

WŁADYSŁAW SINIECKI

NOWE METODY BADANIA  
PRZETWORÓW GALENOWYCH



POZNAŃ 1937

WŁADYSŁAW SINIECKI

# NOWE METODY BADANIA PRZETWORÓW GALENOWYCH

ROZPRAWA NA STOPIEŃ DOKTORA FARMACJI, PRZYJĘTA  
PRZEZ RADĘ WYDZIAŁU MATEMATYCZNO-PRZYRODNI-  
CZEGO UNIwersYTETU POZNAŃSKIEGO NA WNIOSEK  
PANA **PROFESORA DRA ADAMA JURKOWSKIEGO** JAKO  
REFERENTA I PANA **PROFESORA DRA JANA DOBRO-**  
**WOLSKIEGO** JAKO KOREFERENTA NA POSIEDZENIU  
DNIA 7. GRUDNIA 1936 R.



~~Zakład Chemii Farmaceutycznej  
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej  
Lublin, ul. Krak. - Przodm. 15-18, tel. 27~~

~~Rs. inw. 4/1947. III a/652~~

Nr. XI/4.

POZNAŃ 1937



1589-R

PRZEMYSŁOWO-BIOLOGICZNE  
METODY BADAŃ

Uniwersytet Medyczny w Lublinie  
nr inw.: G - 28203



BG 1589-R

Abc. 215/2018/50/s2

*Jaśnie Wielmożnemu Panu*  
*Profesorowi Doktorowi*  
*Adamowi Jurkowskemu*  
*pracę tę w dowód głębokiej czci*

*poświęca*  
*wdzięczny uczeń*

## WSTĘP.

Zadaniem niniejszej pracy było wykazanie, czy zastosowanie takich metod badania jak mikrosublimacji, analizy fluorescencyjnej i analizy kapilarnej może mieć dla oceny przetworów galenowych znaczenie i jakie, oraz w jakim stopniu mogą mieć te metody przydatność w praktyce farmaceutycznej.

### I.

Botanika i farmakognozja stosowały badania mikrochemiczne jako metodę, pozwalającą stwierdzić obecność pewnych ciał w tkance roślinnej. Dzięki wprowadzeniu mikrosublimacji badania te zyskały na wartości i dokładności, a mikrosublimacja stała się użyteczną metodą w wszystkich gałęziach wiedzy, w których stosuje się analizę mikrochemiczną. Pozwala ona nie tylko stwierdzić w roślinie umiejscowienie pewnych substancji, lecz także wnikać do pewnego stopnia w mechanizm tworzenia się tych ciał oraz stwierdzić zmiany, jakim ulegają.

Metoda mikrosublimacji jest stosowana od połowy ubiegłego wieku. W r. 1864 opisał A. Helwig<sup>1</sup> wyniki, jakie uzyskał, stosując mikrosublimację do badań toksykologicznych nad alkaloidami. W. A. Guy<sup>2</sup> podjął pracę Helwiga, skontrolował wyniki i potwierdził je. Jednakże krytyka, z jaką spotkały się prace w tym kierunku, spowodowała, że dalszych badań zaniechano i przez długi czas nikt nad mikrosublimacją nie pracował. Dopiero H. Behrens<sup>3</sup> w ostatnich latach ubiegłego stulecia, stwierdziwszy jej celowość i dokładność, dał inicjatywę do dalszych badań. Kiedy zaś A. Nestler<sup>4</sup> w roku 1901 otrzymał z surowca roślinnego zasady ksantynowe przez bezpośrednią sublimację, metoda ta zdobyła słusznie jej należne uznanie i stanowi dziś cenne i nieodzowne narzędzie pracy w rękach wielu badaczy.

Ze mikrosublimacja jako metoda badania daje wyniki pewne i jest poważnym kryterium w analizie jakościowej, dowodzi fakt, że wprowadzono ją do nowszych wydań farmakopei, jak do VI wydania farmakopei niemieckiej<sup>5</sup> oraz do wydania V farmakopei szwajcarskiej<sup>6</sup>. Powyższe farmakopee posługują się mikrosublimacją przy badaniu surowców leczniczych, przy czym technika badania jest dostosowana do warunków aptecznych. Widocznym jest, że twórcy farmakopei mieli na uwadze nieobciążanie apteki nowymi i kosztownymi aparatami, jednakże bez szkody dla dokładności samej analizy. Również i w Materiałach do Farmakopei Polskiej<sup>7</sup> zaproponowano mikrosublimację jako metodę badania surowców leczniczych.

Sublimacja jest zjawiskiem, polegającym na przechodzeniu pod wpływem podwyższonej temperatury substancji stałej bezpośrednio w fazę gazową z pominięciem fazy ciekłej. Zdolność sublimacji posiada wiele ciał w wysokim stopniu, a ta własność jest wykorzystywana do otrzymywania ich w postaci czystej z surowców, lub do oczyszczania od domieszek. Zasadniczym wykładnikiem sublimacji jest prężność par danego ciała. Im większa prężność pary, tym większa rozległość między temperaturą topnienia a temperaturą, w której substancja ulega sublimacji, czyli, że najłatwiej sublimują te ciała, których punkt sublimacji jest położony znacznie niżej od punktu topnienia.

To czyste pojęcie sublimacji uległo w praktyce mikrochemicznej dalekiemu rozszerzeniu. Kiedy bowiem w pojęciu czystej sublimacji przebieg jej ujmuje się w schemat:

faza stała — faza gazowa — faza stała,

to w doświadczeniach spotyka się takie przypadki, które należałoby właściwie zaliczyć do destylacji. Substancje niektóre topią się, przechodzą w parę i osiadają w postaci krystalicznej na odbieralniku, schemat ich wyraża się zatem:

faza stała — faza płynna — faza gazowa — faza stała.

Inne zaś substancje, jak to często w mej pracy obserwowałem, osiadają w postaci kropelek na odbieralniku, nie topiąc się przed sublimacją, a kropelki stopniowo zamieniają się na kryształki. Ich schemat wyraża się:

faza stała — faza gazowa — faza płynna — faza stała.

Jeden i drugi typ zbliża się zatem do czystej destylacji, której schemat faza stała — faza płynna — faza gazowa — faza płynna — faza stała w obydwóch przypadkach jest tylko w jednym ogniwie naruszony.

Sublimacji ulegają w myśl teorii wszystkie ciała stałe. W temperaturze zwykłej zjawisko to odbywa się jednak niedostrzegalnie dla ogromnej większości substancyj. W Zakładzie Farmacji Stosowanej U. P. przechowywane w szczelnych słoikach przez 13 lat bulwy tojadu dały sublimat kryształiczny (na ścianach naczyń\*). Te ciała, których sublimacja odbywa się prawie w naszych oczach, posiadają wielką szybkość sublimacji. Ta szybkość jest w ścisłej zależności od prężności pary danego ciała. Praktyczne przeprowadzenie sublimacji zależy zatem od kilku warunków, których zmiana przesuwa wyniki w kierunku dodatnim lub ujemnym. Zasadnicze znaczenie posiadają: temperatura, ciśnienie oraz odległość, jaką pary ciała sublimującego muszą przebyć do chwili osadzenia się na odbieralniku. Odległość tę w dalszym ciągu niniejszej pracy nazywać będę przestrzenią sublimacji.

Temperaturę w praktyce mikrochemicznej przeważnie stosuje się znacznie wyższą od pokojowej. Wysokość jej jest uwarunkowana przede wszystkim szybkością sublimacji danego ciała, lecz nie mniej także i warunkami ciśnienia oraz przestrzenią sublimacji. W niektórych przypadkach stosowanie niższej lub wyższej temperatury wpływa na wygląd otrzymanego sublimatu, na jego obfitość oraz na wykształcenie kryształów. R. Kempf<sup>8</sup> wykazał, że, stosując temperaturę bardzo nawet niską przez czas dłuższy, można otrzymać bardzo dobre sublimaty z substancyj o niskiej szybkości sublimacji, a jako przykład służyć mogą wyodrębnione przez niego kryształki indyga z włókien mumii z przed 300 lat przed Chrystusem, które uzyskał w 40-to godzinnej sublimacji w temperaturze 150°. To samo stwierdziliśmy<sup>9</sup> przy sublimacji antrachinonów z wyciągu rabarbarowego. Ogrzewając słabym płomieniem przez 3—4 godziny otrzymywaliśmy sublimat złożony z dużych, dobrze wykształconych kryształów, podczas gdy w temperaturze wyższej sublimaty przechodziły gwałtownie na odbieralnik w postaci bądź to drobnych bardzo igielek, bądź to mas bezkształtnych lub drobnych punkcików.

\*) Bulwy zebrano w Tatrach.

Otrzymanie sublimatu w tej lub innej temperaturze jest zatem zupełnie możliwe, trudno więc mówić o „temperaturze sublimacji“. Ten termin da się użyć tylko w tym wypadku, gdy doświadczenia są przeprowadzane w ściśle tych samych warunkach czasu, ciśnienia, przestrzeni sublimacji oraz chłodzenia odbieralnika. Różnice temperatur sublimacji dla danego ciała u poszczególnych autorów są z tej przyczyny bardzo wielkie. To też wielu utorów, jak L. Kofler<sup>10</sup>, R. Kempf<sup>8</sup>, R. Eder<sup>11</sup> i inni występują z zastrzeżeniem przeciw używaniu terminów „temperatura sublimacji“ i „punkt sublimacji“ jako pojęć względnych. Nie mniej jednak zwracają oni uwagę na fakt, że stwierdzenie tych danych daje wiele nowych momentów analitycznych i może być niekiedy nawet ważnym dla zidentyfikowania sublimatu.

Ciśnienie jako czynnik, warunkujący samą sublimację, ma takie samo znaczenie jak temperatura. Zmiana ciśnienia prowadzi do otrzymania zupełnie innej formy sublimatu. W normalnych warunkach otrzymuje się w wielu przypadkach tylko naloty kropliste, w których niekiedy powstają po pewnym czasie drobne kryształki, widoczne w kropli jako punkciki. Stopniowo te centra krystalizacji powiększają się, aż cały kroplisty nalot zmieni się w krystaliczny. Wiele jest jednak takich substancyj, które, sublimowane w normalnym ciśnieniu, nie tworzą kryształów z kroplistego nalotu nawet po długim staniu. Eder<sup>11</sup>, Heiduschka i Meissner<sup>12</sup> oraz Klein i Werner<sup>13</sup> przeprowadzali mikrosublimację w próżni, otrzymując w wyniku formy krystaliczne nawet i w takich przypadkach, gdzie w normalnych warunkach powstawał tylko nalot kroplisty.

Trzecim ważnym czynnikiem, zmieniającym warunki sublimacji, jest przestrzeń sublimacji. Substancje o małej prężności pary posiadają także mały zasięg tejże, należy więc przy sublimacji takich ciał zredukować przestrzeń sublimacji do minimum. R. Kempf<sup>8</sup> operuje przestrzenią od 0.01 do 0.1 mm, R. Fischer<sup>14</sup> w swoim aparacie ma przestrzenie znacznie większe, bo od 0.3 do 12 mm. Inni autorowie posługują się przeważnie przestrzenią 0.5—2 mm, a farmakopea niemiecka i szwajcarska polecają około 1 mm. Im mniejsza będzie przestrzeń sublimacji, tym niższa temperatura wystarcza, pary bowiem muszą wtedy pokonać znacznie mniejsze trudności. Z drugiej strony odgrywa przestrzeń sublimacji wielką rolę przy zbieraniu sublimatu. Niektóre, łatwo sublimujące substancje tworzą na odbieralniku długie kryształy, rosnące ku substancji badanej,



i nietrudno wtenczas o zetknięcie się z substancją macierzystą. Szczególnie w pracy z przetworami galenowymi dała się odczuć potrzeba zwiększenia przestrzeni sublimacji, gdyż wyciągi przy wysychaniu wydymały się i zbliżały zbyt blisko do odbieralnika, co groziło zanieczyszczeniem odbieralnika lub mechanicznym przeskoczeniem substancji macierzystej na odbieralnik. Niezawsze też można było substancję badaną ułożyć na płytce podstawowej cienką, równomierną warstwą, wynikiem czego były także zanieczyszczenia odbieralnika cząstkami substancji. Pewno znaczenie można przypisać większej przestrzeni sublimacji jako czynnikowi, zwiększającemu różnicę temperatury odbieralnika a płytki podstawowej, co dla uzyskania dobrych sublimatów jest niezbędne.

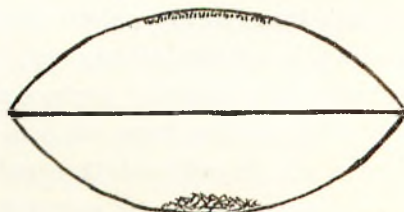
Sublimaty, otrzymane w tych samych temperaturach i w tym samym ciśnieniu oraz przy jednakowej przestrzeni sublimacji, mogą różnić się nie tylko obfitością nalotu, lecz także i stopniem wykształcenia kryształków. Czynnikiem, warunkującym powstawanie tej lub innej formy nalotu, jest różnica temperatury między płytką podstawową a odbieralnikiem, czyli w praktyce — chłodzenie odbieralnika. Substancje o wielkiej prężności pary wymagają znacznej różnicy temperatury odbieralnika, inne zaś osiadają nawet bez chłodzenia. Często jednak zdarza się, że odbieralnik przed ułożeniem nad substancją sublimującą należy ogrzać, gdyż pary wskutek zbyt niskiej temperatury tworzą sublimaty zupełnie niecharakterystyczne i przeszkadzają w badaniu nalotu. W literaturze spotyka się kilka sposobów chłodzenia, a więc kroplą wody, olejem parafinowym, metalem lub wreszcie samym tylko powietrzem. K o f l e r <sup>10</sup> np. skonstruował do swoich badań mikrochłodnicę wodną. Dla substancyj o bardzo niskiej prężności pary stosował już H. J. W a d d i n g t o n <sup>15</sup> lekkie podgrzewanie odbieralników, a K e m p f <sup>8</sup> izoluje odbieralnik od powietrza, przykrywając go płytką asbestową. W czasie pracy stwierdziłem, że chłodzenie zbyt intensywne prowadzi wprawdzie do obfitych nalotów, lecz kryształy albo zupełnie w nich nie występują, albo też w postaci niecharakterystycznej i bardzo drobnej.

Na otrzymanie dobrych sublimatów wpływa także i czas sublimacji, który zresztą stoi w związku z temperaturą i przestrzenią sublimacji. Powolniejsza sublimacja prowadzi prawie zawsze prędzej do celu, aniżeli zbyt szybka. Tu też należy zwrócić uwagę na szybkość wymiany odbieral-

ników, która niekiedy jest niecelowa, a szczególnie, jeżeli substancja, poddana badaniu, nie jest mieszaniną różnych ciał. Rozdzielenie zaś mieszaniny kilku ciał jest tym sposobem możliwe tylko wówczas, gdy się posługujemy aparatem do sublimacji pod mikroskopem, lub też, gdy substancje zmieszane posiadają tak wielką różnicę temperatur, w których najłatwiej sublimują, że da się to spostrzec w czasie pracy, co niemniej jest zadaniem bardzo trudnym.

A. Helwig<sup>1</sup> używał do mikrosublmacji płyty szklanej lub platynowej, na której umieszczał badaną substancję, po czym obstawiał ją czterema szklanymi listewkami i nakrywał odbieralnikiem.

Guy<sup>2</sup>, chcąc uniknąć zbyt wysokiej temperatury, umieszczał płytkę porcelanową na łaźni wodnej, reszta pozostawała taka sama, jak u Helwiga. Nestler<sup>3</sup> zastosował dwa szkiełka zegarkowe, z których jedno tworzyło płytkę podstawową, a drugie odbieralnik (rys. 1). Utrudnienie

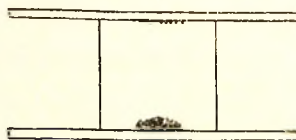


Rys. 1.



Rys. 2.

chłodzenia skłoniło go do zastąpienia odbieralnika wklęsłego płytką szklaną (rys. 2). Molisch<sup>10</sup> użył przyrządu, zbudowanego z krążka metalowego o zeszlifowanych brzegach, opartego na płytce podstawowej, a nakrytego odbieralnikiem (rys. 3). Krążek posiadał wymiary 0,7 cm w przekroju a 1,5 cm wysokości. Całość umieszczał na płytce asbestowej. Aparaty powyższe tworzą grupę, w której sublimacja odbywała się w zamkniętej przestrzeni bez badania temperatury.



Rys. 3.

Behrens<sup>3</sup> zapoczątkował sublimację między dwoma płytkami w otwartej przestrzeni. Na szkiełku przedmiotowym umieszczał z jednej

strony pałeczkę drewnianą lub kawałek szkiełka, na którym opierał się odbieralnik, z drugiej strony spoczywający na szkiełku przedmiotowym



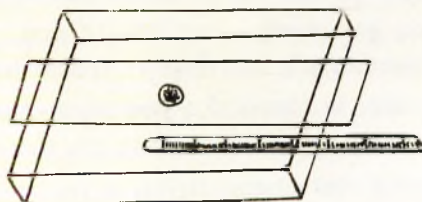
Rys. 4.

(rys. 4). O. T u n m a n n<sup>17</sup> zmienił przyrząd o tyle, że zamiast całego szkiełka przedmiotowego, które przy nieco wyższej temperaturze łatwo pękało, stosował jako płytkę podstawową kawałek szkiełka przedmiotowego. Na płytce asbestowej umieszczał po jednej stronie szkiełka podstawowego pałeczkę, długości 6—8 cm, a wysokości 3—4 mm i to w oddaleniu 2—3 cm od kawałka szkiełka, służącego za płytkę podstawową. Odbieralnik opierał się na płytce asbestowej i pałeczce, pozostawiając między płytką podstawową a odbieralnikiem skośną przestrzeń sublimacji, wysokości 0,5—1,5 mm, (rys. 5). Dzięki tej zmianie uzyskiwał temperaturę do 300° bez pęknięcia szkiełek.



Rys. 5.

Wraz z postępem badań nad mikrosublimacją zbudowano szereg aparatów, dających możliwość kontroli temperatury i zmiany warunków. T u n m a n n<sup>17</sup>, chcąc oznaczyć temperaturę sublimacji, posługiwał się pudełkiem asbestowym, w którym umieszczał termometr, na górnej zaś po-



Rys. 6.

wierzchni pudełka układał opisany uprzednio przyrząd (rys. 6). M a y r h o f e r<sup>18</sup> zastosował nieco skomplikowaną aparaturę, której podstawę

tworzył żelazny blok, wydrążony i zaopatrzony dwoma cylindrami szklanymi. W tych warunkach powstała komora powietrzna, pozwalająca na sublimację przy równoczesnym badaniu temperatury. J e n n r i c h <sup>18</sup> posługuje się aparatem szklanym, posiadającym w środku wgłębienie dla substancji badanej. Umieszcza go w łaźni piaskowej i temperaturę łaźni bada zanurzonym w niej termometrem. S c h o e l l e r <sup>20</sup> używa t. zw. bloku regeneracyjnego Pregla, zbierając sublimaty na szkiełku, wygiętym z obu stron pod kątem prostym na brzegach, przez co odbieralnik pokrywa aparat jak gdyby mostem.

E d e r <sup>11</sup> wprowadził aparat, pozwalający na mikrosublimację w próżni. Składa się on z rurki, zamkniętej z jednej strony płaskim dnem, na którym znajduje się mała czarka, do której wkłada się badaną substancję i przykrywa szkiełkiem przykrywkowym. Czarke tę ogrzewa się na łaźni olejnej lub z kwasu siarkowego. Górna część aparatu jest zamknięta korkiem gumowym z połączeniem do pompy wodnej. Nowszy typ aparatu E d e r a posiada pewne udogodnienia, nie odbiega jednak zasadniczo od pierwotnego. Podobny jest aparat K l e i n a i W e r n e r a <sup>13</sup>, a nowością jest urządzenie do chłodzenia odbieralnika.

Przyrząd do mikrosublimacji K e m p f a <sup>8</sup> polega, jak już wspomniałem, na zastosowaniu możliwie najniższej lecz stałej temperatury przez czas dłuższy. Składa się z płyty mosiężnej, pod którą umieszczono dwa termopoporowe druty chromoniklowe. Odpowiednie urządzenie pozwala na dokładność regulacji temperatury do 1° oraz na regulację przestrzeni, a mianowicie od 0.1—0.01 mm.

R. F i s c h e r <sup>12</sup> wprowadził przyrząd, sporządzony z mosiądzu, posiadający kilkanaście wgłębień dla umieszczenia badanej substancji. Wgłębienia te posiadają różną głębokość — od 0.3—12 mm, co pozwala na sublimację w różnych przestrzeniach sublimacji. Aparat jest zaopatrzony w termometr, mieszczący się w kanalikach pod płytą mosiężną. Podstawową częścią aparatu jest termometr kalibrowany dla danej płyty na podstawie punktu topliwości kilku ciał chemicznych o znanym punkcie topliwości. Niezależnie od termometru rtęciowego można się w tym aparacie posługiwać termometrem elektrycznym (termooporowym). Przyrząd można ogrzewać palnikiem lub lepiej prądem elektrycznym. Jest on specjalnie przystosowany do sublimacji pod mikroskopem, co posiada wielkie znaczenie dla

badania samego procesu sublimacji, a z drugiej strony pozwala na stwierdzenie nie tylko dokładnej temperatury, w której substancja zaczyna sublimować, lecz również na obserwację zmian, jakim sublimat ulega w czasie dalszej sublimacji. Szczególnie przy substancjach trudno sublimujących moment uchwycenia bardzo nikłego nieraz sublimatu odgrywa rolę czynnika decydującego o wyniku przeprowadzonej pracy i jej wartości.

Porównywanie wyników mikrosublimacji, przeprowadzonej różnymi metodami jest, jak już wspominałem, niemożliwe ze względu na to, że otrzymywane sublimaty różnią się tak co do wielkości jak i co do samego wykształcenia poszczególnych kryształków. Dla celów praktycznych powinna aparatura być tak skonstruowana, by nie pociągała za sobą większych kosztów. Przy pewnej wprawie otrzymuje się nawet na tak prostej aparaturze, jaką polecają farmakopee niemiecka i szwajcarska oraz Materiały do Farmakopei Polskiej do badania surowców roślinnych, wyniki bardzo dobre. Temperaturę sublimacji można uważać jedynie za punkt orientacyjny w badaniu, gdyż w zależności od metody zmienia się ten punkt niekiedy bardzo znacznie. Praca niniejsza, której przyświecają te momenty praktycznego zastosowania mikrosublimacji, została zatem oparta na prostej aparaturze, dającej się skonstruować w każdym laboratorium aptecznym.

Metodę mikrosublimacji, stosowaną z powodzeniem do badania surowców roślinnych, wprowadziliśmy z profesorem A. J u r k o w s k i m po raz pierwszy do badania przetworów galenowych i opisaliśmy w pracy, pod tytułem: „Badania przetworów galenowych na drodze mikrosublimacji“<sup>1)</sup>. Próby, naówczas podjęte, zdecydowały o dalszym i gruntowniejszym opracowaniu tej metody badania, w niniejszej pracy łącznie z mikrofluorescencją i analizą kapilarną.

## II.

Zjawisko świecenia substancyj, tak zwana fosforescencja, znane było już w XVII stuleciu, a zjawisko fluorescencji obserwowano nawet w XVI wieku. W ostatnich czasach stworzono nową gałąź analizy, opartą na tych zjawiskach, nazywając ją fotoluminescencją. Zawiera ona w sobie pojęcie fosforescencji i fluorescencji.

Fosforescencją nazywa się świecenie ciał, powstałe pod wpływem promieni świetlnych o pewnej długości fali, a trwające jeszcze przez dłuż-

szy lub krótszy czas po usunięciu źródła promieni. Fluorescencją nazywa się świecenie ciał tylko w czasie działania promieni.

Fotoluminescencja jest zatem zjawiskiem wtórnej emisji świetlnej. Powstawanie jej jest dotychczas niedostatecznie wyjaśnione, a teorie wykazują dużo punktów ciemnych i nieścisłości. Wyjaśnienie fluorescencji związków prostych znajduje się według *Pringsheima*<sup>35</sup> w teorii atomistycznej *Rutherford — Bohra*, w myśl której atom składa się z jądra o ładunku dodatnim i elektronów o ładunku ujemnym, krążących dokoła jądra. Krążenie to może się odbywać po różnych torach, a każdy tor odpowiada pewnej energii, która jest tym większa, im większy jest promień toru. Drogę po torze odbywa elektron bez promieniowania. Pod wpływem bodźca w postaci fal świetlnych o pewnej długości przechodzi elektron na tor o większym promieniu, pobierając energię ze źródła tych fal. Energia ta z chwilą powrotu na tor poprzedni — odpowiadający zwykłemu ładunkowi elektronu — uwalnia się i zostaje w postaci promieni elektromagnetycznych oddana w przestrzeń.

Zjawisko fluorescencji związków wieloatomowych jest zależne jeszcze od całego szeregu czynników, które mogą jego intensywność zwiększyć lub zmniejszyć. W myśl reguły *Stockesa* długość fal światła fluoryzującego nie może być mniejsza od fali światła pobudzającego.

Mikrofluorescencja stosowana była jako metoda naukowa już stosunkowo dawno, lecz zastosowania praktycznego ze względu na wielkie trudności przy jej wykonywaniu nie posiadała. Z chwilą jednak, gdy *H. L. Hermann*<sup>36</sup> za pomocą filtrów oddzielił widzialne promienie, występujące obok ultrafioletowych i wykazał, że wiele ciał daje charakterystyczną fluorescencję, zaczęto budować odpowiednie aparaty i rozpoczęto pracę badawczą prawie w wszystkich dziedzinach wiedzy. Ogromne usługi oddaje mikrofluorescencja w kryminalistyce, analizie botanicznej, farmakognostycznej i chemicznej.

