

RASKEMETALLIDE SOOLADE KASUTAMISEST PARKAINETE KVANTITATIIVSEKS MÄÄRAMISEKS

E. Neufeld

Analüütilise keemia kateeder

Rida parkainete kvantitatiivse määramise meetodeid põhineb nende väljasadestamisel raskemetallide sooladega. Peamiselt kasutatakse selleks vase-, tina- plii- ja tsingisooli [9]. Need meetodid on kasutusel juba ammu, neid on mitmeti modifitseeritud, kuid nende täpsuse ja rakendatavuse kohta leiame kirjanduses vastandlikke arvamusi.

Käesoleva uurimise objektiks on neli tähtsamat eespool nimetatud liiki kuuluvatest parkainete kvantitatiivse määramise meetoditest — NSVL VIII Farmakopöa meetod, kus kasutatakse parkainete sadestamiseks vaskatsetaati [5], Risler — Beunat' [17] ja Hazanovitši meetodid, kus parkained sadestatakse stannokloriidiga, ja lõpuks Langi kolorimeetriline meetod [15] — parkained sadestatakse ammoniakaalse tsinkatsetaadi lahusega.

NSVL VIII Farmakopöa meetodit peetakse üldiselt ebatäpseks ja tülikaks [4], aga mõned autorid [1] siiski väidavad, et nimetatud meetod annab rahvusvahelise nahapulbrimeetodi [2] resultaadidega ühtivad andmed.

Käesolevas töös kasutati NSVL VIII Farmakopöa meetodi [5] uurimiseks peaaesjalikult tedremarana (*Potentilla tormentilla* Neck.) tinktuuri ja ussitatra (*Polygonum bistorta* L.) vedelekstrakti põhjusel, et vesiväljatõmmatised droogidest on selle meetodi järgi raskesti valmistatavad ega säili hästi.

Eelkõige püüti selgitada vase-parkainete sademe iseloomu. Selleks mõõdeti pipetiga igaks katseks 10 ml tinktuuri, alkohol aurutati, jääk lahustati vees ja parkained sadestati 4%-lise vaskatsetaadi lahusega. Kuumutati vesivannil umbes 15 minutit. Siis filtriti sade läbi kuiva kaalutud filtri. Sel viisil saadud vase-parkainete sadet pesti esimese kolme katse puhul 10 ml kuuma destilleeritud veega kuni vase reaktsiooni kadumiseni pesuvees (väheha hulga destilleeritud veega ei olnud seda võimalik teha). Järgmisel kolmel katsel pesti sadet 20 ml kuuma veega ja viimastel katsetel 40 ml kuuma veega. Ussitatra vedelekstraktiga toimiti analoogiliselt, võttes vaid igaks katseks 5 ml vedelekstrakti. Pestud

sademed kuivatati ja kaaluti. Resultaadid on toodud järgnevas tabelis 1.

Tabel 1

Materjalid	Sademe pesemiseks kasutatud kuuma vee hulk ml-tes	Vase-parkainete sademe kaal g-des	Vaseoksuüdi kaal g-des
Tedremarana tinktuur	10	0,5312	0,1792
		0,5211	0,2003
		0,5224	0,1603
	20	0,4935	
		0,4918	
		0,4994	
	40	0,4840	
		0,4818	
		0,4887	
Ussitra vedelekstrakt	10	1,2340	0,3416
		1,2300	0,3385
		1,2286	0,3125
	20	1,0922	
		1,0877	
		1,0905	
	40	1,0002	
		1,0102	
		0,9889	

10 ml veega pestud sademed pärast kuivatamist ja kaalumist põletati ja hõõgutati vaskoksuüdiks ning kaaluti uuesti. Et igaks katseks mõlemal juhul oli mõõdetud sama hulk ainet, pidi järelikult olema igal katsel enam-vähem sama ka vase-parkainete sademete kaal, samuti ka vaskoksuüdi kaal. Tegelikult näeme tabelist, et vase-parkainete sademete hulk on küllaltki erinev. Veel erinevam oli aga peale hõõgutamist jäänud vaskoksuüdi hulk. See tähendab, et vase-parkainete sade ei teki kindlates vahelkordades, olenevalt mitmesugustest tingimustest võib vase-parkainete suhe sademes tugevasti erineda. Põhjus seisneb siin selles, et parkained ei moodusta raskemetallidega mitte sooli, vaid erilisi metall-adsorptsiooniühendeid [8], millede iseloom on vaatamata paljudele uurimustele lõplikult selgitamata. Dekkeri [9] ja Grasseri [6] järgi on tannaatide tekkimine nii parkaine kui ka sadestaja hulgast, lahusti iseloomust ja hulgast.

