

государственный Научно-Исследовательский Институт Жиров
ВНИИЖ

САПОНИНЫ КАК МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

СБОРНИК РАБОТ ВНИИЖа
ПОД РУКОВОДСТВОМ **А. Ф. ДОМАНОВИЧ**

Редакция А. Ю. РАБИНОВИЧА



ТИЩЕПРОМИЗДАТ · ЛЕНИНГРАД · МОСКВА · 1936

*Sammlung von Arbeiten durchgeführt in „WNIISH“
unter Leitung von A. F. LOMANOWITSCH*

Redigiert von A. Ju. RABINOWITSCH

LENINGRAD
1936

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	4
Сапонины, их свойства и сырьевая база	5
Получение экстрактов сапонины из мыльного корня и изучение их свойств	14
Приготовление моющих средств из сапонинов	34
Применение сапонинов как моющих средств	41
Получение сапониновых экстрактов из различных растений	50
Качественные и количественные методы определения сапонинов .	58

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort	4
Saponine, deren Eigenschaften und Bezugsquellen	5
Beitrag zur Gewinnung von Saponinextrakten aus der Seifenwurzel und zur Untersuchung deren Eigenschaften	14
Herstellung der Waschmittel aus Saponinen	34
Über den Gebrauch der Saponine als Waschmittel	41
Saponinextraktgewinnung aus verschiedenen Pflanzenarten	50
Qualitativ und quantitative Analysemethoden zur Bestimmung der Saponine	58

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вместе с успехами социалистического строительства растет и благосостояние населения Советского Союза. Одновременно увеличиваются материальные и культурные требования широчайших трудящихся масс.

Одним из показателей подъема материального и культурного уровня населения является неуклонно увеличивающееся количество потребляемого населением мыла. Кроме того, появляются требования на специальные моющие средства для мытья шерсти, шелка, окрашенных тканей, а также на моющие средства, устойчивые к действию морской воды.

Для того, чтобы в полном размере удовлетворить потребности населения в моющих средствах, наравне с жировым мылом необходимо также использование суррогатных и нежировых моющих средств.

В СССР имеется значительный, почти неиспользованный источник сырья для нежировых и специальных моющих средств в виде сапониносодержащих растений. ВНИИЖ поставил себе задачей в специально произведенных работах выявить моющее действие сапонинов и установить возможность применения их в качестве суррогатных и специальных моющих средств.

Ввиду получения положительных результатов мы сообщаем их для сведения специалистов.

Экспериментальная часть работ выполнена научными сотрудниками ВНИИЖа Т. А. Благовой, Н. А. Третьяковой и А. А. Фелюковой. Считаю своим долгом выразить благодарность доценту П. А. Смирнову за некоторые указания о сапониносодержащих растениях.

САПОНИНЫ, ИХ СВОЙСТВА И СЫРЬЕВАЯ БАЗА

Сапонины

Сапонины называются вещества растительного происхождения, обладающие способностью пенообразования в водных растворах, подобно мылу (Sapo — по-латыни мыло).

Сапонины известны давно: уже в 1795 г. в Берлинском фармацевтическом журнале у Гермбштедта встречается обозначение „мыльное вещество“. Позднее название „сапонин“ было впервые введено в научную литературу Гмелином.¹ Бюсси был одним из первых авторов, изучающих природу сапонинов.² Значительно позднее — в 1854 г. — Обербок установил глюкозидную природу сапонинов.

В течение долгого времени оставался нерешенным вопрос об идентичности сапонинов, встречающихся в различных растениях. Флюкигер установил, что даже в одном растении могут находиться различные сапонины.³ Наконец, Коберт в 1877 г. ввел понятие о сапонинах как об особой группе веществ.

Сапонины подробно изучались Флюкигером, затем Кобертом и его учениками и далее Кофлером.

Вследствие способности к пенообразованию сапониносодержащие растения с незапамятных времен применяются как моющие средства, в особенности для стирки нежных и окрашенных тканей, которые не могут стираться мылом. Многие средства для чистки одежды и вывода пятен содержат сапонины. Сапонины употребляются для производства эмульсий, паст для бритья, средств для мытья волос и т. п.

Большое значение сапонины имеют в медицине. Вследствие этого сведения о сапонинах чаще встречаются в медицинской и фармацевтической литературе, чем в технической.

¹ Gmelin. Handbuch der Theoretischen Chemie. 1819.

² Bussi. Journal de Pharmacie, 1833.

³ Fluckiger. Archiv der Pharmacie, 1877, стр. 210.

Для целей стирки сапонины применяются преимущественно в домашнем быту в восточных и южных странах, в местах произрастания сапониносодержащих растений.

Свойства сапонинов

В большинстве случаев сапонины являются коллоидальными веществами. В чистом виде они представляют собой аморфный порошок желтовато-белого цвета. Только очень немногие сапонины получены в кристаллическом виде. Неочищенные сапонины обладают более или менее темной окраской в зависимости от примесей. В виде пыли сапонины действуют раздражающим образом на слизистые оболочки дыхательных органов, вызывая сильное чихание и ощущение царапания в горле. Сапонины имеют острый, часто горький, долго остающийся вкус.

Различают нейтральные и кислые сапонины. Нейтральные сапонины растворимы в воде. Кислые сапонины в воде не растворимы, но растворяются в этиловом спирте и осаждаются из него эфиром. В кислых сапонилах наличие карбоксильной группы не доказано.

Водные растворы нейтральных сапонинов обладают коллоидными свойствами. Они образуют обильную пену даже при малом содержании сапонинов.

Сапонины поверхностно активны и понижают поверхностное натяжение воды. Они обладают свойством эмульгировать жиры.

Нейтральные сапонины растворяются в метиловом спирте, уксусной кислоте и 90-процентном феноле. Они мало растворимы в эфире, ацетоне, концентрированном глицерине, углеводородах и большинстве других органических растворителей.

Растворимость нейтральных сапонинов в водных растворах этилового спирта зависит от концентрации последних: в слабом спирте они хорошо растворимы, но при концентрации спирта свыше 80° растворимость их резко снижается. В 96° спирте сапонины растворяются при температуре кипения и выпадают из раствора при охлаждении.

Из водного раствора сапонины высаливаются сернокислым аммонием. Как все природные глюкозиды, сапонины оптически активны.

Характерной особенностью сапонинов является их гемолитическое действие, т. е. способность извлекать красящие вещества из красных кровяных шариков.

Сапонины вступают в соединения с холестерином. Они образуют также соединения с лецитином, причем лецитиновые эмульсии осветляются.

С маслами (оливковым и другими), а также с солями жирных кислот (олеиновой и другими) сапонины образуют коллоидальные соединения и осадки. Вследствие этого введение их в мыльные растворы ведет к снижению пенистости последних.

Физиологическое действие сапонинов на человеческий организм различно: при приеме внутрь в малых дозах они в большинстве неопасны. При впрыскивании под кожу они вызывают резкие боли и образование отеков, стерильный абсцесс и местный некроз. При введении в кровь сапонины вызывают явления гемоглобинурии. Они действуют на центральную нервную систему, нарушая ее функции. Ядовитое действие сапонинов вызывается их свойством образовывать соединения с липоидами клеток.¹

Гемолитическое и ядовитое действие сапонинов изменяется в зависимости от их природы. Наиболее активные (и вместе с тем наиболее ядовитые) сапонины называются сапотоксинами.

На рыб сапонины действуют ядовитым образом в ничтожных дозах. Ядовитое действие на рыб считается одним из характерных признаков сапонинов. В качестве моющих препаратов сапонины являются совершенно безвредными.

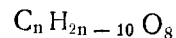
При гидролизе от действия разведенных минеральных кислот, при нагревании, а также под влиянием некоторых ферментов и бактерий сапонины расщепляются на углеводы (сахар) и нерастворимые в воде соединения ароматического ряда, обладающие одной или несколькими гидроксильными группами, называемые сапонидами.

Состав сапонинов

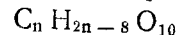
Почти все сапонины относятся к глюкозидам и состоят из углевода, водорода и кислорода. Только в виде исключения некоторые из них содержат азот и относятся к глюкоалкалоидам.

Обычно сапонины извлекаются из растения вместе с другими веществами: углеводами, дубильными, красящими веществами и т. п. Вследствие этого получение сапонинов в чистом виде крайне затруднительно, и потому различные авторы нередко приписывают разные формулы одному и тому же виду сапонила.

Флюкигер даёт сапонилам общую формулу



По Коберту сапонины отвечают общей формуле



¹ В о а s. Biochemische Zeitschrift, 1921.

Зибург¹ и Ван-дер-Гаар² доказали, что сапонины обладают терпеновым кольцом.

Большинство сапонинов, исследованных Кобертом и его учениками,³ соответствовали формулам от $C_{15}H_{22}O_{10}$ до $C_{30}H_{52}O_{10}$, как можно видеть из следующего списка:

Формула	Название сапонины	Происхождение
$C_{15}H_{22}O_{10}$	Энтада сапонин	Семена Entada scandens
$C_{16}H_{24}O_{10}$	Эскуласапонин	Плоды конского каштана
$C_{17}H_{26}O_{10}$	Сапиндус сапотоксин	Плоды мыльного дерева
$C_{17}H_{26}O_{10}$	Иллепсапотоксин	Семена Illipa latifolia
$C_{17}H_{26}O_{10}$	Квилайа сапонин	Кора Quillaja saponaria
$C_{17}H_{26}O_{10}$	Вербаскум сапovin	Плоды Verbascum sinuatum
$C_{18}H_{28}O_{10}$	Сапональбин	Корень Saponaria alba
$C_{18}H_{28}O_{10}$	Чайный сапонин	Семена Thea chinensis
$C_{18}H_{28}O_{10}$	Сенегин	Корень Polygalae Senegae
$C_{18}H_{28}O_{10}$	Барвингтония сапониин	Семена Barvingtonia Vrisei
$(C_{18}H_{28}O_{10}) + H_2O$	Баланита сапонин	Мякоть плодов Balanitis Rotbug
$(C_{18}H_{28}O_{10})_4$	Сапорубин	Корень Saponariae officinalis rubrae
$(C_{19}H_{30}O_{10})_4$	Агrostеммасапотоксин	Семена куколя Agrostemma githago
$(C_{19}H_{30}O_{10})_4$	Герниарна сапонин	Трава Herniaria glabrae
$(C_{19}H_{30}O_{10})_4$	Квилайевая кислота	Кора Quillajae Saponariae

¹ Sieburg. Archiv der Pharmacie, 1913.

² Van der Haar. Biochemische Zeitschrift, 1916.

³ Kober. Die Saponine. Abderhaldens Biochemisches Handlexicon. Band VII, 1912. Berlin.

Продолжение

Формула	Название сапонины	Происхождение
$(C_{20}H_{32}O_{10})_3$ $C_{20}H_{32}O_{10}$	Ассамин Акация сапонин	Семена Thea Assamicae Мякоть плодов Acaciae concinnae
$(C_{20}H_{32}O_{10})_5 + 12H_2O$ $(C_{20}H_{32}O_{10})_3$	Смиласапонин Рандиасапонин	Корень Sarsaparillae Плоды Randia dumetorum
$C_{21}H_{34}O_{10}$	Кислота Гваякового дерева	Кора Guajaci
$C_{21}H_{34}O_{10}$	Ахрасапонин	Семена Achras Sapotae
$C_{22}H_{36}O_{10}$	Аргиресцин	Плоды конского каштана
$C_{22}H_{36}O_{10}$	Нейтральный сапонин Гваякового дерева	Древесина Гваякового дерева
$(C_{22}H_{36}O_{10})_{12} + 24H_2O$	Сарсасапонин	Корень Sarsaparillae
$C_{23}H_{38}O_{10}$	Диаскореасапотоксин	Корень Dioscorea Tokoro
$C_{23}H_{38}O_{10}$	Афродесцин	Плоды конского каштана
$C_{24}H_{40}O_{10}$	Метилафродерсцин	Плоды конского каштана
$C_{24}H_{40}O_{10}$	Паиакссапонин	Корень Panax ripes
$C_{24}H_{40}O_{10} + 2H_2O$	Диосцин	Корень Dioscorea Tokoro
$C_{26}H_{44}O_{10}$	Париллин	Корень Sarsaparillae
$C_{30}H_{52}O_{10}$	Рандиева кислота	Плоды Randia dumetorum
$C_{35}H_{54}O_{28}$	Дигитонин	Плоды Digitalis purpurea

Методы получения сапонинов

Для получения чистых сапонинов предложено много способов. По Коберту, можно пользоваться следующими методами извлечения сапонинов в чистом виде.

1. Экстрагирование растений кипящим этиловым спиртом. Из фильтрованного раствора по охлаждению выпадают нейтральные сапонины.

2. Кислые сапонины получают из алкогольной вытяжки осаждением эфиром.

3. Экстрагирование растений водой и осаждение сапонинов в виде свинцовых соединений посредством уксуснокислого свинца. Полученные свинцовые соединения разлагаются сероводородом или углекислотой.

4. Осаждение сапонинов из водных вытяжек насыщенным раствором едкого бария при нагревании. При этом методе получают химически и физиологически измененные сапонины.

5. Добавления гидрата окиси магния к водным вытяжкам сапонины с целью осаждения дубильных и красящих веществ. Фильтрация раствора, выпаривание и экстрагирование его кипящим спиртом.

6. Высаливание сапонинов из водных растворов сернокислым аммонием. Этот способ в особенности пригоден для кислых сапонинов.

7. Адсорбирование сапонинов из растворов при помощи мелких осадков, например сернистого свинца.

8. Получение соединений сапонинов с холестеринами и фитостеринами, из которых сапонины могут быть выделены в чистом виде.

В большинстве случаев указанные методы пригодны только для получения сапонинов в небольших количествах или же для аналитических целей, о чем будет сказано ниже. Но вследствие сложности и высокой стоимости ни один из этих методов не может быть использован с целью получения сапонинов в промышленном масштабе для технических надобностей.

Ввиду этого, для получения обыкновенных сапонинов в неочищенном виде пользуются их легкой растворимостью в воде, в метиловом спирте и в водных растворах этилового спирта.¹

Сырьевая база сапонинов

Сапонины довольно распространены в растительном мире. По Фаусту,² имеется также один сапонин животного происхождения — в змеином яде, но это исключение для нас не представляет интереса. Сапонины встречаются как в однодольных, так и в двудольных растениях. До сего времени сапонины обнаружены в растениях, относящихся приблизительно к 70 семействам и 400 видам, произрастающих в самых разнообразных климатических условиях — от тропиков до умеренного пояса.

Сапонины могут содержаться как во всем растении, так и в отдельных определенных частях его. Содержание сапонинов в растении колеблется в широких пределах и от ничтожных следов может

доходить до значительных размеров (например, в высушенном мыльном корне содержится свыше 30% сапонины).

Практическое значение могут иметь только растения со значительным содержанием сапонины.