Jednym z pierwszych pól, na których zastosowano badania fluorescencyjne, jest farmacja. Badaniom poddano surowce i preparaty lecznicze. *R. Wasicky*<sup>37,38</sup> wskazuje na wielką wartość analizy fluorescencyjnej podnosząc jej znaczenie dla farmacji.

*H. Herzog*<sup>39</sup> zastosował fluorescencję dla zbadania wpływu światła słonecznego i ultrafioletowego na zmniejszanie się zawartości alkaloidów

w roztworach i nalewkach. J. Eisenbrand<sup>40</sup> badając, jaką ochronę stanowią naczynia kolorowe dla wrażliwych na światło substancyj leczniczych, użył także fluorescencji jako sprawdzianu. Również i R. Mellet i M. A. Bischoff<sup>41</sup> oraz T. Wikander<sup>42</sup> potwierdzają wielkie znaczenie tej metody dla badania surowców i preparatów leczniczych. L. Zechner i G. Gstirner<sup>43</sup> poddali analizie fluorescencyjnej według własnej metody szereg przetworów galenowych, otrzymując ciekawe wyniki. Wprowadzenie nowoczesnych aparatów ułatwiło postęp tych prac, o czym świadczy bardzo bogata literatura.

Wykonanie analizy fluorescencyjnej wymaga ścisłego przestrzegania warunków, celem otrzymania charakterystycznego zabarwienia. Pierwszym warunkiem jest usunięcie promieni widzialnych, które w znacznym stopniu zmieniają lub częstokroć zupełnie uchylają zjawisko fluorescencji. Dla tego też stosuje się w aparatach filtry, przepuszczające promienie ultrafioletowe tylko w ramach 4000—3000 AE czyli 400—300 m $\mu$ . Filtry takie posiadają skład:

SiO <sub>2</sub>	—	50%
K <sub>2</sub> O	—	16%
BaO	—	25%
NiO	—	9%

przy czym dla zmniejszenia przepuszczalności czerwonych promieni dodaje się około 1% CuO. Stwierdzono jednak, że i dodatek tlenku miedzi nie wstrzymuje dostatecznie promieni czerwonych, stąd też Kögel<sup>44</sup> poleca zastosowanie poza filtrem jeszcze roztworu siarczanu miedzi.

Naczynia szklane, służące do wykonywania analizy, należy uprzednio zbadać, czy same nie fluoryzują, co przy niektórych gatunkach szkła się spotyka. Jak jednak stwierdził Eisenbrand<sup>40</sup>, przepuszcza płyta zwykłego szkła, grubości 7 mm, około 90% najintensywniejszej fali (366 m $\mu$ ). z czego wynika, że stosowanie specjalnie kwarcowych naczyń bardzo kosztownych jest prawie zbędne.

Nie wszystkie substancje w stanie suchym fluoryzują. Jak stwierdzili G. Klein i H. Linser<sup>45</sup>, powstaje po ich rozpuszczeniu niekiedy bardzo intensywna fluorescencja. A. Petrikaln<sup>46</sup> potwierdził to na siarczanie chininy. Jest rzeczą jasną, że rozpuszczalniki nie powinny dawać jakiegokolwiek fluorescencji. Alkohol, rozpuszczalnik dominujący

w preparatach farmaceutycznych, wykazuje jednak zabarwienie fioletowe lub szaro-fioletowe, co utrudnia lub zamazuje zupełnie fluorescencję badanego w nim ciała. Woda chemicznie czysta nie fluoryzuje, jednak jakiegokolwiek zanieczyszczenia powodują powstawanie zabarwień. Najlepszymi rozpuszczalnikami dla fluorescencji okazały się: eter, eter naftowy, chloroform i alkohol amyłowy, które, podobnie jak woda, nie fluoryzują. Rozpuszczalniki muszą być przechowywane w szczelnie zamkniętych naczyniach i zdala od światła. S. J. Wawilow i Tummermann<sup>27</sup> wykazali, że powietrze laboratoryjne jest w stanie nadać zupełnie „jałowemu“ rozczyownikowi własności fluoryzujących, i to w stosunkowo dość krótkim czasie. Substancje, rozpuszczone w różnych rozpuszczalnikach, mogą wykazywać różnice w fluorescencji, w tych wypadkach należy zatem zawsze podawać adnotację, w jakim rozpuszczalniku badania przeprowadzono.

Również i odczyn rozczyownika ma duże znaczenie dla analizy fluorescencyjnej. Dankwortt i Pfau<sup>28</sup> oraz Mellet i Bischoff<sup>21</sup> wykazali to na licznych doświadczeniach, a nawet wykorzystali do scharakteryzowania zjawiska fluorescencji dla pewnych substancyj. Stopień czystości chemicznej jak również i rozdrobnienia posiada także wielkie znaczenie dla ścisłości i dokładności analizy, co liczni autorowie w swych pracach podkreślają.

Pierwsze kroki Plotnikowa<sup>23</sup> doprowadziły do zbudowania aparatu, zwanego luminoskopem. Źródłem promieni ultrafioletowych jest tu słońce. Aparat składa się z trójkątnego pudła z wymiennymi filtrami oraz z okularami dla oczu. Na tej samej zasadzie zbudował Callo aparat, zwany Callophane.

Sztuczne źródło światła zastosowano w aparacie „Ultravisor“, podobnym w budowie do aparatu Plotnikowa. Założono w nim rurkę z parami rtęci jako źródło światła. Nowsze aparaty do fluorescencji posługują się światłem łukowym.

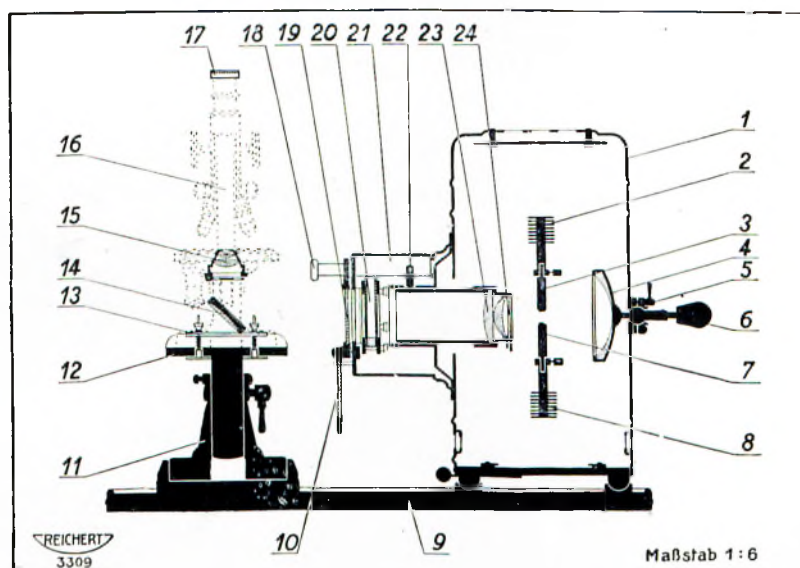
Aparat firmy Hanauer Quarzlampengesellschaft pod nazwą „Analysen-Quarzlampe“ jest typem bardzo rozpowszechnionym i nadaje się przede wszystkim do badań makroskopowych. Źródłem promieni jest palnik rtęciowy w postaci rury kwarcowej.

W mojej pracy posługiwałem się aparatem do mikroluminescencji „Fluoreszenz-Mikroskop“ Haitinger-Reicherta, zbudowanym przez

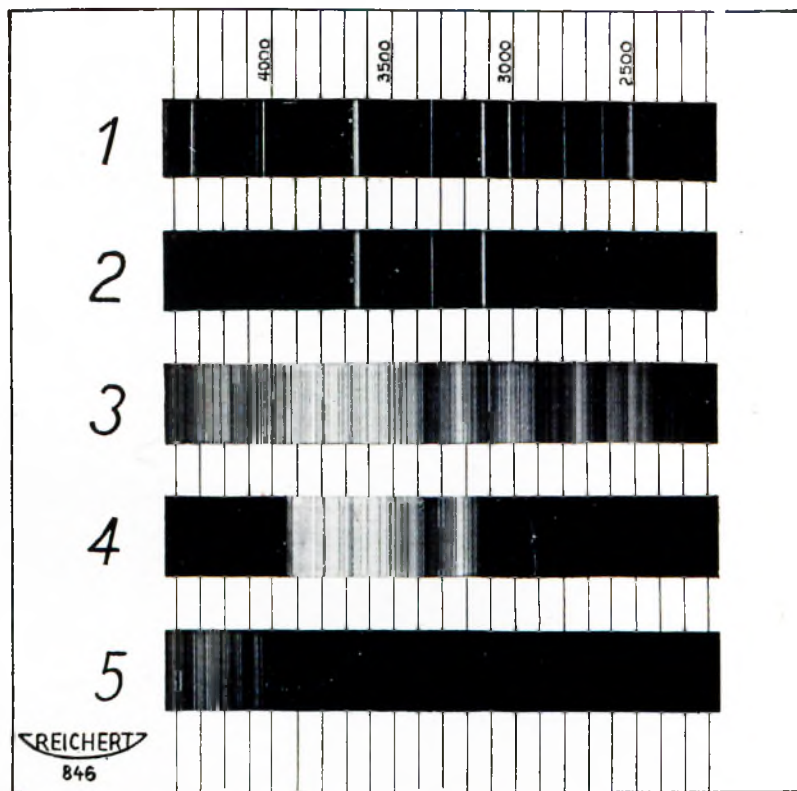




Rys. 9.  
Aparat do mikrofluorescenciji Haitinger-Reichert.



Rys. 10.  
 Schematyczny przekrój aparatu mikrofluorescencyjnego,  
 (Objaśnienia cyfr w tekście str. ....)



Rys. 11.

Widma porównawcze emisji promieni ultrafioletowych lampy rtęciowej i lampy łukowej Hüttinger - Reicherta

1. Widmo promieni nie filtrowanych lampy rtęciowej.
2. Widmo promieni filtrowanych czarnym filtrem i roztworem siarczanu miedzi.
3. Widmo promieni nie filtrowanych lampy Hüttinger - Reicherta.
4. Widmo promieni z lampy Hüttinger - Reicherta, filtrowanych czarnym filtrem i roztworem siarczanu miedzi.
5. Widmo promieni z lampy Hüttinger - Reicherta, filtrowanych filtrem okularowym.

Wszystkie widma uwzględniają tylko zakres 2200 - 4400 ÅE.



Rys. 12.  
Kamera do zdjęć mikrofotograficznych.

firmę C. Reichert w Wiedniu (rys. 9). Jest on ulepszonym modelem, zaprojektowanym przez H a i t i n g e r a <sup>49</sup>. Jest to aparat o wielkiej sile świetlnej. Zasadniczym ulepszeniem jest spotęgowanie siły światła przez dobór promieni ultrafioletowych w granicach 3000—4000Å, co uzyskano przez zastosowanie palnika łukowego. Jak bowiem wykazały badania, posiada światło łukowe elektrod metalowych największą gęstość w stosunku do wszystkich innych palników, wytwarzających promienie ultrafioletowe (rys. 11). Zastosowano zatem elektrody żelazne, przy czym dla uniknięcia chwiejności płomienia i trudności w zapalaniu sporządzono specjalne węgiel (Dochtkohle) i wstawiono jako elektrodę dodatnią. Ażeby otrzymać jak największą wydajność promieni ultrafioletowych, posługuje się prądem stałym, co jednak nie wyklucza użycia prądu zmiennego, po zastosowaniu odpowiedniej opornicy.

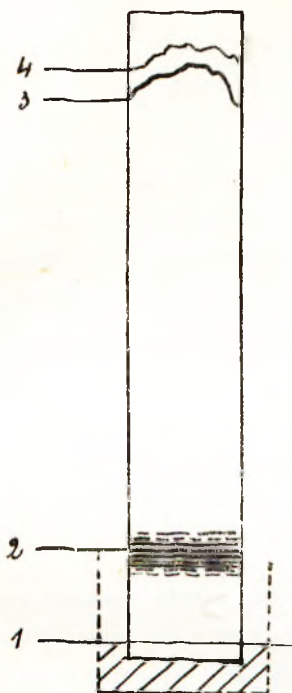
Schemat aparatu wskazuje rysunek 10. Na podstawie (9) umieszczono aparat (1) w metalowym pudle, z przodu zasłonięty czarnym sukniem. W pudle na podstawie wysuwalnej mieści się palnik. Elektrody (3 i 7) przykręcone są do odpowiednich trzymadeł (2 i 8), które dzięki systemowi śrub dają się zbliżać do siebie, posuwać w górę i w dół oraz ku przodowi i ku tyłowi dla scentrowania płomienia z optyką aparatu. Na tylnej ścianie pudła umieszczono lustro wklęsłe (4), zbierające promienie, padające na tylną ścianę, dzięki czemu unika się dużych strat promieni. Lustro to nastawia się rączką (6) i przytrzymuje klamrą (5). Ruchomy, aplanatyczny kolektor (23) jest umieszczony w specjalnym pudle przed aparatem (21), i przesuwa się za pomocą rączki (22). Od strony palnika wstawiono dla ochrony soczewek przed pryskającymi pyłkami żelaza oraz przed wysoką temperaturą płytkę z szkła, przepuszczającego promienie ultrafioletowe (24). Światło przechodzi następnie przez rozkładalny zbiornik z szkła przepuszczającego promienie ultrafioletowe w oprawie metalowej (20), który wypełnia się półnasyconym roztworem siarczanu miedzi, celem adsorpcji promieni czerwonych i ciepłych. Reszta promieni widzialnych zostaje zadsorbowana przez czarny filter (19), ruchomo umieszczony przed zbiorniczkiem. Filter ten, celem umożliwienia obserwacji w świetle widzialnym, można zastąpić szkłem matowym (10), także umieszczonym ruchomo przed filtrem. Naświetlanie substancji nieprzezroczystych przeprowadza się systemem luster (18), umieszczonych przed filtrem czarnym. Mikroskop spoczywa na specjalnej podstawie ruchomej, a przytrzymuje go system

śrub (11). Lusterko i kondensator mikroskopu muszą być zbudowane z materiału, przepuszczającego promienie ultrafioletowe i nie adsorbującego ich, z takiego materiału muszą być także i szkiełka podstawowe (Uviol - Glass, U. V. Glass). Szkodliwe dla oka promienie ultrafioletowe zatrzymuje filter zielony (17), zakładany na okular. Aparat daje możliwość przeprowadzania mikro- i makroanalizy fluorescencyjnej oraz fotografii zwykłej i barwnej.

### III.

Trzecim sprawdzianem dobroci przetworów galenowych, pozostającym dotąd w zakresie badań, jest analiza kapilarna. Zjawisko podnoszenia się płynów w naczyniach włoskowatych ponad poziom zastosował *Schönbein* do badania różnych chemikalijskich. Miernikiem tych badań było zachowanie się poszczególnych roztworów do pasków bibuły, w nich zanurzonych. Roztwory wykazywały większą lub mniejszą zdolność podnoszenia się na bibule. Właściwym twórcą analizy kapilarnej jest jednak *Goppelsroeder*<sup>21</sup>, rozszerzając pole zastosowania i wypracowując obszernie metodę. Jak mikrosublimacja tak i analiza kapilarna nie znalazła jednakże z początku większego zainteresowania wśród uczonych.

Mieszaniny ciał płynnych lub roztwory różnych substancji w tym samym rozczynniku posiadają różną zdolność podnoszenia się w naczyniach kapilarnych. Powstają zatem strefy, w których te substancje będą się umieszczały. Obraz kapilarny (rys. 13), można podzielić na następujące zasadnicze strefy:



- 1) strefa zanurzenia — wysokości około 0,5—1 cm, jest to strefa, zanurzona w badanym płynie.
- 2) strefa brzeżna — powstaje na wysokości brzegu naczynia, w którym mieści się płyn,
- 3) strefa czołowa — najwyższa część obrazu kapilarnego, która z reguły posiada nad ciemniejszą warstwą cienki paseczek jaśniejszabarwiony czyli jak gdyby rodzaj czapeczki. (4).

Rys. 13.

Ważnym czynnikiem analitycznym jest także wysokość wzniesienia się płynu na pasku, charakterystyczna dla niektórych substancyj.

Na teren farmacji praktycznej przeniósł metodę analizy kapilarnej Kunz-Krause<sup>22</sup> oraz Platz<sup>23</sup>, badając szereg nalewek, wyciągów, soków i surowców roślinnych. Cenny materiał ich prac został podchwycony przez wielu autorów, i dziś cały szereg nowych wyników świadczy o celowości i żywotności tej metody. Jeszcze większego znaczenia nabyła analiza kapilarna przez zastosowanie lampy fluorescencyjnej. Paski bibuły, przepojone badaną substancją, dają szereg zjawisk barwnych, charakterystycznych dla pewnych przetworów.

Wyżej wymienieni autorzy wykonywali analizę kapilarną w następujący sposób. Paski bibuły szerokości około 20 mm i długości 20 cm umocowywali na deseczce i umieszczali wolny koniec w naczyniu, w którym znajdowała się odmierzona ilość substancji, i to tak, by około 5 mm bibuły było zanurzone pod poziom. Następnie pozostawiali całość na pewien określony czas, suszyli i badali wysokość i charakter poszczególnych części na

pasku. Kunz-Krause wprowadził dwa rodzaje badania, mianowicie na czas — obserwując obrazy kapilarne po pewnym ściśle ograniczonym czasie — oraz na wyczerpanie — gdy substancję pozostawił do zupełnego wyschnięcia na bibule i wyparowania rozczynnika.

Rapp<sup>24</sup>, a za nim Rojahn<sup>25</sup>, wnet spostrzegli, że wykonywane przez nich w różnych czasach badania na tych samych materiałach nie dawały tych samych obrazów. Bliższa obserwacja doprowadziła do wniosku, że największy wpływ na jakość obrazu kapilarnego posiadają temperatura i wilgotność. Badania, przeprowadzane metodą Goppelsroedera, prowadziły do powstawania stosunkowo krótkich obrazów, wysokość wzniesienia nie była wielka, a poszczególne strefy łączyły się ze sobą, zacierając dużo ważnych fragmentów. Dzieje się to dzięki wyparowywaniu rozczynnika w górnej strefie paska, naturalnie z wielką szkodą dla dokładności analizy.

Rapp<sup>24</sup> poleca zatem następujący sposób wykonywania analizy kapilarnej. Rurę szklaną, długości około 60 cm i o przekroju 3 cm, wstawia do naczynka, pojemności około 20 ccm i takiej średnicy, by rura mogła swobodnie wejść. Do rury wstawia pasek bibuly długości 56 cm i szerokości 2 cm, a górny otwór rury zamyka korkiem, uniemożliwiając w ten sposób parowanie rozczynnika. Zamknięta przestrzeń wysyca się parą rozczynnika, a dzięki temu powstają lepsze obrazy kapilarne. Wysokość wzniesienia jest znacznie większa, tym samym i większe rozdzielenie poszczególnych stref.

Dankwortt i Pfau<sup>26</sup> rozszerzyli analizę kapilarną, obserwując fluorescencję paska w świetle ultrafioletowym. Prace te prowadzili dalej E. Ernst i E. Jentschitsch<sup>27</sup>. Badali oni na drodze kapilarno-fluorescencyjnej surowce lecznicze. Deininger<sup>28</sup> poddawał takiej analizie niektóre preparaty farmaceutyczne, stosując już obrazy kapilarne, zaproponowane przez Rappa. C. A. Rothenheim<sup>29</sup> zastosował te wydłużone obrazy kapilarne i fluorescencję do badania podstaw do maści oraz balsamu peruwiańskiego<sup>30</sup>. C. A. Rothenheim i L. Lettenmayer<sup>31</sup> ogłosili wyniki zastosowania analizy kapilarno-fluorescencyjnej do olejów, a H. Neugebauer<sup>32</sup> opisał badania tą połączoną metodą nad preparatami homeopatycznymi.



G. Heinrichi<sup>33</sup> starał się ująć barwy fluorescencyjne, otrzymane w obrazach kapilarnych, w pewien system, posługując się jako miernikiem komparatorem, zbudowanym z sześcienu Lummer-Brodhuna. Porównanie barw oparł na teorii barw Ostwalda. Zbadał on 165 surowców, sporządzając z nich nalewki na rozcieńczonym spiry图斯ie w stosunku 1 część surowca na 5 części spirytusu. Cały materiał doświadczalny podzielił na dwie grupy: zawierającą chlorofil i wolną od chlorofilu. Wewnątrz tych grup podzielił surowco jeszcze na podgrupy, w zależności od zachowania się obrazów kapilarnych pod względem wysokości wzniesienia, zabarwienia pasków w świetle dziennym, wystąpienia strefy brzeżnej oraz zachowania się w świetle ultrafioletowym.

B. Koskowsk i<sup>34</sup> badał analizą kapilarną nalewki, zaproponowane do Farmakopei Polskiej, uważając ją także za metodę bardzo ważną, szczególnie w tych wypadkach, gdy poza ciężarem właściwym, suchą pozostałością i popiołem brak innego sprawdzianu. Otrzymanych pasków kapilarnych nie badał w świetle ultrafioletowym.

### **BADANIA WŁASNE.**

Poprzednio omówionymi metodami badałem następujące nalewki i wyciągi, sporządzone według przepisów farmakopei niemieckiej V i VI oraz szwajcarskiej V z surowców, odpowiadających wymaganiom tychże farmakopei:

Tinctura Aconiti.  
Tinctura Adonidis vernalis.  
Tinctura Aloes.  
Extractum Aloes Ph. Germ. VI.  
Extractum Aloes Ph. Helv. V.  
Tinctura Asae foetidae.  
Tinctura Belladonnae.  
Extractum Belladonnae Ph. Germ. V.  
Extractum Belladonnae Ph. Germ. V siccum 1+1.  
Extractum Belladonnae Ph. Germ. VI.  
Extractum Belladonnae Ph. Helv. V.  
Tinctura Benzoes Siam.  
Tinctura Benzoes Sumatra.  
Tinctura Benzoes composita.  
Tinctura Cantharidum.  
Tinctura Chinae.  
Extractum Chinae fluidum Ph. Germ. V.  
Extractum Chinae spirituosum Ph. Germ. VI.  
Extractum Chinae Ph. Helv. V.  
Tinctura Cinnamomi.  
Extractum Colae fluidum.  
Extractum Colae Ph. Helv. V.  
Tinctura Colchici.

Tinctura Colocynthis.  
Extractum Hydrastis canad. fluidum.  
Tinctura Ipecacuanhae.  
Tinctura Sabadillae.  
Tinctura Strychni.  
Extractum Strychni Ph. Germ. VI.  
Extractum Strychni Ph. Helv. V.

Wyżej wymienione wyciągi i nalewki sporządzono w Zakładzie Farmacji Stosowanej U. P. i zbadano metodami, przewidzianymi w poszczególnych farmakopeach \*). Wyciągi i nalewki przechowywałem przez cały czas doświadczeń w warunkach, przewidzianych przez farmakopee, a ze względu na badania fluorescencyjne przede wszystkim bez dostępu światła.

Przed rozpoczęciem pracy nad fluorescencją nalołów, przetworów i pasków kapilarnych, należało nasamierw zbadać wszystkie czynniki, które mogłyby zmienić charakter barwy, powstałej pod wpływem promieni ultrafioletowych. Probówki, jakimi się posługiwałem, nie fluoryzowały zupełnie. Eter i chloroform były także bezbarwne. Natomiast z zbadanych trzech gatunków eteru octowego, pochodzących z różnych firm, tylko jeden nie fluoryzował, pozostałe zaś zabarwiały się mleczno - niebiesko. Zabarwienie to nie ustąpiło nawet po przedestylowaniu tych gatunków. Z dwóch prób eteru naftowego, jeden fluoryzował fioletowo, drugi natomiast fluorescencji nie wykazywał. Paski bibuły, użytej do analizy kapilarnej, zabarwiały się ciemno - fioletowo.

Badanie przetworów wykonywałem w następującym porządku:

- 1) mikrosublimacja,
- 2) analiza fluorescencyjna,
- 3) analiza kapilarna.

Mikrosublimację przeprowadzałem w następujący sposób:

Na płytce dobrze wyżarzonego asbestu kładłem szkiełko przedmiotowe, na którego końcach umieszczałem kawałeczki szkła, grubości około 1 mm. Służyły one jako podpórki dla odbieralnika (rys. 14). Przestrzeń

---

\*) Wyciągi, otrzymane według przepisu farmakopei szwajcarskiej piątej, opisał swego czasu A. Jurkowski<sup>50</sup>.

sublimacji wynosiła zatem w moich doświadczeniach około 1 mm. Pęknięcia szkiełek przedmiotowych przy użyciu wyższych temperatur unikałem przez powolne podgrzewanie, a w takich warunkach uległo zniszczeniu zaledwie 3% użytej do badania ilości. Jako energii cieplnej używałem mikropalnika



Rys. 14.

gazowego z śrubą regulacyjną. Wysokość temperatury regulowałem wysokością stożka płomienia i oddaleniem płytki asbestowej od płomienia. Po próbach, wykonanych różnymi metodami na szeregu wyciągów i nalewek swego czasu<sup>9</sup>, doszedłem do wniosku, że najłatwiej i z bardzo dobrymi wynikami pracuje się na tej modyfikacji przyrządu do mikrosublimacji. Posiada ona te zalety, że odbieralnik jest równomiernie oddalony od szkiełka przedmiotowego, a nałot umieszcza się na odbieralniku także równomiernie. Zmiana odbieralnika daje się szybko i wygodnie uskutecznić, ułatwione jest również chłodzenie odbieralników. Jak już wspomniałem, wskazują różni autorzy, że temperatura sublimacji jest zależną od wielu czynników, i wyniki, otrzymane na takim czy innym przyrządzie, nie dadzą się narazie nagiąć pod pewne grupy, które możnaby porównywać. Ponieważ aparaty do mikrosublimacji z urządzeniem do mierzenia temperatury są zbyt kosztowne, a z drugiej strony chodziło mi o wykazanie, czy metoda mikrosublimacji da się w aptece zastosować do zbadania tego rodzaju przetworów, przeto posługiwałem się wyżej opisanym, skromnym urządzeniem, które jednak pozwoliło otrzymywać dobre i w całych seriach jednakowe sublimaty.

