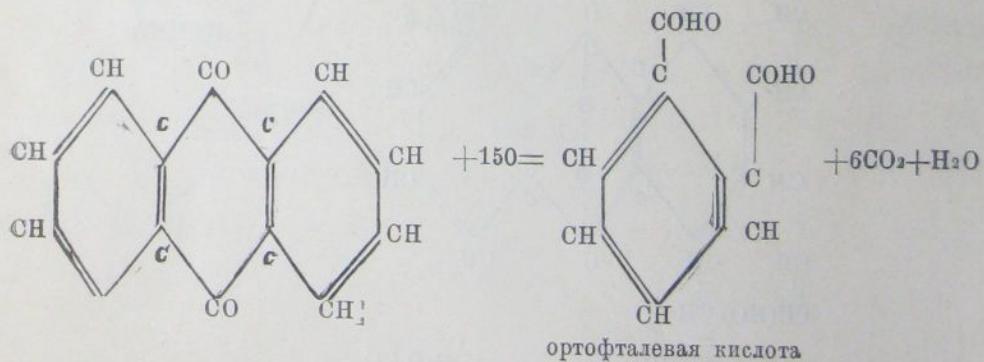




IV.



V.



При реакції возстановленія проходить отщепленіе боковихъ цѣпей, отнятіе кислорода и переходъ куссина въ антраценъ.

Для доказательства, что боковыя цѣпи предлагаемой нами формулы представляютъ остатки непредѣльныхъ углеводородовъ этиленового ряда, мы воспользовались способностью послѣднихъ соединяться съ галлоидами, а именно съ іодомъ и бромомъ. Для соединенія съ іодомъ мы пользовались методомъ Hubl'я¹⁾, служащимъ для опредѣленія количества іода, какъ мѣры содержанія въ жирахъ кислотъ ряда олеиновой и лейколеиновой. Олеиновая кислота (по Hubl'ю) соединяется съ 2 атомами іода, а лейколеиновая кислота съ 4. Судя по структурной формулѣ, предлагаемой нами для куссина, мы можемъ ожидать, что куссинъ будетъ соединяться съ 10 атомами іода.

Для опредѣленія мы пользовались растворомъ іода, приготовляемымъ растворениемъ 25 грм. въ 500 куб. сан. 95 % спирта; онъ смѣшиваются съ растворомъ 30 грм. сулемы также въ 500 к. с. 95 % спирта. Къ употребленію смѣсь готова только черезъ сутки. Титръ смѣси установленъ по раствору сѣрновато-кислого натра, который получается растворениемъ 24 грм. на литръ. Титръ раствора сѣрноватисто-кислого натра установленъ по отвѣщенному количеству іода. Послѣдній въ количествѣ около 0,5 грм. осторожно сублинировался между двумя часовыми стеклышками; когда на верхнемъ стеклышкѣ осѣло около половины взятаго іода, возгонку кончили и отсублинированный іодъ взвѣсили причемъ найдено 0,2 грм. іода. Послѣдній растворили въ 10 куб. сант. воды, содержащей 1 грм. іодистаго калія, и титровали изъ бюретки растворомъ сѣрновато-кислого натра до наступленія желтоватаго окрашиванія, тогда прибавили нѣсколько капель крахмального клейстера и доканчивали прибавленіе раствора $N_2S_2O_3$, руководствуясь тѣмъ, что отъ прибавленія нѣсколькихъ капель исчезало синее окрашиваніе, при этомъ истрачено было 16 к. сант. сѣрноватистонатріевой соли, слѣдовательно 1 куб. сант. раствора сѣрноватистонатріевой соли соотвѣтствуетъ $\frac{0,2}{16} = 0,0125$ грм. іода.

Для опредѣленія кромѣ вышеупомянутыхъ растворовъ еще

¹⁾ Канонниковъ. Руководство къ химическимъ изслѣдованіямъ питательныхъ и вкусовыхъ веществъ, стр. 379. 1891.

нужны 1 % растворъ крахмального клейстера, 10 % растворъ юдистаго калія и хлороформъ для растворенія куссина. Послѣдній долженъ быть предварительно испробованъ, для чего къ 10 куб. сант. его прибавляютъ 10 к. сант. вышеприведеннаго титрованного раствора юда и оставляютъ стоять 2—3 часа, и если по истеченіи ихъ количество юда не измѣнится, то хлороформъ годенъ.