№№ по порядку	Название	Характеристика	Район произрастания ¹
1	<i>Acanthophyllum</i> (Мыльный корень)	Дикорастущее	Средняя Азия, Закавказье (15 видов)
2	<i>Achyrophorus maculatus</i>	"	Европ. часть СССР, Кавказ, Зап. Сибирь, Казахстан
3	<i>Aesculus hippocastanum</i> (Конский каштан)	Культурное	Широко культивируется в различных частях СССР, кроме Севера и крайнего Юга
4	<i>Agrostemma gitago</i> (Куколь)	Дикорастущее	Европ. часть СССР, Зап. и Вост. Сибирь, Алтай
5	<i>Allium flavum</i>	"	Кавказ
6	<i>Allium pallens</i>	"	"
7	<i>Anemone narcissiflora</i>	"	Кавказ, Урал, Средняя Азия, Алтай
8	<i>Campanula latifolia</i>	"	Европ. часть СССР, Кавказ
9	<i>Cephalaria tatarica</i>	"	" " " "
10	<i>Cereus opuntia</i>	Культурное	Закавказье
11	<i>Cesalpinia sappan</i>	"	Кавказ
12	<i>Cyclamen Ibericum</i> (Альпийская фиалка)	Дикорастущее	"
13	<i>Cyclamen coum</i>	"	Крым, Кавказ
14	<i>Dioscorea caucasica</i>	"	Кавказское Черноморское побережье
15	<i>Gypsophila glauca</i>	"	Кавказ
16	<i>Gypsophila linearifolia</i>	"	Южный Урал
17	<i>Gypsophila paniculata</i> (Перекаги-поле)	"	Степи Европ. части СССР
18	<i>Herniaria hirsuta</i>	"	Южный Урал, Зап. Сибирь, Алтай
19	<i>Herniaria glabra</i> (Грыжник)	"	Европ. часть СССР

¹ Районы произрастания указаны ориентировочно.

¹ В о а s. Saponine (Wiesner. Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig, 1928).
² Доклад на Международном медицинском конгрессе в Будапеште в 1909 г.

№ по порядку	На з в а н и е	Характеристика	Район произрастания
20	<i>Iucca aloefolia</i>	Культурное	Закавказье
21	<i>Lychnis chalconica</i> (Татарская мыльная травя)	Дикорастущее	Степная полоса Европ. ча- сти СССР, Кавказ, Зап. и Вост. Сибирь
22	<i>Lychnis coronaria</i>	"	Зап. Тянь-Шань
23	<i>Lychnis flos cuculi</i> (Дрема)	"	Европ. часть Союза, Зап. и Вост. Сибирь, Кавказ
24	<i>Lychnis Sibirica</i>	"	Урал, Зап. и Вост. Сибирь
25	<i>Lychnis tristis</i>	"	Зап. Сибирь, Алтай
26	<i>Lychnis Viscaria</i> (Липучка)	"	Европ. часть СССР, Си- бирь, Алтай
27	<i>Melandrium album</i> (Горицвет)	"	Европ. часть СССР, Кав- каз, Сибирь
28	<i>Melandrium apetalum</i>	"	Западная Сибирь
29	<i>Melandrium Balansae</i>	"	Кавказ
30	<i>Melandrium brachype- tatum</i>	"	Зап. Сибирь, Алтай
31	<i>Melandrium rubrum</i>	"	Европ. часть СССР
32	<i>Paris incompleta</i>	"	Кавказ
33	<i>Paris quadrifolia</i>	"	Европ. часть СССР, Зап. и Вост. Сибирь, Кавказ
34	<i>Polygonatum verticil- latum</i>	"	Кавказ
35	<i>Primula amoena</i>	"	"
36	<i>Polemonium coerule- um</i>	"	Европ. часть СССР, Си- бирь, Кавказ
37	<i>Saponaria officinalis</i>	Культурное	Закавказье
38	<i>Smilax excelsa</i>	Дикорастущее	Кавказ
39	<i>Scilla</i>	"	Европ. часть СССР, Кав- каз, Сибирь
40	<i>Saponaria officinalis</i> (Мыльнянка)	"	Европ. часть СССР, Си- бирь, Крым, Кавказ
41	<i>Tamus communis</i>	"	Крым, Кавказ
42	<i>Verbascum gnaphalodes</i>	"	Кавказ
43	<i>Verbascum sinuatum</i>	"	Европ. часть СССР
44	<i>Verbascum paniculatum</i>	"	Кавказ

Из указанного неполного списка, не охватывающего всех видов, можно видеть, что в пределах СССР произрастает довольно большое число сапониносодержащих растений. Большая часть их растет в диком виде, но многие из этих растений могли бы быть переведены в культурные. Средняя полоса РСФСР и Украина имеют благоприятные климатические условия для культуры мыльнянки (*Saponaria officinalis*), богатой сапонином хорошего качества. Другое растение с значительным содержанием сапонины *Melandrium Album* может произрастать вплоть до Московской области. В степях южных областей Союза имеется возможность сбора различных видов гипсолюбки (*Gypsophila*). В Средней Азии произрастает много видов мыльного корня (*Acantophyllum*), богатых сапонином прекрасного качества. В Крыму и на Кавказе растут различные виды альпийской фиалки (*Cyclamen*), корни которой содержат значительное количество сапонинов. На Кавказском Черноморском побережье возможна культура мыльного дерева (*Sapindus Saponaria*). До настоящего времени сапониносодержащие растения используются у нас в незначительных размерах. За исключением сбора в небольших количествах *Saponaria officinalis* и *Acantophyllum* в качестве лекарственно-технического сырья, остальные сапониносодержащие растения в лучшем случае используются на местах для домашней стирки самым примитивным образом.

Сбор сапониносодержащих растений может быть значительно расширен за счет *lychis Chalcedonica*, *Gypsophila*, *Cyclamen Ibericum* и других видов. Кроме того должен быть поставлен вопрос о культуре сапониносодержащих растений.

При правильной постановке сбора и культуры сапониносодержащих растений СССР может иметь богатую сырьевую базу сапонинов.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТОВ САПОНИНА ИЗ МЫЛЬНОГО КОРНЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Имеющиеся в литературе указания о способах получения сапонинов в большинстве случаев относятся к приготовлению более или менее чистых препаратов для фармацевтических и научных целей.

Чаще других рекомендуемый метод извлечения сапонинов растворами спирта, вследствие своей дороговизны, является неприемлемым в производстве экстрактов сапонины для технических надобностей.

В целях подыскания наиболее простого и дешевого метода получения экстрактов сапонины и ввиду отсутствия достаточных сведений по данному вопросу, работы в первую очередь проводились над приготовлением и изучением свойств водных экстрактов.

Получение водных экстрактов из мыльного корня *Acanthophyllum Pungens*

Работа проводилась с Узбекским мыльным корнем, представляющим собой высушенные корневища дикорастущего в Средней Азии многолетнего травянистого растения *Acanthophyllum Pungens* из семейства Caryophyllaceae.

Сухой мыльный корень в кусках длиной от 5 см и толщиной от 7 см имеет цилиндрический или слегка спиральный вид.¹ Цвет — светло-бурый. Запаха не имеет. Вкус — жгучий. Мыльный корень собирается и используется в качестве лекарственного технического сырья.

Имевшийся в нашем распоряжении воздушно-сухой корень размалывался на мельнице и просеивался. Во взятой средней пробе по анализу было обнаружено:

Влаги	9,09%	(в том числе сапонины по фенольному методу — 32,00%)
Золы	10,36%	
Органических веществ, растворимых в воде	40,93%	
Органических веществ, нерастворимых в воде (по разности)	39,62%	
	100,00%	

Молотый мыльный корень заливался водой и оставлялся на несколько часов, при перемешивании время от времени. Было замечено, что сухой мыльный корень поглощал 300% воды от своего веса. Отстоявшийся раствор сливался и к осадку вновь добавлялась вода. Настаивание мыльного корня водой и слив растворов продолжались до тех пор, пока взятая в пробирке проба раствора при энергичном встряхивании давала очень слабое пенообразование. Все сливы растворов соединялись вместе. Был получен экстракт с содержанием 17,3 г сапонины в 1 л. Таким способом можно почти полностью извлечь сапонины из мыльного корня.

С целью определения влияния температуры на скорость извлечения сапонины были проведены опыты экстрагирования мыльного корня водой при 20°, 50° и 80° С. При этом установлено, что с повышением температуры процесс извлечения сапонины ускоряется, но вместе с тем наблюдается увеличение выхода посторонних примесей.

Несмотря на последнее отрицательное явление, процесс экстрагирования все же следует вести при повышении температуры, имея в виду значительное ускорение процесса и полноту извлечения сапонины.

Для определения влияния щелочей на скорость и полноту процесса извлечения сапонины проводились опыты экстрагирования мыльного корня растворами NaOH, Na₂CO₃, Na₂B₄O₇, NH₄OH и силикатом при концентрации 0,125%. Ускорения процесса при этом замечено не было, но наблюдалось значительное увеличение выхода посторонних веществ.

Очистка водных экстрактов сапонины

Полученный водный экстракт сапонины содержит различные посторонние примеси: белковые, красящие и другие вещества. Он имеет мутный вид от взвешенных веществ и обладает коричневатой окраской. В растворе могут содержаться ферменты, которые быстро разлагают сапонины. С целью очистки раствор прежде всего подвергается кипячению и фильтрации.

Для уменьшения окраски экстракта сапонины проводились опыты обработки его древесным и животными углями, а также гумбрином

¹ ГОСТ № 4304.

в количестве от 1 до 5% к весу раствора, на холоду и при 100°. От 5% гумбина на холоду наблюдалось небольшое посветление раствора. Угли не дали понижения цветности.

Кроме того, был проведен опыт отбелки сапонинового экстракта сернистым ангидридом. Сернистый газ пропускался через раствор в течение 1,5 часов. При этом произошло заметное посветление раствора. Очищенный таким образом экстракт сапонины сохранялся в течение долгого времени без разложения.

Определение устойчивости водных растворов сапонинов

Водные экстракты из сапониносодержащих растений представляют собой хорошую питательную среду для различных бактерий, и, как упоминалось выше, они могут содержать ферменты, расщепляющие сапонины. При стоянии водных растворов сапонинов, под действием ферментов и бактерий происходит разложение сапонинов на углеводы и сапогенин. При этом наблюдается помутнение раствора и образование осадка.

Зависимость разложения растворов сапонины от их концентрации была установлена следующими опытами. Водный экстракт мыльного корня с содержанием 17,13 г сапонины в 1 л разбавлялся водой в 2, 4, 6, 8 и 10 раз и оставлялся в открытых колбах при комнатной температуре. На вторые сутки растворы помутнели, причем у более разбавленных растворов наблюдалось большее помутнение и образование осадка. Через 15 дней все разбавленные растворы покрывались плесенью, тогда как на неразбавленных растворах плесень появилась через 20 дней. Из этого можно сделать вывод, что с повышением концентрации водных растворов сапонинов повышается их стойкость к хранению.

Ввиду того, что ферменты и споры плесневых бактерий в большинстве случаев разрушаются при температуре кипения, нами были проведены сравнительные опыты получения экстрактов на холоду и при кипячении в течение 1 часа, без фильтрации и с фильтрацией для удаления порошка мыльного корня. Одна серия проб оставлялась в открытых колбах, другая — в закрытых для предохранения от попадания из воздуха плесневых бактерий. Экстракты, полученные на холоду, разлагались скорее, чем прокипяченные. При хранении в закрытых колбах сапониновые экстракты лучше сохранялись, чем в открытых колбах. Таким образом, наиболее устойчивым водным экстрактом сапонины оказался прокипяченный и отфильтрованный, при хранении в закрытой колбе.

На основе указанных опытов можно сделать следующее заключение. Для повышения устойчивости водных сапониновых экстрактов

их следует готовить в более концентрированном виде, кипятить, фильтровать и хранить в закупоренной посуде.

При хранении водных растворов сапонинов наблюдались следующие изменения их:

1. Помутнение раствора и выпадение сапогенина в виде осадка.
2. Образование плесневой пленки зеленого цвета на поверхности раствора, остающегося прозрачным и не дающего осадка. При исследовании в пленке были найдены *Aspergillus* и *Penicillium*.
3. Помутнение раствора, выпадение осадка и образование плесневой пленки на поверхности.

Консервирование растворов сапонинов

Вследствие быстрой порчи водных растворов сапонинов были проведены опыты по консервированию их.

Опыты велись следующим образом: на 200 г раствора с консервирующим веществом бралась навеска мыльного корня в 10 г (из расчета получения экстракта с содержанием 1,5% сапонины). Смесь оставлялась в колбе, закупоренной неплотной корковой пробкой, дававшей возможность проникновения воздуха. Колбы стояли в лаборатории в течение 2,5 месяцев, причем каждые 10 дней производилось наблюдение. Были взяты следующие растворы:

- | | |
|--------------------------------|------|
| 1. Дистиллированная вода . . . | — |
| 2. Салициловая кислота . . . | 0,1% |
| 3. Резорцин | 0,3% |
| 4. Фенол | 0,3% |
| 5. Формалин | 0,3% |
| 6. Уксусная кислота | 10% |
| 7. Спирт крепостью 20° . . | |

Результаты наблюдений приведены в табл. 1 (стр. 18)

Из этой таблицы видно, что салициловая кислота и резорцин не оказывают консервирующего действия на растворы сапонинов. Хорошими антисептиками являются фенол и формалин, при добавлении которых в количестве 0,3% растворы сапонины сохраняются без изменения в течение продолжительного срока. Растворы сапонинов в уксусной кислоте 10% или спирта 20° при хранении также не изменяются.

Кроме того были проведены аналогичные опыты с порошком технического сапонины, способ приготовления которого описан ниже. Приготавливались 1,5% растворы технического сапонины и оставлялись стоять 2,5 месяца. При этом наблюдалось следующее:

Дистиллированная вода: через день помутнение и образование осадка, далее постепенное образование пленки и разложение.

ТАБЛИЦА 1

Раствор	Начальный вид	Через 10 дней	Через 20 дней	Через 30 дней	Через 40 дней	Через 50 дней
Дистиллированная вода	Слегка мутный	Сильная муть, плесень	Сильная муть, плесень	Сильная муть, пленка	Пленка по 70% поверхности	Пленка по всей поверхности, муть
Салициловая кислота 0,1%	Прозрачный	Мутный, плесень	Мутный, плесень сильная	Плесень по всей поверхности	Плесень сильная, мутный	Плесень
Резорцин 0,3%	"	Мутный, плесень по всей поверхности	Мутный, плесень по всей поверхности	Мутный, плесень	Мутный, плесень	Мутный, плесень
Фенол 0,3%	"	Слегка мутный	Слегка мутный	Слегка мутный	Слегка мутный	Слегка мутный
Формалин 0,3%	"	Слегка мутный	Слегка мутный	Слегка мутный	Слегка мутный	Слегка мутный
Уксусная кислота 10%	"	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный
Спирт 20°	Слегка мутный	Слегка мутный	Слегка мутный	Слегка мутный	Слегка мутный	Слегка мутный

Салициловая кислота 0,1%: отсутствие плесени, незначительная муть.

Резорцин 0,3%: через 10 дней появление легкого осадка, через 1 месяц появление плесени.

Фенол 0,3%: раствор не изменялся в течение 2,5 мес.

Формалин 0,3%: то же.

Уксусная кислота 10%: то же.

Спиртовые растворы сапонины готовились со спиртом концентрации 16°, 20°, 24°, 28°, 32°, 40°, 48°, 56°, 64°, 72°, 80° и 88°.

В растворах спирта крепостью от 16° до 48° при продолжительном стоянии наблюдалось образование незначительного осадка, причем растворы оставались прозрачными; в спиртовых же растворах крепостью от 48 до 88° осадок не появлялся.