Wyciągi suche, subtelnie sproszkowane, lub wyciągi gęste umieszczałem w ilości 0.01—0.05 g, a wyciągi płynne i nalewki w ilości 1—2 kropel na szkiełku przedmiotowym i wysuszałem nad słabym płomieniem, po czym stopniowo podwyższałem temperaturę, zmieniając odbieralniki co 5 minut, lub też w niektórych wypadkach w innych, określonych odstępach czasu. Do chłodzenia używałem przeważnie klocków metalowych, dających się łatwo zmienić, lub — rzadziej — kroplę wody. Badanie sublimatów przeprowadzałem w świetle przechodzącym i w ciemnym połu, i to zaraz po sublimacji, po godzinie, po 24 godzinach i po tygodniu. Sublimaty

przez ten czas przechowywałem w ekzykatorze z wyprażonym wapnem. Równoległą drugą serią sublimatów z tego samego przetworu poddawałem przekryształizowaniu w odpowiednich rozczynnikach, a po zbadaniu mikroskopowym wykonywałem na poszczególnych kryształkach i na pierwotnym nalocie reakcje mikrochemiczne. Jedną i drugą serię mikrosublimatów badałem następnie w mikroskopie fluorescencyjnym i w tym samym czasie, co przy poprzednim badaniu. Najciekawsze i charakterystyczne sublimaty fotografowałem następnie na płytach przeciwodblaskowych Ero, a fluorescencję na kliszach Agfa — Kolor do fotografii barwnej.

W pierwszej części badań nad fluorescencją przetworów stwierdzałem kolor preparatów w świetle dziennym w stanie czystym i po dodaniu odczynników. W tym celu wlewałem 5 ccm nalewki lub wyciągu płynnego do próbki z szkła jenajskiego, średnicy 10 mm i obserwowałem zabarwienie. Wyciągi gęste i suche obserwowałem najpierw na szkiełku podstawowym, a następnie rozpuszczałem 1 g wyciągu w 5 g wody, i nie odsączając części nierozpuszczonych stwierdzałem po odstaniu ich barwę. Do następnych 3 próbek, zawierających po 5 ccm wyciągu płynnego, nalewki lub roztworu wodnego wyciągów gęstych i suchych, dodawałem po 1 ccm rozcieńczonego kwasu solnego (12,5%), amoniaku 10%-wego lub 15% roztworu ługu sodowego, obserwując zmiany, jakie w tych próbkach zaszły. Następnie stwierdzałem fluorescencję w świetle lampy fluorescencyjnej.

W drugiej serii próbek wyklócałem przetwory z rozpuszczalnikami organicznymi, z eterem etylowym, eterem octowym, naftowym i chloroformem. Wyciągi płynne i nalewki pozbawiałem najpierw spirytusu przez odparowanie, przy czym pobierałem po 1 ccm pozostałości do każdej próbki, lub po 1 ccm roztworu wodnego wyciągów gęstych i suchych. Po dodaniu rozpuszczalnika wyklócałem zawartość próbki przez 5 minut i po odstaniu kontrolowałem zmiany oraz fluorescencję rozpuszczalników i warstwy wodnej.

Analizę kapilarną wykonywałem według metody, zaproponowanej przez Rappa<sup>21</sup>. Paski bibuły, firmy Schleicher-Schüll, nr. 598, uznanej za najodpowiedniejszą do tych badań, długości 50 cm i szerokości 2 cm wstawiłem w rurę szklaną, długości 70 cm, średnicy 30 mm, zamykając ją z góry korkiem, zaopatrzonym w termometr. Równocześnie notowałem ciśnienie barometryczne i średnią wilgotność. Pracowałem w temperaturze

---

17°—19° przy ciśnieniu 746—752 mm oraz wilgotności 40—42%. Rury wstawiałem do naczynek, pojemności 25 cm i o takiej średnicy, że rury swobodnie w nie wchodziły. Wysycanie bibuły jak i suszenie pasków odbywało się w ciemni. Na paskach badałem wysokość wzniesienia, zabarwienie w świetle dziennym, występowanie poszczególnych stref, zachowanie się obrazów kapilarnych w świetle ultrafioletowym oraz zachowanie się stref w stosunku do odczynników chemicznych, które kroplami umieszczałem na bibule.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

### **Tinctura Aconiti.**

Nalewka, użyta do badania, wykazywała następujące cechy analityczne: ciężar właściwy 0.909, sucha pozostałość 3,36%, popiół 0.06%, zawartość alkaloidów 0.052%.

**Mikrosublimacja.** Badanie wykonałem w pierwszej próbie przy wysokości płomienia 1 cm i w odległości od płytki 9 cm. Na żadnym z 8 zebranych odbieralników nie wystąpił jakikolwiek nalot. Zwiększając w następnej próbie stożek płomienia do wysokości 2 cm, otrzymałem na czwartym odbieralniku bardzo lekki nalot, dający się rozpoznać tylko w ciemnym połu. Składał się on z bardzo drobnych, silnie przeświecających punkcików. Taki sam nalot występował jeszcze na trzech dalszych odbieralnikach. Podwyższając płomień do 3 cm otrzymywałem takie same naloty jak w poprzedniej próbie, lecz nieco gęstsze, a punkciki można było rozpoznać już w świetle zwykłym (fot. 1). Również i w dalszych dwóch próbach, przy wysokości stożka płomienia 4 i 5 cm i w odległości od płytki asbestowej 6 względnie 5 cm stwierdziłem tylko wyżej opisane formy nalotu, z tą różnicą, że sublimaty były znacznie gęstsze i łatwiej było je obserwować. Preparaty, badane po godzinie, po 24 godzinach i po tygodniu, nie wykazywały żadnych zmian.

Dalsze próby wykonywałem przy wysokości płomienia 6 cm i w odległości od płytki asbestowej 4 cm. Z dwóch kropel nalewki otrzymywałem w tej temperaturze 4 odbieralniki z nalotem. Już pierwszy odbieralnik zawierał drobne punkciki, jakie występowały w poprzednich próbach. Na drugim wystąpiły znacznie większe, silnie świecące kropelki, prawie jednokowej wielkości. Po 24 godzinach stwierdziłem, że z tych kropelek powstawały drobne, pałeczkowate kryształki, silnie świecące (fot. 2). Dalszym

zmianom sublimat już nie uległ. Na trzecim odbieralniku wystąpiły obok dużych, silnie przeświecających utworów krystalicznych duże pola oleistych kropelek. Kryształki nie posiadały jeszcze zdecydowanej formy, można było jednakże stwierdzić, że przeważnie były pałeczkowato wydłużone. W ciemnym polu występowały znacznie wyraźniej, świecąc bardzo silnie. Większa część kryształków otoczona była oleistą substancją. Te same cechy wykazywały naloty na dalszych odbieralnikach, jednak na piątym wystąpiły już tylko pojedyncze, małe pola oleiste i tu i ówdzie zanurzony w nich, drobny kryształek. Naloty te nie uległy zmianie ani po 24 godzinach ani po tygodniu. Przekryształizowane z alkoholu naloty wykazywały wzrost kryształków, tworzących wyraźnie słupy, otoczone kroplą oleistą (fot. 3). Naloty, przekryształizowane z eteru wytworzyły krystaliczną masę, ułożoną w postaci fantastycznych gałązek (fot. 4). W ciemnym polu stwierdziłem, że gałązki składają się z drobnych igiełek lub też z bezkształtnych mas krystalicznych.

Naloty, badane w mikroskopie fluorescencyjnym, dawały fluorescencję dość słabą. Tak punkciki i kropelki, jak i kryształki zabarwiały się szaroniebiesko (tabl. 1). Preparaty przekryształizowane fluoryzowały w tym samym kolorze, jednakże tylko kryształki, płyn natomiast, otaczający je, nie fluoryzował.

**Reakcje mikrochemiczne.** Na sublimatach i nalotach przekryształizowanych wykonywałem reakcje barwne i osadowe na akonitynę.

**Reakcja Arnolda:** Z kroplą kwasu fosforowego powstaje po wyparowaniu fioletowe zabarwienie na obwodzie wyparowanej kropli. Reakcja wypadła dodatnio tylko w 4 próbach na 10 wykonanych, bardzo wyraźnie zaś zaledwio w 2 wypadkach.

**Reakcja Buckinghama:** Roztwór 1 cz. molibdenianu amonu w 16 cz. stężonego kwasu siarkowego zabarwił się po zadaniu nim nalotu na kolor brunatno-czerwony, przechodzący bardzo szybko w niebieski. Reakcja wypadła dodatnio w 9 próbach, a tylko 1 próba wypadła ujemnie.

**Reakcja Trappa:** Od kropli roztworu kwasu fosforo-molibdenowego powstawał drobny osad, który od kropli amoniaku zabarwił się na kolor niebieski. Reakcja wykonana na 10 próbach wypadła stale dodatnio.

**Reakcja Dunstan-Carra:** Z kroplą 1%-wego roztworu nadmanganianu potasu powstają fioletowe, pryzmatyczne kryształki. Obserwacja



tej reakcji była niezmiernie utrudniona wskutek powstawania braunsztynu, zamazującego całe pole widzenia. Wyniku dodatniego w żadnym wypadku nie byłam pewna.

Z roztworem chłorku złota otrzymywałem krystaliczny osad w postaci tabliczek i igielek (fot. 5).

Roztwór jodu w jodku potasu powoduje powstawanie pryzmatycznych, dużych kryształów, zabarwionych na kolor chromowo - żółty (fot. 6).

Z roztworem azotanu srebra w kwasie azotowym powstaje sól podwójna, krystalizująca w postaci igielek (fot. 7).

Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany (tabl. IV):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	czzerwono-żółta	niebiesko-zielona
z kwasem solnym:	jasno-żółta, lekka opalescencja	szaro-zielona, fluorescencja słabsza
z amoniakiem:	żółto-brunatna, przezroczysta	niebiesko-zielona, fluorescencja słabsza
z ługiem sodowym:	żółto-brunatna, przezroczysta	brudno-zielona, fluorescencja słabsza
Warstwa:		
eteru etylowego:	jasno-żółta, lekka opalescencja	mleczno-zielono-niebieska, fluorescencja silna
eteru octowego:	jasno-żółta, silna opalescencja	mleczno-zielonkawa,
eteru naftowego:	bezbarwna, lekka opalescencja	mleczno-niebieska, fluorescencja silna
chloroformu:	jasno-żółta, silna opalescencja	zielono-niebieska, fluorescencja silna
nalewki	brunatno-czerwona	brudno-zielona

Analiza kapilarna. Obrazy kapilarne, wykonane w temperaturze 17° przy ciśnieniu 750 mm oraz wilgotności 40—42%, wykazywały następujące cechy: Wysokość wzniesienia nalewki wynosiła 37—38 cm. Pasek zabarwiony był bardzo lekko żółtawo, jedynie w strefie brzeżnej wystąpiło nieco silniejsze zabarwienie lekko zielonkawe, reszta stref nie zaznaczała się na pasku. Strefa czołowa dała się wykryć tylko w promieniach ultrafioletowych. Fluorescencja paska pozwala na podział poszczególnych stref, gdyż strefa zanurzenia i brzeżna fluoryzowały lazurowo-niebiesko, ku górze barwa przechodzi stopniowo w szaro-niebieską, niebiesko-

fioletową, aż w strefie czołowej nagle przybiera zabarwienie blado niebieskie. Natężenie fluorescencji jest najsilniejsze w strefie brzeżnej, najslabsze między strefą brzeżną a czołową, i to w górnym odcinku.

**C h a r a k t e r y s t y k a m e t o d.** Mikrosublimacja daje przeważnie naloty w postaci kropelek oleistych, jednakże przy zastosowaniu wysokiej temperatury można otrzymać także i formy krystaliczne w postaci drobnych pałeczek. Po przekryształowaniu powstają wyraźne formy krystaliczne. Naloty oraz kryształki fluoryzują słabo szaro-niebiesko. Z reakcyj mikrochemicznych najlepiej wypadła reakcja Trappa oraz osadowa z azotanem srebra. Fluorescencja nalewki może być z powodzeniem zastosowana jako moment analityczny. Cechuje ją dominujące zabarwienie niebieskie, z odcieniem lekko zielonkawym. Eter naftowy nie zabarwia się w świetle ultrafioletowym, co wskazywałoby na to, że akonityna w nim się nie rozpuszcza. Wartość analizy kapilarnej możnaby ocenić dopiero na większej ilości materiału.

#### **T i n c t u r a A d o n i d i s v e r n a l i s.**

Badana nalewka posiadała ciężar właściwy 0.905 i zawierała 2.55% suchej pozostałości oraz 0.07% popiołu.

**M i k r o s u b l i m a c j a.** Już przy wysokości płomienia 1 cm w oddaleniu 9 cm od płytki asbestowej otrzymałem na drugim i trzecim odbieralniku nalot, wprawdzie słaby, lecz wyraźny, składający się z drobnych kropelek (fot. 8). Na pierwszym i czwartym odbieralniku nalotu nie było zupełnie. Po 24 godzinach zauważyłem w ciemnym polu, że w kropelkach powstawały drobne kryształki, silnie przeświecające. Podwyższając w następnej próbie płomień do wysokości 2 cm w oddaleniu 8 cm od płytki asbestowej otrzymywałem na trzech pierwszych odbieralnikach dość obfite naloty w postaci kropelek nieco większych, niż w próbie pierwszej (fot. 9). Już po godzinie część kropelek wykryształizowała w postaci igielek, a po 24 godzinach wszystkie krople uległy kryształizacji (fot. 10). Między igielkami pozostało jeszcze dużo drobnych, świecących punkcików, które przy silniejszym powiększeniu okazały się kropelkami. Po tygodniu żadnych zmian w nalotach nie stwierdziłem. W następnej próbie podwyższyłem jeszcze temperaturę, otrzymując tak samo naloty obfite, lecz sublimacja odbywała się bardzo szybko, tak, że zebrać mogłem tylko jeden sublimat obfity, na następnym odbieralniku nalot był już bardzo słaby. W próbach

wykonanych płomieniem 5 cm wysokim, wyniki były jeszcze gorsze, sublimat zebrany na jednym odbieralniku składał się tylko z bardzo drobnych punkcików, które nie uległy zmianie ani po 24 godzinach ani po tygodniu. Dalsze próby wykonywałem zatem tylko przy wysokości płomienia 2 cm. Zawsze powstawał najpierw nalot kroplisty, z którego w ciągu 24 godzin wykryształizowały długie, cienkie igielki, ułożone przeważnie w rozety. Po przekryształizowaniu z alkoholu igły uległy zmianie tylko co do wielkości, kształt zachowały taki sam.

W mikroskopie fluorescencyjnym dawały wszystkie naloty, tak zaraz po sublimacji jak i po tygodniu zabarwienie szaro-niebieskie (tabl. I). Kryształki jednakże zabarwiły się znacznie silniej, aniżeli kropelki. Najślabiej fluoryzował sublimat, zebrany przy wysokości płomienia 5 cm, barwa jego była raczej szara.

**Reakcje mikrochemiczne.** Reakcje, wykonane na sublimatach, wypadły niepewnie.

Z kwasem seleno-siarkowym otrzymywałem słabe, niebieskie zabarwienie i to tylko z kryształków, powstałych po przekryształizowaniu nalotu. Naloty kropliste tej reakcji nie dawały.

Reakcja Dragendorffa na adonidynę wypadła niepewnie: w mieszaninie równych części alkoholu i kwasu siarkowego ma się rozpuścić adonidyna, przy czym powinno powstać zabarwienie fioletowo-niebieskie. Po dodaniu chlorku żelaza zabarwienie to ma ulec zmianie na niebiesko-zielone. W próbach, przezemnie wykonanych, nie otrzymałem ani razu fioletowo-niebieskiego zabarwienia, a tylko bardzo słabe zielonkawo-niebieskie. Po dodaniu chlorku żelaza barwa się nie zmieniła.

W kwasie solnym rozpuszczały się kryształki z lekko różowym zabarwieniem.

## Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany (tabl. V):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	zielona	fioletowa, fluorescencja słaba
z kwasem solnym:	niezmieniona, lekka opalescencja	niezmieniona
z amoniakiem:	żółto-zielona, opalescencja większa	zielona, fluorescencja silniejsza
z ługiem sodowym:	żółto-zielona, opalescencja silniejsza	brudno-zielona, fluorescencja słaba
Warstwa:		
eteru etylowego:	jasno-zielona	intensywnie czerwona, fluorescencja silna
eteru octowego:	zielona, lekka opalescencja	mleczno-fioletowa,
eteru naftowego:	zielona	czerwona, fluorescencja silna
chloroformu:	czerwonofioletowa	niebieska

**Analiza kapilarna.** Analizę kapilarną przeprowadziłem na 4 paskach w tych samych warunkach, co Tinctura Aconiti. Wysokość wzniesienia nalewki wahała się w granicach 36—37,5 cm. Zabarwienie pasków było zielonkawe, słabe, najsilniejsze w dolnej połowie paska. Strefa zanurzenia występowała wyraźnie w postaci paska zielonego, strefa brzeżna była niezaznaczona. W strefie czołowej występuje pasek zielony, szerokości około 0,5 cm, a pod samą strefą czołową bezbarwny na przestrzeni około 4 cm. W promieniach ultrafioletowych fluoryzowała strefa zanurzenia fioletowo-czerwono, począwszy od strefy brzeżnej zabarwienie stawało się bledsze, po czym stopniowo przechodziło w fioletowe. W strefie czołowej występowała także barwa fioletowa.

Od kropli amoniaku zmieniała się fluorescencja pasków na seledynową, zmiana ta występowała jednakże tylko w strefie brzeżnej i mniej więcej do połowy paska, górna część fluorescencji nie zmieniała.

**Charakterystyka metod.** Mikrosublimatek daje bardzo charakterystyczne obrazy, nałoty świeże zawierają zawsze tylko kropelki, i dopiero po ostygnięciu i po pewnym czasie tworzą się charakterystyczne igły. Sublimacja przebiega najlepiej w niskiej temperaturze. Reakcje mikrochemiczne nie dawały dostatecznej pewności, czy otrzymane kryształki były adonidyną. Analiza kapilarna wraz z fluorescencją pasków

jest dla tej nalewki charakterystyczna. Dla fluorescencji badanej nalewki charakterystyczne jest zachowanie się zabarwienia po dodaniu alkaliów. Podczas gdy w nalewce czystej i z kwasem solnym występuje kolor fioletowy, to w próbach z amoniakiem i ługiem sodowym jest zielony. Również charakterystyczne jest czerwone zabarwienie eteru etylowego i naftowego pod wpływem promieni ultrafioletowych, powstające dzięki obecności chlorofilu.

#### **Extractum Aloes.**

Badaniu poddałem wyciąg aloesowy Ph. Germ. VI. oraz wyciąg Ph. Helv. V. Farmakopea niemiecka poleca sporządzać wyciąg przez wyczerpanie aloesu wodą, a farmakopea szwajcarska przez wyczerpanie acetonem. Przygotowane z tego samego surowca — Aloe Capensis — preparaty różnią się wyglądem zewnętrznym, a poza tym otrzymuje się różną wydajność. Wyciąg wodny, z wydajnością 45—55%, jest koloru zielono - brunatnego, acetonowy, z wydajnością 50—65%, posiada barwę złoto-brunatną.

#### **Extractum Aloes Ph. Germ. VI.**

Wyciąg zawierał 3.8% wilgoci i 0.54% popiołu. 1 g wyciągu rozpuszczał się w 5 g wody z lekką opalescencją, po dodaniu dalszej ilości wody powstawało coraz silniejsze zmętnienie.

**Mikrosublimacja.** Do badania używałem każdorazowo ziarenka wyciągu, wielkości główki od szpilki. Wyciąg ogrzewałem na szkiełku podstawowym z początku bardzo słabym płomieniem. Parująca woda rozpułchniała grudkę wyciągu, powiększając znacznie jej objętość. Odbieralnik nakładałem dopiero po wyschnięciu wyciągu. W pierwszej próbie, przeprowadzonej płomieniem 1 cm wysokim, nie otrzymałem żadnego sublimatu. Również i przy wysokości płomienia 2 cm nie stwierdziłem na odbieralnikach nalotu. W następnej próbie, ogrzewając płomieniem 3 cm wysokim, ukazał się na 3-cim i 4-tym odbieralniku bardzo lekki nalot, składający się z bardzo drobnych ziarenek. W ciemnym polu robił nalot wrażenie gęstej mgielki, składającej się z silnie świecących, mniejszych punkcików (fot. 11). Sublimaty nie uległy żadnej zmianie ani po 24 godzinach ani po tygodniu. Wygląd sublimatów, otrzymanych płomieniem wysokim 4 cm, różnił się tylko tym od poprzedniego, że ziarenka były nieco większe (fot. 12). Form krystalicznych o charakterystycznej budowie nie stwierdziłem.

Dopiero w temperaturze, jaką daje płomień wysokości 5 i 6 cm, otrzymywałem naloty, złożone z delikatnych igielek i pateczek. Były one bezbarwne i układały się po części w gwiazdki lub małe rozety, a w ciemnym polu silnie świeciły (fot. 13). Obok nich stwierdziłem drobne, bezkształtne utwory, zabarwione żółtawo, w ciemnym polu przeświecające znacznie słabiej, niż igielki. Na dalszych odbieralnikach ilość igielek malała, przeważnie występowały żółtawe utwory. Sublimaty nie uległy żadnej zmianie ani po 24 godzinach, ani po tygodniu. Naloty przekryształizowałem z alkoholu, wody i acetonu. Po zadaniu alkoholem nie uległy żadnej zmianie. Tak kryształki jak i utwory bezkształtne pozostały w tych samych formach i wielkościach. W kropli wody kryształki nie uległy zmianie, natomiast utwory bezkształtne zwiększały się, tworząc większe wysepki silnie zabarwione na kolor żółty, a w ciemnym polu nie przeświecające. Z acetonu powstawały formy kryształów i mas znacznie większe, lecz nie różniące się od pierwotypu.

Fluorescencja mikrosublimatów daje obrazy z powodu nikłej wielkości kryształów dość słabe. Igielki przyjmują zabarwienie czerwono-brunatne, przeświecają i posiadają znaczne nasilenie fluorescencji (tabl. I). Masy bezkształtne fluoryzują więcej żółto-brunatno, a nasilenie fluorescencji jest znacznie słabsze niż kryształów. Dodatek kropli boraksu w 10%-wym roztworze powoduje powstanie charakterystycznej, bardzo silnej seledynowej fluorescencji. Sublimaty, obserwowane w kropli eteru naftowego fluoryzowały po kilku minutach lekko fioletowo-czerwono, a zabarwienie to ginęło stopniowo mimo niewyparowania eteru. W innych rozpuszczalnikach fluorescencja pozostała bez zmian. Badając fluorescencję nalołów w czasie późniejszym, zmian żadnych nie zauważyłem.

**Reakcje mikrochemiczne.** Pod wpływem ługu sodowego rozpuszczają się kryształki, przy czym powstaje zabarwienie pomarańczowo-żółte. Masy bezkształtne rozpuszczają się bardzo powoli, roztwór zabarwia się jasno-żółto.

W amoniaku kryształki rozpuszczają się z zabarwieniem pomarańczowo-żółtym, utwory bezkształtne dają zabarwienie brudno-czerwone i rozpuszczają się trudniej.

Z stężonym kwasem siarkowym dają sublimaty zabarwienie wiśniowo-czerwone.

Z chlorkiem złota powstają krystaliczne osady w postaci kwadratowych płytek. Igiełki i utwory bezkształtne rozpuszczają się najpierw, a w czasie powstawania kryształków wydziela się równocześnie brunatny, kłaczkowaty osad (fot. 14 i 15).

Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Suchy wyciąg:	zielono-brunatna	złoto-brunatna
roztwór wodny 1 + 5:	ciemno-czerwono-brunatna, lekka opalescencja	złoto-brunatna, fluorescencja silniejsza
z kwasem solnym:	kanarkowo-żółta, roztwór przezroczysty	żółto-zielona,
z amoniakiem:	czerwono-brunatna, roztwór przezroczysty	szaro-brunatna
z ługiem sodowym:	czerwono-brunatna, roztwór przezroczysty	brudno-niebieska
z boraksem:	zielono-brunatna	seledynowa, fluorescencja silna
Warstwa: eteru ctylowego:	lekko żółta	lekko brunatno-żółta
eteru octowego:	czerwono-brunatna, próba roztworu wyciągu rozpuszcza się zupełnie	czekoladowa, fluorescencja silniejsza
eteru naftowego:	bezbarwna	lekko fioletowa, fluorescencja słaba
chloroformu:	lekko brunatna	lekko brunatno-żółta
roztworu wodnego:	ciemno-czerwono-brunatna	czerwono-brunatna

Analiza kapilarna. Na paskach próbnych wysokość wzniesienia roztworu wodnego wynosiła 27—27,5 cm. Paski były zabarwione żółto-brunato, w górnej części pasków nieco słabiej, niż w dolnej. Strefy zanurzenia i brzeżna nie występowały wyraźnie, a raczej zlewały się w formie szerokiego, ciemno-brunatnego paska. Strefa czołowa odróżnia się od środkowej strefy pasków ciemniejszym, żółto-brunatnym zabarwieniem. W świetle ultrafioletowym powstaje fluorescencja brunatno-fioletowo-czerwona, więcej fioletowa w strefie zanurzenia i brzeżnej, więcej brunatna w części środkowej paska. Strefa czołowa odróżnia się więcej fioletowym zabarwieniem. Po zadaniu kroplą 10%-wego roztworu boraksu wystąpiła charakterystyczna fluorescencja barwy seledynowej w wszystkich częściach obrazu kapilarnego.