Tabelist 1 nähtub, et pesuvee hulga suurenedes väheneb tunduvalt vase-parkainete ühendi kaal. Pesuvee andis ferriammoo-

niumsulfaadi ja ka želatiinilahuse toimel nõrga positiivse reaktsiooni parkainetele.

Järgnevalt kontrolliti NSVL VIII Farmakopöa määramismetodi rakendatavust puhta tanniini ja autori poolt isoleeritud tedremarana ja ussitatra juurikate parkainete määramisel. Isoleeritud parkaine sisaldus ja kasutatava tanniini tanniinisaldus oli eelnevalt kontrollitud nahapulbri meetodil.

Tanniinikaalutised lahustati destilleeritud vees ja parkained määrati vastavalt eeskirjale. Igal paralleelkatsel püüti kõik operatsioonid võimalikult ühtlustada. Alljärgnevas tabelis 2 on toodud tanniini määramise resultaadid.

Tabel 2

Katse	Tanniinikaalutis g-des	Leiti NSVL VIII Farmakopöa järgi g-des	Erinevus
1	0,2110	0,2010	-0,0100
2	0,1573	0,1505	-0,0068
3	0,1048	0,0992	-0,0056
4	0,0937	0,0892	-0,0045

Kõigi nelja paralleelkatse resultaadid on madalamad lahustatud tanniinikaalutistest (tanniinikaalutised on ümber arvestatud puhtale tanniinile), millest järeldub, et vaskatsetaat ei sadesta tanniini täielikult või lahustub osa sademest veega pesemisel.

Isoleeritud tedremarana ja ussitatra parkainete üksikmääramiste resultaadid on esitatud tabelis 3.

Lahuses, mis sisaldas 0,2000 g tedremarana parkaineid, leiti NSVL VIII Farmakopöa meetodil keskmiselt vaid 0,1915 g, seega 4,2% vähem lahuse tõelisest parkainetesisaldusest. Ussitatra parkaineid oli lahustatud 0,1925 g, leiti aga keskmiselt 4,1% vähem — 0,1845 g.

Et töötati kogu aeg samade pesuvee hulkadega ja kõik määramistingimused püüti võimalikult ühtlustada, on saadud andmed reprodutseeritavad $\pm 0,5\%$ piirides, kuid tõelisest parkainetesisaldusest eranditult madalamad.

NSVL VIII Farmakopöa meetodi rakendatavuse uurimiseks parkainete määramisel droogides ja tema võrdlemiseks rahvusvahelise ühtlustatud nahapulbri meetodiga määrati Farmakopöa meetodil tedremarana ja ussitatra juurikate parkainetesisaldus. Nimetatud droogide parkainetesisaldus oli eelnevalt määratud nahapulbri meetodil, mille järgi tedremarana juurikad sisaldasid 19,9% parkaineid. NSVL VIII Farmakopöa meetodil aga leiti rea paralleelkatsete keskmisena tedremarana juurikate parkainetesi-