На основании проведенных работ можно сделать следующие выводы:

1. Водные растворы сапонинов не стойки и подвержены быстрой порче от действия ферментов и бактерий.

2. Для консервирования растворов сапонинов к ним необходимо добавлять фенол или формалин в количестве 0,3%.

3. Стойкие к хранению растворы сапонинов могут быть получены со спиртом крепостью от 16°.

Получение стойких к хранению экстрактов сапонины

Известно, что экстракты дубильных и красящих веществ (так же, как и сапонины, относящиеся к глюкозидам) при достаточной концентрации являются вполне устойчивыми к хранению. В большинстве случаев эти экстракты готовятся или в виде жидкостей плотностью от 20 до 30° Бе или же в твердом виде. Соответственно с этим были проведены опыты по получению жидких и твердых экстрактов сапонины.

Жидкие экстракты готовились следующим образом. Молотый мыльный корень экстрагировался водой по способу, описанному выше. Водный экстракт кипятился, фильтровался и выпаривался до определенной плотности. Экстракты готовились плотностью 10, 15, 20, 25, 30, 33 и 35° Бе.

Экстракты представляли собою прозрачные жидкости темно-коричневого цвета. При плотности до 30° они оставались сравнительно легко подвижными, и только при плотности в 35° Бе экстракт становился густым и мало подвижным.

Полученные экстракты хранились в неплотно закупоренных колбах в течение двух месяцев, причем через каждые 10 дней производились наблюдения. Результаты наблюдения приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Плотность экстракта в ° Бе	Через 10 дней	Через 20 дней	Через 30 дней	Через 40, 50 и 60 дней
10	Плесень и осадок	Увеличение плесени, осадок	Увеличение плесени	Плесень по всей поверхности. Разложение раствора
15	Небольшой осадок	Обильный осадок	Обильный осадок	Обильный осадок на дне
20	Небольшой осадок	Обильный осадок, пленка	Обильный осадок, пленка	Пленка на поверхности, помутнение раствора
25	Прозрачный раствор	Осадок средней величины	Осадок средней величины	Осадок средней величины на дне
30	Прозрачный раствор	Осадок средней величины	Осадок средней величины	Осадок средней величины
33	Прозрачный	Незначительный осадок	Незначительный осадок	Незначительный осадок на дне
35	.	Без изменения	Без изменения	Без изменения

Из этой таблицы видно, что экстракт мыльного корня плотностью 10° Бе не стоек к хранению и быстро загнивает. Экстракты плотностью от 15 до 30° Бе не подвержены загниванию, но, вследствие недостаточной густоты, в них происходит при стоянии выделение осадка на дне. Экстракт плотностью 35° Бе относительно устойчив. Экстракт мыльного корня плотностью 35° Бе вполне устойчив: при дальнейшем хранении в течение одного года в нем не наблюдалось никаких изменений. В экстракте 35° Бе содержится: сухого вещества—67,7%, чистого сапонины—53,9%.

Следовательно, стойкие к хранению растворы мыльного корня получают при концентрации их до 33—35° Бе.

Получение технического сапонины из мыльного корня

Для получения сухого экстракта сапонины вытяжка из мыльного корня выпаривалась досуха при температуре до 100°. При этом получалась твердая хрупкая масса коричневатого цвета, которая легко истиралась в ступке.

Для определения влияния металлов на качество получаемого сухого экстракта были проведены опыты выпаривания водной вы-

тяжки сапонины в различной посуде: фарфоровой, железной, медной, луженой и эмалированной. Оказалось, что железо и медь придают экстракту темную окраску. Для определения влияния температуры на сапонин выпаривание вытяжки проводилось при температурах до 100, 110 и 120°.

При температуре до 100° экстракт высыхал, не разлагаясь, от 110 до 120° по мере испарения воды наблюдалось сильное потемнение экстракта и частичное разложение его. Из 1 л водной вытяжки мыльного корня, высушенного при 100°, получилось 17,13 г сухого экстракта, при 110—120°—15,22 г сухого экстракта. Следовательно, при сушке в температуре 110—120° произошла потеря 11,1% экстракта сапонины.

С целью получения более светлого экстракта выпаривание было проведено под вакуумом при температуре от 45 до 60°; при этом происходило слишком сильное вспенивание раствора.

Полученный сухой экстракт с содержанием 78,9% чистого сапонины принимался нами за технический сапонин.

Из сказанного можно сделать следующие выводы:

1. Для получения экстрактов сапонины выпаривание водных вытяжек следует производить при температуре до 100°.

2. Для технических надобностей целесообразно готовить сапониновый экстракт в жидком виде плотностью 35° Бе.

Свойства технического сапонины из мыльного корня

Технический сапонин легко измельчается, образуя порошок коричневатого-желтого цвета. Пыль его раздражает дыхательные органы.

В воде технический сапонин легко растворим, образуя прозрачный раствор коричневатого-желтого цвета, сильно пенящийся при взбалтывании. В уксусной кислоте хорошо растворяется. В обычных органических растворителях, за исключением спирта — нерастворим. В серном эфире заметно набухает.

Растворимость технического сапонины в водных растворах спирта различной концентрации

В водных растворах этилового спирта крепостью до 80° технический сапонин из *Acanthophyllum pungens* растворяется почти полностью. При крепости спирта свыше 80° растворимость технического сапонины резко падает (рис. 1). Растворимость технического сапонины различных культур в спирте разной концентрации показана на рис. 2, 3, 4 и 5.

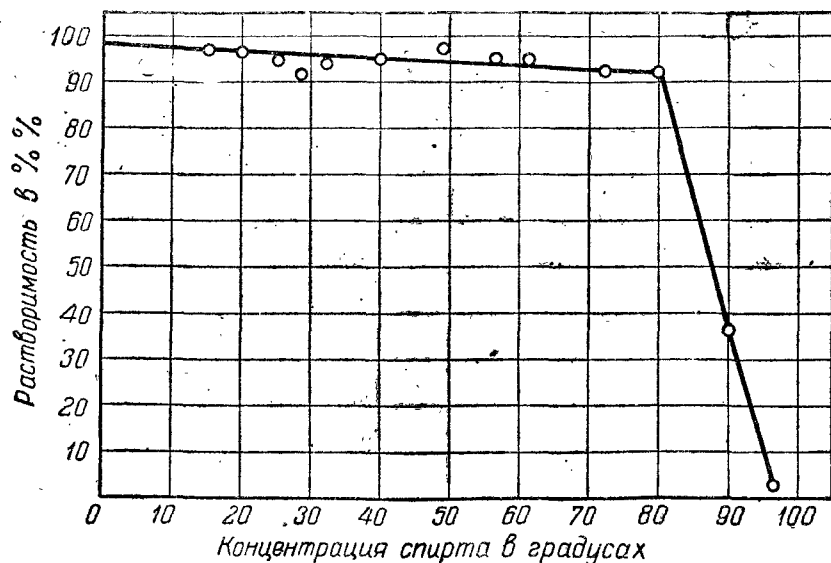


Рис. 1. Растворимость технического сапони́на *Acanthophyllum Pungens* в спирте различной концентрации.

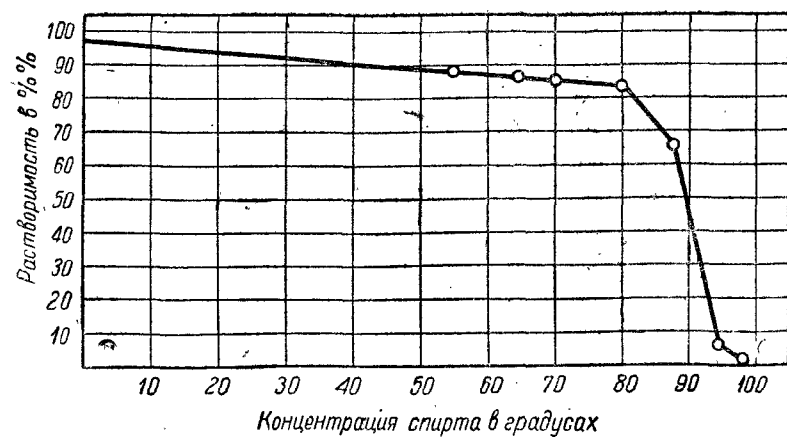


Рис. 2. Растворимость технического сапони́на *Sapindus Saponaria* в спирте различной концентрации.

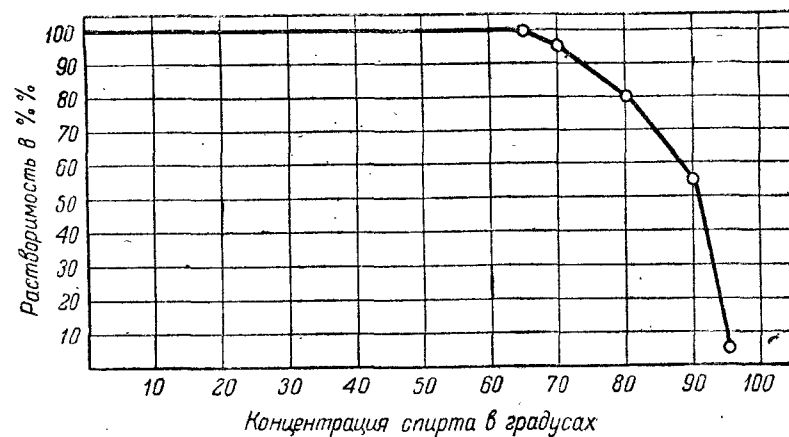


Рис. 3. Растворимость технического сапони́на *Acanthophyllum Glandulosum* в спирте различной концентрации.

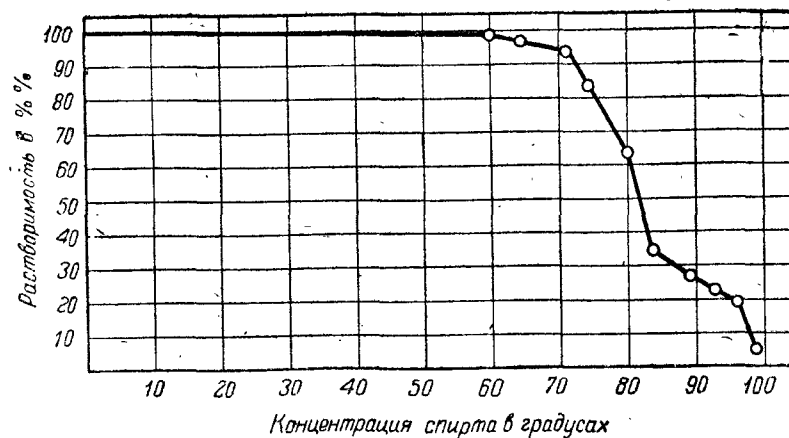


Рис. 4. Растворимость технического сапони́на *Saponaria Officinalis* в спирте различной концентрации.

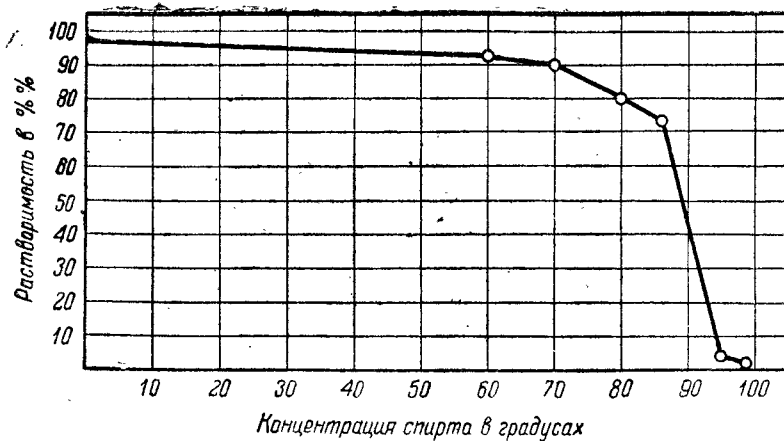


Рис. 5. Растворимость технического сапони́на *Melandrium album* в спирте различной концентрации.

Физико-химические константы растворов сапони́на из мыльного корня

Для определения констант применялся порошок технического сапони́на, полученный выпариванием водного экстракта из мыльного корня.

Кроме того испытывался нейтральный сапонин, полученный из мыльного корня по фенольному методу; такой сапонин можно считать чистым сапони́ном.

Определялось поверхностное натяжение сталогмометром по методу Траубе по числу капель, вытекавших самопроизвольно под действием силы тяжести, и выражалось в эргах.

Пенное число определялось по видоизмененному методу Штипеля, принятому в Московском филиале ВНИИЖа, механическим взбалтыванием раствора в градуированной делительной воронке.¹

Результаты испытаний приведены в табл. 3.

¹ Н. Н. Петрова, М. И. Комарова и Е. Н. Бобылева. Исследование поверхностной активности и пенообразующей способности технического мыла. Московский филиал ВНИИЖа 1933 г., вып. 5.

ТАБЛИЦА 3

Раствор	Поверхностное натяжение (в эргах)	Объем пены (в см ³)	
		через 1 мин.	через 3 мин.
Дистиллированная вода	72,80	0	0
Сапонин технический 0,01%	70,61	150	150
„ „ 0,05%	66,97	250	225
„ „ 0,1%	66,97	256	225
„ „ 0,5%	64,06	275	250
„ „ 1,0%	64,06	375	375
„ „ 2,0%	53,14	300	300
„ нейтральный 0,01%	70,61	75	75
„ „ 0,05%	69,16	175	175
„ „ 0,1%	69,16	250	250
„ „ 0,5%	66,97	325	325
Ядровое мыло 0,125%	26,20	275	250

Из приведенной таблицы следует, что объем пены растворов сапони́нов повышается с увеличением их концентрации до 1%, при дальнейшем увеличении до 2% объем пены снижается.

Для технических сапони́нов следует признать оптимальной концентрацией 0,05%, ввиду того, что при дальнейшем повышении концентрации объем пены увеличивается сравнительно незначительно. Пенистость растворов технического сапони́на 0,05% соответствует пенистости раствора ядрового мыла 0,125%, тогда как поверхностное натяжение растворов сапони́нов снижается с увеличением их концентрации. По методу Траубе получаются слишком высокие цифры, сравнительно близкие к воде.

А. Таубман¹ указывает на высокую кинетику адсорбции сапони́на, порядка 2—3 минут. Между тем способ Траубе основан на свободном падении капли под силой тяжести. Вследствие этого были проведены опыты определения поверхностного натяжения растворов технического сапони́на по способу проф. Ребиндера² при концентрации 0,01, 0,025 и 0,05%. При этом были получены следующие результаты:

Концентрация растворов сапони́на в %	Поверхностное натяжение (в эргах)
0,01	70,4
0,025	67,5
0,05	64,5

¹ А. Б. Таубман. Руководство к лабораторным занятиям по физико-химии. 1932 г.

² То же, стр. 11.

Таким образом, оба способа дают довольно близкие результаты. Поэтому были проведены опыты по увеличению времени адсорбции вещества на границе с воздухом с раствором технического сапонаина 0,05%. Выяснилось, что с увеличением времени адсорбции поверхностное натяжение растворов сапонаина значительно снижается.

При 1 мин. адсорбции поверхностное натяжение = 64,7 эргам
 " 3 " " " = 57,4 "
 " 7,5 " " " = 51,3 "

Время адсорбции 7,5 минут недостаточно, но, вследствие происходящей от этого крайней медленности процесса определения поверхностного натяжения, опыты с дальнейшим увеличением времени адсорбции не проводились.