**Extractum Aloes Ph. Helv. V.**

Wyciąg aloesu, sporządzony według przepisu farmakopei szwajcarskiej posiadał 3,45% wilgoci oraz 0,26% popiołu. W wodzie gorącej rozpuszczał się z zabarwieniem żółtym, po ostygnięciu roztworu powstawała żółta opalescencja.

**Mikrosublimacja.** Próby sublimacji wykonywałem z ilości wyciągu, odpowiadającej wielkości główki szpilki. Stosując płomień wysokości 1, 2 i 3 cm otrzymywałem naloty tak słabe, że trudno było obserwować je pod mikroskopem. Przy wysokości płomienia 5 cm powstawały dość obfite naloty, składające się z igielek i mas bezkształtnych. Naloty nie uległy zmianie po 24 godzinach i po tygodniu. Igiełki były tej samej wielkości, jak w sublimatach z wyciągu wodnego, były bezbarwne i układały się w rozety i gwiazdy. Utwory bezkształtne natomiast stanowiły w naloce większość utworów. Kolor ich był nieco ciemniejszy, aniżeli otrzymanych przy sublimacji wyciągu wodnego. Wielkość tych utworów nie różniła się od opisanych przy wyciągu wodnym. Reakcje mikrochemiczne jak i fluorescencja żadnych różnic nie wykazywały.

**Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:**

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Suchy wyciąg:	złoto-żółta	złoto-żółta
roztwór wodny 1 + 5:	złoto-żółta, zmętnienie	jasno-żółta, fluorescencja dość silna
z kwasem solnym:	cytrynowo-żółta	niebiesko-zielona
z amoniakiem:	krwisto-czerwona, roztwór przezroczysty	niebiesko-zielona, fluorescencja słaba
z ługiem sodowym:	granżowo-żółta	szaro-niebieska, fluorescencja nieco silniejsza
z boraksem:	zielono-brunatna	seledynowa, fluorescencja silna
Warstwa:		
eteru etylowego:	lekko żółtawa	żółta, matowa
eteru octowego:	złoto-żółta	szaro-brunatna
eteru naftowego:	lekko żółtawa	szaro-fioletowa
chloroformu:	bezbarwna, opalescencja	seledynowa, fluorescencja silna
roztworu wodnego:	złoto-żółta	brunatno-żółta



**Analiza kapilarna.** Na paskach próbnych wysokość wzniesienia wynosiło 40—40.5 cm. Zabarwienie pasków było zielono-brunatne, ku górze coraz słabsze. Strefa zanurzenia i brzeżna nie były zaznaczone, tak samo nie wyróżniała się strefa czelowa. W lampie fluorescencyjnej strefa zanurzenia i strefa brzeżna zabarwiały się brunatno-czerwono, ku górze barwa zmieniała się na fioletowo-czerwoną. Kropla roztworu boraksu powodowała powstanie charakterystycznej, silnej fluorescencji, koloru seledynowego.

**Charakterystyka metod:** Sublimaty tworzą zawsze te same formy krystaliczne. Na podstawie przerobionych prób stwierdzam, że najłatwiej jest otrzymać sublimat, nadający się do obserwacji i badania w temperaturze, jaką wytwarza płomień wysokości 5—6 cm w odległości 4—5 cm od płytki asbestowej. Reakcje mikrochemiczne wypadają dodatnio. Fluorescencja wyciągu jest bardzo charakterystyczna. Szczególnie fluorescencję z dodatkiem roztworu boraksu i eteru naftowego uważam za momenty, pozwalające na odróżnienie wyciągu aloesowego od innych, zawierających pochodne antrachinonu. Również i analiza kapilarna wraz z fluorescencją brunatno-czerwoną jest dla tego wyciągu charakterystyczna.

Porównując wyniki badań obydwóch wyciągów aloesowych stwierdziłem, że zastosowane metody nie dały charakterystycznych cech różnych, lecz wspólne. Nic w tym dziwnego, gdyż badane wyciągi nie różnią się składem lecz jedynie stopniem oczyszczenia od substancji ubocznych. Wprawdzie fluorescencja roztworu, otrzymanego po wyczerpaniu chloroformem, różni się znacznie, lecz poza tym inne dane były prawie jednokowe dla obydwóch wyciągów. Również sublimaty nie pozwalają na różnicowanie obydwóch badanych wyciągów.

#### **Tinctura Aloes.**

Nalewka aloesowa, sporządzona według przepisu farmakopei niemieckiej VI, posiadała ciężar właściwy 0.889 i zawierała 14.7% suchej pozostałości i 0.063% popiołu.

**Mikrosublimacja.** Sublimację wykonywałem, stosując płomień wysokości 1 cm, 3 i 5 cm. Do badania używałem 2 kropli nalewki. Na odbieralnikach próby pierwszej nie stwierdziłem nalotów. Przy 3 cm wysokości płomienia otrzymywałem na 3 i 4 odbieralniku bardzo lekkie naloty, skła-

dające się z igiełek drobnych, bezbarwnych, układających się w małe gwiazdki. Mas żółtawych nie stwierdziłem. W następnych próbach, w których naloty były także stosunkowo słabe, były wyraźnie widoczne tak igielki jak i żółtawe utwory bezkształtne. Utwory te odpowiadają zupełnie opisanym przy wyciągu aloesowym, dają także tę samą czerwono-brunatną fluorescencję oraz wszystkie reakcje mikrochemiczne.

Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany (tabl. VI):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	ciemno-czerwona	ciemno-brunatna
z kwasem solnym:	żółto-brunatna	niebiesko-zielona, fluorescencja dość silna
z amoniakiem:	krwisto-czerwona	szaro-zielona
z ługiem sodowym:	brunatnawo-czerwona	brudno-zielona
z boraksem:	brunatno-czerwona	seledynowa, fluorescencja intensywna
Warstwa:		
eteru etylowego:	bezbarwna	żółta, z odcieniem szarym
eteru octowego:	prawie bezbarwna	lekko żółta
eteru naftowego:	bezbarwna	różowa, fluorescencja intensywna
chloroformu:	prawie bezbarwna	jasno-cytrynowa, fluorescencja dość silna

Analiza kapilarna. Wysokość wzniesienia nalewki wynosiła 27—27,5 cm. Zabarczenie na całej długości żółto-brunatne, najintensywniejsze w strefie zanurzenia i w strefie brzeżnej, ku górze zaś stopniowo słabnące. Poszczególne strefy nie występują wyraźnie. Fluorescencja paszków była na całej przestrzeni prawie jednakowa, brunatno-czerwona z odcieniem fioletowym, który silniej uwydatniał się w strefie zanurzenia i brzeżnej. Próba z kroplą boraksu dała charakterystyczną fluorescencję koloru seledynowego.

Charakterystyka metod. Jak już wspomniałem przy wyciągach aloesowych, doszedłem do wniosku, że charakterystycznymi dla przetworów aloesowych są: fluorescencja eteru naftowego po wyklóceniu z przetworem, fluorescencja z dodatkiem roztworu boraksu, która pozwala odróżnić je od innych przetworów, zawierających pochodne antrachinonu, oraz mikrosublimacja, którą można wyizolować zawsze te same

igielki bezbarwne i masy krystaliczne, żółto zabarwione. Najdogodniejszą jest temperatura, jaką daje płomień, wysokości 5—6 cm.

#### **Tinctura Asae foetidae.**

Użyta do badania nalewka posiadała ciężar właściwy 0.886 i zawierała 11.6% suchej pozostałości i 0.09% popiołu.

**Mikrosublmacja.** Do każdego badania używałem 2 krople nalewki. W próbie I ogrzewałem płomieniem wysokości 1 cm. Już na drugim odbieralniku zebrał się dość obfity nalot, składający się z dużych, oleistych kropeł oraz drobnych, silnie świecących punktów (fot. 16 i 17). Na trzecim odbieralniku krople oleiste tworzyły gęstą masę, w której znajdowały się liczne igielki, przeważnie ułożone w pęczki. Nalot, obserwowany w ciemnym polu, silnie przeświecał (fot. 18).

W następnej próbie użyłem płomienia wysokości 2 cm, otrzymując już na pierwszym odbieralniku bardzo gęsty nalot, złożony z oleistych kropeł i igielek. Na drugim odbieralniku kropeł było znacznie mniej, kryształki zaś większe, także przeważnie układające się w kępki. Na trzecim odbieralniku wystąpiły duże, dobrze wykształcone kryształki w postaci łaseczek, często wygiętych lub na końcach rozszczepionych. Na dalszych dwóch odbieralnikach nie zauważyłem już zupełnie oleistych kropełek, zawierały one tylko krystaliczne formy, lecz już w znacznie mniejszej ilości.

Przy wysokości płomienia 4 cm sublimacja przechodziła z początku bardzo intensywnie, pierwszy odbieralnik był tak gęsty, że nie można go było użyć do obserwacji mikroskopowej. W ciemnym polu sublimat przedstawiał jakby jedną dużą masę płynną, w której zanurzone były zbite w pęczki igielki. Na drugim odbieralniku oleistych kropełek było bardzo mało, znajdowały się za to w znacznej ilości długie, pałeczkowate kryształy (fot. 19). Te kryształy stwierdziłem także i na następnym odbieralniku, a obok nich krótkie, ostre igielki, znacznie mniejsze od poprzednich. W dalszym sublimacie te małe igielki dominowały, pałeczek zauważyłem zaledwie kilka. Na następnym, już słabym nalocie, nie było pałeczek zupełnie, małe igielki występowały też w znacznie mniejszej ilości. Wszystkie naloty, badane po godzinie, po 24 godzinach i po tygodniu nie uległy żadnym zmianom.

Przy wysokości płomienia 6 cm uzyskałem tylko 4 sublimaty. Pierwszy odbieralnik zawierał masy oleiste i stosunkowo małe pałeczki, drugi pra-

wie wyłącznie tylko pałeczki, na trzecim zaś prawie wyłącznie igielki. Czwarty, słaby nalot, zawierał tylko igielki.

Stwierdziwszy, że w różnych temperaturach przechodzą różne utwory, przeprowadzałem dalsze próby sublimacją frakcjonowaną, ogrzewając najpierw płomieniem wysokości 2 cm, zbierając w tych warunkach 2 sublimaty. Następnie podwyższyłem płomień do wysokości 4 cm, zbierając znowu 2 naloty, i wreszcie przy wysokości płomienia 6 cm ostatnie 2 naloty. Wyniki otrzymane nie odbiegały od wyników prób poprzednich, z tą jednakże różnicą, że w każdej frakcji przechodziły typowe dla danej temperatury formy. Sublimacja dalszych prób utwierdziła mnie w tym przekonaniu, że mikrosublimację tej nalewki należy przeprowadzić metodą frakcjonowaną. Po przekrystalizowaniu nalotów otrzymałem w drugiej frakcji bardzo dobrze wykształcone, duże pałeczki oraz w trzeciej frakcji drobne, często drzewiasto rozkrzewione igielki (fot. 20 i 21). Naloty pierwszej frakcji, zawierającej przeważnie oleiste krople, większym zmianom nie uległy prócz wykrystalizowania w postaci większych, zanurzonych w kroplach, pałeczek.

Naloty, badane w mikroskopie fluorescencyjnym (tabl. I), zachowywały się różnie, w zależności od frakcji, z jakiej pochodziły. Pierwsza i druga frakcja z pałeczkami fluoryzowała słabo, zabarwiając się szarozółto. Igelki trzeciej frakcji barwiły się dość intensywnie niebiesko, a zabarwienie to stawało się jeszcze silniejsze i więcej lazuruowe po zadaniu nalotu kroplą amoniaku.

**Reakcje mikrochemiczne.** *Asa foetida* zawiera kwas ferulowy i umbelliferon. Temp. topnienia kwasu ferulowego podaje literatura przy 168°. Po zadaniu kwasem solnym i fluorogłucyną powstać ma czerwone zabarwienie. Reakcję tę otrzymałem z krzysztalkami pierwszej i drugiej frakcji, pałeczki rozpuszczały się w odczynniku, dając jednak zabarwienie więcej fioletowo-czerwone. To samo zabarwienie otrzymałem na sublimatach, zawierających krople oleiste. Ponieważ jednak w kroplach były prawie zawsze zawarte kryształki, trudno jest twierdzić, że reakcja wypada dodatkowo także z samymi kroplami. Pałeczkowate kryształki, rozpuszczone w alkoholu i zadane alkoholowym roztworem octanu ołowiu dawały żółty osad. Reakcja ta wypadła dodatkowo w wszystkich nalotach, w których kryształki nie były otoczone kroplami olejnymi. W tych sublimatach, w których te ostatnie dominowały, powstawał osad kłaczkowaty, brunatny.

Mayrhofer podaje, że sublimat kwasu ferulowego, zadany wodnym roztworem nadmanganianu potasu, daje zapach waniliny. Stwierdziłem to jedynie w dwóch wypadkach, w większości prób zapach nie występował wyraźnie.

Umbelliferon topi się w temperaturze 225°, w sublimatach tworzy małe igły, w roztworze wodnym daje niebieską fluorescencję, która występuje wybitniej po dodaniu amoniaku. Reakcję tę dawały zupełnie pewnie i wyraźnie wszystkie naloty, zawierające małe igielki, które w lampie fluorescencyjnej nawet w stanie suchym dość silnie fluoryzują. Po dodaniu amoniaku, jak już wyżej wspomniałem, zabarwienie staje się intensywne, lazurowe.

Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany (tabl. VII):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	krwisto-czerwona	fioletowa, fluorescencja dość silna
z kwasem solnym:	brunatno-czerwona, wytrącił się gęsty osad szaro-brunatny	żółto-mleczna, fluorescencja dość silna
z amoniakiem:	brunatno-czerwona, wytrącił się gęsty, żółto-brunatny osad	barwa plynu: żółto-brunatna, osadu: niebieska fluorescencja osadu silna
z ługiem sodowym:	ciemno-czerwona, lekka opalescencja	niebiesko-zielona, fluorescencja słabsza, niż w poprzednich próbach
Warstwa: eteru etylowego:	żółta, lekka opalescencja	niebiesko-zielona, fluorescencja silna
eteru octowego:	żółto-brunatna, lekka opalescencja	fioletowa
eteru naftowego:	prawie bezbarwna, przezroczysta	mleczno-biała z lekkim odcieniem fioletowym, fluorescencja dość silna
chloroformu:	żółto-brunatna dość silna opalescencja	mleczno-niebieska, fluorescencja dość silna
nalewki:	ciemno-czerwona	zielona, fluorescencja słaba

Analiza kapilarna. Nalewka wznosiła się na wysokość 20,5—21 cm. Strefa zanurzenia była oklejona brunatnym, żywcowatym osadem, nad którym, aż do strefy brzeżnej, wystąpił pas zabarwiony zielono-brunatno. Strefa brzeżna, wyraźnie widoczna, była zabarwiona brunatno. Ku górze zabarwienie paska, z początku słabe, zielono-brunatne,

stawało się coraz silniejsze. Strefa czołowa, 2—2,5 cm szeroka, była prawie bezbarwna, nad nią powstawał cienki, zielono-brunatny paseczek, siedzący jak gdyby czapeczka na strefie czołowej. W lampie fluorescencyjnej otrzymuje się bardzo charakterystyczny obraz. Strefa zanurzenia fluoryzuje brunatno-zielono i dość słabo. Zabarwienie strefy brzeżnej jest więcej brunatno-szare, a nad nią prawie że nagle występuje zabarwienie szaro-niebieskie, ku górze stopniowo coraz czystiej niebieskie. Bezbarwna w świetle dziennym strefa czołowa fluoryzuje bardzo intensywnie niebiesko. Czapeczka nad nią barwi się szaro-zielono. Na jednym pasku strefa czołowa fluoryzowała bardzo czystym, lazurowym kolorem. Zabarwienie to pochodzi od zawartego w *Asa foetida* umbelliferonu.

**C h a r a k t e r y s t y k a m e t o d.** Mikrosublimacja frakcjonowana jest pewnym czynnikiem analitycznym. Na podstawie wykonanych prób doszedłem do wniosku, że ogrzewanie należy przeprowadzić w trzech fazach. Otrzymuje się wtedy sublimaty, składające się z czystych form kryształicznych, charakterystycznych dla poszczególnych frakcyj. Reakcje mikrochemiczne pozwalają na odróżnienie i stwierdzenie tożsamości kryształków, a w połączeniu z fluorescencją można wyniki uważać za zupełnie pewne. Fluorescencja nalewki jest bardzo charakterystyczna. Szczególnie zwraca uwagę zabarwienie w próbkach, w których do nalewki dodano amoniaku i lugu sodowego. Zabarwienie niebieskie występuje bardzo wyraźnie. Wprawdzie podobne nieco barwy wykazuje np. Tinctura *Aconiti* lub Tinctura *Ipecacuanhae*, lecz brak w nich zupełnie koloru fioletowego, jakim fluoryzuje Tinctura *Asae foetidae* oraz warstwy eteru octowego i naftowego. Dobre usługi oddaje także i analiza kapilarna, której obrazy są charakterystyczne, szczególnie w połączeniu z fluorescencją pasków.

Farmakopea szwajcarska V podaje przy omawianiu *Asa foetida* metodę mikrosublimacji tego surowca, stosując najpierw wyczerpanie eterem, zlanie tego wyciągu eterowego do eteru naftowego i przemycie powstałego osadu eterem naftowym. Ten osad poddaje się dopiero mikrosublimacji, i to między dwoma szkiełkami zegarkowymi, dzieląc otrzymane sublimaty na trzy frakcje. Pierwsza frakcja ma zawierać długie igły o zapachu waniliny, druga kryształki kwasu ferulowego a trzecia umbelliferon. L. K o f l e r i A. K u t n i a k <sup>51</sup> krytykują w metodzie farmakopei szwajcarskiej twierdzenie, że w sublimacie frakcji pierwszej znajduje się wanilina. Do-

wodzą oni, że jest to kwas ferulowy, a waniliny nigdy w obszernych swych doświadczeniach nie otrzymywali, ani też obecności jej nie stwierdzili za pomocą reakcyj mikrochemicznych.

Twierdzenie autorów należy podtrzymać. Ani zapach, jaki przy sublimacji pierwszej frakcji powstaje, ani też zapach samego sublimatu nie przypominał w niczym waniliny. Z drugiej strony reakcja z kwasem solnym i floroglucyną nie dowodzi obecności waniliny, gdyż właśnie tę reakcję podaje *Mayrhofer* jako cechę rozpoznawczą dla swasu ferulowego. Również dodatni wynik reakcji z octanem ołowiu potwierdza obecność tego kwasu w pierwszych sublimatach.

Zaznaczyć muszę, że podczas gdy sublimacja według przepisu farmakopei szwajcarskiej jest bardzo zmuDNA, wykonanie jej z nalewki nie przedstawiało żadnych trudności i daje rezultaty zupełnie pewne.

#### **Tinctura Belladonnae.**

Użyta do badania nalewka posiadała ciężar właściwy 0.907 i zawierała 0.06% alkaloidów, 6.62% suchej pozostałości oraz 0.07% popiołu.

**Mikrosublimacja.** Do badania używałem każdorazowo 2 krople nalewki. Stosując płomień wysokości 1 cm otrzymałem na 3 odbieralnikach słabe naloty. Już na pierwszym odbieralniku obok śladów po wyparowaniu rozczynnika widać nieco drobnych kropelek, których ilość zwiększa się na następujących odbieralnikach. Kropelki te były różnej wielkości, lecz wyglądem nie różniły się od siebie. Po godzinie zmianom nie ulegały, lecz po 24 godzinach wykazywały igielki i pałeczki, które dalszym zmianom nie ulegały (fot. 22). Również sublimaty drugiej próby, wykonane płomieniem wysokości 2 cm, tworzyły z początku tylko kropelki, które po kilku godzinach stopniowo zmieniały się w wyżej opisane formy krystaliczne. Obok nich stwierdziłem jednak jeszcze bardzo małe, silnie przeświecające ziarenka. Płomień wysokości 3 cm powodował, że proces sublimacji odbywał się bardzo gwałtownie. W nalotach nie stwierdziłem nic charakterystycznego, składały się one tylko z kropelek, które także po pewnym czasie wykryształizowały w postaci igiełek i pałeczek (fot. 23). Dalsze próby wykonywałem zatem płomieniem 2 cm wysokim, otrzymując zawsze tylko naloty kropliste, po kilku godzinach krystalizujące.

Naloty, przekryształizowane z alkoholu, tworzyły długie, cienkie igły, ułożone w pęczki (fot. 24). Gdy rozczynnik wyparowywał szybko, tworzyły

się tylko krótkie, grube pałeczki. Naloty, przekrystalizowane z eteru, tworzyły krótkie pałeczki lub masy krystaliczne (fot. 25).

Sublimaty, obserwowane w mikroskopie fluorescencyjnym, zabarwiały się szaro-niebiesko (tabl. I). Fluorescencję tę dawały tak świeżo otrzymane sublimaty jak i igiełki oraz naloty przekrystalizowane. Zadane kroplą amoniaku barwy fluorescencji nie zmieniały.

**Reakcje mikrochemiczne.** Z chlorkiem złota powstawały duże, oleiste krople koloru żółtego (fot. 26), które dopiero po pewnym czasie zmieniały się na długie, cienkie igły oraz małe, kwadratowe płytki (fot. 27)

Z kwasem pikrynowym otrzymywałem pęczki długich, żółtawych silnie świecących igiełek (fot. 28).

Z bromem w roztworze bromku potasu powstawały utwory krystaliczne o charakterystycznej, wrzecionowatej budowie (fot. 29).

**Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany (tabl. VIII):**

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	brunatno-zielona	mleczno-fioletowa
z kwasem solnym:	brudno-zielona, na powierzchnię wy- dzieliła się ciemno-zielona masa, płyn silnie opalizował	ciemno-fioletowa, fluorescencja słaba
z amoniakiem:	ciemno-zielona, przezroczysta	seledynowa, fluorescencja silniejsza
z ługiem sodowym:	brunatno-żółta	brudno-oliwkowa, fluorescencja słaba
Warstwa: eteru etylowego:	oliwkowa	różowa, fluorescencja intensywna
eteru octowego:	oliwkowa, silna opalescencja	szaro-fioletowa
eteru naftowego:	zielona,	ceglasta, fluorescencja intensywna
chloroformu: nalewki:	brudno-zielona brunatna	szaro-fioletowa zielonkawo-niebieska

**Analiza kapilarna.** Na wykonanych paskach nalewka wznosiła się na wysokość 36—36,5 cm. Paski zabarwiały się jasno-zielono. Strefa zanurzenia uwydatniała się w postaci wąskiego paska, zabarwionego nieco ciemniej zielono. Strefa brzeżna nie była zaznaczona. W strefie czołowej występował pasek silniej zabarwiony. Barwa zielona ku górze sto-



pniewo słabnie. W promieniach ultrafioletowych fluoryzuje strefa zaurnienia fioletowo-brunatno, po czym w strefie brzeżnej barwa przechodzi w zielono-brunatną. Ku górze następuje zmiana na kolor szary, niebieskoszary, i w strefie czołowej wąski pasek zabarwia się czerwono-brunatno. Kropla amoniaku powoduje dość silną fluorescencję zieloną na całej długości paska, z wyjątkiem strefy czołowej.

**C h a r a k t e r y s t y k a m e t o d.** Sublimaty nalewki są bardzo charakterystyczne. Z powstających przy sublimacji kropelek tworzą się w krótkim czasie formy krystaliczne, które po przekrystalizowaniu z alkoholu posiadają wygląd długich, cienkich igieł, złączonych w pęczki. W badaniu fluorescencyjnym charakteryzuje nalewkę intensywne zabarwienie z dodatkiem amoniaku. Kolor seledynowy, jaki występuje, pochodzi od skopoletyny, zawartej w wilczej jagodzie. Rozpuszczalniki organiczne wykazują fluorescencję charakterystyczną dla chlorofilu. Analiza kapilarna daje paski zabarwione jasno-zielono, fluorescencja ich jest słaba, szaroniebieska, na strefie czołowej występuje czapeczka, barwiąca się czerwono-brunatno.

#### **Extractum Belladonnae Ph. Germ. V.**

Wyciąg ten jest wyciągiem gęstym, w którym normalizuje się zawartość hyocyaminy do 1.5%, dodając Succus Liquiritiae. Zawierał on 18.3% wody i 2.34% popiołu.

**M i k r o s u b l i m a c j a.** Badanie przeprowadziłem przy wysokości płomienia 2 cm w odległości 8 cm od płytki asbestowej. Obfite naloty składały się bezpośrednio po sublimacji z mniejszych i większych kropelek i ziarenek. Po 24 godzinach sublimaty wykazywały duże kryształki w postaci pałeczek i igielek, poza małą ilością ziarenek i kropelek. Przekrystalizowane z alkoholu naloty składały się z omówionych przy Tinctura Belladonnae długich, cienkich igieł.

**R e a k c j e m i k r o c h e m i c z n e.** Wykonane na sublimatach jak również na przekrystalizowanych kryształkach reakcje z chlorkiem złota, bromem w bromku potasu i kwasem pikrynowym wypadły dodatnio. Fluorescencja kryształków i nalotów była szaroniebieska i niczym nie różniła się od fluorescencji nalotów, otrzymanych z nalewki.

## Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Wyciąg gęsty:	fioletowo-czarna	ciemno-zielona, fluorescencja słaba
roztwór 1 + 5:	brunatno-czarna, roztwór nieprzezroczysty	ciemno-zielona, fluorescencja słaba
z kwasem solnym:	ciemno-czerwono-brunatna, powstał osad tej samej barwy	ciemno-zielona, fluorescencja słaba
z amoniakiem:	czerwono-czarna	seledynowa, fluorescencja intensywna
z ługiem sodowym:	ciemno-czerwono-brunatna,	oliwkowa, fluorescencja słaba
Warstwa: eteru etylowego:	seledynowa,	szaro-niebieska
eteru octowego:	jasno-oliwkowa	szaro-niebieska
eteru naftowego:	bezbarwna, przezroczysta	mleczna, lekko niebieska, fluorescencja silna
chloroformu:	seledynowa, opalescencja	szaro-niebieska
wyciągowa:	brunatno-czarna,	brudno-zielona

Analiza kapilarna. Roztwór wodny 1 + 5 wznosił się na paskach do wysokości 43—43.5 cm. Paski były zabarwione dość silnie, zielonkawo-brunatno, uwydatnia się na nich strefa zanurzenia w postaci ciemniej brunatno zabarwionego paska, strefa brzeźna, silniej zielono zabarwiona, oraz strefa czołowa, tworząca ciemniejsze pasemko. W lampie fluorescencyjnej większa część pasków zabarwiała się brunatno-zielono. W strefie brzeźnej i strefie zanurzenia powstawało zabarwienie ciemno-brunatne, a w strefie czołowej szaro-niebieskie, tworząc tu pasemko szerokości około 2—3 cm. Fluorescencja pasków była naogół słaba, większe natężenie wykazywała w strefie czołowej.