Tabel 3

Katsse nr.	Lahustatud tedre- marana parkainet	Leiti NSVL VIII Farmakopöa järgi		Erine- vus	Lahustatud ussi- tatra parkainet	Leiti NSVL VIII Farmakopöa järgi		Erine- vus
		üksik- katsed	kesk- mine			üksik- katsed	kesk- mine	
1	0,2000	0,1920			0,1925	0,1820		
2		0,1930				0,1825		
3		0,1975				0,1860		
4		0,1906				0,1868	0,1845	-4,1%
5		0,1889	0,1915	-4,2%		0,1834		
6		0,1874				0,1875		
7		0,1973				0,1877		
8		0,1848				0,1828		
9		0,1905				0,1845		
10		0,1930				0,1821		

salduseks vaid 15,8% ja ussitatra juurikatel 17,9%. Seega, kui aluseks võtta nahapulbri meetodi resultaadid, saame NSVL VIII Farmakopöa meetodi järgi tedremarana juurikate parkainetesalduse tõelisest 11,7% ja ussitatra juurikate parkainetesalduse 10,1% võrra madalama. Üksikanalüüside absoluutne viga ulatus 3—4%-ni. Et isoleeritud parkainete määramisel oli erinevus väiksem (vt. tabel 3) kui droogide vesiväljatõmmatiste puhul, on tingitud Farmakopöa meetodi järgi ettenähtud droogide eelnevast töötlemisest, mille juures võib tekkida parkainete kadu.

NSVL VIII Farmakopöa meetodil teostatud määramised nii droogides kui ka tinktuuris ja vedelekstraktis, samuti katsed tanniini ja tedremarana ning ussitatra parkainetega toovad selgelt esile selle meetodi puudused. Autori katsed vase-parkainete sademete uurimisel näitavad, et vase-parkainete sademete koostis pole konstantne. Nad ei teki vastavalt stöhhiomeetrilistele vahekordadele ja on lahustuvad nii sadestaja kui ka parkaine lahuse liias.

Peale nimetatud puuduste on NSVL VIII Farmakopöa meetod väga tülikas ja aeganõudev. Ka hoolsa töö korral pole võimalik analüüsi teostada lühema ajaga kui kaks päeva. Ussitatra juurikate puhul aga kulub veel rohkem aega, sest ussitatra juurikad sisaldavad rohkesti tärklist, mis kuumas vees pundudes takistab filtreerimist.

Kõikide autori teostatud katsete resultaadi olid madalamad õigetest ja selle põhjused võivad olla järgmised.

1. Ekstraheerimine kõrgemal temperatuuril, mis termolabiilsete parkainete puhul põhjustab vigu parkainete lagunemise tõttu.

2. Droogipulbri käsitlemine tavalise eetriga, mis sisaldades vett ja alkoholi võib lahustada osa parkaineid.

3. NSVL VIII Farmakopöa järgi koondatakse analüüsi väl-

tel parkainete lahust mitu korda vesivannil. Pikemaajaline kuumutamine on kahjulik ka termostabiilsetele parkainetele.

Märgatav parkainete kadu tekib vase-parkainete sademe pesemisel veega.

5. Vaskatsetaat ei sadesta parkaineid täielikult.

6. NSVL VIII Farmakopöa meetodil parkaineid määrates on ette nähtud neli filtreerimist — üks läbi puuvilla, kolm läbi filterpaberi. Parkainete adsorptsiooni tagajärjel puuvillal ja filterpaberil võib siin tekkida parkainete kadu.

Kokkuvõttes võib öelda, et NSVL VIII Farmakopöa meetod parkainete kvantitatiivseks määramiseks ei ole sobiv meetod NSVL IX Farmakopöasse.

Risler-Beunat' meetodit ja Hazanovitši meetodit käsitleme koos, sest mõlemal juhul sadestatakse parkaineid stannokloriidiga, Risler-Beunat' järgi vesilahusest, Hazanovitši järgi aga 50%-lise alkoholiga valmistatud väljatõmmatisest.

Hazanovitši meetodi resultaate täpsuse kui ka analüüside teostamise tingimuste kohta puuduvad kirjanduses andmed.

Risler-Beunat' meetodi ja Hazanovitši meetodi uurimine viidi autori poolt läbi analoogiliselt NSVL VIII Farmakopöa meetodi uurimisega.

Esiteks määrati nimetatud meetoditel lahusesse viidud tanniini, tedremarana ja ussitatra juurikate parkainete kindlaid hulki. Vastavad kaalutised lahustati Risler-Beunat' meetodi jaoks destilleeritud vees, Hazanovitši meetodi jaoks aga 50%-lises alkoholis, mis eelnevalt kuumutati 55°-ni. Risler-Beunat' järgi leiti alati vähem parkaineid ja ka tanniini, kui oli võetud. Tanniini määramiste tulemused on tabelis 4.