Для опредѣленія титра раствора юда взято было 20 к. сант. раствора юда, прибавлено 10 куб. сант. раствора юдистаго калія, около 150 куб. с. воды и приливали, при постоянномъ помѣшиваніи, растворъ сѣрноватисто-кислаго натра до наступленія желтоватаго окрашиванія. Тогда прибавлено было 8 капель раствора крахмального клейстера и докончивали титрованіе, причемъ въ каждомъ изъ двухъ подобныхъ же опытовъ потрачено было 38 к. сант. раствора сѣрноватисто-натріевой соли, слѣдовательно, отношеніе объемовъ растворовъ юда и сѣрноватисто-натріевой соли = $10 : 19$; слѣдовательно, 1 к. сант. раствора юда соотвѣтствуетъ $\frac{0,0125 \cdot 19}{10} = 0,02375$ грам. юда.

Взято было въ колбѣ емкостью около 200 к. с. съ притертой пробкой 0,2543 грам. кристаллическаго продажнаго куссина, растворили въ 10 куб. сант. хлороформа, прибавили 20 к. сант. раствора юда. Въ скоромъ времени смѣсь обезцвѣтилась, тогда прибавили еще 6 к. сант. раствора юда, причемъ послѣ 2-часового стоянія смѣсь была буро окрашена. Тогда прибавили 10 к. сант. раствора юдистаго калія, около 150 куб. сант. воды и приливали, при постоянномъ помѣшиваніи, растворъ сѣрноватисто-кислаго натра до наступленія желтоватаго окрашиванія. Послѣ этого прибавили 8 капель раствора крахмального клейстера и докончили титрованіе, причемъ потрачено было 12 куб. сант. сѣрноватисто-натріевой соли, что соотвѣтствуетъ $0,0125 \times 12 = 0,15$ грам. юда. И такъ, къ 0,2543 грам. куссина всего присоединено $0,02375 \times 26 - 0,15 = 0,4675$ грам. юда или на 100 грам. куссина $\frac{0,4675 \cdot 100}{0,2543} = 183,84$ гр. юда; по структурной формулѣ на 100 грам. куссина требуется $\frac{1270 \cdot 100}{570} = 222,81$ грам. юда.

Во второмъ опыте взято было 0,5 грам. куссина, прибавлено при вышеуказанныхъ условіяхъ 50 куб. сант. раствора юда и

21,5 куб. сант. сърноватистонатріевої соли, слѣд. поглотилось
 $0,02375 \cdot 50 - 0,0125 \cdot 21,5 = 1,1875 - 0,26875 = 0,91875$ грам. іода
или на 100 грам. куссина 183,75 грам.

Такимъ образомъ куссинъ способенъ соединяться съ іодомъ, причемъ присоединеніе іода происходитъ въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ требуется по предлагаемой структурной формулѣ.

Для того, чтобы доказать, что при реакціи съ цинковой пылью отщепляются углеводороды этиленового ряда, мы воспользовались способностью послѣднихъ соединяться съ бромомъ. Для этой цѣли 7,5 грам. куссина нагрѣвались въ ретортѣ съ 60 грам. цинковой пыли въ теченіи 15 часовъ въ вазелиновой ваннѣ; реторта соединялась съ вульфовой стеклянкой, наполненной стеклянной ватой, а послѣдняя съ другой вульфовой стеклянкой съ бромной водой. Послѣдняя охлаждалась льдомъ. Во все время опыта черезъ приборъ пропускалась угольная кислота. При этомъ въ началѣ опыта въ вульфовой стеклянкѣ, охлаждаемой льдомъ, замѣтны были бѣлые хлопья, затѣмъ по окончаніи опыта на днѣ вульфовой стеклянки замѣтна маслянистая, желтовато-бурая жидкость. Послѣдняя была собрана въ колбочку, промыта сначала слабымъ растворомъ соды, затѣмъ слабымъ Ѣдкимъ натромъ, затѣмъ высушена сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ и отъ послѣдняго отфильтрована; при этомъ получена свѣтло-желтая жидкость. Послѣдняя была помѣщена въ пробирку съ термометромъ и отводной трубкой, причемъ найдено, что жидкость кипѣла при $129 - 131^{\circ}$ и перегонялась при этой же температурѣ (баром. давл. 756,7). Въ отгонѣ получена была совершенно прозрачная, безцвѣтная жидкость съ рѣзкимъ запахомъ бромистаго этилена, застывающая при погруженіи въ сиѣгъ. Всѣ эти свойства говорятъ въ пользу того, что мы имѣемъ дѣло съ бромистымъ этиленомъ. Въ остаткѣ получено было очень небольшое количество буроватой жидкости. Всего бромистаго этилена получено было 5 грам.