**Extractum Belladonnae Ph. Germ. V. siccum 1+1.**

Wyciąg ten zawierał 0,748% alkaloidów oraz 3,85% wilgoci.

Mikrosublimacja. Badając 6 prób nie stwierdziłem w zebranych, silnych nalotach nic nowego. Naloty tworzyły zaraz po sublimacji kropelki, które po pewnym czasie wykryształizowały w postaci wyżej opisywanych igielek.

Reakcje mikrochemiczne nie wniosły także nic nowego.

## Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Wyciąg suchy:	jasno-żółta	żółta
roztwór 1 + 5:	czerwono-brunatna	brudno zielona
z kwasem solnym:	żółto-brunatna	oliwkowa, fluorescencja słaba
z amoniakiem:	brunatna	trawiasta, fluorescencja silniejsza
z ługiem sodowym:	brunatna	oliwkowa, fluorescencja słaba
Warstwa:		
eteru etylowego:	prawie bezbarwna	szaro-niebieska
eteru octowego:	prawie bezbarwna	szaro-niebieska
eteru naftowego:	bezbarwna	nie fluoryzuje
chloroformu:	lekko brunatna	szara
wyciągowa:	czerwono-brunatna	brudno-zielona

Analiza kapilarna. Roztwór wodny wyciągu wznosił się na paskach na wysokość 42 cm. Zabarczenie pasków było słabe, jasno-zielonkawe na całej długości pasków, tylko strefa zanurzenia tworzyła pasek ciemniej zabarwiony. W lampie fluorescencyjnej posiadały paski w strefie zanurzenia zabarczenie szaro-brunatne, dalej szaro-zielone a w warstwie górnej szaro-niebieskie. Od kropli amoniaku powstawała w warstwach, fluoryzujących zielonkawo, intensywniejsza fluorescencja zielona, której warstwa szaro-niebieska nie dawała.

**Extractum Belladonnae Ph. Germ. VI.**

Sporządzony według przepisu farmakopei niemieckiej VI wyciąg jest suchy i normalizowany dekstryną. Zawierał 1.504% alkaloidów i 2.96% wilgoci.

Mikrosublimacja. I z tego wyciągu otrzymywałem sublimaty obfite, lecz nie różniące się w niczym od innych, wyżej opisanych. Fluorescencja nalołów była także szaro-niebieska. Reakcje mikrochemiczne odpowiadały wykonanym w poprzednich próbach i wypadły dodatnio.

## Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Wyciąg suchy:	czerwono-brunatna	oliwkowa, fluorescencja słaba
roztwór 1 + 5:	ciemno-czerwono-brunatna	ciemno-zielona
z kwasem solnym:	żółto-brunatna	ciemno-zielona
z amoniakiem:	czerwono-brunatna	trawiasta, fluorescencja silniejsza
z ługiem sodowym:	czerwono-brunatna	oliwkowa, fluorescencja słaba
Warstwa: eteru etylowego:	bezbarwna	szaro-niebieska, fluorescencja dość silna
eteru octowego:	bezbarwna	szaro-niebieska
eteru naftowego:	bezbarwna	nie fluoryzuje
chloroformu:	lekko żółtawa	szaro-niebieska
wyciągowa:	ciemno-czerwono-brunatna	ciemno-zielona

Analiza kapilarna. Wysokość wzniesienia tego wyciągu wynosiła 32 cm. Paski były zabarwione równomiernie zielonkawo-żółto, i nie były zróżniczkowane na poszczególne strefy. W lampie fluorescencyjnej zabarwiały się całe szaro-niebieskawo, przy czym w strefie czołowej barwa niebieska była wyraźniejsza.

**Extractum Belladonnae Ph. Helv. V.**

Badany wyciąg zawierał 0.502% alkaloidów oraz 2.55% wilgoci.

Mikrosublimacja. Sublimaty tego wyciągu nie różnią się w niczym od poprzednich, dając te same reakcje mikrochemiczne i taką samą fluorescencję.

## Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Wyciąg suchy:	jasno-żółta	szaro-niebieska, fluorescencja słaba
roztwór 1 + 5:	zielonkawo-żółta, roztwór przezroczysty	szaro-niebiesko-zielona, fluorescencja silniejsza
z kwasem solnym:	bez zmiany	bez zmiany
z amoniakiem:	zielonkawo-brunatna	zielona, fluorescencja dość silna
z ługiem sodowym:	brunatno-żółta	oliwkowa, fluorescencja słaba
Warstwa: eteru etylowego:	lekko zielonkawa	fioletowa, fluorescencja silna
eteru octowego:	lekko zielonkawa	szaro-fioletowa
eteru naftowego:	bezbarwna	nie fluoryzuje
chloroformu:	lekko żółtawa	fioletowa, fluorescencja silna
wyciągowa:	brunatna	szaro-niebieska

**A n a l i z a k a p i l a r n a.** Wysokość wzniesienia roztworu wodnego wynosiła 36—37 cm. Paski były zabarwione lekko zielonkawo. Jedynie strefa zanurzenia odcinała się od ogólnego zabarwienia silniejszą zielenią, poza tym barwa była równomierna, ku górze coraz bledsza. W promieniach ultrafioletowych powstawało zabarwienie niebiesko-szare, które ku górze przechodziło w coraz intensywniej niebieskie. Strefa zanurzenia wyróżniała się zabarwieniem szaro-zielonym.

**C h a r a k t e r y s t y k a m e t o d.** Mikrosublimacja daje się przeprowadzić bardzo łatwo. Stosowałem ogrzewanie płomieniem wysokości 2 cm w odległości 8 cm od płytki asbestowej, i w tych warunkach otrzymywałem najlepsze naloty. Powstające podczas sublimacji kropelki i ziarenka krystalizują w ciągu kilku lub kilkunastu godzin, tworząc igielki i pałeczki. Różnicy między sublimatami poszczególnych przetworów nie stwierdziłem.

Charakterystyczną cechą fluorescencji wyciągów z wilczej jagody jest barwa, jaką daje wyciąg z dodatkiem amoniaku w promieniach ultrafioletowych. Zabarwienie to jest zawsze intensywne, zielone, różniące się tylko odcieniem, co może być zależne od stopnia oczyszczenia wyciągu. Pozostałe próby odbiegają barwą znacznie od siebie. Podczas gdy wyciągi, sporządzone według farmakopei niemieckiej V dają po wyklóceniu z rozpuszczalnikami organicznymi fluorescencję raczej szaro-niebieską, wycią-

gi farmakopei niemieckiej VI i szwajcarskiej V fluoryzują fioletowo-niebiesko. Różnica jest bardzo wyraźna. Do wyklócenia wyciągu z rozpuszczalnikami organicznymi należy używać roztworu wodnego wyciągów. Wyklócenie bowiem wyciągów suchych daje, jak to stwierdziłem, słabe i niepewne wyniki. Zielone zabarwienie przetworów z wilczej jagody w lampie fluorescencyjnej po dodaniu amoniaku jest spowodowane obecnością skopoletyny.

Paski kapilarnie wyciągów i nalewki zabarwiają się zielono z odcieniem żółtym lub brunatnym. Wysokość wzniesienia roztworów wyciągów suchych, sporządzonych według przepisów farmakopei niemieckiej VI i szwajcarskiej V, jest znacznie niższa, aniżeli wyciągów, sporządzonych według farmakopei niemieckiej V. Powodem tego są substancje, użyte do normalizacji wyciągów, dekstryna i cukier. Strefy występują najwyraźniej na paskach kapilarnych nalewki, paski wyciągów zdecydowanego podziału nie wykazują. W lampie fluorescencyjnej charakteryzuje paski kapilarnie przetworów z wilczej jagody barwa szaro-niebieska, umieszczona w górnej części pasków lub pod samą strefą czołową. Natężenie fluorescencji jest słabe. Paski nalewki cechuje poza tym czapeczka na strefie czołowej, fluoryzująca czerwono-brunatno, a pochodząca od chlorofilu.

#### **Tinctura Benzoës.**

Nalewka, sporządzona na oficynalnym surowcu — Resina Benzoe Siam — posiadała ciężar właściwy 0.887, suchej pozostałości 16.6% i popiołu 0.02%.

**Mikrosublmacja.** Otrzymanie mikrosublimatów z nalewki jest bardzo łatwe. Po wyparowaniu spirytusu rozpoczyna się sublimacja prawie natychmiast. W pierwszej próbie posługiwałem się płomieniem wysokości 1 cm w oddaleniu 9 cm od płytki asbestowej. Z kropli nalewki zebrałem tylko 3 naloty, sublimacja postępowała bowiem bardzo szybko. Środkowa część nalotu złożona była z gęstej masy krótszych lub dłuższych igieł, niekiedy wyrastających pionowo ku górze (fot. 30). Na obwodzie nalotów występowały grube, drzewiasto rozgałęzione kryształki (fot. 31). Podobny wygląd miały naloty drugiej próby, wykonane w tych samych warunkach. Przy wysokości płomienia 2 cm w oddaleniu 8 cm od płytki asbestowej sublimacja przebiegała gwałtownie, zebrałem tylko jeden nalot, złożony z drobnych igielek, a w niektórych miejscach widoczne były tylko punkciki, silnie przeświecające (fot. 32). Na obwodzie spotykałem dłuższe igły, tworzące agregaty w postaci fantastycznych kwiatów lub też płat-

ków śniegu (fot. 33). Ponieważ temperatura sublimacji okazała się zbyt wysoka, posługiwałem się w dalszych próbach płomieniem wysokości 0.5 cm. Zebrałem 4—5 nalotów, dość gęstych, złożonych z krótkich, grubych kryształków prostokątnych, w cieranym polu silnie świecących (fot. 34 i 35). Obok nich występowały długie igielki, ułożone przeważnie w gwiazdy, oraz długie, grube igły, pojedynczo rozsiane w polu widzenia.

Naloty, obserwowane w mikroskopie fluorescencyjnym, wykazywały dość intensywną fluorescencję błękitno-szarą (tabl. II).

Reakcje mikrochemiczne. Po rozpuszczeniu nalotu w wodzie i dodaniu kropli wody utlenionej powstawało po dalszym zadaniu kroplą bardzo rozcieńczonego roztworu chlorku żelaza fioletowe zabarwienie. Reakcja wypadła wyraźnie.

Reakcja Schachta na kwas benzoescwy z Resina Benzoe Siam wypadła dodatnio. Po dodaniu alkalicznego roztworu nadmanganianu potasu do rozpuszczonego w kropli wody nalotu nastąpiło odbarwienie.

Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	żółto-brunatna	szaro-niebiesko-zielona, fluorescencja słaba
z kwasem solnym:	jasno-żółta, wytrącił się żywiczny osad, roztwór nad nim opalizujący	szaro-oliwkowa, płyn jak i osad barwiły się jednakowo, fluorescencja bardzo słaba
z amoniakiem:	ciemno-czerwono-brunatna, wytrącił się czerwono-brunatny osad	ciemno-zielona, fluorescencja słaba
z ługiem sodowym:	jasno-brunatna, powstał krystaliczny osad benzoesu sodowego, płyn nad osadem przezroczysty	jasno-zielona, fluorescencja silniejsza
Warstwa: eteru etylowego:	słomkowa	szaro-zielona
eteru octowego:	brunatno-żółta, nastąpiło zupełne rozpuszczenie badanej nalewki	szaro-zielona
eteru naftowego:	bezbarwna	szaro-niebieska, fluorescencja dość silna
chloroformu:	żółta, zmętnienie	szaro-zielona, fluorescencja słaba
nalewki:	brunatno-żółta	szaro-niebieska, fluorescencja słaba

**A n a l i z a k a p i l a r n a.** Nalewka wznosi się na paskach kapilarnych do wysokości 20 cm. Zabarcwienie paska jest brunatne, w odcieniu szarym w dolnej połowie paska, a żółtym w górnej. Strefa zanurzenia występuje wyraźnie w postaci paska brunatnego, utworzonego przez grubą warstwę żywicy. Strefa brzeżna jak również i czołowa nie są wyraźnie zaznaczone. Nad strefą zanurzenia występuje pas prawie bezbarwny, szerokości 2—4 cm. W lampie fluorescencyjnej strefa zanurzenia fluoryzuje brunatno, ponad nią — w pasie bezbarwnym — powstaje szaro-niebieskie zabarcwienie, zmieniając się na zielonkawo-niebieskie i w strefie górnej na silniejsze niebieskie. Natężenie fluorescencji jest słabe, tylko w części czołowej staje się nieco silniejsze.

**C h a r a k t e r y s t y k a m e t o d.** Mikrosublimacja daje z zastosowanych metod najlepsze wyniki. W zależności od temperatury sublimacji otrzymuje się mniej lub więcej dobrze wykształcone naloty, składające się z kwasu benzoowego. Przy wysokości płomienia 0,5 cm otrzymuje się charakterystyczne kwadraciki i belecзки prostokątne, w wyższej temperaturze powstają bardzo gęste naloty, złożone z krótszych lub dłuższych igieł. W mikroskopie fluorescencyjnym barwią się naloty szaro-niebiesko.

Fluorescencja nalewki oraz prób z dodatkiem kwasu solnego i amoniaku jest bardzo słaba, jedynie z ługiem sodowym, który wytrąca osad benzoianu sodowego, daje roztwór nad osadem silniejszą fluorescencję. Podstawową barwą jest zielona, w czystej nalewce przebijająca szaro-niebiesko. Warstwy rozpuszczalników organicznych barwią się szaro-zielono, poza eterem naftowym, który daje fluorescencję szaro-niebieską.

Paski kapilarne cechuje prawie bezbarwny pas powyżej strefy zanurzenia, który fluoryzuje szaro-niebiesko.

#### **T i n c t u r a B e n z o e s S u m a t r a.**

Nalewka, sporządzona na Resina Benzoe Sumatra, posiadała ciężar właściwy 0,892 i zawierała 15,8% suchej pozostałości i 0,08% popiołu.

**M i k r o s u b l i m a c j a.** Stwierdziwszy w czasie pracy nad Tinctura Benzoes Siam, że najlepsze wyniki uzyskuje się, ogrzewając płomieniem wysokości 0,5 cm, posługiwałem się w badaniu nalewki z Benzoe Sumatra tylko tą wysokością płomienia. Wszystkie próby, wykonane z tą nalewką, dały bardzo dobre sublimaty. Na pierwszych odbieralnikach z reguły pojawiały się kryształki w postaci pałeczek i płytek prostokątnych oraz małe kępkę igieł, jak w nalewce, sporządzonej na Benzoe Siam (fot. 36). Drugi odbieralnik, pokryty obficie nalotem, zawierał kryształki w kształcie rom-



bów, oraz nieco kryształów o charakterze opisanych przy pierwszym odbieralniku (fot. 37). Trzeci odbieralnik wykazywał już tylko słaby nalot, złożony wyłącznie z kryształków rombów.

Mikrofluorescencja tych sublimatów pozwoliła na zupełnie pewne rozróżnienie kryształków prostokątnych, fluoryzujących błękitno-szaro i dość intensywnie, od kryształków rombów, których fluorescencja jest słaba, kolor zaś zielono-szary.

**Reakcja mikrochemiczna.** Benzoe Sumatra, w odróżnieniu od Benzoe Siam, zawiera oprócz kwasu benzoowego także i cynamonowy. Celem odróżnienia tych kwasów zadawałem naloty na drugim odbieralniku azotanem srebra, pod wpływem którego wszystkie kryształki się rozpuszczały. Z kryształków prostokątnych powstawały po pewnym czasie igiełki i płytki, natomiast kryształki rombowe pozostały w roztworze. Zachowanie się pierwszych kryształków świadczy, że jest to kwas benzoowy, drugie zaś są kryształkami kwasu cynamonowego. Próby wykonałem również na odbieralnikach, na których zawarty był wyłącznie tylko jeden typ kryształków, i otrzymywałem zawsze wyniki dodatnie.

Naloty umieszczałem przez pół godziny nad bromem, wskutek czego większa część kryształów ulegała rozpuszczeniu. Po dodaniu siarczku węgla powstawały bardzo szybko kryształki w postaci pęczków, gałązek lub krzaczastych agregatów (fot. 38). Reakcja ta podawana jest jako typowa dla kwasu cynamonowego, kwas benzoowy pozostaje w roztworze. Otrzymanie wyniku dodatniego było dosyć trudne, niemniej na kilku gęstych nalotach reakcja wypadła dodatnio.

## Fluorescencja. Barwa nalewki i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	pomarańczowa	niebiesko-zielona
z kwasem solnym:	lekko czerwono-żółta, powstaje żywcowaty osad, płyn nad osadem przezroczysty	szaro-zielona, fluorescencja słaba, płyn i osad fluoryzowa- ły w tym samym kolo- rze
z amoniakiem:	brunatna, powstaje żółto-zielony osad	ciemno-zielona, fluorescencja bardzo słaba, osad barwił się słabo żółtawo
z ługiem sodowym:	lekko czerwono-brunat- na, wytrąca się krysta- liczny osad	jasno-zielona, wyraźna, osad barwił się szaro- zielono
Warstwa: eteru etylowego:	brunatno-żółta, badana substancja roz- puszcza się prawie cał- kowicie	szaro-niebiesko-zielona, fluorescencja dość słaba
eteru octowego:	jak próba z eterem etylo- wym	
eteru naftowego:	prawie bezbarwna	zielonkawo-niebieska, fluorescencja słaba
chloroformu:	lekko brunatno-żółta	jasno-zielona, fluorescencja dość silna

Analiza kapilarna. Na paskach kapilarnych wysokość wzniesienia nalewki wynosiła 19—19,5 cm. Strefę zanurzenia tworzyła żółto-brunatna warstwa żywicy. Strefa brzeżna nie była zaznaczona, pasek stał się prawie bezbarwny na przestrzeni 3—4 cm, po czym występowała równomierna barwa żółto-brunatna. Strefa czołowa również nie była zaznaczona. Fluorescencja paska w strefie zanurzenia była słaba, koloru zielono-brunatnego, w części bezbarwnej fluoryzowała dość silnie, barwiąc pasek niebiesko, po czym ku górze przechodziła barwa w szaro-zieloną, w strefie czołowej znacznie silniej zieloną. Natężenie fluorescencji w zabarwionej części paska było w stosunku do bezbarwnej znacznie słabsze.

Charakterystyka metod. Mikrosublimacja, wykonana przy wysokości płomienia 0,5 cm, daje obficie i dobrze wykształcone sublimaty, składające się z 2 frakcyj. W pierwszej występują przeważnie kryształki kwasu benzoowego, w drugiej kwasu cynamonowego, które można w mikroskopie fluorescencyjnym łatwo rozpoznać. Reakcje na oba kwasy wypadły dodatnio.

Fluorescencja nalewki czystej i po dodaniu odczynników jest naogół bardzo słaba, zabarwienie przeważnie zielonkawe. Odcień zielono-niebieski wykazują również rozpuszczalniki organiczne z wyjątkiem chloroformu, fluoryzującego jasno-zielono.

Obraz kapilarny cechuje poza małą wysokością wzniesienia prawie bezbarwny pasek 3—4 cm długości, fluoryzujący dość intensywnie niebiesko. W strefie czołowej barwa przechodzi w szaro-zieloną.

#### **Tinctura Benzoes composita.**

Do badania użyłem nalewki, sporządzonej według przepisu farmakopei szwajcarskiej VI. W skład nalewki wchodzi: Benzoes, Aloes, Balsamum peruvianum, Myrrha i Olibanum. Ciężar właściwy był 0,892, suchej pozostałości zawierała nalewka 18,8% a popiołu 0,12%.

Mikrosublimacja. Próby wykonałem, postępując w pierwszych, jak przy Tinctura Benzoes Sumatra, w dalszych zaś, po zebraniu pierwszych nalotów w niskiej temperaturze, podwyższałem płomień. Pierwsze próby nie wykazały prawie żadnych różnic między nalewką badaną a Tinctura Benzoes Sumatra. Występowały kryształki prostokątne kwasu benzoesowego i romby kwasu cynamonowego (fot. 39 i 40). Na sublimatach, otrzymywanych w tych warunkach, nie stwierdziłem innych utworów. W dalszych próbach podwyższałem płomień po zebraniu 3 odbieralników do wysokości 3 cm. Na odbieralnikach występował tylko bardzo słaby nalot, złożony z delikatnych rombów, raz po raz można tylko zauważyć kryształek prostokątny, lecz poza nimi stwierdziłem jeszcze obecność drobnych, silnie przeświecających punkcików, i to w wszystkich próbach (fot. 41). Dalsze odbieralniki nie zawierały już wogóle sublimatów.

W mikroskopie fluorescencyjnym można było z łatwością rozróżnić kwas benzoesowy od kwasu cynamonowego po zabarwieniu, dla nich charakterystycznym. Punkciki, otrzymywane po podwyższeniu temperatury, można było obserwować dopiero pod silniejszym powiększeniem. Zabarwienie ich było słabe, czerwono-brunatne, co wskazywałoby na aloinę.

Reakcje mikrochemiczne wykonałem, jak przy nalewkach poprzednich, otrzymując wyniki dodatnie na kwas benzoesowy i cynamonowy. Muszę podkreślić, że punkciki w każdej próbie pozostały niezmienione.

## Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany (tabl. IX):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	ciemno-czerwona	zielonkawo-brunatna, fluorescencja słaba
z kwasem solnym:	żółto-brunatna, wytrąca się niewielki, prawie czarny osad	brudno-zielona, fluorescencja słaba, osad barwi się zielono- brunatno
z amoniakiem:	ciemno-czerwona, wytrąca się niewielki czerwono-brunatny osad	jak w próbie poprzedniej
z ługiem sodowym:	krwisto-czerwona, powstaje lekki osad krystaliczny	ciemno-zielona, fluorescencja silniejsza od prób poprzednich
Warstwa: eteru etylowego:	lekko żółto-brunatna	zielonkawo-żółta, fluorescencja dość silna
eteru octowego:	brunatna, próba rozpuściła się prawie zupełnie	zielono-brunatna, fluorescencja słabsza
eteru naftowego:	prawie bezbarwna	mleczno-szara
chloroformu:	lekko czerwono-brunatna	brudno-zielonkawo-żółta, fluorescencja dość silna
nalewki:	brunatno-czerwona	zielonkawo-brunatna

Analiza kapilarna. Wysokość wzniesienia nalewki wahała się między 19 a 19,5 cm. Po ciemno-brunatnej strefie zanurzenia występowała dość wyraźnie żółto-brunatna strefa brzeżna. Ku górze paski były zabarwione równomiernie żółto-brunatno, lecz słabiej, niż strefa brzeżna. Strefa czołowa nie różni się niczym. W lampie fluorescencyjnej występuje na całym pasku równomierne czerwono-brunatne zabarwienie, silniejsze w dolnej części pasków.

Charakterystyka metod. Sublimaty zbierałem w dwóch frakcjach, jedną przy wysokości płomienia 0,5 cm, drugą przy 3 cm. W pierwszej frakcji zebrałem kwas benzoowy i cynamonowy, w drugiej poza resztą tych kwasów wystąpiły drobne, silnie świecące punkciki, które fluoryzowały czerwono-brunatno, a pochodzą prawdopodobnie od aloiny.

Fluorescencja badanej nalewki charakteryzuje się zielono-brunatnym zabarwieniem czystej nalewki oraz brunatno-zielonym lub ciemno-zielonym po dodaniu odczynników. Eter etylowy fluoryzuje dość intensywnie zielonkawo-żółto, a eter naftowy mleczno-szaro. Barwa chloroformu jest brudno-zielono-żółta. Podobne barwy wykazuje fluorescencja tych roz-

puszczalników po wyklóceniu z przetworami aloesu, za wyjątkiem eteru octowego, którego fluorescencja w obu wypadkach jest zdecydowanie różna. Niemniej jest wpływ aloesu w tym wypadku także dość znaczny, a w całości obecność jego dominuje nad słabo fluoryzującymi kwasami. Odróżnienie przetworów aloesu od benzoesowych umożliwia bardzo dobrze pierwsza część prób.

Analiza kapilarna nie daje właściwie żadnych momentów analitycznych. Jedyne możnaby wziąć do pewnego stopnia pod uwagę równomierną, czerwono-brunatną fluorescencję pasków.

#### Wartość analityczna metod w odniesieniu do nalewek benzoesowych.

Badanie tych trzech nalewek podjąłem w celu stwierdzenia, czy można je rozróżnić metodami przeze mnie zastosowanymi.

Mikrosublimacja pozwala na zupełnie pewne i natychmiastowe rozróżnienie nalewek. Sublimaty z Tinctura Benzoës Siam zawierają tylko kwas benzoesowy, natomiast z Tinctura Benzoës Sumatra oprócz kwasu benzoesowego, jeszcze kwas cypranomonowy. W Tinctura Benzoës composita występują w dalszej frakcji kryształki aloiny. Poza charakterystyczną formą kryształów potwierdza różne pochodzenie tych utworów ich fluorescencja — kwas benzoesowy fluoryzuje szaro-niebiesko, kwas cypranomonowy szaro-zielono, a aloina czerwono-brunatno. Wobec częstego fałszowania nalewki benzoesowej przez przygotowywanie jej na Benzoe Sumatra, uważam mikrosublimację za cenną metodę szybkiego stwierdzenia zafalszowania, gdyż da się przeprowadzić z nikłej ilości nalewki, szybko i przede wszystkim pewnie.