Из приведенного следует, что сапонины относятся к поверхностно-активным веществам с большой кинетикой адсорбции.

Опыты снижения поверхностного натяжения растворов сапонаина

Для снижения поверхностного натяжения растворов сапонаина были проведены опыты добавления следующих реагентов: нейтрализованного контакта, ализаринового масла, соды и силиката.

Поверхностное натяжение растворов определялось по методу Траубе. Одновременно определялась пенность этих растворов по измененному методу Штипеля. Результаты приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Р а с т в о р	Поверх- ностное натяжение (в эргах)	Объем пены (в см ³)	
		через 1 мин.	через 3 мин.
Сапонины технический 0,05%	66,97	250	225
Контакт 0,125%	59,81	0	0
Ализариновое масло 0,125%	46,07	0	0
Сапонины технический 0,05% + контакт 0,01%	65,98	250	250
Сапонины технический 0,05% + ализариновое масло 0,01%	48,09	0	0
Сапонины технический 0,05% + сода 0,25%	64,29	300	300
Сапонины технический 0,05% + силикат 0,5%	64,48	275	275
Сапонины технический 0,05% + ализариновое масло 0,01% + сода 0,25%	43,15	50	25

Из таблицы видно, что ализариновое масло значительно снижает поверхностное натяжение раствора, но одновременно совершенно уничтожает пенность его.

Остальные испытывавшиеся реагенты не оказывали большого влияния на поверхностное натяжение растворов сапонаина.

Эмульгирующая способность растворов технического сапонаина из мыльного корня

Определение эмульгирующей способности растворов технического сапонаина производилось шариковым методом, предложенным проф. Ребиндером и применявшимся в Московском филиале ВНИИЖа.

Результаты испытаний приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Р а с т в о р	Время разрушения эмульсии	Примечание
Сапонины технический из мыльного корня 0,01%	2 мин. 21 сек.	
Сапонины технический из мыльного корня 0,025%	12 " 33 "	
Сапонины технический из мыльного корня 0,05%	31 " 8 "	
Ядровое мыло 0,06%	14 " —	
" 0,125%	37 " —	Эмульсия не разрушалась

Таким образом, по эмульгирующей способности концентрация раствора технического сапонаина из мыльного корня 0,05% приблизительно соответствует раствору ядрового мыла 0,125%.

Такой же результат получался и при определении пенности растворов сапонаина.

Влияние мыла на пенность и поверхностное натяжение растворов сапонаина

Проф. Тютюнников указывает, что в присутствии сапонинов пенность мыльных растворов снижается. Опыты проводились им с чистым сапонином. Для определения физико-химических свойств растворов технического сапонаина в присутствии мыла, в растворы вводилось ядровое мыло в различных количествах из расчета на жирные кислоты. Результаты приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Р а с т в о р	Поверх- ностное натяжение (в эргах)	Объем пены (в см ³)	
		через 1 мин.	через 3 мин.
1. Ядровое мыло 0,25%	26,20	300	275
2. " " 0,125%	26,20	275	250
3. Сапонин технический 0,1%	66,97	250	225
4. " " 0,01%	70,61	150	150
5. " " 0,1% + мы- ло 0,01%	66,97	250	250
6. Сапонин технический 0,1% + мы- ло 0,05%	48,77	0	0
7. Сапонин технический 0,1% + мы- ло 0,125%	28,39	50	50
8. Мыло 0,25% + сапонин техниче- ский 0,01%	26,20	300	300
9. Мыло 0,125% + сапонин техниче- ский 0,01%	26,93	100	75

Из таблицы следует, что при введении небольших количеств мыла к раствору сапони́на в достаточной концентрации (№ 5 — сапони́на 0,1%, мыла 0,01%) или обратно (№ 8 — мыла 0,25%, сапони́на 0,01%) заметного изменения пенности и поверхностного натяжения раствора не наблюдается. При увеличении количества мыла, добавляемого к раствору сапони́на (№№ 6 и 7 — сапони́на 0,1%, мыла 0,05% и 0,125%), или при уменьшении концентрации мыльного раствора (№ 9 — мыла 0,125%, сапони́на 0,01%) пенность раствора резко снижается или совершенно исчезает. В присутствии щелочных электролитов (сода) действие сапони́на на мыльные растворы сказывается в несколько меньшей степени, но все же пенность мыла значительно снижается.

При добавлении сапони́на к мыльным растворам наблюдается помутнение их. Очевидно, при этом происходит адсорбция сапони́на мылом.

Полученные результаты с техническим сапони́ном в общем совпадают с опытами проф. Тютюникова, проведенными с чистыми сапони́нами.¹

На основании проведенных опытов можно сделать заключение, что совместное применение мыла и сапони́нов нецелесообразно.

¹ Тютюников, Касьянова и Гвирцман. О действии сапони́нов на мыльные растворы. М. Ж. Д. 1930 г., № 7—8.

Влияние щелочных электролитов и слабых кислот на пенность водных растворов сапони́на

Для определения влияния щелочных электролитов и слабых кислот на пенность растворов сапони́на из мыльного корня, к раствору технического сапони́на 0,05% добавлялась сода или уксусная кислота, после чего определялась пенность по измененному методу Штигеля.

Результаты определений приведены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Р а с т в о р	(Объем пены в см ³)	
	через 1 мин.	через 3 мин.
1. Сапонин технический 0,05%	250	250
2. " " 0,05% + сода 0,05%	250	250
3. " " 0,05% + " 0,2%	300	275
4. " " 0,05% + " 0,3%	275	275
5. " " 0,05% + уксусная кислота 0,05%	225	225
6. Сапонин технический 0,05% + уксусная кислота 0,1%	225	200
7. Сапонин технический 0,05% + уксусная кислота 0,2%	225	200

Из таблицы следует, что сода не оказывает большого влияния на пенность растворов сапони́на. Уксусная кислота снижает пенность растворов сапони́на, но в незначительной степени.

Влияние жесткости воды на пенность растворов сапони́на

Для определения влияния жесткости воды на пенность растворов технического сапони́на из мыльного корня, таковые приготавливались крепостью в 0,05% на воде различной жесткости. Жесткость воды определялась по Кларку. Для получения воды с большой жесткостью брались растворы гипса.

Результаты определений приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Растворы	Пенистость по Штигелю (объем пены в см ³)	
	через 1 мин.	через 3 мин.
Сапонин технический 0,05% в воде жесткостью 3,24°	300	275
Сапонин технический 0,05% в воде жесткостью 11,89°	250	225
Сапонин технический 0,05% в воде жесткостью 15,78°	250	250
Сапонин технический 0,05% в воде жесткостью 23,78°	225	225
Сапонин технический 0,05% в воде жесткостью 33,51°	225	225

На основании этих данных можно считать, что практически жесткость воды оказывает мало влияния на пенистость растворов сапони́на.

Влияние концентрации спирта на пенистость растворов сапони́на

Для определения пенистости растворов сапони́на в зависимости от концентрации растворов этилового спирта, технический сапонин из мыльного корня в количестве 0,05% растворялся в спирте различной крепости. Результаты определений приведены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Растворы	Пенистость по Штигелю (объем пены в см ³)	
	через 1 мин.	через 3 мин.
Сапонин технический 0,05% в дистиллированной воде	250	250
1°	275	250
5°	275	250
10°	225	200
11°	200	170
Сапонин технический 0,05% в спирту крепостью	12° 175	150
13°	150	100
14°	100	25
15°	25	0
16°	0	0
90°	0	0

Из таблицы следует, что при крепости спирта от 10° и выше пенистость растворов сапони́на постепенно снижается до крепости спирта 14°, после чего резко падает и при крепости спирта 16° доходит до 0.

Определение моющей способности растворов сапони́на

Согласно последним исследованиям различных авторов,¹ моющее действие определяется комплексом следующих трех свойств, которыми должно обладать моющее средство: 1) смачивающая способность, 2) эмульгирующая способность, 3) пептизирующая способность.

Смачивающая способность обуславливается поверхностной активностью. Растворы сапони́на, как было установлено выше, поверхностно активны, но обладают слабой кинетикой адсорбции, ввиду чего их смачивающая способность сравнительно слаба.

Эмульгирующая способность сапони́нов вполне достаточна, судя по приведенным опытам.

Пептизирующая способность обычно характеризуется пенистостью. Как видно из всех определений, растворы сапони́нов обладают высокой пенистостью.

На основании произведенного определения физико-химических констант растворов сапони́на можно сделать вывод, что сапони́ны обладают полным комплексом моющего действия, причем только смачивающая способность их понижена.

Изучение моющей способности растворов сапони́на было проведено в различных условиях. Моющее действие растворов сапони́на определялось путем проведения опытных стирок в аппарате Родеса.² Для стирок брали белую хлопчатобумажную ткань (полубязь), освобожденную от апраа кипячением с водой и обработкой ферментом панкреатической железы. Из промытой и высушенной ткани вырезались образцы 25 × 50 см, которые натягивались на рамку и погружались в плоскую ванну с содержанием 400 см³ петролейного эфира и 2 г загрязнителя следующего состава: 20% сажи, 30% говяжьего сала и 50% машинного масла.

Хорошо пропитанная смесь загрязнителя ткань сушилась в шкафу 1 час при 70—80° и 18 часов на воздухе при комнатной температуре, после чего ткань разрезалась на кусочки 10 × 20 см, из которых шились мешочки. В каждый мешочек закладывалось по 100 г стеклянных шариков, и два мешочка помещались в аппа-

¹ Проф. П. Ребиндер. М. Ж. Д., 1933, № 1.

² „Маслободно-жировое дело“, 1930 г., 7—8, стр. 41.

рате Родеса, представляющем собой вращающийся стиральный барабан. В барабан вливали 400 см³ раствора. Стирку вели в течение 7,5 минут при 400° С и 90 оборотах барабана в 1 минуту.

После стирки мешочки прополаскивались в 4 ваннах, каждая с 500 см³ жидкости при 40°: первые 2 ванны с дистиллированной водой, третья с раствором уксусной кислоты 0,01% и четвертая с дистиллированной водой. Затем мешочки сушились на воздухе.

От каждого кусочка загрязненной ткани, из которой шились мешочки, сохранились образцы, которые затем исследовались параллельно со стиранными мешочками на фотометре Оствальда. Определялась степень белизны ткани до стирки и после стирки. По разности судили о посветлении ткани. Результаты опытов приведены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Р а с т в о р	Степень белизны загрязненной ткани	Степень белизны стиранной ткани	Разность (посветление)
Мыло ядровое 0,125% в дистиллированной воде	24,8	48,1	23,3
Мыло ядровое 0,125% в жесткой воде 11° немецких	22,8	43,0	20,2
Мыло 0,125% + сода 0,00125% в жесткой воде 11° немецких	19,2	36,3	17,0
Мыло 0,125% + сода 0,25% в жесткой воде 11° немецких	20,0	42,1	22,1
Сапонин технический 0,025% в дистиллированной воде	21,3	38,8	17,5
Сапонин технический 0,025% в жесткой воде 11° немецких	19,3	33,5	14,2
Сапонин технический 0,037 в дистиллированной воде	22,8	49,1	26,3
Сапонин технический 0,05% в дистиллированной воде	23,8	53,8	30,0
Сапонин технический 0,05% в жесткой воде 11° немецких	19,3	42,8	23,5
Сапонин технический 0,075% в дистиллированной воде	22,3	42,3	20,0
Сапонин технический 0,025 + сода 0,00025% в жесткой воде	27,8	48,1	20,3
Сапонин технический 0,025% + сода 0,25% в жесткой воде	20,3	40,0	19,7
Сапонин технический 0,05% + сода 0,0005% в жесткой воде	20,0	43,0	23,0

Продолжение

Р а с т в о р	Степень белизны загрязненной ткани	Степень белизны стиранной ткани	Разность (посветление)
Сапонин технический 0,05% + сода 0,25% в жесткой воде	20,3	40,0	19,7
Мыло 0,125% + сапонин технический 0,01% в жесткой воде	22,8	40,8	18,0
Мыло 0,125% + сапонин технический 0,01% + сода 0,00125% в жесткой воде	22,8	42,0	19,2
Сапонин нейтральный 0,025% в жесткой воде	19,3	43,6	24,3

Из таблицы следует:

1. В жесткой воде моющее действие сапона снижается по сравнению с дистиллированной водой.

2. От добавления соды моющий эффект раствора сапона 0,025% в жесткой воде заметно повышается, тогда как для раствора сапона 0,05% наблюдается обратное явление.

3. Раствор сапона 0,075% обладает меньшим моющим действием по сравнению с раствором 0,05%.

4. Моющая способность нейтрального сапона значительно превышает моющую способность технического сапона.

5. От добавления к раствору ядрового мыла 0,125% в жесткой воде сапона 0,1% одного или же с содой в количестве 0,00125% моющее действие мыла немного снижается, причем в присутствии соды наблюдается несколько меньшее снижение.

Это подтверждает сделанные ранее выводы о нецелесообразности совместного применения в одном растворе мыла и сапона.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ИЗ САПОНИНОВ

Сапониносодержащие растения с давних пор применяются для стирки и мытья, в особенности местным населением в южных странах. Однако, непосредственное употребление самих растений для целей стирки представляет известные неудобства, и для широкого употребления сапонинов как моющих средств, необходимо иметь их в удобном для применения виде.

Во многих случаях, а именно для домашней и промышленной стирки белья и носильных вещей, наиболее удобно применять сапонин в виде экстрактов жидких или сухих. При этом в промышленной стирке необходимые другие компоненты (сода и т. п.) можно добавлять в стиральный раствор непосредственно. Тем не менее, при сложном составе рецепта стирки, в особенности для домашних стирок, предпочтительно иметь готовые моющие средства в виде стиральных порошков.

Для мытья рук и других частей тела удобнее всего применять моющие средства в твердом виде и в виде паст. Наконец, для мытья волос и для мытья рук из автоматических мыльниц обычно употребляются жидкие моющие средства.

Соответственно с этим были поставлены опыты по приготовлению сапониносодержащих моющих средств в виде стиральных порошков, брикетов (суррогатных мыл) и растворов (шампуней).

В литературе имеются некоторые указания по этому вопросу. В статье „Сапонины и их применение в качестве моющих средств“, помещенной во французском журнале „Tiba“ за 1927 г.,¹ приводится ряд рецептов и патентов на приготовление моющих средств из сапонинов. Так, Розлер (французский патент № 68951 от 1869 г.) предлагает смешивать сапониновый экстракт с кальцинированной содой для получения моющих средств в виде порошков или спрессованных брикетов.

¹ „Les Saponines et leur emploi comme détersifs“, „Tiba“ 1927, Avril, Mai.

Эстред (французский патент № 218373 от 1891 г.) рекомендует применять сапониновый экстракт вместе с аммиаком.

Приор (германский патент № 311818 от 1914 г.) предлагает сапониновый экстракт смешивать с трагакантом для получения вязкой массы, затем добавлять силикат, канифоль и аммиак.

Требу предлагает готовить суррогатные твердые мыла из экстракта сапонины, смешанного с каолином или тальком.