Tabel 4

Katse nr.	Tanniini- kaalutis g-des	Leiti Risler- Beunat'i järgi	Erinevus	Tanniini- kaalutis g-des	Leiti Hazanovitši järgi	Erinevus
1	0,1893	0,1788	—0,0105	0,2081	0,1963	—0,0118
2	0,2004	0,1873	—0,1131	0,1992	0,1887	—0,0105
3	0,1953	0,1853	—0,0100	0,2074	0,1962	—0,0112

Tanniinikaalutised on ümber arvestatud puhtale tanniinile. Tabelist näeme, et tina-tanniini sademed on ebastabiilsemad kui vastavad vase-tanniini sademed (vt. tabel 2)

Isoleeritud tedremarana parkaineid leiame autori andmeil Risler-Beunat' järgi 4,5% ja ussitatra parkaineid 4,2% vähem, kui on tõeliselt. Kadu võis tekkida asjaolust, et tinakloriid ei sadesta parkaineid täielikult, tina-parkainete sademe lahustuvusest veega pesemisel ja parkainete adsorptsioonist filterpaberil.

Droogide vesiväljatõmmatistest võib aga kaasa sadeneda teisi lahuses leiduvaid aineid.

Ka Hazanovitši järgi leiti isoleeritud parkained mõlema parkaine puhul keskmiselt 5,8% vähem kui oli kaalutud.

Tina-parkainete sademete lahustuvust veega pesemisel selgitati analoogiliselt vase-parkainete sademete lahustuvusega. Andmed on toodud tabelis 5.

Tabel 5

Materjalid	Sademe pesemiseks kasutatud kuuma vee hulk ml-tes	Tina-parkainete sademe kaal g-des	Tinaoksuüdi kaal g-des
Tedremarana juurikad	5	0,1620	0,0553
		0,1620	0,0512
		0,1634	0,0528
	10	0,1548	
		0,1504	
		0,1512	
	20	0,1499	
		0,1487	
		0,1502	
Ussitatra juurikad	5	0,1792	0,0685
		0,1734	0,0612
		0,1785	0,0701
	10	0,1708	
		0,1673	
		0,1694	
	20	0,1645	
		0,1636	
		0,1658	

Näeme, et tina-parkainete sademete pesemisel veega lahustub tunduv osa sademest. Pesuvesi andis nõrga positiivse reaktsiooni parkainetele ja tinale. Tina-parkainete sademed näivad olevat konstantsema koostisega, sest kolmel paralleelkatsel tekkisid samast hulgast väljatõmmatisest peaaegu sama kaaluga sademed. Vase-parkainete sademetel näeme suuremat erinevust (vt. tabel 1).

Nahapulbri meetodiga võrdlemiseks teostati analoogiliselt NSVL VIII Farmakopöa meetodi uurimisele rida analüüse materjaliga, mille parkainetesisaldus eelnevalt oli määratud nahapulbri meetodil. Risler-Beunat' järgi leiti tedremarana juurikate parkainetesisalduseks keskmiselt 16,6% ja ussitatra juuri-

katel 18,7%. Nahapulbri meetodil saadud resultaate aluseks võttes on erinevus vastavalt — 6,7% ja — 5,1%. Hazanovitši meetodi järgi määratuna sisaldasid tedremarana juurikad keskmiselt 16,0% ja ussitatra juurikad 18,1% parkaineid. Seega võrreldes nahapulbri meetodi andmetega leitakse parkaineid tedremarana juurikate puhul 10,1% ja ussitatra juurikate puhul 8,1% vähem.

Madalamad resultaadid siin võivad olla osaliselt põhjustatud alkoholi kasutamisest parkainete ekstraheerimiseks. On teada [3], et alkohol võib mõningatele parkainetele mõjuda lagundavalt.