Fluorescencja nalewki z Benzoe Siam i Benzoe Sumatra nie daje zbyt wielkich różnic. Podczas gdy zabarwienie pierwszej wpada więcej w niebieskie, to drugiej więcej w zielone, różnice te są jednak bardzo małe, zbyt małe, by można je wziąć pod uwagę. Wyraźnie natomiast różni się Tinctura Benzoës composita i to tak z odczynnikami jak i po wyklóceniu z rozpuszczalnikami. Szczególnie ta druga część, zbliżająca ją do przetworów z aloesu, jest charakterystyczna i wyraźna.

Również i na drodze analizy kapilarnej nie różnią się pierwsze dwie nalewki od siebie, jest natomiast różnica między nimi a Tinctura Benzoe composita, i to tak w segmentacji i zabarwieniu pasków jak i w fluorescencji.

### Tinctura Cantharidum.

Badalem nalewkę, sporządzoną według przepisu farmakopei niemieckiej V, o ciężarze właściwym 0,842, zawartości 0,042% kantarydyny, 3,36% suchej pozostałości i 0,02% popiołu.

**Mikrosblimacja.** Badania przeprowadziłem, stosując w pierwszych próbach wysokość płomienia 1 cm w odległości od płytki asbestowej 9 cm. Po wyparowaniu spirytusu sublimacja następowała prawie natychmiast i trwała bardzo krótko, gdyż już na drugim odbieralniku widoczne były tylko pojedyncze kryształki. Naloty składały się z cienkich pałeczek lub igiełek (fot. 42), silnie świecących w ciemnym polu, niekiedy haczykowato zgiętych lub połączonych w literę Y (fot. 43). Przy sublimacji powolniejszej, stosując wysokość płomienia 0,5 cm, otrzymywałem kryształy w postaci dużych, długich igieł obok krótkich, poza tym drobne pryzmatyczne kryształki, występujące jednak tylko w tych próbach (fot. 44 i 45). Podwyższając płomień do wysokości 2 cm, otrzymywałem naloty żółte, składające się z oleistych kropelek lub utworów bezkształtnych, silnie świecących w ciemnym polu. Igiełek i pryzmatów było bardzo mało, wszystkie bardzo drobne (fot. 46 i 47).

Sublimując tę samą nalewkę po przeszło rocznej przerwie zauważyłem, że w opisanych wyżej warunkach nie otrzymuję charakterystycznych sublimatów, lecz tylko drobne ziarenka (fot. 48 i 49). Przy wysokości płomienia 2 cm powstawały krótkie igiełki obok tak drobnych ziarenek, że sublimat wyglądał jak zamglony. Większych kropelek oleistych zaobserwowałem tylko bardzo mało, przeważały utwory bezkształtne (fot. 50). Wyniki takie otrzymywałem w wszystkich wykonanych próbach. Wskazywałoby to na pewne zmiany, jakim uległy substancje w nalewce wskutek długiego przechowywania.

W mikroskopie fluorescencyjnym wszystkie utwory krystaliczne zabarwiały się szaro-niebiesko, krople oraz masy bezkształtne nie fluoryzowały lecz tworzyły ciemne plamy (tabl. II).

**Reakcje mikrochemiczne.** W kropli chloralhydratu rozpuszczały się naloty, otrzymywane w niższych temperaturach, zupełnie. Na sublimatach, otrzymywanych w wyższej temperaturze, pozostały nierozpuszczone krople oleiste i utwory bezkształtne, co wskazuje, że są to utwory, złożone z kwasów tłuszczowych.

**Reakcja Eboli'ego.** Sublimat nadałem kroplą roztworu chromianu potasowego w stężonym kwasie siarkowym i podgrzewałem. Zie-

łonego zabarwienia, jakie wystąpić powinno, nie zaobserwowałem w większości prób, a w 2 tylko próbach można było stwierdzić lekką barwę zielonkawo-żółtą.

Reakcja Marchiol'a : Kroplą odczynnika, złożonego z 5 g kwasu chromowego, 10 g kwasu siarkowego i 5 g wody, zadaje się kryształki kantarydyny. Po kilku dniach powstaje zielono-żółte zabarwienie. Próba ta wypadła dodatnio na silniejszych nalotach, odcień zielony był w mikroskopie dobrze widoczny.

Fluorescencja : Barwa nalewki i zmiany (tabl. X):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	jasno-zielono-żółta	brudno żółtawo-zielona
z kwasem solnym:	zielonkawa, nieprzezroczysta	niebieskawo-zielona, fluorescencja silna
z amoniakiem:	brunatno-zielona, silne zmętnienie	niebieskawo-zielona, fluorescencja silna
z ługiem sodowym:	jasno-brunatno-zielona, lekka opalescencja	zielonkawo-brunatna, fluorescencja słabsza
Warstwa: eteru etylowego:	lekko zielonkawa, lekka opalescencja	szaro-różowa
eteru octowego:	lekko zielonkawa, lekka opalescencja, badana substancja rozpuszcza się prawie zupełnie	zielonkawa, fluorescencja silna
eteru naftowego:	bezbarwna, bardzo lekka opalescencja	fioletowo-różowa, fluorescencja bardzo silna
chloroformu:	lekko zielona, opalescencja	mleczno-jasno-zielona, fluorescencja silna
nalewki:	brudno-zielonkawa	zielonkawo-niebieska

Analiza kapilarna. Na paskach wznosiła się nalewka do wysokości 39 cm. Paski były bardzo słabo zabarwione, w górnym odcinku prawie bezbarwne, i zupełnie niezróżnicowane na strefy. Kolor w strefie zanurzenia zielono-żółty, przechodził ku górze coraz więcej w żółty i brunatno-żółty. W lampie fluorescencyjnej zabarwiały się paski szaro-niebiesko, dość intensywnie w okolicach strefy zanurzenia i brzeżnej, ku górze natomiast słabnąc bardzo szybko, tak że powyżej 14 cm paski nie dawały fluorescencji. W części fluoryzującej wystąpiły poza tym małe, rdzawe lub ceglaste plamki.

**C h a r a k t e r y s t y k a m e t o d.** Sublimacja przebiega łatwo, najlepiej posługiwać się niższą temperaturą. Naloty składają się z paleczek prostych, często zrosniętych, lub długich i krótkich igieł, oraz małych pryzmatów. W wyższej temperaturze sublimują także i kwasy tłuszczowe, zaciemniające obraz i utrudniające otrzymanie kryształów. Kryształki kantarydyny fluoryzują szaro-niebiesko.

Fluorescencja nalewki jest bardzo charakterystyczna, szczególnie próby po wyklóceniu z eterem etylowym i naftowym. Różowe zabarwienie wpada tak silnie w fiolet, że trudno byłoby przyjąć tę barwę za fluorescencję chlorofilu, wybitnie ceglastą. W poszczególnych próbach dominuje kolor niebieskawo-zielony.

Również analiza kapilarna daje swoisty obraz. Paski lekko żółto zabarwione fluoryzują w dolnej części szaro-niebiesko, i to tylko na niewielkiej przestrzeni.

#### **Extractum Chinae fluidum.**

Wyciąg płynny, sporządzony według przepisu farmakopei niemieckiej V, zawierał 4,4% alkaloidów, 23,2% suchej pozostałości i 0,7% popiołu.

**M i k r o s u b l i m a c j a.** Badanie wyciągu rozpocząłem od ogrzewania płomieniem wysokości 2 cm. Zebrałem po 3 odbieralniki, dość gęsto pokryte nalotem. Obok drobnych, pryzmatycznych kryształków występowały głównie długie igły, przeważnie zrosnięte w gałęzie, wachlarze itd., oraz krótsze, cieńsze igły. Podwyższając w następnych próbach wysokość płomienia do 3 cm otrzymywałem prawie te same obrazy, wykształcenie igieł było jednak znacznie lepsze. Poza tym zwracały uwagę dość duże kryształki pryzmatyczne oraz zbite jak file, cienkie igiełki (fot. 51—53). Przy wysokości płomienia 4 cm powstawały bardzo gęste naloty, złożone przeważnie z małych, zbitych igielek, a w ciemnym polu robiły wrażenie szronu, pokrywającego odbieralniki. Gdzieindziej dały się zauważyć nieco dłuższe, ułożone w gwiazdki igiełki (fot. 54 i 55). Przy wysokości płomienia 6 cm powstawały naloty, złożone tylko z zupełnie drobnych ziarenek, tworzących brunatne złogi. Na obwodzie tych zlogów występują drobne kropelki oleiste, z których po kilku godzinach wykryształizowały igiełki (fot. 56). Wszystkie naloty nie ulegały poza tym zmianom. Po przekryształizowaniu otrzymywałem duże igły, przeważnie drzewiasto ze sobą zrosnięte, znacznie rzadziej występowały pryzmatyczne kryształki (fot. 57 i 58). W dalszych próbach posługiwałem się już płomieniem wysokości 3 cm,



## Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany (tabl. XI):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Wyciąg czysty:	czarno-brunatna	szaro-niebieska, fluorescencja słaba
z kwasem solnym:	żółto-brunatna, powstaje gęsty, żółto- brunatny osad	oliwkowa, fluorescencja bardzo słaba
z amoniakiem:	brunatna, powstaje osad barwy jasno-czekoladowej	jasno-zielona, fluorescencja dość silna
z ługiem sodowym:	brunatna, ciemna, powstaje osad barwy ciemno-czekoladowej	zielonkavo-brunatna, fluorescencja bardzo słaba
Warstwa: eteru etylowego:	lekko żółta	blekitna, fluorescencja silna
eteru octowego:	brunatna, prawie cały wyciąg ulega rozpuszczeniu	szaro-niebieska, fluorescencja słabsza
eteru naftowego: chloroformu:	bezbarwna lekko żółta,	nie fluoryzuje niebiesko-zielona, fluorescencja jak eteru naftowego
wyciągowa:	czarno-brunatna	szaro-niebieska

Analiza kapilarna. Wyciąg płynny wznosi się na wysokość 26,5—27 cm. Strefa zanurzenia występuje dość wyraźnie jako ciemno-czerwono-brunatny pasek, natomiast strefa brzeżna jest niezaznaczona. Cały pasek jest prawie równomiernie zabarwiony czerwono-brunatno, ku górze barwa stopniowo słabnie. W strefie czołowej widać wyraźną czapeczkę lekko żółtą nad czerwono-brunatną strefą. W lampie fluorescencyjnej strefa zanurzenia przyjmuje zabarwienie fioletowo-czerwone, które ku górze przechodzi w fioletowe, dalej w fioletowo-niebieskie, by w strefie czołowej przyjąć niebieskie zabarwienie. Czapeczka świeci silnie niebiesko. Natężenie fluorescencji w czapeczce jest znacznie większe, niż w strefie czołowej. Od kropli kwasu siarkowego występuje w świetle ultrafioletowym silna niebieska fluorescencja w wszystkich strefach.

Charakterystyka metod. Mikrosublmację przeprowadza się najlepiej płomieniem wysokości 4 cm, naloty składają się przeważnie z dużych igieł. poza tym znajdują się nieliczne pryzmaty i cienkie igielki. Fluorescencja sublimatów jest bardzo słaba, dopiero po zadaniu kwasem siarkowym powstaje bardzo intensywna, błękitna barwa. Reakcje mikro-

chemiczne na chininę i chinidinę wypadają dodatnio, słabiej na cynchoninę.

Analizę fluorescencyjną cechuje zachowanie się rozpuszczalników organicznych po wyklóceniu z wyciągiem, zabarwiających się niebiesko z małymi odcieniami. Również wyciąg czysty wykazuje niebieskie zabarwienie, natomiast po dodaniu odczynników fluorescencja przechodzi w kolor mniej lub więcej zielony. Po dodaniu do czystego wyciągu kwasu siarkowego natężenie fluorescencji znacznie wzrasta, tworzy się barwa błękitna. Eter naftowy nie zabarwia się zupełnie, znaczy to, że alkaloidy nie rozpuszczają się w nim.

Paski kapilarne zabarwiają się równomiernie czerwono-brunatno. Nad strefą czołową znajduje się czapeczka. Fluorescencja paska w dolnych strefach jest fioletowa, przechodząc ku górze stopniowo w niebieską, zupełnie wyraźną, a dość silną w czapeczce. Cechą charakterystyczną jest również zachowanie się pasków po zadaniu kwasem siarkowym, występuje intensywna błękitna fluorescencja.

Na podstawie tych wyników uważam, że zastosowane metody oddadzą poważne usługi w analizie przetworów z kory chinowej.

#### **Extractum Chinae siccum.**

Wyciąg, sporządzony według przepisu farmakopei niemieckiej VI, zawierał 21,24% alkaloidów.

**Mikrosublimacja.** Do mikrosublimacji używałem wyciągu suchego w postaci bardzo subtelnie sproszkowanej, gdyż wyciąg z początku bardzo silnie zwiększa swą objętość. Temperatura sublimacji, odpowiadająca wysokości płomienia 4 cm w oddaleniu 6 cm od płytki asbestowej, dawała obfite naloty. Pole widzenia pokrywały duże igły, połączone ze sobą w gałęzie lub krzewy, igielki cienkie, w postaci rozet lub gwiazd, oraz nieliczne pryzmatyczne kryształki, tych ostatnich było znacznie więcej na obwodzie nalotu. Naloty odpowiadały w zupełności utworom, opisanym przy Extractum Chinae fluidum, prócz znacznie większej gęstości. W mikroskopie fluorescencyjnym zachowywały się kryształy jak przy poprzednim wyciągu. Dawały one również takie same reakcje mikrochemiczne.

## Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Suchy wyciąg:	cynamonowo-brunatna	szara, niebieskawa, fluorescencja bardzo słaba
roztwór 1 + 5:	czerwono-brunatna, roztwór mętny	niebiesko-szara, fluorescencja silniejsza
z kwasem solnym:	czerwono-brunatna, wytrąca się brunatny osad	ciemno-niebiesko-szara, fluorescencja słaba
z amoniakiem:	brunatna	szara, fluorescencja słaba
z ługiem sodowym.	czarno-brunatna	brunatna, fluorescencja słaba
Warstwa:		
eteru etylowego:	lekko żółtawa	fioletowo-niebieska
eteru octowego:	żółto-brunatna	fioletowo-niebieska
eteru naftowego:	bezbarwna	nie fluoryzuje
chloroformu:	lekko brunatno-żółta	szaro zielona
wyciągowa:	brunatna	szara

**A n a l i z a k a p i l a r n a.** Wysokość wzniesienia roztworu wodnego wyciągu wynosi 27—28 cm. Paski zabarwione są prawie równomiernie brunatno-żółto, barwa słabnie bardzo szybko, tak, że na wysokości strefy czołowej pozostaje ledwie lekko żółtawa plama. Strefa zanurzenia wyróżnia się w postaci wąskiego paska brunatno-czerwonego. Strefa brzeżna nie występuje, brak na paskach również czapeczki. W świetle ultrafioletowym fluoryzują paski w strefie zanurzenia czerwono-brunatno, ku górze barwa przechodzi w czerwoną, szarą, a na wysokości około 14—16 cm staje się już wyraźnie szaro-niebieską. W strefie czołowej fluorescencja taka sama jak w warstwach niższych. Od kropli kwasu siarkowego powstawała silna fluorescencja błękitna, reakcja ta wypadła dodatnio w każdej części paska, silniej jednak w częściach górnych.

**C h a r a k t e r y s t y k a m e t o d.** Mikrosublimacja nie różni się niczym od poprzedniego wyciągu, prócz większej gęstości nalotów. Utwory krystaliczne, tej samej budowy, zachowują się w świetle ultrafioletowym jak i wobec odczynników chemicznych podobnie, jak naloty wyciągu piynnego.

Roztwór wodny wyciągu fluoryzował szaro-niebiesko. Tak samo zachowywały się próby z kwasem solnym i amoniakiem, tylko z ługiem so-

dowym barwa była brunatna. Warstwy eteru etylowego i octowego barwiły się fioletowo-niebiesko, eteru naftowego nie fluoryzowały, a chloroformu, podobnie jak przy Extr. Chinae fluidum, wykazywały fluorescencję, wpadającą w zieloną.

Paski kapilarne, prawie równomiernie zabarwione czerwono-brunatno, dawały charakterystyczną dla wyciągu chinowego fluorescencję szaroniebieską w górnej części pasków, a po zadaniu kwasem siarkowym barwiły się silnie błękitno. Z wyjątkiem strefy zanurzenia innych rozróżnić nie można, brak również cząpeczki nad strefą czołową.

#### **Extractum Chinae Ph. Helv. V.**

Wyciąg, sporządzony według przepisu farmakopei szwajcarskiej, zawierał 10% alkaloidów, a powstał przez rozcieńczenie oficynalnego, zawierającego 20% alkaloidów.

**Mikrosublimacja.** Obrazy mikrosublimatów tego wyciągu nie różnią się w niczym od obrazów poprzednio opisanych wyciągów. Zawartość cukru w wyciągu utrudnia znacznie pracę, gdyż wyciąg przy podgrzaniu silnie się wydyma, dotykając bardzo często odbieralnika, na którym się przylepia. Mikrofluorescencja jak również i reakcje mikrochemiczne odpowiadały opisanym w poprzednich rozdziałach.

#### **Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:**

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Suchy wyciąg:	czerwono-żółta	zielono-niebieska fluorescencja słaba
roztwór wodny 1 + 5:	jasno-żółta	zielono-niebieska fluorescencja silna
z kwasem solnym:	bez zmiany	ciemno-zielona, fluorescencja słabsza
z amoniakiem:	czerwono-brunatna, wytrąca się szaro-żółty osad	oliwkowa
z ługiem sodowym:	lekko żółta, wytrąca się brunatno- żółty osad	brunatno-szara, lekko zie- lonkawa, fluorescencja słaba
Warstwa: eteru etylowego:	prawie bezbarwna	lekko fioletowa, fluorescencja dość silna
eteru octowego:	lekko żółta	lekko fioletowa
eteru naftowego:	bezbarwna	nie fluoryzuje
chloroformu:	bezbarwna	nie fluoryzuje
wyciągowa	czerwono-brunatna	zielonkawo-niebieska
z kwasem siarkowym:		błękitna, fluorescencja silna

**A n a l i z a k a p i l a r n a.** Roztwór wodny wyciągu wznosi się do wysokości 37—37.5 cm. Cały pasek jest zabarwiony blado-żółtawo-brunatno, z wyjątkiem strefy zanurzenia, która tworzy wyraźny pas czerwono-żółty. Strefa brzeżna nie da się wyróżnić, również i strefa czołowa nie występuje wyraźnie. W promieniach ultrafioletowych cały pasek fluoryzuje prawie równomiernie zielonkawo-niebiesko. Poza tym stwierdziłem prawie na całej długości obecność drobnych, blado - niebiesko świecących kryształów. W kropli kwasu siarkowego kryształki te rozpuszczały się, a przestrzeń, zwilżona kwasem, fluoryzowała silnie w błękitnym kolorze.

**C h a r a k t e r y s t y k a m e t o d.** Mikrosublimaty odpowiadały całkowicie nalotom poprzednich wyciągów, nie stwierdziłem w nich nic nowego. Fluorescencja i reakcje mikrochemiczne wypadły jak przy poprzednich.

Intensywna fluorescencja wyciągu w wszystkich próbach jest prawdopodobnie spowodowana obecnością kwasu mrówkowego, wchodzącego w skład menstruum do wyczerpywania surowca. Z tego też powodu nie otrzymywałem ani w eterze otyłowym ani w octowym fluorescencji niebieskiej, lecz fioletową i to bardzo lekką, a eter naftowy i chloroform nie fluoryzowały zupełnie.

Paski kapilarne zabarwione są blado - żółto - brunatno i dają równomierną fluorescencję zielonkawo-niebieską. W świetle ultrafioletowym dały się zaobserwować dość liczne, drobne kryształki, fluoryzujące niebiesko.

#### **T i n c t u r a C h i n a e.**

Nalewka, sporządzona według przepisu farmakopei niemieckiej V, wykazywała ciężar właściwy 0.914 i zawierała 1.02% alkaloidów, 4.1% suchej pozostałości oraz 0.05% popiołu.

**M i k r o s u b l i m a c j a.** Przy wysokości płomienia 4 cm otrzymywałem naloty, zawierające długie igły oraz nieco igielek drobnych, nie widziałem pryzmatycznych kryształków. Po przekryształizowaniu powstawały utwory tej samej budowy, lepiej wykształcone. Fluorescencja oraz reakcje mikrochemiczne wypadły dodatnio, jak w poprzednich przetworach.

## Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	czerwono-brunatna	brunatna, fluorescencja słaba
z kwasem solnym:	czerwono-brunatna, wytrąca się brunatny osad	warstwy płynnej: czarno-fioletowa, osadu: szaro-fioletowa
z amoniakiem:	krwisto-czerwona, duże zmętnienie	zielonkawo-szara, fluorescencja słaba
z lugiem sodowym:	ciemno-czerwona, wytrąca się osad bru- natny	zielonkawo-brunatna, fluorescencja słaba
Warstwa: eteru etylowego:	lekko żółta	fioletowo-niebieska, fluorescencja silna
eteru octowego:	czerwono-brunatna, substancja rozpuszcza się prawie zupełnie	fioletowo-szara, fluorescencja silna
eteru naftowego:	bezbarwna	lekko fioletowa
chloroformu:	jasno-żółta	blado-niebieska

Analiza kapilarna. Wysokość wzniesienia nalewki wynosi około 26.5 cm. Paski są zabarwione czerwono-brunatno. W strefie zanurzenia jak również i w strefie brzeżnej, wyraźnie zaznaczonej, zabarwienie jest bardzo silne, po czym stopniowo słabnie, a na wysokości około 13 cm jest już tylko lekko żółtawe. W strefie czołowej występuje lekkie zbrunatnienie, nad nim delikatna, żółtawa czapeczka. W promieniach ultrafioletowych strefa zanurzenia fluoryzuje czerwono-brunatno, po czym barwa przechodzi stopniowo w czerwoną, szaro-czerwoną, szarą. W strefie czołowej przejść w niebieską. Czapeczka fluoryzuje szaro-niebiesko.

Charakterystyka metod. Mikrosublmacja potwierdza wyniki, otrzymane w poprzednich próbach, nie wnosząc nic nowego.

Fluorescencję nalewki cechuje próba z kwasem solnym, zabarwiająca się czarno-fioletowo. Czysta nalewka fluoryzuje brunatno, dalsze odczynniki powodują powstanie barw, wpadających w zieloną. Eter etylowy, octowy i chloroform fluoryzują intensywnie, odcień niebieskiego w pierwszych dwóch jest wyraźnie fioletowy, w chloroformie zaś blade. Eter naftowy nie fluoryzuje.

Analiza kapilarna daje wyniki podobne do wyciągu szwajcarskiego, zabarwienie pasków jest więcej czerwono-brunatne, ku górze coraz blade. Fluorescencja występuje intensywniej w strefie czołowej, zabarwionej

niebiesko, a coraz słabsza ku dołowi, przy czym barwa zmienia się poprzez szarą, czerwoną na czerwono-brunatną.

Wartość analityczna metod dla odróżnienia przetworów chinowych. Mikrosublimacja daje jedynie możliwość oznaczenia, że badany przetwór pochodzi z kory chinowej. Wszystkie przetwory dają prawie jednakowe naloty, występują w nich kryształki stałe tej samej budowy, które fluoryzują i dają identyczne reakcje mikrochemiczne. W czasie działania promieni ultrafioletowych na kryształki stwierdziłem bardzo szybkie zanikanie niebieskiej fluorescencji, a po pewnym czasie wszystkie świecą już tylko mlecznym światłem. Pozostawiając naloty przez kilka godzin w ciemności, otrzymuje się znowu fluorescencję pierwotną.

Rozróżnienie przetworów chinowych od siebie na drodze fluorescencji jest trudne lub prawie niewykonalne, jedynie większe różnice wykazuje wyciąg, sporządzony według farmakopei szwajcarskiej. Eter etylowy i octowy były zabarwione tylko lekko fioletowo, a wogóle nie dawały fluorescencji ani warstwa eteru naftowego ani chloroformu. Fluorescencja innych prób tego wyciągu jest także różna, należy to przypisać obecności kwasu mrówkowego w wyciągu.

Analiza kapilarna wykazuje tylko cechy wspólne wyciągów i nalewki, a różnice są tak niewielkie, że trudno je uważać za charakterystyczne.

#### **Tinctura Cinnamomi.**

Do badania użyłem nalewkę, sporządzoną według przepisu farmakopei niemieckiej V. Wykazywała ona ciężar właściwy 0.906 i zawierała 1.82% suchej pozostałości i 0.09% popiołu.

Mikrosublimacja. Sublimację przeprowadzałem w różnych wysokościach temperatury, stwierdzając, że najlepsze wyniki uzyskuje się przy wysokości płomienia 1 cm w oddaleniu 9 cm od płytki asbestowej. Obfite naloty składały się w tych warunkach z rombów kryształków, silnie przeświecających w ciemnym polu. Niekiedy zamiast rombów występują płytki pięcio- i sześciokątne, jednak po przekryształowaniu naloty składały się tylko z rombów (fot. 65). Przy wysokości płomienia 2 cm sublimacja przebiegała znacznie szybciej, kryształki tworzyły się mniejsze, a obok nich drobne punkciki. Przy dalszym podwyższaniu wysokości płomienia — przy 4 cm — otrzymywałem naloty, złożone tylko z kropel, rzad-

ko spotykając kryształki (fot 66—69). Z kropelek powstawały po pewnym czasie masy krystaliczne. W mikroskopie fluorescencyjnym zabarwiały się pryzmy zielono, fluorescencja była dość silna (tabl. II). Natomiast sublimaty kropliste, otrzymywane w wyższej temperaturze, oraz masy z tych kropeł powstałe, fluoryzowały słabo, zabarwiając się żółtawo.