Сапонины рекомендуют употреблять в различных средствах для выводки пятен вместе с аммиаком или слабыми щелочами.¹ В рецептах жидких моющих средств также часто встречаются сапонины.²

Приготовление сапониносодержащих стиральных порошков и брикетов

Для приготовления стиральных порошков и брикетов применялись следующие материалы:

- 1) жидкий экстракт сапонины из мыльного корня плотностью 33° Бе, с содержанием сухого вещества 60,79% и чистого сапонины 47,90%;
 - 2) каолин глуховский, воздушно-сухой;
 - 3) сода кальцинированная;
 - 4) силикат натрия плотностью 45° Бе;
 - 5) контакт Бакинский с содержанием 48% сульфо-кислот, 15,95% минерального масла, 1,88% серной кислоты; контакт перед употреблением нейтрализовался едким натром;
 - 6) канифольное мыло с содержанием 55% смоляных кислот.
- Отвешенные составные части тщательно растирались в ступке затем порошки без сушки ссыпались в банки с притертыми пробками, а брикеты формовались от руки.

Полученные стиральные порошки и брикеты подвергались исследованиям, причем определялась их эмульгирующая способность шариковым методом по проф. Ребиндеру и пенистость по измененному методу Штипеля с навесками, соответствующими 0,02% чистого сапонины. Кроме того, проводилось определение моющей способности в аппарате Родеса с количеством сапонины 0,02% к раствору.

Результаты испытаний стиральных порошков приведены в табл. 1.

¹ Jameson. Manufacturers Recipes.

² CerbeFau d. Formulaire de Parfumerie.

ТАБЛИЦА 1

№№ п/п	Составные части стиральных порошков (в проц.)						Эмульгирующая способность (время разрушения эмульсии)	Пенистость по Штэнпелю (объем пены в см³)		Стирка по Родесу		Разность	
	экстракт	сода	каолин	контакт	силикат	канифольное мыло		вода	через 1 минуту	через 3 минуты	степень белиз-ны ткани до стирки		степень белиз-ны ткани после стирки
1	10	30	60	—	—	—	—	5 мин. 50 сек.	175	150	—	—	—
2	10	20	60	—	—	—	10	7 мин. 05 сек.	175	175	27,5	44,5	17,0
3	10	20	60	10	—	—	—	40 мин. (эмульсия не разрушалась)	250	225	27,5	43,2	15,7
4	10	20	60	—	10	—	—	45 мин. (эмульсия не разрушалась)	200	175	24,0	51,3	27,3
5	10	20	60	—	—	10	—	11 мин. 55 сек.	50	0	24,0	52,1	28,1

Из таблицы следует, что по эмульгирующей способности и пенистости наилучшими являются стиральные порошки № 3 (с контактом) и № 4 (с силикатом). В то же время стиральный порошок № 3 обладает худшим моющим действием, а наилучшим обладают № 4 и № 5 (с канифольным мылом), хотя последний почти не образует пены. По всем показателям наилучшие результаты дает стиральный порошок № 4 без содержания контакта и канифоли.

Оценка брикетов производилась по их внешнему виду, а также мытьем рук и определением эмульгирующей способности (по Ребиндеру) и пенистости. При этом оказалось, что смесь сапонинового экстракта 30% и каолина 70% дает брикет удовлетворительного качества. В то же время смесь 30% сапонинового экстракта и 70% соды дает брикеты, портящиеся при хранении и приобретающие неприятный запах.

В присутствии силиката получают более твердые брикеты, но при мытье они приобретают неприятный внешний вид и становятся шершавыми. Брикет с силикатом образует мелкую густую пену, но в большинстве случаев они обладают пониженной эмульгирующей способностью. Канифольное мыло значительно улучшает внешний вид брикетов и повышает их эмульгирующую способность.

Брикеты с содержанием контакта обладают повышенной эмульгирующей способностью и имеют хороший внешний вид. После многочисленных опытов были приготовлены 5 образцов брикетов по наиболее типичным рецептам. Помимо определения пенистости

и эмульгирующей способности эти образцы испытывались на растворимость по методу Московского филиала ВНИИЖа, состоявшему в следующем.

Брикет прямоугольной формы, весом 65—75 г помещался в стакан с 800 см³ воды при 16—20°. В течение 15 минут вода приводилась в движение мешалкой, делавшей 100 оборотов в минуту. Из полученной жидкости брались 100 см³ вместе со взвешенным каолином, выпаривались на водяной бане и сушились при 95° до постоянного веса. Вес полученного сухого остатка, умноженный на 8 (весь объем воды), выраженный в процентах к весу взятого брикета, указывает растворимость.

Результаты испытаний приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

№ п/п	Составные части брикетов (в проц.)						Растворимость	Эмульгирующая способность (время разрушения эмульсии)	Пенистость по Штэнпелю (объем пены в см³)	
	экстракт сапонины	сода	каолин	силикат	канифольное мыло	контакт			через 1 мин.	через 3 мин.
1	30	20	50	—	—	—	7,15%	2 мин.	200	175
2	30	—	70	—	—	—	—	6 мин. 45 сек.	175	150
3	25	10	55	10	—	—	—	1 мин. 01 сек.	225	200
4	20	10	50	10	10	—	9,3	6 мин. 51 сек.	250	175
5	25	10	55	5	—	5	—	14 мин. 55 сек.	275	250
Мыло с 20% каолина							1,75	—	—	—

Таким образом, растворимость брикетов значительно превышает растворимость хозяйственного мыла. По пенистости и эмульгирующей способности наилучшим является брикет № 5 с содержанием контакта и силиката. Сравнительно с другими брикетами лучший вид имели № 2 и № 4.

На основании приведенных опытов за основу был взят следующий рецепт.

25% экстракта сапонины 33° Бе

54% каолина

10% соды кальцинированной.

Остальные 10% заполнялись попеременно водой, контактом, силикатом и канифольным мылом.

Таким образом было приготовлено 4 брикета, которые испытывались на эмульгирующую способность, пенистость и моющую

способность (по Родесу). Испытания производились, как и ранее, с количеством брикетов, соответствующим 0,02% чистого сапонины. Результаты приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№№ по порядку	Состав брикетов (в проц.)						Эмульгирующая способность (время разрушения эмульсии)	Пенистость (объем пены в см ³)		Стирка по Родесу		Разность	
	сапонины	каолин	сода	контакт	сликат	вода		каифольное мыло	через 1 мин.	через 3 мин.	степень белиз- ны до стирки		степень белиз- ны стиральной ткани
1	25	55	10	—	—	10	—	1 мин. 37 сек.	175	175	25,2	53,9	28,7
2	25	55	10	10	—	—	—	23 мин. 24 сек.	200	200	24,1	53,3	29,2
3	25	55	10	—	10	—	—	1 мин. 21 сек.	225	200	25,2	54,2	29,0
4	25	55	10	—	—	—	10	2 мин. 19 сек.	225	225	24,1	52,1	28,0

Из таблицы видно, что наилучшие результаты по всем показателям дает брикет № 2. Остальные брикеты имеют пониженную эмульгирующую способность. Хороший внешний вид имеет брикет № 4. Он обладает также хорошей пенистостью. Эмульгирующая способность его несколько выше брикетов № 1 и № 3, но значительно ниже № 2. Моющая способность всех этих брикетов приблизительно одинакова.

Из этих работ можно сделать следующие выводы:

1. Экстракт сапонины может служить для приготовления стиральных порошков в смеси с содой, каолином, с ликатом и т. п.

2. Из сапонинового экстракта в смеси с каолином и другими материалами можно готовить суррогатные твердые мыла для мытья кожи рук и других частей тела (эти мыла в особенно ти пригодны для морской воды).

Жидкие моющие средства с сапонины

В литературе имеются указания о применении сапонинов для приготовления шампуней и суррогатных жидких мыл.¹ Рекомендуют применять растворы сапонины в слабом спиртовом растворе,

¹ Seifensiederzeitung, 1933 г., № 9, стр. 146.

причем после мытья волос такими шампунями исключается необходимость промывания волос водой.

Имеются рецепты шампуней с экстрактом панамского дерева.¹ Шампуни с сапонины имеют значительное преимущество перед жировыми мылами при мытье волос в жесткой воде.

На основании этого были проведены опыты по приготовлению жидких моющих средств с содержанием сапонинов. Работа велась в двух направлениях: 1) приготовление шампуней с небольшим содержанием сапонинов для обтирания головы, без последующей промывки; для этой цели применяли растворы с содержанием 0,025% до 0,1% чистого сапонины в спирте крепостью 10° и 20°; 2) приготовление жидких моющих средств с содержанием 1—2% чистого сапонины, для замены жидкого туалетного мыла.

Для приготовления шампуней применялся технический сапонин в пересчете на чистый. С целью усиления их моющего действия производилось добавление аммиака (в виде 20% раствора), углекислого аммония и буры.

Оценка качества полученных препаратов производилась путем определения эмульгирующей способности и пенистости.

Результаты определений приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

С о с т а в ш а м п у н я	Эмульгирующая способность (время разрушения эмульсии)	Пенистость по Штипелю (объем пены в см³)	
		через 1 мин.	через 3 мин.
Спирт 10°, сапонин 0,025%	0 мин. 55 сек.	150	25
Спирт 10°, сапонин 0,025% аммиак 1%	21 мин. 45 сек.	250	225
Спирт 10°, сапонин 0,025%, углекислый аммоний 2%	4 мин. 24 сек.	125	25
Спирт 10°, сапонин 0,025%, бура 2%	2 мин. 10 сек.	0	0
Спирт 20°, сапонин 0,1%	5 мин. 15 сек.	0	0
Спирт 20°, сапонин 0,1%, аммиак 1%	25 мин. 07 сек.	0	0

Из таблицы видно, что растворы сапонины в спирте 10° обладают известной пенистостью, тогда как в 20° спирте пенистость их равна 0. Прибавление аммиака значительно увеличивает пенистость растворов сапонины в спирте крепостью 10° и во много раз повышает их эмульгирующую способность. Введение угле-

¹ Durvelle. Nouveau guide du Parfumeur.

кислого аммония в количестве 2% значительно увеличивает эмульгирующую способность раствора сапонины, но пенистость почти не изменяется. От прибавления буры эмульгирующая способность сапонинового раствора повышается, а пенистость снижается до 0. Прибавление аммиака к раствору сапонины в спирте 20° дает увеличение эмульгирующей способности в несколько раз.

Из этого следует, что при приготовлении жидких моющих средств с сапонины целесообразно добавлять аммиак. Шампуни для обтирания головы можно готовить по рецептам № 1 и № 6, которые дают хорошие результаты.

Кроме того, были приготовлены растворы сапонины концентрацией 1 и 2 в спирте крепостью 20, 40 и 60°. Назначение этих растворов — замена жидкого мыла для мытья волос. Растворы оказались вполне устойчивыми к хранению. Наиболее целесообразно готовить раствор сапонины 1—2% в спирте 20°. Этот раствор может служить для замены жидкого туалетного мыла.

ПРИМЕНЕНИЕ САПОНИНОВ КАК МОЮЩИХ СРЕДСТВ

В литературе имеются многочисленные, но общего характера, указания на применение сапонинов, как моющих средств, и главным образом для стирки шерстяных, шелковых и окрашенных тканей. Вследствие своей нейтральной реакции сапонины не действуют на красители, благодаря чему цвет окрашенных тканей мало изменяется при стирке. Шерсть не сваливается и не садится при стирке сапонины, в противоположность стирке мылом. Шелк не теряет своего блеска и свежести. В то же время сапонин хорошо удаляет загрязнения.

Для более полного освещения этого вопроса были проведены работы по определению влияния сапонины из мыльного корня на цвет белых и окрашенных тканей и по применению сапонинов для стирки ручным и механическим способом.

Влияние технического сапонины из мыльного корня на цвет белой ткани

Для определения влияния сапонины на изменение степени белизны ткани были проведены сравнительные опыты обработки растворами мыла и сапонинов белых тканей из различных волокон: из хлопка, вискозного шелка, естественного шелка и шерсти.

Образцы ткани обрабатывались в течение 30 мин. при 40° С следующими растворами, взятыми в 50-кратном количестве к весу ткани:

- 1) ядровое мыло 0,125% и сода 0,25%;
- 2) технический сапонин из мыльного корня 0,05% и сода 0,25%;
- 3) мыльный корень молотый из расчета на сапонин 0,05% и сода 0,25%.

После стирки образцы промывались дистиллированной водой, сушились на воздухе и фотометрировались.

В результате испытаний выяснилось, что образцы, обработанные мылом и содой, а также раствором технического сапонины, не

изменились, тогда как образцы, обработанные молотым мыльным корнем и содой, приобрели легкую коричневатую-желтую окраску, едва заметную для опытного глаза, но неуловимую фотометром.

Отсюда следует:

1. Экстракт сапонины из мыльного корня может быть применен для стирки белых тканей без опасности загрязнения их.

2. Мыльный корень в молотом виде не может непосредственно применяться для стирки белых тканей, так как содержащиеся в нем примеси придают ткани желтоватый оттенок.

Влияние сапонины на цвет окрашенной ткани

Для определения влияния сапонины на изменение оттенков окрашенных тканей были проведены сравнительные стирки в растворах мыла и сапонины образцов тканей из различных волокон. Предварительно образцы ткани окрашивались в разные цвета красителями различных групп.

Хлопчато-бумажная ткань и ткань из вискозного шелка красились субстантивными красителями.

Конго красный	3%	к весу ткани
Анил чисто-голубой	1%	" "
Анил оранжевый Р	0,5%	" "
Анил черный Е	4%	" "
Анил прочно-синий В	3%	" "

Ткань из натурального шелка красилась следующими красителями:

Кроцеин шарлах (кислотный)	3%	к весу ткани
Сульфонианин "	4%	" "
Метаниловый желтый (кислотный)	2%	" "
Анил катехин (субстантивный)	1%	" "
Мегил фиолетовый (основной)	1%	" "
Фуксин (основной)	1%	" "

Шерсть красилась следующими красителями:

Метаниловый желтый (кислотный)	0,5%	к весу ткани
Кроцеин шарлах	3%	" "
Сульфонианин "	5%	" "
Анил черный Е (субстантивный)	5%	" "

Большинство упомянутых красителей должно было обладать средней прочностью к мылу; производить испытания с прочными красителями было нецелесообразно, так как действие мыла на них было бы незаметно.

Стирки проводились согласно методам испытаний Германской комиссии по прочности окрасок.¹ Образцы окрашенной ткани

сплетались в косички с равными по весу образцами белой ткани. В образцы из натурального шелка и шерсти кроме того вpleталось равное по весу количество белой хлопчато-бумажной ткани. Из каждого образца окрашенной ткани готовилось по две косички и оставлялся контрольный образец.

Стирка проводилась с 50-кратным количеством раствора к весу ткани в течение 30 мин. при 40° С.

Одновременно один образец стирался раствором ядрового мыла 0,125%, а другой — раствором технического сапонины 0,05%.

После стирки образцы отжимались пальцами 10 раз, с погружением образцов в стиральный раствор после каждого отжатия, затем промывались холодной водой и сушились на воздухе. Высушенные образцы сравнивались с контрольными. Стиральные растворы также сравнивались между собой.

При этом оказалось следующее:

1. При стирке двух одинаковых образцов окрашенной ткани растворами мыла с содержанием 0,125% жирных кислот и раствором технического сапонины 0,05%, во всех случаях раствор мыла окрашивался сильнее, чем раствор сапонины.

2. Белая ткань в косичке закрашивается сильнее при стирках мылом, чем при стирке сапонином.