Kuigi Risler-Beunat' ja Hazanovitši meetodid võivad mõnede parkainete määramisel anda rahuldavaid tulemusi, on need, nagu näitavad käesolevas töös teostatud katsed, siiski juhusliku iseloomuga, sest stannokloriid, nagu teisedki metalli ühendid, ei anna parkainetega konstantse koostisega sademeid. Põhiliselt esinevad siin kõik vigade võimalused, mis on nimetatud eespool, NSVL VIII Farmakopöa meetodi uurimuse puhul, olenemata sellest, kas määramine teostatakse vesi- või alkohoolsest lahusest. Eeliseks võrreldes NSVL VIII Farmakopöa meetodiga on asjaolu, et analüüsi teostamine pole nii pikaldane. Hazanovitši meetodi järgi töötades on hea võimalus analüüside kordamiseks, sest alkohoolsed lahused säilivad hästi (kui mitte arvestada alkoholüüsi!). Ka mitmed ained, mis sadestuvad stannokloriidiga, ei lahustu alkoholis ega saa seega segada parkainete määramist.

Lõpuks käsitleme ühte uuematest parkainete kvantitatiivse määramise meetoditest — Langi kolorimeetrilist meetodit [15], mille järgi parkained sadestatakse ammoniakaalse tsinkatsetaadi lahusega ja hiljem väävelhappe abil lahusesse viiduna kolorimeetreeritakse. Mõned autorid [13, 14] soovivad seda meetodit kui lihtsat ja küllaldaselt täpset. On tehtud ettepanek võtta see meetod Saksa uude farmakopöasse [11]. Kuid F Gstirner [12] väidab 1956. a. teostatud uurimuse põhjal, et nimetatud meetod siiski jätab täpsuselt soovida. Nick [16] kasutas *Polygonum bistorta* parkainete määramisel kahekordset kolorimeetreerimist — enne ja pärast parkainete eemaldamist lahusest pliiatsetaadi abil.

Kolorimeetriliste parkainete kvantitatiivse määramise meetodite suurimaks puuduseks on tanniini standardlahuse kasutamine, sest erinevad parkained võivad kasutatavate värvreaktiividega erinevalt reageerida. Teiseks ei allu kõikide parkainete lahused Lambert-Beer'i seadusele ja ka parkainete lahuste värvuse olenevus pH-st võib osutada segavaks [7].

Ammoniakaalset tsinkatsetaati kasutati parkainete sadestamiseks juba ammu. Parkainete-tsingi sade lagundati väävelhappega ja tiitriti kaaliumpermanganaadilahusega. See meetod aga tunnistati ebasobivaks peaaesjalikult parkainete erineva redutseerimisvõime tõttu kaaliumpermanganaadile. Langi järgi sadestab ammoniakaalne tsinkatsetaat ainult parkaineid. Teised

autorid on arvamusel, et ammoniakaalne tsinkatsetaat sadestab teisi taimedes leiduvaid aineid isegi suuremal määral kui vask- ja pliiatsetaadid [9, 10].

Käesolevas töös teostatud katsed tedremarana ja ussitatra juurikate parkainete sadestmisel ammoniakaalse tsinkatsetaadiga ilmnes, et ka tsinkatsetaat ei sadesta parkaineid täielikult. Filtraadis tekkis ferriammooniumsulfaadi toimetel sinine värvus ja želatiin-keedusoola lahusega hägu, olgugi et tsinkatsetaat enam sadet ei andnud. Tsingi-parkainete sademed näitasid kalduvust lagunemisele, sest muutusid kiiresti värvuselt tumedaks. Arvatavasti on see tingitud leelisesest keskkonnast, mis tugevasti soodustab parkainete oksüdeerumist õhuhapniku toimetel.

Tsingi-parkainete sademe uurimise resultaate näitab tabel 6.