**Reakcje mikrochemiczne.** Naloty poddawałem półgodzinemu działaniu bromu, przy czym kryształki rozpuszczały się, tworząc drobne kropelki. Po dodaniu siarczku węgla powstawały z nich igły, połączone w pęczki, gałązki i krzaczkki. Reakcja ta świadczy o obecności kwasu cynamonowego i wypadła dodatnio (fot. 70).

**Fluorescencja:** Barwa nalewki i zmiany (tabl. XII):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	krwisto-czerwona	niebiesko-zielona, fluorescencja słaba
z kwasem solnym:	żółto-brunatna, wytrąca się żółto-brunatny osad	warstwy płynnej: szara, osadu: fioletowo-szara, fluorescencja słaba
z amoniakiem:	ciemno-czerwona	ciemno-zielona
z ługiem sodowym:	barwa nie zmieniona, wytrąca się czarno-brunatny osad	seledynowa
Warstwa:		
eteru etylowego:	słomkowa,	szaro-różowa, fluorescencja słaba
eteru octowego:	brunatno-czerwona	niebiesko-zielona
eteru naftowego:	bezbarwna	fioletowo-różowa
chloroformu:	bezbarwna	różowo-piaskowa
nalewki:	brunatno-czerwona	niebiesko-zielona

**Analiza kapilarna.** Nalewka wznosi się na paskach do wysokości 36 cm. W strefie zanurzenia występuje zabarwienie pomarańczowo-brunatne, ku górze coraz bledsze, a w strefie czołowej już tylko blado-żółte. Strefy nie zaznaczone, paski nie wykazują żadnych szczegółów. W promieniach ultrafioletowych występuje na całym pasku fluorescencja koloru fioletowo-niebieskiego, której natężenie jest słabe. W okolicy strefy czołowej barwa jest więcej niebiesko-zielona.

**Charakterystyka metod.** Sublimaty, otrzymywane w temperaturze niskiej — przy wysokości płomienia 1 cm, — składają się z pryzmatycznych kryształków kwasu cynamonowego. W wyższych temperatu-



rach otrzymuje się tylko naloty kropliste, nie fluoryzujące jak kwas cynamonowy zielono, lecz żółto.

Fluorescencję nalewki cynamonowej można uważać za cechę charakterystyczną, szczególnie próbę z kwasem solnym, eterem etylowym i chlo-roformem. Również i pozostałe próby dają w całej serii zestawienie ty-powe dla tej nalewki. Fluorescencja jest naogół dość słaba.

Trudniej byłoby zidentyfikować nalewkę za pomocą analizy kapilarnej, gdyż ani w świetle dziennym, ani w lampie fluorescencyjnej nie wy-stępują szczegóły, wyraźnie dające się odróżnić.

#### **Extractum Colae fluidum.**

Badany wyciąg zawierał 1,32% alkaloidów, 17,6% suchej pozostałości i 1,44% popiołu.

**Mikrosublimacja.** Sublimacja wyciągu nie przedstawia więk-szych trudności. Próby, wykonywane przy wysokości płomienia 1 cm, po-siadały naloty słabe, lecz sublimacja trwała w tych warunkach bardzo długo, zbierałem bowiem 6—8 odbieralników w odstępach 5-minutowych. Pierwsze odbieralniki były pokryte jeszcze kropelkami, pozostałymi po wy-parowaniu rozczynnika. Po 24 godzinach ukazały się delikatne, długie igły, dające się obserwować jedynie w ciemnym polu. Igiełek jest bardzo dużo na następnych odbieralnikach, na których zjawiają się zaraz po su-blimacji (fot. 71). Na 4 lub 5 odbieralniku obok igiełek zaczęły się pokazy-wać utwory w postaci mniejszych i większych ziarenek, przeważających w dalszych nalotach. Przechowując część nalotów w normalnych wa-runkach, stwierdziłem, że igielki wzrosły, a obok pojedynczych kryształów wyrosły agregaty w postaci pęczków i rozet. Ziarenka zaś zamieniały się na krótkie laseczki. Krystalizacja ziarenek przebiegała znacznie szybciej w eksykatorze, powstawały krótkie, tępe laseczki, wyraźnie różniące się od igiełek. Niekiedy, lecz znacznie rzadziej niż igielki, łączyły się laseczki w gwiazdy i inne konfiguracje. Przechowywane w normalnych warunkach sublimaty psuły się bardzo szybko, a nawet już na trzeci dzień.

Najlepsze wyniki sublimacji uzyskałem, stosując płomień wysokości 2 cm w oddaleniu 8 cm od płytki asbestowej. W wszystkich próbach wy-niki sublimacji były identyczne tak co do rodzaju form krystalicznych jak i co do frakcji, w jakiej występowały. Już na pierwszym odbieralniku nalot był gęsty, złożony z igiełek, większych od otrzymanych w poprzed-niej próbie. Na drugim odbieralniku obok igiełek wystąpiły liczne zia-

renka (fot. 72). W trzeciej frakcji były zawarte długie, duże igły oraz grube paleczki obok małej ilości ziarenek. Igły układały się bardzo często w gałązki. Pojedyncze igielki posiadały ostro ścięte końce. Paleczki cechowało zakończenie proste, niekiedy jednak mogłem zauważyć kryształki, rozszczerpione na obu końcach. Obok tych form występowały zaraz po sublimacji także większe i mniejsze płytki sześciokątne. Po przekrystalizowaniu sublimatu płytki te już nie wystąpiły, mogły to być zatem kryształki, narosłe prostopadle do odbieralnika (fot. 70). W czwartej frakcji igielki były znacznie mniejsze, paleczki pozostały bez zmiany, jednak ilość igielek w stosunku do paleczek zmalała. W piątej frakcji przeważały już paleczki, igielek było mało, poza tym wystąpiły w dość wielkiej ilości ziarenka, z których po 24 godzinach wyrosły krótkie, grube igielki. Na szóstym odbieralniku nalot był bardzo słaby, sublimacja dobiegała końca. Obok ziarenek zawierał nalot pojedyncze paleczki, przeważnie na końcach rozszczerpione.

Przy wysokości płomienia 3 i 4 cm sublimacja odbywała się bardzo szybko, naloty były wprawdzie bardzo obfite, lecz kryształki występowały w postaci drobnej, paleczek nie spotykałem prawie zupełnie (fot. 73). Już na pierwszym odbieralniku wystąpiły obok delikatnych igielek znaczne ilości ziarenek, dominujących na dalszych dwóch odbieralnikach, na których igielki występowały tylko sporadycznie. Po przekrystalizowaniu naloty składały się z delikatnych, długich igielek, ułożonych w wachlarze oraz z igielek grubych, pozrastanych ze sobą.

Sublimaty, obserwowane po tygodniu, były znacznie słabsze, co dowodziłoby, że zawarte na szkiełku alkaloidy sublimują nawet w temperaturze pokojowej, a naloty, zawierające same tylko igielki, zniknęły prawie zupełnie.

Przekrystalizowane z alkoholu naloty zawierały duże skupienia kryształków w postaci igieł, ułożonych w rozety i gwiazdy, nie dające się różniczkować na podstawie samej tylko formy krystalicznej (fot. 75 i 76). Dopiero mikrofluorescencja wykazała, że w nalotach znajdują się dwie substancje, z których jedna posiadała silną, niebieską fluorescencję, druga zaś znacznie słabszą, blado niebieską (tabl. II).

**Reakcje mikrochemiczne.** Kofeinę od teobrominy można rozróżnić na podstawie rozpuszczalności w chloroformie. Podczas gdy kofeina rozpuszcza się łatwo, teobromina jest trudno rozpuszczalna. Igielki, znajdujące się w pierwszych frakcjach, rozpuszczały się natychmiast, na-

tomiast ziarenka i pałeczki bardzo powoli, nierozpuszczalnych substancji nie było.

Kofeinę i teobrominę można również odróżnić za pomocą roztworu bromu i bromku potasu, z którym kofeina daje pryzmatyczne kryształki lub krótkie igielki, ułożone w pęczki i wachlarze, teobromina natomiast długie, delikatne igły, koloru żółto-czerwonego. Reakcja wypadła dodatnio, otrzymywałem dla kofeiny przeważnie drobne igielki, wachlarzowato ułożone, lekko żółtawe, teobromina tworzyła nieco dłuższe i grubsze igły czerwono zabarwione.

Po zadaniu nalołów kwasem solnym i dodaniu chlorku złota powstawały drobne, żółte igielki, ułożone w krzaczki i pęczki, wśród których nie mogłem rozróżnić utworów, powstałych z połączenia kofeiny czy teobrominy.

Z roztworem chlorku rtęciowego po zakwaszeniu kwasem solnym powstawały igielki oraz nieliczne, grube pałeczki (fot. 77). Reakcję tę, jak podają autorzy, daje tylko kofeina. Obok kryształków wystąpił w moich próbach drobny, bezpostaciowy osad, mogący pochodzić od teobrominy.

Tunmann podaje reakcję, na podstawie której można odróżnić kofeinę od teobrominy. Po zadaniu nalołu kwasem azotowym i rozpuszczeniu kryształków dodaje się azotan srebra, z którym kofeina tworzy delikatne, jak filc zbite igielki lub wełniste kępki, a w środowisku silnie kwaśnym, krótkie pałeczki. Teobromina tworzy krótkie igielki, w silnie kwaśnym środowisku prostokątne tabliczki i pałeczki. W moich badaniach stwierdziłem, że reakcja ta daje pewne wyniki. Otrzymywałem jednak prawie zawsze kępki, złożone z wełnistych igielek, charakterystycznych dla kofeiny, obok rzadziej spotykanych, filcowato zbitych, delikatnych, ostrych igielek. Teobromina tworzyła przeważnie pałeczki krótsze lub dłuższe, rzadziej występowała w postaci płytek (fot. 78 i 79). Reakcja wypadła prawie jednakowo tak w słabo jak i silnie kwaśnym środowisku.

## Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany (tabl. XIII):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Wyciąg czysty:	ciemno-czerwona	zielono-niebieska, fluorescencja dość silna
z kwasem solnym:	czerwono-brunatna, wytrąca się mleczno- brunatny osad	fioletowa, fluorescencja słaba
z amoniakiem:	szaro-brunatna, wytrąca się osad czer- wono-brunatny	jasno-zielona, fluorescencja silna
z ługiem sodowym:	żółto-brunatna, wytrąca się obfity osad, barwy brunatnej	brudno-zielona, fluorescencja słaba
Warstwa:		
eteru etylowego:	lekko żółta	blekitna, fluorescencja silna
eteru octowego:	żółta	niebieska, fluorescencja silna
eteru naftowego:	prawie bezbarwna	szarawa, fluorescencja bardzo słaba
chloroformu:	lekko żółta, lekka opalescencja	bladoniebieska, fluorescencja silna

Analiza kapilarna. Wysokość wzniesienia wyciągu wynosiła 27,5 cm. Na paskach daly się odróżnić: strefa zanurzenia, zabarwiona ciemno-brunatno, strefa brzeżna, brunatna, oddzielona od strefy zanurzenia jaśniejszym paskiem, natomiast strefa czołowa żadnych cech nie wykazywała. Ponad strefą brzeżną barwa pasków była żółto-brunatna, w strefie czołowej bledsza. W świetle ultrafioletowym strefa zanurzenia i brzeżna fluoryzowały słabo w kolorze brunatnym, ponad nimi barwa przechodziła w szarą, intensywniejszą, w strefie czołowej wystąpiła najsilniejsza fluorescencja o zabarwieniu niebieskim. Na paskach można było w promieniach ultrafioletowych zauważyć drobne kryształki, fluoryzujące dość silnie niebiesko.

Charakterystyka metod. Mikrosublimacja, dająca się z łatwością przeprowadzić, jest najlepszym, najdokładniejszym sposobem badania tego preparatu. Sublimaty są tak charakterystyczne, że z łatwością poznaje się je w każdej frakcji. Kofeina, sublimując w postaci igiełek, przechodzi w pierwszych frakcjach, teobromina zaś sublimuje później, tworząc paleczki i ziarenka. W mikroskopie fluorescencyjnym kryształki kofeiny zabarwiają się słabo niebiesko, teobrominy zaś intensywnie nie-

biesko. Reakcje mikrochemiczne, wypadające dodatnio i wyraźnie, stanowią dopełnienie mikrosublimacji.

Analiza fluorescencyjna daje charakterystyczne dla wyciągu kola zabarwienia. Należy zwrócić uwagę na fioletowy kolor fluorescencji po dodaniu do wyciągu kwasu solnego, oraz na zielony kolor, powstający po zadaniu amoniaku. W eterze etylowym i octowym rozpuszcza się tak kofeina jak i teobromina, fluorescencja ich po wyklóceniu z wyciągiem jest intensywna, niebieska, warstwa wyciągowa natomiast barwi się zielono. W chloroformie rozpuszcza się łatwiej kofeina, teobromina słabo, co też uwidacznia się w fluorescencji roztworu chloroformowego, słabo niebieskiej. Teobromina fluoryzuje silnie niebiesko, niema jej zatem w roztworze chloroformowym. W eterze naftowym nie rozpuszczają się ani kofeina ani teobromina, eter pozostaje zatem prawie bez fluorescencji. Przy dłuższym naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi barwa stopniowo słabnie, ginąc po około pół godzinie zupełnie, po kilku godzinach wraca jednak w całej pełni.

Na paskach kapilarnych wyciąg nie wznosi się wysoko. Zabarwienie pasków czerwono-brunatne, przechodzące w słabszy odcień ku górze. Fluorescencja strefy czołowej dowodzi obecności alkaloidów, a silnie niebiesko fluoryzujące drobne kryształki, pojawiające się w świetle ultrafioletowym, stanowią również pewien moment analityczny.

#### **Extractum Colae Ph. Helv. V.**

Wyciąg Kola farmakopei szwajcarskiej V jest wyciągiem suchym, w wodzie łatwo i klarownie rozpuszczalnym, i posiada zabarwienie brunatno-czerwone. Badany wyciąg zawierał 14,89% kofeiny i teobrominy.

**Mikrosublimacja.** Sublimację wykonywałem z suchego wyciągu, stosując wysokość płomienia, jak przy Extractum Colae fluidum, 1, 2, 3 i 4 cm. Z ziarenka wyciągu, wielkości ziarna gorczycy, otrzymywałem znacznie gęstsze naloty, niż z 2--3 kropel wyciągu płynnego. Najlepsze wyniki dawała sublimacja przy wysokości płomienia 2 cm. Sublimaty składały się w pierwszej frakcji z delikatnych igiełek. Na dalszym odbieralniku obok igiełek występowały drobne, silnie przeświecające ziarenka, których ilość na trzecim odbieralniku znacznie wzrosła. Obok małych igiełek znajdowały się znacznie większe, ostro zakończone, oraz nieco krótkich, grubych pałeczek. Dalsze odbieralniki zawierały już tylko pałeczki obok niewielkiej ilości małych ziarenek. Przekryształizowane naloty

odpowiadały zupełnie otrzymanym przy Extr. Colae fluidum, jak również i naloty, sporządzone w wyższych temperaturach. W mikroskopie fluorescencyjnym igielki fluoryzowały blado-niebiesko, paleczki i ziarenka błękitno.

Reakcje mikrochemiczne wykonałem na sublimatach tymi samymi odczynnikami, jak przy poprzednim wyciągu, wypadaly one identycznie.

Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Suchy wyciąg:	brunatno-czerwona	szaro-niebieska, fluorescencja słaba
roztwór wodny 1 + 5:	jasno-czerwono-brunatna,	zielono-niebieska, fluorescencja silniejsza
z kwasem solnym:	czerwono-brunatna, wytrąca się osad barwy mlecznej	szaro-niebiesko-fioletowa
z amoniakiem:	szaro-brunatna, wytrąca się osad barwy brunatnej	jasno-zielona, fluorescencja dość silna
z ługiem sodowym:	brunatna, wytrąca się osad barwy brunatnej	oliwkowa, fluorescencja słaba
Warstwa:		
eteru etylowego:	bezbarwna	niebieska, fluorescencja silna
eteru octowego:	czerwono-brunatna	niebieska, ciemniejsza
eteru naftowego:	bezbarwna	różowawa, fluorescencja słaba
chloroformu:	lekko żółta	mleczno-niebieska

Analiza kapilarna. Roztwór wodny wyciągu wznosi się na paskach kapilarnych na wysokość 17 cm. W strefie zanurzenia paski są zabarwione brunatno. Lekko zaznacza się strefa brzeżna w postaci paska brunatno-żółtego, od którego idzie ku górze lekko żółte zabarwienie, bardzo niktę w strefie czołowej. W lampie fluorescencyjnej paski zabarwiały się prawie na całej długości szaro-niebiesko, miejscami występowały niebieskie plamy, szczególnie bliżej strefy czołowej. Na paskach były widoczne małe kryształki, fluoryzujące blado niebiesko lub silnie niebiesko. Kryształki te obficie występowały w połowie pasków kapilarnych.

Charakterystyka metod i porównanie wyników. Mikrosublmacja daje obrazy, odpowiadające w zupełności obrazom z Extr. Colae fluidum.

Fluorescencja wyciągu nie odbiegała w zasadzie od wyciągu płynnego. Jest to dowodem, że fluorescencja wyciągów z orzeszków koła jest charakterystyczną, może mieć zatem zastosowanie jako metoda analityczna. Z drugiej strony nie daje możliwości stwierdzenia, jaką metodą wyciąg został sporządzony.

Paski kapilarne tego wyciągu barwią się żółto, wysokość wzniesienia jest znacznie niższa, niż wyciągu płynnego. Pewna różnica uwidatnia się w fluorescencji pasków. Podczas gdy wyciąg płynny fluoryzuje więcej brunatno i dopiero w górnej części paska daje niebieską fluorescencję, to wyciąg suchy daje fluorescencję szaro-niebieską na całej długości pasków, a poza tym występują jeszcze plamy, zabarwione ciemniej niebiesko. Paski jednego i drugiego wyciągu wykazują w świetle ultrafioletowym obecność drobnych kryształków, fluoryzujących niebiesko, mniej lub więcej intensywnie.

Zestawiając wyniki badań należy stwierdzić, że poszczególne metody pozwalają rozpoznać wyciągi z orzeszków koła, nie można natomiast rozróżnić ich między sobą. Najcharakterystyczniejsze momenty występują w fluorescencji i mikrosublmacji, a szczególnie w tej ostatniej.

### **Tinctura Colchici.**

Badaniu poddałem nalewkę, sporządzoną według przepisu farmakopei niemieckiej V. Posiadała ona ciężar właściwy 0,904 i zawierała 0,038% kolchicyny, 1,74% suchej pozostałości oraz 0,06% popiołu.

**Mikrosublmacja.** Nalewkę badałem przy wysokości płomienia 1—4 cm. W wszystkich próbach otrzymywałem słabe naloty, złożone tylko z drobnych kropelek i punkcików, nie zmieniających się przy dłuższym stanie (fot. 80). Przy wysokości płomienia 4 cm naloty tworzyły gęstą, nieprzezroczystą powłokę, złożoną z wymienionych wyżej drobnych punkcików. Po przekrystalizowaniu powstawały tylko większe oleiste krople, form krystalicznych w żadnym nalocie nie spotykałem (fot. 81).

W mikroskopie fluorescencyjnym wykazywały naloty oraz krople po przekrystalizowaniu nalotów dość silną fluorescencję żółto-zieloną, intensywniejszą w kroplach dużych (tabl. III).

**Reakcje mikrochemiczne.** Z jodem w jodku potasu wytworzyły się bardzo szybko nieregularne kryształki w postaci płytek (fot. 82).

Z kwasem krzemo-wolframowym powstawały drobne igielki i złogi białej, bezkształtnej masy (fot. 83).

Z kwasem wanadyno-siarkowym otrzymywalem zielone zabarwienie.

Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany (tabl. XIV):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	brunatno-żółta	ciemno-zielona, fluorescencja słaba
z kwasem solnym:	jasno-zielonkawa, wytrąca się obfity, biały osad	ciemno-zielona
z amoniakiem:	barwa bez zmiany, lekka opalescencja	niebiesko-zielona
z ługiem sodowym:	bez zmiany	niebiesko-zielona
Warstwa: eteru etylowego:	bezbarwna	żółto-zielona, fluorescencja silna
eteru octowego:	żółta	żółto-zielona fluorescencja słabsza
eteru naftowego:	bezbarwna	nie fluoryzuje, powstaje lekka opalescencja
chloroformu: nalewki:	bezbarwna brunatno-żółta	żółto-zielona ciemno zielona

Analiza kapilarna. Na pasku kapilarnym wzniosła się nalewka do wysokości 35 cm. Cały pasek był zabarwiony słabo zielonkawo i nie wykazywał podziału na strefy. Jedynie strefa zanurzenia odróżniała się znacznie ciemniejszą zielenią od wyższych części paska, w których, w miarę wysokości, zabarwienie bladeo coraz bardziej. Obraz fluorescencyjny pasków charakteryzuje się lekko zieloną barwą w strefie zanurzenia oraz około 2 cm ponad nią, przechodzącą stopniowo w szaro-zieloną, szarą, a w strefie czołowej szaro-fioletową, ponad nią wystąpił wąski pasek szaroniebieski. Paski, przygotowywane z dwóch kupnych nalewek, dawały identyczne obrazy.

Charakterystyka metod. Mikrosublimaty składają się wyłącznie z drobnych ziarenek i kropelek. Formy krystaliczne nie występują zupełnie, nawet po przekryształowaniu. Fluorescencja żółto-zielona świadczy o obecności alkaloidu w sublimatach. Reakcje mikrochemiczne na kolchicynę wypadały dodatnio.

Fluorescencja nalewki charakteryzuje się zabarwieniem zielonym, różnym tylko w odcieniach dla całej badanej serii. Kolchicyna nie roz-



puszcza się w eterze naftowym, na co wskazuje brak fluorescencji po wyczerpaniu tym rozpuszczalnikiem. Zabarwienie eteru etylowego po wyklóceniu z nalewką jest w świetle ultrafioletowym prawie identyczne z fluorescencją mikrosublimatów, szczególnie kropeł, powstałych po przekryształizowaniu.

Analiza kapilarna nie wykazuje charakterystycznych cech odróżniających. Jedynie zielonkawe zabarwienie pasków i żółto-zieloną fluorescencję w strefie zanurzenia możnaby uważać za pewnego rodzaju wskazówki obecności kolchicyny.

Z zastosowanych w moich badaniach metod pewniejsze wyniki daje jedynie fluorescencja. Analiza kapilarna i mikrosublimacja wykazują mało momentów analitycznych.

#### **Tinctura Celocynthidis.**

Nalewka, sporządzona według przepisu farmakopei niemieckiej V, posiadała ciężar właściwy 0,875 i zawierała 2,16% suchej pozostałości.

**Mikrosublimacja.** Na drodze mikrosublimacji uzyskiwałem naloty, składające się z bezpostaciowych, lekkich mgielek, złożonych z drobnych kropełek i punkcików. Sublimacja przebiegała tak samo przy wysokości stożka płomienia 1 cm, jak i 4 cm. Na pierwszych odbieralnikach z reguły można było zauważyć, że nalot układał się w małe kępki, czego już następne odbieralniki nie wykazywały (fot. 84). Zjawisko to było spowodowane prawdopodobnie parą rozpuszczalników. Obserwowane w ciemnym polu naloty silnie przeświecały. W kropli alkoholu rozpuszczały się zupełnie, tworząc na brzegu kropli złogi drobnych punkcików. Form kryształicznych w żadnym wypadku nie stwierdziłem (fot. 85). Powtórne przekryształizowanie z alkoholu nic w obrazach nie zmieniło. Sublimaty nie ulegały zmianie ani po 24 godzinach ani po tygodniu.

Naloty, badane w mikroskopie fluorescencyjnym barwiły się zielonkawo-szaro, przy czym natężenie fluorescencji było stosunkowo słabe (tabl. III).

**Reakcje mikrochemiczne.** Nalot zadany stężonym kwasem siarkowym zabarwił się jasno-czerwono, zabarwienie nie znikало nawet po dłuższym staniu.

Z odczynnikiem Fröhdego powstawało zabarwienie zielono-czerwone.

Z kwasem wanadyno-siarkowym powstawało zabarwienie czerwone, szybko przechodzące w czerwono-niebieskie.

Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany (tabl. XV):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	lekko cytrynowa	blado-niebieska
z kwasem solnym:	bez zmiany, lekka opalescencja	szaro-zielona, fluorescencja silniejsza
z amoniakiem:	zielono-żółta, silna opalescencja	brudno-niebiesko-zielona, fluorescencja słabsza
z ługiem sodowym:	czysto żółta	niebiesko-zielona, fluorescencja słabsza
Warstwa: eteru etylowego:	bezbarwna	bardzo lekko-niebieska- wa fluorescencja silna
eteru octowego:	zielonkawa	mleczno-niebiesko-zie- lona
eteru naftowego: chloroformu:	bezbarwna lekko żółtawa	nie fluoryzuje mleczno-niebiesko-zie- lona
nalewki:	zielonkawa	blado-niebieska

Analiza kapilarna. Wysokość wzniesienia nalewki wynosiła 36,5 cm. Pasek był cały prawie bezbarwny, podziału na strefy brak zupełnie. W lampie fluorescencyjnej cały pasek barwił się równomiernie zielonkawo-szaro, przy czym barwa stawała się ku górze coraz słabsza.

Charakterystyka metod. Obrazy mikrosublimatów przedstawiają się w postaci lekkich mgielek, nie zmieniają się nawet po tygodniu i nie krystalizują. A zatem i ta metoda nie daje pewnych i charakterystycznych momentów analitycznych. Reakcje mikrochemiczne, znane z literatury, wypadły na mikrosublimatach dodatnio i pod mikroskopem bardzo dobrze i wyraźnie.