3. Окраска хлопчато-бумажной ткани сравнительно мало изменилась при стирке как мылом, так и сапонином.

4. Вискозная ткань линяет сильнее по сравнению с хлопчато-бумажной, окрашенной теми же красителями, причем от мыла окраска изменяется в большей степени, чем от сапонины.

5. Окрашенный некоторыми кислотными красителями (кроцеин шарлах, метаниловая желтая) натуральный шелк при стирке мылом почти обесцвечивается, тогда как с сапонином мало изменяется.

6. Естественный шелк, окрашенный основными и субстантивными красителями, при стирках сравнительно мало изменяется.

7. Все образцы натурального шелка, стиранные сапонином, сохранили свой блеск и живость окраски.

8. Шерсть сравнительно мало изменилась при стирке.

Кроме того, образцы хлопчато-бумажной ткани, окрашенные субстантивными красителями, стирались раствором сапонины 0,05% и соды 0,25%, а также раствором мыла 0,125% и соды 0,25%, с целью определить влияние щелочных электролитов на изменение окраски ткани.

При этом оказалось, что в присутствии соды окрашенная ткань сильнее линяет, и что мыло с содой ведет к большему изменению оттенка по сравнению с сапонином и содой.

На основании изложенного можно сделать вывод, что сапонины

¹ Verfahren, Normen und Typen der Echtheitskoncission. Berlin. 1924.

имеют значительное преимущество перед мылом при стирке окрашенных тканей, ввиду их меньшего влияния на красители. Вследствие своей нейтральности сапонины в особенности пригодны для стирки шерсти и шелка.

Опытные стирки сапонами в механических прачечных

Сапониновые растворы могут служить как для стирок ручным способом так и для механических прачечных. Роггенгофер¹ приводит рецепты и режим стирок с сапониновым экстрактом.

Ввиду недостаточности имеющихся сведений о применении сапонинов в условиях механических прачечных, была проведена серия опытных стирок в этих условиях молотым мыльным корнем и экстрактом из него.

Стирки молотым мыльным корнем. Проводились стирки белья в барабанах с молотым мыльным корнем, взятым в количестве из расчета 0,05% на сапонин по отношению к стиральному раствору, и содой в количестве 0,25%. Мыльный корень замачивался накануне.

Стиралось смешанное белье — носильное и столовое — с двойной обработкой и постельное белье с одной обработкой.

Как в том, так и в другом случае загрязнения удаляются с белья в достаточной степени, но одновременно белье механически засоряется порошком молотого мыльного корня, для удаления которого требуется дополнительное полоскание белья в воде. Кроме того, белье приобретает легкий желтоватый оттенок, очевидно, вследствие содержания в мыльном корне красящих веществ, которые в присутствии соды при высокой температуре переходят в раствор.

Стирки сапониновым экстрактом. Опытные стирки проводились в Москве, в прачечных № 1 и Солянской.

Сапониновый раствор готовился следующим образом. Молотый мыльный корень заливался семикратным количеством воды. Смесь кипятилась в течение нескольких часов, при периодическом перемешивании, затем была оставлена в покое.

Мыльный корень плотной массой осел на дно, вследствие чего спустить раствор через кран, находившийся на дне бака, не представлялось возможным. Поэтому отстоявшийся раствор был сифонирован.

Оставшийся мыльный корень был вновь залит трехкратным количеством воды (по отношению к первоначальному весу). Смесь

кипятилась 4 часа, затем отстаивалась. Отстоявшийся раствор был слит и смешан с первым раствором.

Остаток мыльного корня промывался несколько раз, промывные воды сливались в предыдущий раствор. Вследствие отсутствия соответствующего оборудования полностью извлечь сапонин из мыльного корня не удалось: в отработанном мыльном корне по анализу было найдено 4% веществ, экстрагирующихся водой.

Полученный раствор имел плотность 3° Бе и содержал технического сапонины 3,52%. Раствор был упарен до плотности 5,5° Бе путем нагревания змеевиком с глухим паром.

Полученный экстракт 5,5° Бе содержал: технического сапонины (сухого вещества) — 11,11%, чистого сапонины — 6,93%.

Стирка в прачечной № 1

Стирки производились в барабанах вместимостью 80 кг белья. Всего было проведено 12 стирок — 960 кг белья различного качества. Стирки велись с одной и с двумя обработками.

Режим стирок с двойной обработкой. Белье без предварительной замочки загружалось в барабан и полоскалось в течение 7 мин. холодной водой. Затем вода сливалась, и в барабан давались стиральные материалы с горячей водой.

Стирку вели в течение 40 мин. без нагревания, после чего грязный раствор спускали, промывали белье один раз горячей водой, давали второй стиральный материал и горячую воду. Вторая обработка велась при открытом паре, белье кипятилось в течение 40 мин, после чего отработанный раствор спускался и белье промывалось 4 раза горячей водой, затем обрабатывалось слабым раствором хлорной извести в течение 10 мин. полоскалось один раз горячей водой, один раз горячей водой пополам с холодной и один раз холодной водой.

При таком режиме работ потовые загрязнения удалялись с носильного белья недостаточно хорошо: воротнички и манжеты сорочек с внутренней стороны у сгибов оставались желтоватыми. Очевидно, неудовлетворительный эффект стирки происходил вследствие недостаточно энергичной первой обработки, производившейся без нагревания раствора паром.

Постельное и столовое белье, а также более грубое носильное белье, к которому предъявляются менее строгие требования, отстирывалось сапонами достаточно хорошо.

Ввиду неудовлетворительных первых результатов, полученных при стирках сапонами носильного белья, были произведены опытные стирки — с первой обработкой мылом и содой и второй обработкой

¹ Roggenhofer. Die Wäscherei in ihrem ganzen Umfang.

сапониновым экстрактом, но и при этом также белье отстирывалось недостаточно хорошо.

Из этого можно сделать вывод, что режим работ, принятый в прачечной № 1, не подходит для стирки сапонилами.

Положительные результаты были получены при стирках, согласно рецептуре, приведенной в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика белья	Число и порядок обработки	Расход материалов на 80 кг белья					Результат стирки
		экстракт сапонины 5,5° Be (в кг)	каолин (в кг)	сода кальцевая (в кг)	силкат 40° Be (в см ³)	канифольное мыло (в кг)	
1. Казенное постельное белье, сильно загрязненное	1	2,5	1,2	0,75	—	0,3	Удовлетворительный
2. Красноармейское носильное и постельное белье, сильно загрязненное .	1	2,5	0,8	0,75	250	—	То же
3. Частное смешанное белье .	2 { I	3	0,8	0,25	200	—	
	II	3	0,8	0,25	200	—	

Режим стирки с одной обработкой. Белье без предварительной замочки загружалось в барабан и полоскалось в течение 7 мин. холодной водой. Затем вода сливалась, и в барабан давались стиральные материалы с горячей водой.

Стирку вели в течение 40 мин. с постепенным нагреванием до кипения, после чего отработанный раствор спускался и белье промывалось 2 раза горячей водой, затем обрабатывалось слабым раствором хлорной извести в течение 8 мин., полоскалось один раз горячей водой, один раз горячей водой пополам с холодной и один раз холодной водой.

Весь процесс стирки при одной обработке продолжается в течение от 1 часа 10 мин. до 1 часа 20 мин.

Стирка сапониновым экстрактом в Солянской прачечной

Дальнейшие опыты стирок сапониновым экстрактом проводились в Солянской прачечной. Было произведено 14 стирок разнообраз-

ного средне загрязненного белья общим количеством 1050 кг, причем все белье получилось удовлетворительного качества.

Белье стиралось по способу, принятому в Солянской прачечной, с одной или с двумя обработками. Стирки проводились в барабанах, вмещавших 75 кг белья и 320 л раствора.

Режим стирки с одной обработкой. Предварительно замоченное белье закладывалось в барабан и полоскалось в течение 5—7 мин. холодной водой, затем вода сливалась, давался стиральный материал, и при постепенном нагревании барабана паром белье стиралось от 1 часа 10 мин. до 1 часа 30 мин. Отработанный раствор спускался, белье полоскалось 3—4 раза горячей водой, обрабатывалось слабым раствором хлорной извести и полоскалось два раза холодной водой.

Режим стирки с двойной обработкой. Первая обработка производилась как описано выше, но при продолжительности стирки 40 мин. После этого раствор спускался, белье полоскалось один раз горячей водой, снова давался стиральный материал, и производилась стирка при кипячении в течение 1 часа или 1 часа 30 мин. Затем белье полоскалось горячей водой, обрабатывалось раствором хлорной извести и полоскалось холодной водой.

В табл. 2 приведена рецептура стирок.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика белья	Число и порядок обработки	Расход материалов на 75 кг белья (в кг)					Результат стирки
		мыло 40%	экстракт сапонины 5,5° Be	каолин	сода	силкат 40° Be	
1. Красноармейское носильное белье	1	—	12	—	1	—	Весьма удовлетворит.
2. Красноармейское постельное .	1	—	8	1	1	—	Удовлетворит.
3. Частное смешанное, средне загрязненное	2 { I	0,5	—	—	0,5	—	То же
	II	—	4	1	0,6	0,3	
4. Частное смешанное, средне загрязненное	2 { I	0,75	—	—	0,7	—	"
	II	0,5	—	—	0,5	—	

При одной обработке наилучшие результаты получались по рецепту № 1. При двойной обработке оказалось более целесообразным производить первую стирку мылом и вторую сапониновым экстрактом по рецепту № 3.

На основании произведенных работ следует прийти к следующим выводам:

1. Сапонины пригодны для стирки средне загрязненного белья.
2. При стирке сапонами необходим соответствующий режим работы: лучшие результаты получаются при продолжительности кипячения белья около 1,5 час. Очевидно, это вызывается сравнительно малой смачивающей способностью сапонинов и вытекающей отсюда необходимостью более продолжительного соприкосновения белья со стиральным раствором. Поэтому в Солянской прачечной при стирке сапонами были получены лучшие результаты по сравнению с прачечной № 1, где белье подвергалось менее продолжительному кипячению.
3. При стирках сапонами с двойной обработкой во избежание чрезмерного удлинения времени стирки целесообразнее вести первую стирку с мылом. В таком случае расход мыла против обычного может быть значительно снижен (стирка № 3 и № 4).

Применение сапонинов для ручной стирки

Проводились опыты ручной стирки в прачечных шерстяных и шелковых вещей — белых и крашенных. Стирки велись обычным образом в корыте, причем сапониновый экстракт давался в количестве, достаточном для образования обильной пены. При стирке белых шерстяных вещей следует прибавлять небольшое количество аммиака, который (как это видно из опытов приготовления жидких моющих средств с сапонами) повышает пенистость и эмульгирующую способность сапонинов.

Результаты стирок получились удовлетворительные. Шерсть не сваливалась и не садилась, оставалась мягкой и пушистой. Шелк сохранял свой блеск и яркость окраски. Белые шерстяные и шелковые ткани также хорошо отстирывались сапонами.

Кроме того проводились опыты домашней стирки белья и носильных вещей отваром из мыльного корня. При этом к отвару мыльного корня добавлялось некоторое количество соды. Стирка производилась обычным образом, причем для средне загрязненного белья результаты получались удовлетворительные.

Шерстяные и шелковые носильные вещи также хорошо отстирывались отваром из мыльного корня. Стирку надо вести согласно следующей инструкции:

Инструкция для ручной стирки мыльным корнем (или другими сапониносодержащими растениями)

Измельченный сухой мыльный корень заливается на ночь 10-кратным количеством горячей воды (10 частей воды на 1 часть корня). На другой день масса кипятится в течение часа, причем испаряющаяся вода заменяется свежей. Затем жидкость фильтруется через плотную ткань. Для стирки фильтрованный раствор разбавляют в 20—30 раз теплой водой и стирают обычным образом. При стирке белых шерстяных и шелковых вещей в стиральный раствор добавляется небольшое количество аммиака (нашатырного спирта).

Если после первой стирки ткань отстирывается в недостаточной степени, стирку повторяют. После стирки ткань полощат в воде.

Оставшийся отфильтрованный мыльный корень заливается 5-кратным количеством воды и обрабатывается как в первый раз. Отфильтрованный раствор для стирки разбавляется водой в 10 раз.

Отвар мыльного корня следует сохранять в прохладном месте не более 5—6 дней, так как далее он разлагается и загнивает. Для сохранения его на неопределенно продолжительный срок на 1 л раствора следует добавить 3 г фенола или формалина.

Указанный способ приготовления отвара пригоден также для различных сапониносодержащих растений. Однако, если растение содержит сапонины в листьях, стеблях или плодах, то полученными из них растворами не следует стирать белые и окрашенные в светлые цвета ткани, вследствие опасности загрязнения их переходящими в раствор дубильными и красящими веществами. Для стирки белых и светлых тканей предпочтительнее употреблять корни сапониносодержащих растений.

Сапонами следует пользоваться для стирки в следующих случаях:

1. При стирке цветного белья и хлопчатобумажных крашенных тканей, ввиду малого действия сапонины на окраску ткани.
2. При стирке шелковых вещей, вследствие того, что при стирке мылом в жесткой воде шелк теряет свой блеск от образования кальциевых мыл. Крашенные шелковые вещи при стирке сапонами не изменяются в оттенке.
3. При стирке шерсти, которая при этом не сваливается и не садится.
4. При стирке искусственного шелка.

А. Ф. Ломанович, Т. А. Благова
и А. А. Фелюкова

ПОЛУЧЕНИЕ САПОНИНОВЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАСТЕНИЙ

Кроме Узбекистанского мыльного корня *Acanthophyllum rugens*, производились опыты по получению сапонинов из других сапониносодержащих растений, представляющих интерес вследствие их распространенности или возможности культивирования в пределах СССР.

При изучении таких растений оказалось, что в наиболее чистом виде в большинстве случаев технические сапонины могут быть получены из корней растений, тогда как из стеблей, листьев и плодов сапонины извлекаются вместе с красящими и дубильными веществами.

САПОНИНЫ ИЗ *LYCHNIS CHALCEDONICA*

Lychnis Chalcidonica — мыльная трава, растет по сырым лугам, около воды. Цветет в июле и начале августа.

Сапонины содержатся в корнях, стеблях и листьях растения. Наиболее богаты сапонином листья, тогда как корни и стебли содержат мало сапонины. При анализе листьев *Lychnis Chalcidonica* нами было найдено:

Зола	8,95%
Влага	11,36%
Органических веществ, растворимых в воде	37,10%
" " не растворимых в воде	42,59%
	100,00%

Получение сапонины из *Lychnis Chalcedonica*

Листья *Lychnis Chalcedonica* экстрагировались водой, и полученный раствор выпаривался на водяной бане досуха. При экстрагировании получается жидкость зеленовато-коричневого цвета,

¹ В том числе сапонина — 23,3%.

после выпаривания которой остается гигроскопический зеленовато-коричневый порошок технического сапонины.

Технический санонин из *Lychnis Chalcedonica*, вследствие присутствия в нем хлорофилла, при стирке белой ткани в растворе 0,05%₀ закрашивает ее в слабый зеленовато-желтый цвет.

Вследствие этого сапонин из *Lychnis Chalcedonica* нельзя применять для стирки белья без предварительной очистки.

Очистка сапонинового экстракта из *Lychnis Chalcedonica*

Опыты очистки экстракта физическими методами — животным и древесным углем, а также отбеливающими глинами — не дали положительных результатов. При отбелке экстракта гипохлоритом натрия результат получился также неудовлетворительный.