Tabel 6

Materjalid	Sademe peemi- seks kasutatud kuuma vee hulk ml-tes	Tsingi-parkainete sademe kaal g-des	Tsinkoksüüdi- kaal g-des
Tedremarana juurikad	5	0,1245	0,0302
		0,1143	0,0295
		0,1093	0,0212
	10	0,1015	
		0,0995	
		0,0904	
	20	0,1003	
		0,0932	
		0,0887	
Ussitatra juurikad	5	0,1256	0,0185
		0,1501	0,0327
		0,1381	0,0252
	10	0,1036	
		0,1295	
		0,1115	
	20	0,1008	
		0,1012	
		0,1085	

Tabelist näeme, et ka tsingi-parkainete sade ei teki kindlates vahekordades, kuna samades katsetingimustes parkainete samadest hulkadest tekkisid erineva kaaluga sademed. Ka peale põletamist ja hõõgutamist jäänud tsinkoksüüdi hulk oli erinev. Parkainete sadestumine ammoniakaalse tsinkatsetaadiga pole

kvantitatiivne ja sade lahustub märgatavalt ka veega pesemisel, mistõttu määramiste resultaadid võivad kujuneda õigetest madalamadeks.

Et uurida Langi kolorimeetrilise meetodi rakendatavust droogide parkainetesisalduse määramiseks ja et tema meetodit võrrelda rahvusvahelise nahapulbri meetodiga, määrati Langi järgi parkaineid tedremarana ja ussitatra juurikates, mille parkainetesisaldus nahapulbri meetodi järgi oli teada.

Autori katsed näitavad, et tedremarana juurikate parkainetesisaldus on Langi kolorimeetrilise meetodi järgi võrreldes nahapulbri meetodi andmetega 4,2% ja ussitatra juurikatel 5,2% madalam. Resultaadid on väljendatud tanniiniväärtustes. Väävelhappe abil lahustatud tsingi-parkainete sademete kolorimetreerimisel saadud üksikmääramiste resultaadid olid ühtelangevad, suuremad erinevused tekkisid aga igakordsel uuesti sadestamisel, mis veel kord tõendab, et tsinkatsetaat ei sadesta parkaineid ühtlaselt.

Langi kolorimeetriline meetod on võrdlemisi kiiresti teostatav, sest kasutatakse väga väikesi uuritava aine hulka (0,1 g), mistõttu ekstraheerimine toimub palju kiiremini kui teiste meetodite puhul. Ka ei kasutata siin aeglast filtreerimist, vaid sademed eraldatakse tsentrifuugides. Seega on kogu määramine teostatav võrdlemisi lühikese aja jooksul.

Kokkuvõttes näitab käesolev uurimus, et raskemetallide (Cu, Sn, Zn) soolad ei ole sobivateks reaktiivideks parkainete määramisel. Parimaks uuritud meetoditest tuleb pidada Langi kolorimeetrilist meetodit, mis võimaldab parkainetesisaldust määrata küll ainult suhtelise suurusena, kuid on võrreldes teiste meetoditega kergemini ja kiiremini teostatav (analüüs kestab 1—2 tundi) ning annab üksikanalüüsidel ühtlasemad resultaadid.

Saabunud
16. I 1958.

Kirjandus

1. Болотников С. М., Шрайбер М. С., Аптечное дело, 1954, № 3, 10—11.
2. В Е М — Всесоюзный единый метод исследования в кожевнном производстве. Анализ дубильных материалов и экстрактов и контроль экстрактового производства. М.—Л. 1939, 78—90.
3. Воронцов Младший Н. Н., Химия природных дубильных веществ. ГИЛЛ, 1932, 5—9.
4. Глезин В. М., Аптечное дело, 1955, № 5, 43—48.
5. Государственная Фармакопея СССР VIII изд. Медгиз 1952, 643.
6. Грассер Г., Практическое руководство для химических лабораторий кожевнного производства, М. 1923.
7. Михайлов А. Н., Коллоидная химия таннидов. М.—Л. 1935, 49, 195, 244.
8. В e m m e l e n, J. van, Z. anorg. allgem. Chem., 1900, 23, 321.

9. Dekker, J., Die Gerbstoffe, Berlin 1913, 491.
10. Dragendorff, G., Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen, Göttingen 1882, 40.
11. Friedrich, H., Pharmazie, 1954, 11, 940.
12. Gstirner, F., Pharmazie, 1956, 2, 157.
13. Herrman, K., Pharmazie 1952, 7, 320—325.
14. Künzel, A., Gerbereichemisches Taschenbuch, 6. Auflage, Dresden u. Leipzig 1955, 174.
15. Lang, W., Pharmazie 1951, 6, 137—140.
16. Nick, E., Pharmazie 1953, 11, 240—249.
17. Risler-Beunat, H., Z. f. anal. Chemie, 1863, 2, 287.