Такимъ образомъ подтверждается, что въ составѣ боковыхъ цѣпей входятъ остатки этилена.

Въ заключеніе я долженъ выразить глубокую благодарность многоуважаемому Профессору Станиславу Александровичу Пржыбытку за предложенную миѣ тему и за полезные совѣты и указанія въ теченіи моихъ занятій.

Положенія.

1. Прививка вакцины въ инкубационномъ періодѣ натуральной оспы обрываетъ или ослабляетъ процессъ натуральной оспы.
2. Прививка вакцины въ проромальномъ періодѣ натуральной оспы не вліяетъ на процессъ натуральной оспы.
3. Пузырь со льдомъ слѣдовало бы замѣнить лещешкой изъ пластичекой глины, въ особенности въ бѣдной и земской практикѣ.
4. При назначеніи санитарно-эпидемическихъ земскихъ врачей слѣдуетъ имѣть на каждый уѣздъ не менѣе одного врача, обстоятельно знакомаго съ бактериологическими и физико-химическими изслѣдованіями воздуха, почвы, воды и пищевыхъ продуктовъ.
5. Препаратъ, представляющій дѣйствующее начало лекарственныхъ веществъ растительного и животнаго происхожденія, слѣдуетъ всегда предпочесть препаратамъ послѣднихъ.
6. Если по теоріи Jacob'a успѣхи грязелечения зависятъ только отъ физическихъ свойствъ грязи, то глина могла бы быть хорошимъ суррогатомъ грязи, отъ чего, конечно, страждущее человѣчество много бы выиграло.
7. Антисептическое дѣйствіе перекиси водорода (H_2O_2) зависитъ отъ легко подвижнаго кислорода, который въ моментъ выдѣленія (in statu nascendi) дѣйствуетъ разрушающимъ образомъ на микроорганизмы.



Curriculum vitae.

Николай Марковичъ Левинъ, сынъ мѣщанина, іудейскаго вѣроисповѣданія, родился въ декабрѣ 1864 года въ г. Россенахъ Ковенской губерніи. Среднее образование получилъ въ Ковенской классической гимназіи, въ которой окончилъ курсъ въ іюнѣ 1882 г. Въ сентябрѣ того же года поступилъ въ Императорскій С.-Петербургскій Университетъ на Естественный разрядъ физико-математического факультета. Въ маѣ 1886 года окончилъ курсъ естественныхъ наукъ и, по представлениіи диссертациіи «Бѣ вопросу о строеніи сѣмянныхъ железъ рыбъ» 30 мая 1886 года утвержденъ Совѣтомъ Университета въ степени кандидата естественныхъ наукъ. Въ ноябрѣ 1886 года поступилъ въ Императорскій Казанскій Университетъ на третій курсъ медицинскаго факультета. Въ маѣ 1889 года окончилъ курсъ медицинскихъ наукъ со степенью лекаря. Въ теченіи 1890—91 г. сдалъ экзамены на степень доктора медицины при Императорской Военно-Медицинской Академіи. Съ сентября 1891 года занимается по внутреннимъ болѣзнямъ при Клиническомъ Институтѣ Великой Княгини Елены Павловны. 14 іюля 1892 года былъ командированъ Медицинскимъ Департаментомъ Министерства Внутреннихъ Дѣлъ на холерную эпидемію въ Уральскую Область. По распоряженію Господина Военнаго Губернатора Уральской Области былъ назначенъ санитарнымъ врачомъ г. Уральска и сначала ординаторомъ, затѣмъ завѣдующимъ Уральской холерной больницей; кроме того исправлялъ должность Уральского городового врача. 10 сего сентября, по закрытіи холерной больницы въ г. Уральскѣ, былъ командированъ въ Киргизскую степь, на ярмарку, въ укрѣпленіе Уилъ для завѣдыванія санитарною частью Уильской ярмарки и Уильского поселенія съ окрестностями и открытия, въ случаѣ появленія холеры, холерного отдѣленія. Состоитъ сотрудникомъ Реальной Энциклопедіи Медицинскихъ Наукъ Eulenbgg-Аѳанасьевъ, гдѣ имъ напечатаны статьи: Перекись водорода, Воскъ, *Hydrastis Canadensis*, Гидрохинонъ, Гидрацетинъ, Гипнонъ, Гипналъ, Глина, Глиній, Глиняные ванны, Гомоатропинъ, Гопеинъ, Горицвѣтъ (*adonis vernalis*), Горчица, Гуминовыя вещества, Жамбуль и др. Настоящую работу представляетъ для получения искомой степени доктора медицины.