Значительное осветление экстракта из *Lychnis Chalcedonica* происходит от действия сернистого ангидрида: при пропускании SO_2 отдельными пузырьками через экстракт в течение 30 мин. окраска раствора из темной зеленовато-коричневой переходит в светлую желтоватую, причем на дне образуется осадок.

При исследовании оказалось, что вес сухого остатка после пропускания SO_2 через экстракт *Lychnis Chalcedonica* не только не уменьшается, но увеличивается на 3%.

В 50 см^3 экстракта было сухого остатка:

до пропускания SO ₂	0,8784 г
после пропускания SO ₂	0,9048 г

Разность $+0,0264$ г

Более подробно этот вопрос не исследовался.

Физико-химические свойства сапонинового экстракта из *Lychnis Chalcedonica*

ТАБЛИЦА 1

Концентрация раствора	Поверх- ностное натя- жение по Ре- биндеру (в эргах)	Эмульгирую- щая способ- ность (время разрушения эмульсии)	Пенистость по Штипелю (объем пены в см ³)	
			через 1 мин.	через 3 мин.
Сапонин технический из Lychnis Chalcedonica				
0,01%	73,9	45 сек.	—	—
То же 0,025%	73,9	1 мин. 20 сек.	75	50
То же 0,05%	72,8	2 мин. 13 сек.	125	100
То же 0,1%	—	4 мин. 47 сек.	225	200

Продолжение

Концентрация раствора	Поверхностное натяжение по Ребиндеру (в эргах)	Эмульгирующая способность (время разрушения эмульсии)	Пенность по Штипелью (объем пены в см ³)	
			через 1 мин.	через 3 мин.
Ядровое мыло жир. кисл. 0,06%	—	14 мин.	—	—
То же 0,125%	26,4	37 мин. (эмульсия не разрушалась)	275	250
Сапонин из мыльного корня 0,01%	70,61	—	150	150
То же 0,05%	66,97	31 мин. 8 сек.	250	250

Из этой таблицы следует, что все константы технического сапонины из *Lychnis Chalcedonica* значительно ниже констант технического сапонины из мыльного корня.

Опытные стирки сапонином из *Lychnis Chalcedonica*

Были проведены опытные стирки в аппарате Родеса загрязненной ткани по описанному выше методу растворами технического сапонины из *Lychnis Chalcedonica*. Результаты приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Концентрация раствора	Степень белизны загрязненной ткани	Степень белизны стиранной ткани	Разность
Сапонин технический 0,05%	19,6	31,0	11,4
" " 0,05% + сода 0,25%	19,6	32,6	13,0
" " 0,1%	22,8	44,6	21,8
" " 0,1% + сода 0,25%	23,8	44,3	20,5
" " 0,15%	22,8	44,6	21,8
" " мыльного корня 0,05%	19,3	42,8	23,5
Ядровое мыло 0,125% жир. кисл.	22,8	43,0	20,2

Из таблицы следует, что технический сапонин из *Lychnis Chalcedonica* по своему моющему действию стоит значительно ниже сапонины из мыльного корня.

Выводы

1. Ввиду распространения *Lychnis Chalcedonica* во многих областях СССР и нахождения сапонины в значительном количестве (23,3%) в листьях его и вытекающей отсюда легкости сбора растения, *Lychnis Chalcedonica* может представлять интерес как сырье для сапонины.

2. Сапониновый экстракт из *Lychnis Chalcedonica*, вследствие содержания в нем красящих веществ, нуждается в очистке, что может быть легко осуществлено при помощи SO₂.

3. Технический сапонин из *Lychnis Chalcedonica* по своим качествам значительно уступает сапонины из мыльного корня.

САПОНИН ПЛОДОВ МЫЛЬНОГО ДЕРЕВА

Мыльное дерево *Sapindus Saponaria* произрастает в тропических странах: в Китае, Японии, Индии, на Антильских островах, в Северной Африке и других. Имеется до 15 видов *Sapindus Saponaria* — деревьев или кустарников, иногда выходящих. Мыльное дерево культивируется как вечно зеленое или реже опадающее растение, с перистыми мелкими зеленоватыми цветами и шаровидными, полыми внутри, оранжево-коричневыми плодами. Одно дерево дает от 25 до 100 кг сухих плодов в год.

Плоды, величиной с грецкий орех, состоят из тонкой оболочки, покрытой с внутренней стороны липким слоем, и семян черного цвета. Семена идут для добывания масла, а иногда употребляются для выделки украшений в виде ожерелий и т. п. Оболочка плодов мыльного дерева содержит сапонин. Древесина мыльного дерева применяется в кораблестроении. Следовательно, мыльное дерево может считаться одним из весьма полезных растений, заслуживающих большого внимания.

Плоды мыльного дерева применяются в тропических странах местным населением для мытья волос, шерстяных и шелковых тканей и т. п. По сведениям директора Алжирского ботанического сада доктора Требу, в плодах мыльного дерева содержится до 38% сапонины, ввиду чего он рекомендует разводить его с коммерческой целью, указывая, что используемое в большинстве случаев как сапониносодержащее растение дерево *Quillaja Saponaria* содержит всего 9% сапонины.

В СССР *Sapindus Saponaria* культивируется в Закавказьи. Различные виды *Sapindus Saponaria* оказались весьма устойчивыми и хорошо растут на сухих и каменистых, а также на песчаных почвах. Размножаются семенами, которые легко прорастают, а также

зрелыми черенками ранней весной. Плоды мыльного дерева созревают в декабре.

В Сухумском ботаническом саду имеются экземпляры старых мыльных деревьев, хорошо акклиматизировавшихся и обильно плодоносящих. Культура *Sapindus Saponaria* вполне возможна на Кавказско-Черноморском побережье.

Ниже приводятся результаты работ с плодами *Sapindus Saponaria*, полученными из Сухумского ботанического сада.

Получение сапонинового экстракта из плодов мыльного дерева

Воздушно сухие оболочки плодов *Sapindus Saponaria* по анализу содержат:

растворимых в воде веществ	75,1%
в том числе: чистого сапонины	26,2%
дубильных веществ	20,09%

Приготовление экстракта из плодов мыльного дерева производилось обычным способом — настаиванием оболочек с горячей водой и выпариванием полученного раствора. При этом плоды надо предварительно хорошо подсушить и измельчить в горячем виде.

Ввиду большого содержания дубильных веществ получается экстракт почти черного цвета, крайне гигроскопичный, вследствие чего выпарить его до сухого и твердого состояния практически невозможно. Отбелка полученного экстракта возможна только при помощи SO_2 , тогда как отбелные земли и угли не осветляют его.

Константы технического сапонины из *Sapindus Saponaria*

ТАБЛИЦА 3

Концентрация раствора технического сапонины из <i>Sapindus Saponaria</i>	Эмульгирующая способность (время разрушения эмульсии)	Пенистость по Штипелю (объем пены в см ³)		Моющая способность по Родесу		
		через 1 мин.	через 3 мин.	степень обезжиренности загрязненной ткани	степень беловатости стиральной ткани	разность
0,005%	14 мин. 28 сек.	25	25	—	—	—
0,01%	30 мин. (эмульсия не разрушается)	50	50	—	—	—
0,025%	40 мин. (эмульсия не разрушается)	75	75	21,6	35,6	14,0
0,05%	—	—	—	21,6	35,0	13,4

Из таблицы следует, что пенистость растворов технического сапонины из *Sapindus Saponaria* крайне незначительна. Моющее действие его ниже, чем у сапонины мыльного корня, и не увеличивается с повышением концентрации раствора.

Обращает на себя внимание чрезвычайно высокая эмульгирующая способность технического сапонины из *Sapindus Saponaria*: раствор концентрации 0,005% дает весьма стойкие эмульсии, а при концентрации раствора 0,01% эмульсия не разрушается в течение 30 мин.

При промышленном изготовлении сапониновых экстрактов из плодов мыльного дерева, необходимо полученный экстракт подвергать специальной очистке, ввиду значительного содержания в нем дубильных и красящих веществ.

САПОНИНЫ ИЗ ПЛОДОВ КОНСКОГО КАШТАНА

Конский каштан, *Aesculus Hippocastanum*, разводится для декоративных целей и хорошо растет в умеренном климате РСФСР и УССР. Размножается семенами или черенками. Образует высокие деревья с большими листьями. Ежегодно приносит обильное количество плодов коричневого цвета, содержащих в свежем виде свыше 40% воды. При высыхании в плодах остается менее 10% влаги.

Плоды конского каштана имеют горький, вяжущий вкус от содержащегося в них сапонины. Они состоят из наружной оболочки и внутренней мякотной части.

При исследовании верхняя часть плодов конского каштана снималась. Полученная скорлупа и мякоть исследовались отдельно.

В скорлупе при анализе было найдено сапонины 10,84%. Помимо сапонины в скорлупе содержится значительное количество дубильных и красящих веществ, ввиду чего получение из нее сапонины нецелесообразно.

В средней мякотной части было найдено:

сапонины	5,99%
влаги	8,79%
зола	1,82%

Вследствие небольшого содержания сапонины, плоды конского каштана не представляют интереса.

ПОЛУЧЕНИЕ САПОНИНА ИЗ *ACANTOPHYLLUM GLANDULOSUM*

Acantophyllum Glandulosum — туркменский мыльный корень — дикорастущее в Средней Азии многолетнее травянистое растение,

корневища которого собираются для извлечения сапонины. По своему внешнему виду корни *Acantophyllum Glandulosum* близки к корням *Acantophyllum Pungens*. По свойствам и качеству получаемых из них сапонинов оба вида корней также весьма близки.

Технический сапонин получается из *Acantophyllum Glandulosum* по обычному способу — экстрагированием мыльного корня водой и выпариванием полученного экстракта.

В корнях *Acantophyllum Glandulosum* по анализу было обнаружено:

растворимых в воде веществ (технического сапонины) . . .	44,0%
в том числе чистого сапонины	32,02%

Acantophyllum Glandulosum представляет собой весьма ценное сырье для получения сапонинов.

CYCLAMEN IBERICUM — АЛЬПИЙСКАЯ ФИАЛКА

Cyclamen Ibericum и его разновидность *Cyclamen Abchasicum* в массе произрастают на предгорной площади Кавказа и Закавказья до высоты 1000 м над уровнем моря. Сапонин содержится в корнях растения, имеющих вид клубней. Клубни мелкого размера на каменистых почвах и достигают больших размеров на мягкой и жирной почве. Растение цветет в декабре.

Местное население пользуется клубнями для мытья и стирки белья. *Cyclamen Ibericum* может легко культивироваться и благодаря этому получить большое промышленное значение.

Из сухих корней *Cyclamen Ibericum* было получено:

растворимых в воде веществ (технического сапонины) . . .	54,2%
в том числе чистого сапонины	25,2%

Из *Cyclamen Ibericum* получается сапонин удовлетворительного качества, вследствие чего растение заслуживает внимания.

МЫЛЬНЯНКА — SAPONARIA OFFICINALIS

Мыльнянка, *Saponaria Officinalis* — многолетнее растение из семейства *Caryophyllaceae*, дикорастущее в средней и южной части РСФСР и на Украине. Корни мыльнянки толщиной 2—3 см, содержат сапонин.

При исследовании сухих корней *Saponaria Officinalis*, полученных от радиологической станции при ВАСХНИЛ, было найдено:

растворимых в воде веществ (технического сапонины) . . .	58,2%
в том числе чистого сапонины	36,0%

Из мыльнянки получается технический сапонин очень хорошего качества в виде порошка светложелтого цвета.

Вследствие возможности произрастания в пределах РСФСР, высокого содержания сапонины и хорошего качества его, *Saponaria Officinalis* представляет значительный интерес.

MELANDRIUM ALBUM

Дикорастущее растение, распространенное в Европейской части Союза, на Кавказе, в Сибири и даже в Московской области. В полученных от радиологической станции при ВАСХНИЛ корнях *Melandrium album* по анализу было найдено:

технического сапонины	31,9%
чистого сапонины	27,5%

Обращает на себя внимание чрезвычайно малое содержание посторонних веществ в техническом сапонине из *Melandrium album* и чистота его.

Вследствие высокого содержания сапонины, хорошего качества его и произрастания в значительной части РСФСР, *Melandrium album* представляет большой интерес.

Выводы

Кроме растения мыльного корня, произрастающего в Средней Азии, в СССР имеются другие источники сырья для сапонинов:

- 1) *Saponaria Officinalis*, которая сравнительно мало используется и может культивироваться в значительной части Советского Союза;
- 2) *Melandrium album*, произрастающее в Московской области
- и 3) *Cyclamen Ibericum*, распространенное в СССР.

КАЧЕСТВЕННЫЕ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ САПОНИНОВ

Вследствие трудности полного освобождения сапонинов от сопровождающих их других веществ (в особенности от углеводов и дубильных веществ), качественные и количественные методы определения сапонинов весьма осложняются.

Ниже приводятся ряд опытов определения сапонинов по большей части существующими способами, с целью сравнения их и выбора наилучшего из них.

Качественные признаки сапонинов

Способность сапонинов к пенообразованию в водных растворах является одним из их характерных признаков, позволяющих открывать ничтожные количества сапонинов, так как растворы их 1:10000 пенятся в достаточной степени.

Другим признаком сапонинов может служить их гемолитическое действие.

По Коберту,¹ раствор 1 части дефибринированной бычьей крови на 100 частей раствора поваренной соли (0,75% NaCl) является чувствительнейшим и наиболее удобным реактивом на сапонины: в присутствии сапонинов происходит гемолиз. Под действием сапонины извлекается красящее вещество из кровяных шариков, и раствор становится прозрачным, оставаясь окрашенным в красный цвет.

Кофлер внес дальнейшие улучшения в методику проведения гемолитической реакции. По Кофлеру, реакция проводится следующим образом:² готовится свежий суспенз кроличьей крови в желатине, приведенной к pH 7,4 в присутствии буферных

веществ. В этот суспенз кладутся срезы растений. Сухие растения предварительно вымачиваются в физиологическом растворе поваренной соли (0,75% NaCl). Свежие растения кладутся в суспенз без предварительного вымачивания. В присутствии сапониносодержащих растений образуется довольно быстро, иногда через несколько минут, так называемое „гемолитическое поле“.

Гемолитическая реакция и пенистость в водных растворах являются наиболее надежными реакциями качественного определения сапонинов в присутствии других, сопровождающих их в растениях, веществ.

Присутствие сапонинов может быть обнаружено реакцией с серной кислотой и уксусным ангидридом.¹ Сапонины или сапогенины в растворе уксусного ангидрида с равным объемом концентрированной серной кислоты — в месте соприкосновения двух жидкостей — дают красное окрашивание, переходящее в фиолетовое, синее и наконец изумрудно-зеленое.

Другие указываемые в литературе реакции на сапонины в большинстве случаев могут быть применены только для сапонинов, свободных от дубильных веществ и углеводов. Реакции эти следующие. Концентрированная серная кислота окрашивает сапонины в красный цвет. Эта реакция дает хорошие результаты в отсутствии дубильных веществ.

По Лафону, при нагревании сапонинов в растворе из равных частей серной кислоты и спирта, от прибавления одной капли раствора сернокислого железа появляется голубовато-зеленое окрашивание и осадок.

Сапонины восстанавливают Фелингов раствор только после предварительного гидролитического расщепления.