О ПРИМЕНЕНИИ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Э. Нейфельд

Кафедра аналитической химии

Резюме

Метод Фармакопеи СССР для количественного определения дубильных веществ, по которому для осаждения дубильных веществ применяется ацетат меди, методы Risler-Beunat и Хазановича, по которым дубильные вещества осаждаются хлоридом олова, и колориметрический метод Lang, где дубильные вещества осаждают аммиачным раствором ацетата цинка, — являются важнейшими методами количественного определения дубильных веществ при помощи солей металлов. Методы VIII Фармакопеи СССР и Risler-Beunat применяются уже давно, подробно исследованы и подверглись видоизменению. Метод Хазановича и колориметрический метод Lang сравнительно новы и еще мало исследованы. Литературные данные о точности и применимости этих четырех методов часто противоречивы или вообще отсутствуют.

В настоящей работе выясняется характер осадков дубильных веществ с металлами, а вместе с этим точность и практическая применимость указанных методов для количественного определения дубильных веществ. Для опытов использовались корневища лапчатки (*Potentilla tormentilla* Neck.) и змеевика (*Polygonum bistorta* L.), изготовленные из них тинктура и экстракт, а также изолированные автором из указанного сырья чистые дубильные вещества и таннин. Опыты показали, что ацетат меди, хлорид олова и ацетат цинка не вполне осаждают дубильные вещества. Состав осадков непостоянный. В одинаковых условиях из одного и того же количества водной вытяжки лекарственного сырья, тинктуры, жидкого экстракта и из растворов чистого дубильного вещества получались осадки, которые после прокалки давали разные количества окиси меди, окиси олова и окиси цинка. Автор выяснил, что осадки указанных металлов с дубильными веществами заметно растворяются при промывании водой.

По сравнению с международным методом кожного порошка метод VIII Фармакопеи СССР обнаружил содержание дубильных веществ на 10% ниже среднего и дал очень неустойчивые

результаты. При определении с его помощью известных количеств изолированных дубильных веществ и таннина найдено в среднем на 4—5% меньше взятого (по весу). При анализе водных вытяжек лекарственного сырья большая ошибка обусловлена предварительной обработкой, предписываемой методом. Потери при этом имеют разный характер и причины.

Метод VIII Фармакопеи СССР слишком неудобен и длителен; продолжительность анализа достигает 2—3 дней. Учитывая все эти обстоятельства, он признан неподходящим для IX Фармакопеи СССР как метод количественного определения дубильных веществ.

По сравнению с международным методом кожного порошка метод Risler-Beunat дал заниженные результаты для корневища лапчатки в среднем на 6,5% и для корневища змеевика в среднем на 5%.

По методу Хазановича относительная ошибка при определении дубильных веществ для корневища лапчатки была — 10% и для корневища змеевика — 8%. Большая величина ошибки, чем по Risler-Beunat, может быть частично обусловлена употреблением для экстрагирования алкоголя, так как последний может оказывать на некоторые дубильные вещества разлагающее действие.

Из всех исследованных методов лучшим следует считать колориметрический метод Lang. Использование ацетата цинка для осаждения дубильных веществ имеет, на основании опытов автора, те же недостатки, как и применение соли, меди и олова. При стандартном растворе таннина результаты определения оказываются относительными. Все же при определении дубильных веществ лапчатки и змеевика по методу Lang полученные данные более близки к данным метода кожного порошка, и в этом существенно отличаются от данных, полученных при помощи других исследованных методов. Содержание дубильного вещества в корневище лапчатки по методу Lang на 4,8%, а в корневище змеевика в среднем на 5,2% меньше, чем по методу кожного порошка. Колориметрический анализ по методу Lang удобен на практике и требует для определения только 1—2 часа.

Поэтому данный метод следует предпочесть методам VIII Фармакопеи СССР, Risler-Beunat и Хазановича.