Сапонины при нагревании восстанавливают раствор хлорного золота, аммиачный раствор хлористого серебра, а также раствор, содержащий хлорное железо и железо синеродистый калий. Раствор марганцевокислого калия обесцвечивается сапонами.

При кипячении многих сапонинов с раствором хлорной ртути получается осадок, состоящий из каломеля.

При нагревании сапонинов с Несслеровским реактивом бесцветный раствор сначала окрашивается в желтый цвет, потом в зеленый и становится мутным.

При кипячении с Миллоновским реактивом сапонины дают интенсивное красное окрашивание раствора.

¹ Koert. Die Saponine. Abderhaldens Biochemisches Handlexicon. Band VII. Berlin, 1912.

² Kopszinski. Диссертация. Berlin. 1933.

¹ Boas. Saponine. Wiesner Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig. 1928.

Методы количественного определения сапонинов

Для количественного определения сапонинов существует много методов, в большинстве случаев основанных на способах получения чистых сапонинов. Все эти методы дают только относительные результаты вследствие трудности выделения сапонинов в чистом виде.

С целью оценки существующих методов количественного определения сапонинов и выбора наилучшего из них, были проверены следующие методы: 1) баритовый метод, 2) магниальный метод, 3) метод осаждения сапонинов уксуснокислым свинцом, 4) фенольный метод, 5) спиртовой метод. Всеми указанными методами производились определения сапонины в узбекистанском мыльном корне *Acantophyllum Pungens*. По каждому методу делалось не менее двух параллельных определений. Существующий гемолитический метод количественного определения сапонинов нами не проверялся ввиду неправильности его обоснования.

Баритовый метод. Измельченное растение экстрагируется водой до исчезновения пены при встряхивании взятой пробы в пробирке. Полученный раствор фильтруют и упаривают до небольшого объема.

К горячему упаренному раствору добавляют спирт и снова фильтруют. Спирт отгоняют и прибавляют баритовую воду. Выделившийся сапонин-барит промывают и сушат при 80—90° до постоянного веса. Полученный вес за вычетом веса фильтра дает вес сапонины-барита. Фильтр вместе с сапонином-баритом сжигают и прокаливают. Вес золы вычитают из веса сапонины-барита, разница дает вес сапонины.

Этот метод дает большие потери сапонины. Кофлер и Дефлер определили содержание сапонины по баритовому методу 5,5%, тогда как по другим методам было найдено сапонины в том же случае 20%. При определении по баритовому методу нами было найдено сапонины в мыльном корне 5,2%, а по спиртовому методу — 33,3%.

На этом основании следует признать баритовый метод неудовлетворительным.

Магниальный метод. Измельченное растение экстрагируется водой до исчезновения пены. Полученный экстракт выпаривают до небольшого объема и добавляют окись магния в порошок, которая образует нерастворимые соединения с дубильными и красящими веществами. Смесь оставляют стоять на ночь, затем фильтруют и промывают на фильтре до уничтожения пены в промывной воде. Фильтрат выпаривают и полученный осадок экстрагируют горячим спиртом. Спиртовую вытяжку выпаривают и осадок сушат при 80°.

При магниальном методе, так же, как и при баритовом, происходят большие потери.

В мыльном корне по магниальному методу было найдено сапонины 5,9%. Полученный при этом сапонин был довольно чистым, но все же не вполне очищенным от дубильных и красящих веществ.

Свинцовый метод. Этот метод основан на осаждении сапонинов из водных растворов средними и основными солями уксуснокислого свинца при нагревании. Полученный осадок отфильтровывается в горячем виде, промывается и сушится, затем обрабатывается сероводородом для разложения свинцовых солей сапонины. Чистый сапонин получают экстрагированием горячим 96° спиртом.

Этот метод определения сапонинов оказался непригодным вследствие больших потерь при фильтрации и при разложении свинцовых солей, ибо образующийся сернистый свинец адсорбирует сапонин.

Фенольный метод. Рекомендуемый доктором Отто-Берт¹ фенольный метод считается наилучшим методом количественного определения сапонинов. Этот метод основан на растворимости сапонинов в 90% феноле.

Раствор, содержащий сапонины, встряхивают с 90% фенолом; для лучшего перехода сапонины прибавляют в раствор сернокислый аммоний до насыщения, продолжая встряхивание. Изолированный фенольный слой растворяют в смеси серного и петролейного эфиров и извлекают сапонин из этого раствора водой. Водная вытяжка упаривается, и сапонин осаждается сначала 96° спиртом, затем серным эфиром.

Указанный фенольный метод был изменен Московским филиалом ВНИИЖа. Было замечено, что прибавляемый в раствор сульфат аммония частично извлекается вместе с сапонином, причем полученный сапонин не удается очистить от сульфата аммония. Вследствие этого были проведены опыты с добавлением 100% фенола из такого расчета, чтобы вода, остающаяся в растворе сапонины, образовала 90% фенол. При такой концентрации раствора отпадает надобность в высаливании сапонины сульфатом аммония.

Слой фенола растворяется в смеси серного и петролейного эфира, и сапонины извлекаются несколько раз водой. Водные вытяжки упариваются до небольшого объема, и сапонины осаждаются 96° спиртом, причем выпадают нейтральные сапонины, а кислые остаются в растворе. Затем добавляют эфир для осаждения кислых сапонинов.

По этому методу было проведено значительное количество

¹ The chemical trade Journal. № 2, 1931.

определений сапонинов в мыльном корне. При этом получались повышенные результаты содержания сапонинов, и параллельные определения давали разные цифры.

Например, при одной и той же навеске мыльного корня получились следующие цифры:

	I	II
Нейтральные сапонины	40,52%	10,52%
Кислые сапонины	23,12%	42,40%
Всего	63,64%	52,92%

Уточнение этого метода, т. е. установление соотношения между концентрацией раствора сапонины, количеством фенола, смеси эфиров и воды, не дало положительных результатов. Во всех случаях получались повышенные результаты и несовпадающие параллельные. Кроме того, фенольный метод является чрезвычайно длительным; он требует 3—4 дня для своего проведения.

Вследствие этого фенольный метод определения сапонинов в его оригинальном виде, а также с указанным изменением следует признать мало пригодным для практических целей.

Спиртовой метод. Из всех испытанных нами методов количественного определения сапонинов наилучшие результаты дал спиртовой метод при соответствующем изменении его. Этот метод является наиболее скорым, удобным и точным. При проведении параллельных определений по спиртовому методу получаются очень сходные результаты.

Измененный спиртовой метод количественного определения сапонинов состоит в следующем. Навеска сапониносодержащего растения экстрагируется водой в колбе с обратным холодильником. Водные вытяжки время от времени сливаются, и растение каждый раз заливаются свежей водой. Экстрагирование продолжают до исчезновения пены в вытяжках. Полученные вытяжки фильтруют, и выпаривают до небольшого объема.

В выпаренный экстракт прибавляют 96° этиловый спирт осаднения нейтральных сапонинов, которые при этом выпадают.

Не отфильтровывая осадка, сюда же прибавляют серный эфир для осаднения кислых сапонинов. Полученный осадок, состоящий из нейтральных и кислых сапонинов, отфильтровывают, промывают на фильтре серным эфиром и сушат при 80—90° до постоянного веса.

В результате получают сумму нейтральных и кислых сапонинов, содержащихся в растении.

Дальнейшее улучшение этого метода состояло в том, что сапонины извлекались из растения непосредственно кипячением

с 60° спиртом в колбе с обратным холодильником. Спиртовые вытяжки сапонинов в большинстве случаев фильтруются значительно скорее и легче по сравнению с водными вытяжками.

Фильтрованная спиртовая вытяжка упаривалась до небольшого объема, затем в нее добавлялись последовательно 96° спирт и серный эфир для осаднения сапонинов. Дальнейшая обработка выпавшего осадка производилась, как было описано выше.

По этому методу было произведено до 10 определений сапонины в узбекистанском мыльном корне *Asantophyllum Pungens*, в котором было найдено сапонинов 33,6—33,4%.

В дальнейшем спиртовой метод был использован нами для различных сапониносодержащих растений с целью выяснения возможности определения по этому методу сапонинов в присутствии большого количества посторонних примесей: углеводов, белковых дубильных и красящих веществ. При экстрагировании растений 60° спиртом сравнительно небольшая часть углеводов переходит в раствор. Белки при этом не экстрагируются.

Удаление красящих веществ

Из красящих веществ, сопровождающих сапонины в растениях, чаще всего встречается хлорофилл, который содержится в листьях и других зеленых частях растений. В присутствии хлорофилла сапониновые вытяжки получают окрашенными в зелено-желтый цвет.

Растения обычно содержат вместе два вида красящих веществ: желтое — ксантофилл и зеленое — хлорофилл. Эти вещества нерастворимы в воде, но при экстрагировании водой растений, содержащих хлорофилл, вода растворяет находящиеся в нем минеральные соли, вследствие чего изменяется коллоидальное состояние хлорофилла и он становится растворимым. Для удаления хлорофилла из растений был применен метод Вильштеттера — экстрагирование его 80% ацетоном в аппарате Сокслета.¹ Для освобождения от желтого красящего вещества растение быстро встряхивается с чистым ацетоном, после чего хлорофилл экстрагируется 80% ацетоном. Хлорофилл представляет собой порошок темнозеленого цвета, нерастворимый в воде.

После экстрагирования 80% ацетоном растение обрабатывается 60° спиртом, как было описано выше.

Дубильные вещества характеризуются образованием зелено-черного осадка или синего окрашивания от добавления

¹ И. А. Добрынин. Естественные красящие вещества.

раствора хлорного железа в водную вытяжку. Удаление дубильных веществ производилось при помощи альбумина, добавлявшегося в водную вытяжку, но предпочтительнее производить экстрагирование 60° спиртом, по отгонке спирта вытяжку разбавить водой и прибавить раствор альбумина в воде. Избыток альбумина удаляется кипячением. Затем раствор фильтруется, осадок на фильтре промывается несколько раз горячей водой для извлечения сапонинов. Фильтрат упаривается и обрабатывается далее как обычно.

Сапонины из некоторых растений *Sapindus Saponaria* не осаждаются в достаточной степени 96° спиртом. Вследствие этого приходится применять 98° спирт.

Общий ход работ при спиртовом методе

Приготавливают пробную водную вытяжку из сапониносодержащего растения для качественного определения содержания хлорофилла и дубильных веществ. Хлорофилл определяют по цвету, дубильные вещества определяются хлорным железом.

В случае наличия хлорофилла производится экстрагирование его ацетоном, как было описано выше. Затем идет экстрагирование 60° спиртом обычным образом.

При наличии дубильных веществ спирт отгоняется и экстракт разбавляется водой. Дубильные вещества осаждаются альбумином. Дальше идет, как было указано выше.

В случае отсутствия значительных количеств дубильных и красящих веществ растение сразу экстрагируется 60° спиртом. Экстракт фильтруют, выпаривают до небольшого объема, осаждают нейтральные сапонины 96° спиртом. Затем сюда же прямо добавляют серный эфир для осаждения кислых сапонинов. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают эфиром и сушат.

Усовершенствование этого метода возможно в уточнении концентрации спирта, применяемого для экстрагирования сапонинов из растений. На основании кривых растворимости технического сапонины в спирте различной крепости можно предполагать возможность экстрагирования сапонинов спиртом крепостью 80°.

Определение сапонины в *Acantophyllum Glandulosum* Разновидность мыльного корня *Acantophyllum Glandulosum* не содержит в заметных количествах ни дубильных, ни красящих веществ.

Определение сапонинов производилось по способу, указанному для *Acantophyllum Pungens*. Найдено чистого сапонины 32,02%.

Определение сапонины в *Saponaria Officinalis*. Определение производилось с корнями *Saponaria Officinalis*, собранными в Западной области.

В корнях не содержится значительных количеств дубильных и красящих веществ, вследствие чего экстрагирование их велось обычным образом, но осаждение сапонинов производилось 98° спиртом. Найдено чистого сапонины 36,0%.

Кроме того в мыльнянке производилось определение сахара по методу Appellius Schmidt объемным путем посредством Фелинговой жидкости.¹ Сахара было найдено 10,2%.

Определение сапонины в *Melandrium album*. Производилось определение сапонины в корнях, собранных в Московской области радиологической станцией при ВАСХНИЛ.

Извлечение сапонины велось обычным образом, так как корни не содержат дубильных веществ. Чистого сапонины в сухих корнях *Melandrium album* найдено 27,5%; сахара по методу Appellius Schmidt — 9,6%.

Определение сапонины в *Cyclamen Ibericum*. Сухие корни экстрагировались водой. Дубильные вещества осаждались альбумином. Дальнейшее определение вели, как было описано выше, при осаждении сапонинов 98° спиртом. Чистого сапонины найдено 25,2%.

Определение сапонины в *Sapindus Saponaria*. Производилось определение сапонины в плодах мыльного дерева, полученных из Сухумского ботанического сада. Ввиду значительного содержания дубильных веществ в плодах экстрагирование их вели водой. В водный экстракт добавлялся раствор альбумина для осаждения дубильных веществ. После этого экстракт кипятился, фильтровался, упаривался до небольшого объема. В упаренный экстракт добавлялся 98° спирт, затем серный эфир. Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Найдено чистого сапонины в *Sapindus Saponaria* 26,2%.

Определение сапонины в *Ljchnis Chalcedonica*. Определение сапонины производилось в высушенных листьях растения *Lychnis Chalcedonica*, имевших темнозеленую окраску. Листья встряхивались сначала с чистым ацетоном, затем в приборе Сохслета экстрагировались 80% ацетоном. Дальше определение сапонины велось обычным образом. Найдено чистого сапонины 23,3%.

Результаты определения сапонинов в различных растениях приведены в следующей таблице:

¹ Г н а м м. Дубильные вещества и дубильные материалы.

Растение	Содержание чистого сапо- нина	Содержание технического сапонина	Содержание дубильных веществ	Содержание красящих веществ	Внешний вид сапонина
	(в процентах)				
Acantophyllum Pungens (мыльный корень)	33,6	44,0	—	—	Порошок светло- желтого цвета
Acantophyllum Glandulosum . (мыльный корень)	32,02	40,5	—	—	Порошок светло- желтого цвета
Saponaria Offici- nalis (мыльнянка)	36,0	58,2	—	1,5	Порошок светло- желтого цвета
Sapindus Sapo- naria (мыльное дерево)	26,2	75,0	20,9	—	Клейкая масса темнокоричневого цвета
Melandrium album	27,5	31,9	—	—	Порошок желто- ватого цвета
Cyclamen Iberi- cum (альпийская фи- алка)	25,2	54,0	0,9	—	Порошок желто- ватого цвета
Lychnis Chalce- donica (мыльная трава)	23,3	37,9	—	6,55 хлорофилла 0,9 ксантофилла	Порошок зелено- вато-коричневого цвета

Ответственный редактор *И. Е. Тислер*

Технический редактор *В. С. Симкин*

Корректор *Т. А. Рождественская*

Слано в набор 19-III 36 г.

Леноблгорлит № 3321.

Тираж 1200 экз.

Подписано к печати 9/V 36 г.

Индекс ППИ — 112 — 8.

Бумага 82×110. Печатных листов 4¹/₈. Печатных знаков в 1 п. л. 38000.

Авт. листов 4.

Заказ 2044.

Цена 1 руб.