Podstawową barwą fluorescencji badanej nalewki jest niebieska, wpadająca w zieloną, uwydatniająca się szczególnie w nalewce czystej, po wyklóceniu z eterem octowym i chloroformem oraz w wodnistej pozostałości po odparowaniu spirytusu, użytej do wyklócenia z rozczynnikami organicznymi. Natomiast po dodaniu do nalewki odczynników wpada zabarwienie zdecydowanie w kolor zielony. Na uwagę zasługuje nierozpuszczalność lub bardzo słaba rozpuszczalność kolocyntyny w eterze etylowym, pozostającym prawie bezbarwnym, mleczno-białym lub co najwyżej z odcie-

niem lekko niebieskawym. Fluorescencja tej nalewki różni się wyraźnie od wszystkich innych substancyj, przeze mnie badanych.

Analiza kapilarna nie daje zupełnie momentów analitycznych, które pozwalałyby na pewne jakościowe stwierdzenie.

Sądzę, że mimo braku charakterystycznych cech tak w analizie kapilarnej jak i mikrosublimacji, będzie można wziąć te próby tylko łącznie z fluorescencją pod uwagę, i to wtenczas, gdy badania obejmą wszystkie przetwory galenowe.

#### **Extractum Hydrastis canadensis fluidum.**

Do badań używałem wyciągu, sporządzonego według przepisu farmakopei niemieckiej V, który posiadał ciężar właściwy 0,985 i zawierał 2,34% alkaloidów i 23,6% suchej pozostałości.

**Mikrosublimacja.** Jak zwykle, rozpocząłem ogrzewanie wyciągu płomieniem, wysokości 1 cm. Pierwsze dwa odbieralniki były z reguły pozbawione jakiegokolwiek nalotu, na trzecim spotykałem raz po raz bardzo słabe naloty w postaci drobnych, tłustych kropelek. Czwarty odbieralnik zawierał nalot, wprawdzie słaby jeszcze, składający się z drobnych kropelek. Ilość i wielkość kropelek wzrosła na dalszych 2 odbieralnikach. Form krystalicznych w żadnym sublimacie nie stwierdziłem. Po 24 godzinach kropelki wytwarzały w sobie jak gdyby drobne kryształki, silnie świecące w ciemnym polu. Obserwując codziennie sublimaty zauważyłem, że stopniowo w miejsce kropelek powstawały delikatne kryształki w postaci cienkich pałeczek. Po przekryształizowaniu nalotów powstawały grube, pryzmatyczne kryształki, ułożone przeważnie pojedynczo, po części zaś pozrastane ze sobą w daszki lub gwiazdki.

Przy wysokości stożka płomienia 2 cm sublimacja odbywała się znacznie szybciej. Już na drugim odbieralniku wystąpiły kropelki, nieco większe niż w próbie poprzedniej, zachowujące się tak samo. Na piątym lub szóstym odbieralniku występowały obok kropelek małe, żółtawe kryształki w postaci krótkich igiełek lub pałeczek. Krzyształki, powstałe po 24 godzinach z kropelek, różniły się wyraźnie od żółtych i znacznie mniejszych pałeczek i igiełek, występujących zaraz po sublimacji.

Najlepsze sublimaty uzyskiwałem przy wysokości stożka płomienia 3 cm. Już na pierwszym odbieralniku wystąpiły opisane wyżej kropelki, obok nich drobne ziarenka (fot. 86). W miarę postępującej sublimacji krople stawały się znacznie większe, krystalizując po kilku godzinach.

Igły te układały się przeważnie w gwiazdy i rozety. Reakcja z kwasem azotowym jest charakterystyczna dla berberyny i wypadła na żółtych kryształkach zawsze dodatnio.

Z jodem i jodkiem potasu powstawały osady bezpostaciowe, kilkakrotnie zauważyłem jednak brunatno zabarwione pałeczki.

Sublimaty, zadane rozcieńczonym kwasem siarkowym i kroplą świeżo sporządzonego roztworu nadmanganianu potasu, dawały po usunięciu powstającego braunsztynu silną lazurową fluorescencję, charakterystyczną dla hydrastyniny.

Dodatnio wypadła także reakcja Grutterinka, polegająca na przeprowadzeniu hydrastyny w nadmanganian hydrastyniny. Sublimat rozpuszczałem w kropli kwasu azotowego i ostrożnie odparowywałem. Pozostałość, zadaną kroplą amoniaku, odparowywałem ponownie, po czym rozpuszczałem w wodzie i zadawałem roztworem nadmanganianu potasu. Powstawały romboidalne kryształki oraz igły romboidalne, przeważnie z sobą porastane, zabarwione fioletowo (fot. 94).

Na sublimatach, w których występowały większe skupienia igiełek, fluoryzujących niebiesko, wykonałem reakcję z dwuchromianem potasu na obecność hydrastyniny. Tylko w jednym wypadku otrzymałem osad w postaci kwadratowych płytek i cienkich igieł, zabarwionych mniej lub więcej pomarańczowo (fot. 95). Obok fluorescencji reakcja ta świadczyłaby o obecności hydrastyniny w sublimatach.

## Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany (tabl. XVI):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Wyciąg czysty:	czarno-brunatna	zielonkawo-żółta, fluorescencja bardzo silna
z kwasem solnym:	czerwono-brunatna, wytrąca się żółty osad	zielono-niebieska, fluorescencja bardzo silna
z amoniakiem:	ciemno-czerwono-brunatna	oliwkowo-zielona, fluorescencja znacznie słabsza
z ługiem sodowym:	jak z amoniakiem, wytrąca się żółtawy osad	zielona, fluorescencja silna
Warstwa: eteru etylowego:	lekko żółta	jasno-błękitna, fluorescencja silna
eteru octowego:	brunatna, częściowo wyciąg miesza się z eterem	brudno-oliwkowa, fluorescencja słaba
eteru naftowego:	bezbarwna	błękitna, fluorescencja silna
chloroformu:	lekko żółtawa	żółto-zielona, fluorescencja silna
wyciągowa:	brunatna	brunatna

**Analiza kapilarna.** Analiza kapilarna daje charakterystyczne obrazy. Wyciąg wznosi się na wysokość 34 cm, tworząc na paskach dwie części: dolną, żółto zabarwioną, sięgającą do wysokości około 26 cm, i górną, koloru szarego. Strefa zanurzenia, lekko zaznaczona, cechuje się barwą oliwkowo-żółtą. Strefa brzeżna nie występuje wyraźnie, barwa ponad strefą zanurzenia staje się silnie zielono-żółtą, ku górze przechodząc w czysto żółtą. Na wysokości 26 cm urywa się barwa żółta prawie nagle, a pasek zabarwia się szaro. W świetle dziennym strefy czołowej nie widać. W lampie fluorescencyjnej występuje silna, charakterystyczna fluorescencja. Zabarwiona zielono-żółto i żółto część paska świeci bardzo silnie, barwiąc się złoto-żółto. Górna, szara część fluoryzuje również silnie w kolorze zielonkawo-niebieskim. Na pograniczu między obydwoma częściami powstaje zabarwienie zielone. W promieniach ultrafioletowych zaznacza się też strefa czołowa w postaci lekkiego paska żółto-zielonego, ułożonego nad częścią zielonkawo-niebieską.

**Badania dodatkowe.** W wyciągach, sporządzonych w Zakładzie Farmacji Stosowanej, a przechowywanych przez dłuższy czas, powstawały w wielu wypadkach krystaliczne utwory, osadzające się na dnie

i na ścianach naczyń. Osady te były niekiedy bardzo duże, i składały się z dużych, dobrze wykształconych kryształów. Po przemyciu ich zimną wodą przedstawiały pryzmy i płytki o żółtawym zabarwieniu. Poszczególne kryształki poddałem badaniu w lampie fluorescencyjnej i mikrosublimacji.

Większość pryzm i płytek dawała fluorescencję zielono-żółtą, niekiedy z odcieniem niebieskawym. Kilka płytek fluoryzowało wyraźnie lazuruwo, a w niektórych skupieniach wystąpiło także silnie żółte zabarwienie.

Wyizolowane kryształki o fluorescencji zielono-żółtej poddałem mikrosublimacji, otrzymując obfite naloty w postaci kropel, z których w krótkim czasie powstały masy krystaliczne. Z kwasem wanadyno-siarkowym dawały pomarańczowe zabarwienie, a po utlenieniu nadmanganianem fluoryzowały silnie lazuruwo. Dowodzi to, że były to kryształy hydrastyny.

Kryształy żółto fluoryzujące sublimowały w postaci igieł żółto zabarwionych, które z kwasem azotowym tworzyły charakterystyczne dla berberyny żółte igły.

Lazuruwo fluoryzujące kryształy wytwarzały sublimaty w postaci delikatnych igielek, fluoryzujących także lazuruwo, a z nadmanganianem potasu tworzyły fioletowe igły nadmanganianu hydrastyniny. Wyniki reakcyj były zawsze bardzo wyraźne i charakterystyczne.

**C h a r a k t e r y s t y k a m e t o d.** Mikrosublimacja daje wyniki dobre i charakterystyczne. Nalot kroplisty, powstający przy sublimacji, zawiera w dalszych frakcjach żółto zabarwione pałeczki oraz cienkie igielki. Kropelki w krótkim czasie wykrystalizowują, tworząc masę krystaliczną, inne kryształki pozostają bez zmian. Fluorescencja wskazuje na obecność trzech różnych substancyj, fluoryzujących zielono-żółto, czysto żółto i lazuruwo. Reakcje mikrochemiczne wskazują również na obecność trzech składników, hydrastyny, berberyny i hydrastyniny. Fluorescencja dowodzi, że hydrastynina, produkt utlenienia hydrastyny, zawarta jest już w wyciągu, wskazują na to również kryształki w osadzie, powstałym w długo przechowywanych wyciągach.

Fluorescencja wyciągu jest charakterystyczna i bardzo intensywna. Dominuje zabarwienie zielone w odcieniach od żółto-zielonego do niebiesko-zielonego. Na szczególną uwagę zasługuje zabarwienie wyciągu po dodaniu kwasu solnego i ługu sodowego. Alkaloidy w eterze etylowym nie rozpuszczają się prawie zupełnie, czego dowodzi brak zabarwienia w promieniach ultrafioletowych. Eter naftowy fluoryzuje blado-niebiesko,

a chloroform seledynowo. Rozpoznanie wyciągu na drodze analizy fluorescencyjnej jest bardzo łatwe i pewne.

Obrazy kapilarne posiadają również wartość analityczną, szczególnie w połączeniu z fluorescencją. Paski są zabarwione do  $\frac{2}{3}$  wysokości wzniesienia zielono-żółto, powyżej szaro. Część zabarwiona fluoryzuje intensywnie żółto, szara zaś zielono-niebiesko.

### **Tinctura Ipecacuanhae.**

Nalewka, sporządzona według przepisu farmakopei niemieckiej, posiadała ciężar właściwy 0,896 i zawierała 0,202% alkaloidów.

**Mikrosublimalcja.** Sublimacja nalewki, przeprowadzona w niskiej temperaturze, przy wysokości płomienia 1 cm a w oddaleniu 9 cm od płytki asbestowej, dawała dość obfite naloty. W polu widzenia występowały drobne kropelki, składające się jak gdyby z dwóch stref, zewnętrznej jaśniejszej i wewnętrznej ciemniejszej (fot. 96). Kropelki te były zabarwione mniej lub więcej żółto. Wyżej wymienione szczegóły występowały wyraźniej w ciemnym polu (fot. 97). Naloty nie ulegały zmianie nawet po tygodniu. W niektórych kropelkach jądro wykazywało jednakże już bezpośrednio po sublimacji tendencję krystalizacji, tworząc drobne igielki. Wypadki te były jednak odosobnione, i tylko w kilku sublimatach zauważyłem obecność kropelek z krystaliczną zawartością. Po przekrystalizowaniu z chloroformu powstawały bardzo drobne kryształki w postaci płytek, przeważnie zrosniętych ze sobą. Obok kropelek występowały bardzo drobne, silnie przeświecające ziarenkowate utwory, rozsiane po całym polu widzenia.

Podobne naloty otrzymywałem także przy wysokości płomienia 3 cm, przeważały jednak drobne ziarenka, gęsto ułożone na odbieralniku i zabarwione brunatno (fot. 98). Przy dłuższym staniu zmianie nie ulegały.

W aparacie mikrofluorescencyjnym zabarwiały się naloty dość intensywnie. Tak kropelki jak i ziarenka fluoryzowały zielonkawo-błado-niebiesko (tabl. III).

**Reakcje mikrochemiczne.** Jod z jodkiem potasu powodował powstanie ziarnistego, żółtego osadu, oraz niewielkiej ilości żółtych igielek, ułożonych w gałeczki (fot. 99).

Odczynnik Fröhdego rozpuszczał nalot, po dodaniu do tego roztworu kropli rozcieńczonego kwasu siarkowego powstawało jasno-zielone zabarwienie, utrzymujące się przez kilka godzin.

Po zadaniu — według Tunmanna — kwasem molibdeno-siarkowym nalot uległ rozpuszczeniu, zabarwiając się lekko czerwono. Tunmann podaje powyższą reakcję jako charakterystyczną dla cefaeliny. Obok barwy czerwonej zauważyłem w każdej próbie, że brzeg kropli odczynnika z początku stawał się silnie szmaragdowo-zielony, po pewnej chwili dopiero barwa czerwona dominowała. Stopniowo kolor czerwony przechodził w brunatny, zielony i po mniej więcej godzinie pozostał już niezmiennie żółty. Reakcja powyższa wypadła dodatnio w każdej próbie.

**Fluorescencja:** Barwa nalewki i zmiany (tabl. XVII):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	brunatno-żółta	zielonkawo-niebieska
z kwasem solnym:	zielonkawo-żółta	niebiesko-szara z lekkim odcieniem zielonkawym
z amoniakiem:	jak nalewka czysta	jak nalewka czysta
z ługiem sodowym:	niedco jaśniejsza	niebieskawo-zielona, fluorescencja słaba
Warstwa:		
eteru etylowego:	bezbarwna	szarawa
eteru octowego:	brunatno-żółta, warstwa nalewki ulega rozpuszczeniu	zielono-niebieska
eteru naftowego:	bezbarwna	nie fluoryzuje
chloroformu:	lekko żółta, lekka opalescencja	niebieskawo-zielona, fluorescencja silna
nalewki:	brunatna	jasno-niebieska

**Analiza kapilarna.** Na paskach kapilarnych wznosiła się nalewka na wysokość 34 cm. Paski zabarwiały się lekko żółto, w dolnych partiach zabarwienie to było silniejsze, ku górze słabło, tworząc dopiero w strefie czołowej pasemko, zabarwione lekko brunatno. Podziału na strefy brak, prócz strefy czołowej. W lampie fluorescencyjnej zabarwiają się części paska w strefie zanurzenia i brzeżnej szaro-niebiesko, po czym kolor przechodzi w blado-niebieski, świecący znacznie silniej, niż partia poprzednia. Ku górze znowu przechodzi barwa w szaro-niebieską, którą wykazuje również strefa czołowa.

**Charakterystyka metod.** Zestawiając wyniki moich badań nad Tinct. Ipecacuanhae zwrócić muszę uwagę przede wszystkim na charakterystyczną fluorescencję, jaką daje nalewka czysta i po zadaniu odczynnikami względnie wyczerpaniu rozpuszczalnikami organicznymi. Do-



minuje blado-zielono-niebieski kolor, który zmienia się tylko pod wpływem ługu sodowego na zielony. Bardzo intensywną fluorescencję dają rozpuszczalniki organiczne — prócz eteru naftowego, a blado-niebieską eter etylowy. Mimo, że dominującą barwą fluorescencji w Tinct. Aconiti jest także niebieska, to różnice są tak wyraźne, że wykluczają prawie pomyłkę.

Mikrosublimację nalewki należy przeprowadzać w niskiej temperaturze, otrzymuje się wtenczas sublimaty, złożone z drobnych kropelek, lekko żółtawych, o charakterystycznej budowie, oraz jeszcze drobniejszych ziarenek, rozsianych po całym polu widzenia. W kilku wypadkach stwierdziłem tendencję do krystalizacji kropelek, powstawały z nich cienkie igielki. Naloty, przechowywane przez czas dłuższy, nie ulegały zmianom. Fluorescencja mikrosublimatów wykazuje tylko jedną barwę, zielono-niebieską. Reakcje mikrochemiczne na emetynę i cefaelinę wypadają dodatnio. Wykonując reakcję Tuomanna na cefaelinę stwierdziłem, że obok barwy czerwonej powstaje na brzegu kropli odczynnika intensywne szmaragdowe zabarwienie, które zostaje zakryte powstałą wewnątrz kropli barwą czerwoną.

Formy krystaliczne jak również i reakcje mikrochemiczne świadczą o tym, że w sublimatach zawarte są oba główne alkaloidy wymiotnicy, emetyna i cefaelina, nie różniły się one barwą fluorescencji.

Obraz kapilarny nalewki w świetle dziennym nie wykazuje cech specjalnych, natomiast w połączeniu z fluorescencją daje się zastosować do analizy nalewki. Dolne partie pasków fluoryzują szaro, ku górze przechodzą w blado-niebieskie zabarwienie, by w części czołowej wrócić do szarego.

#### **Tinctura Sabadillae.**

Badana nalewka wykazywała ciężar właściwy 0,906 i zawierała 3,18% suchej pozostałości oraz 0,12% popiołu.

**Mikrosublimacja.** Jak w wszystkich próbach, rozpocząłem badanie, ogrzewając nalewkę po wyparowaniu spirytusu płomieniem wysokości 1 cm i zbierając odbieralniki co 5 minut. Pierwsze cztery odbieralniki nie zawierały nalotów, dopiero na piątym pokazała się lekka mgielka, złożona z bardzo drobnych ziarenek. Podobne mgielki znajdowały się na dalszych dwóch szkiełkach, form krystalicznych brak zupełnie.

Po podwyższeniu stożka płomienia do 2 cm obraz mikroskopowy nalotu nie zmienił się, nastąpiło jedynie przyspieszenie sublimacji, gdyż pierwszy nalot ukazał się już na trzecim odbieralniku. W tych warunkach sublimacja trwała bardzo długo, zebrałem bowiem w odstępach 5-cio minutowych 6 nalotów.

Przy wysokości płomienia 3 cm uzyskiwałem obfite naloty na drugim i dalszych trzech odbieralnikach. Na drugim tworzyła się tylko mgielka, jak w poprzednich próbach, natomiast na dalszych szkiełkach zauważyłem już twory krystaliczne. Były one nieliczne i tworzyły nieregularne masy krystaliczne. Dalsze obserwacje wykazały, że mgielki składają się z drobnych kropelek, które złączywszy się w większe skupienia wykazują tendencję do krystalizacji. Powstają zatem oleiste krople z krystaliczną masą wewnątrz, niekiedy w postaci igieł lub gałązek. Po kilku dniach wykrystalizowały z kropelek duże masy krystaliczne, z których po przekryształizowaniu powstały małe igielki, zbite w masę (fot. 103).

Przy wysokości płomienia 4 cm otrzymywałem bardzo dobre sublimaty. Już na pierwszym odbieralniku widoczny był obfity nalot, składający się z dużych kropelek, gęsto obok siebie ułożonych (fot. 100). Obserwowane w ciemnym polu wykazywały bardzo często ciemniejsze jądro, rosnące stopniowo. Po kilku godzinach okazało się, że w kropelkach powstały kryształki w postaci igieł lub mas. Po kilku dniach powstały duże, zbite masy krystaliczne obok nielicznych drobnych ziarenek (fot. 101). Przekryształizowane z alkoholu naloty zmieniły się na duże agregaty krystaliczne w postaci gałązek, złożonych z grubych igieł (fot. 102). Obrazy te są dla sublimatów z *Tinct. Sabadillae* bardzo charakterystyczne.

W mikroskopie fluorescencyjnym powstawała fluorescencja zaledwie błądo niebieska, która po kilku minutach zamieniała się na zupełnie białą (tabl. III). Zabarwienie to dawały wszystkie sublimaty oraz wszystkie rodzaje utworów w sublimatach. Innego zabarwienia nie stwierdziłem.

**Reakcje mikrochemiczne.** Po zadaniu nalotu dymiącym kwasem solnym i lekkim podgrzaniu powstawało wiśniowe zabarwienie, bardzo wyraźne i utrzymujące się przez kilka dni.

Kwas siarkowy rozpuszcza nalot, zabarwiając się z początku żółto, po kilku godzinach barwa to zmienia się na różową i stopniowo na czerwoną.

Z chlorkiem rtęciowym powstawały po uprzednim rozpuszczeniu nalotu w rozcieńczonym kwasie solnym osady krystaliczne w postaci cienkich, mlecznych igieł o jedwabistym wyglądzie (fot. 104). W kilku próbach otrzymałem zamiast igielek tylko bezpostaciowy osad.

Chlorek złota łączy się z nalotem po rozpuszczeniu w rozcieńczonym kwasie solnym, tworząc krótkie, cienkie igły o pomarańczowo-złotym zabarwieniu (fot. 105).

Wszystkie reakcje — prócz kilku z chlorkiem rtęciowym wypadły wyraźnie i dodatnio.

**Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany (tabl. XVIII):**

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	czerwono-brunatna	szaro-niebieska, fluorescencja słaba
z kwasem solnym:	żółto-brunatna	brudno zielono-niebieska, fluorescencja słaba
z amoniakiem:	czerwono-brunatna	brudno zielona, fluorescencja słaba
z ługiem sodowym:	żółto-brunatna	brudno zielona, fluorescencja słaba
Warstwa:		
eteru etylowego:	bezbarwna	szarawa
eteru octowego:	brunatna, nalewka rozpuszcza się	brudno zielona
eteru naftowego:	bezbarwna	szarawa
chloroformu:	lekko żółtawa	żółto-zielona
nalewki:	brunatna	brudno zielona

**Analiza kapilarna.** Na paskach wznosi się nalewka na wysokość 34,5 cm. Paski zabarwiają się lekko brunatno, nieco silniej w strefie zanurzenia i w strefie brzeżnej. Szczegółów żadnych paski kapilarne poza tym nie wykazują. W lampie fluorescencyjnej powstaje słaba, szara fluorescencja w strefie zanurzenia i brzeżnej, powyżej kolor przechodzi stopniowo w fioletowy, i już na wysokości 14--15 cm jest równomiernie fioletowy jak w części paska, pozostałej ponad strefą czołową.

**Charakterystyka metod.** Mikrosublmacja daje najlepsze wyniki w wyższej temperaturze. Otrzymywałem przy wysokości płomienia 4 cm naloty, złożone z kropelek, często zawierających utwory krystaliczne. Przy dłuższym staniu prawie wszystkie naloty zmieniły się w kry-

staliczne. Bardzo charakterystyczne kryształy powstawały po przekrystalizowaniu nalotów, tworząc duże agregaty grubych igieł. Naloty fluoryzowały blado-niebiesko i dawały reakcje mikrochemiczne na weratrynę wyraźnie.

Rozpoznanie nalewki za pomocą obrazu fluorescencyjnego jest dzięki charakterystycznemu zabarwieniu poszczególnych prób bardzo łatwe. Szczególnie zwraca uwagę fluorescencja próby po wyczerpaniu chloroformem, o zabarwieniu żółto-zielonym. Eter etylowy fluoryzował blado-niebiesko. Kolor niebieski, występujący w czystej nalewce w odcieniu szarym, zachowuje się jeszcze tylko w próbie z kwasem solnym, przechodząc w brudno-zielono-niebieski. Reszta prób wykazuje fluorescencję brudno-zieloną, tak samo i warstwy nalewki po wyczerpaniu rozpuszczalnikami organicznymi.

Paski kapilarne nie wykazują żadnych cech charakterystycznych. W lampie fluorescencyjnej fluoryzuje tylko dolna część paska słabym, szarym kolorem.

Oznaczenie tożsamości nalewki daje się zatem przeprowadzić dokładnie metodą fluorescencji i mikrosublmacji, gdzie występują charakterystyczne cechy, natomiast prawie żadnych cech nie wykazuje analiza kapilarna.

### **Tinctura Strychni.**

Nalewka, poćdana badaniu, wykazywała ciężar właściwy 0,902 i zawierała 0,252% alkaloidów.

**Mikrosublmacja.** Przy wysokości płomienia 1 cm nie otrzymywałem żadnych nalotów, zbierając odbieralniki, jak normalnie w odstępach 5-cio minutowych. W dalszych próbach, przy wysokości płomienia 2 cm, zebrałem na 4-tym, 5-tym i 6-tym odbieralniku małe naloty, złożone z drobnych punkcików (fot. 106). Po przekrystalizowaniu z chloroformu otrzymałem drobne kryształki, ułożone przeważnie w różyczki lub wachlarze (fot. 107). Pierwotne naloty, pozostawione przez dłuższy czas nie ulegały zmianom.

Przy wysokości płomienia 3 cm sublimacja przebiegała znacznie szybciej. Już na pierwszym odbieralniku pojawił się drobny nalot, złożony

z punkcików i niewielkiej ilości pryzmatycznych, bardzo drobnych kryształków (fot. 108 i 109). Na dalszych odbieralnikach tworzyły naloty krystaliczne formy, przeważnie w postaci małych, pryzmatycznych igielek. Niekiedy powstawały skupienia drobnych igielek w postaci koronki lub fantastycznych kwiatów (fot. 110 i 111). Naloty nie ulegały żadnym zmianom przy dłuższym przechowywaniu, a przekrystalizowane z chloroformu zmieniały się na gęste skupienia drobnych, pryzmatycznych lub tafelkowatych utworów, silnie w ciemnym polu przeświecających. Na czwartym odbieralniku występowały poza opisanymi kryształkami mniejsze lub większe tłuste kropelki. Nie ulegały one zmianom przy dłuższym staniu, a po przekrystalizowaniu z chloroformu wytworzyły tylko większe skupienie kropelek.

Dalsze próby, wykonane przy wysokości stożka płomienia 4 cm, dały bardzo gęste naloty, które już od pierwszego odbieralnika składały się z dużych i małych kropelek (fot. 112 i 113). Duże krople zawierały od samego początku kryształki w postaci przeważnie grubych pałeczek, małe kropelki takiej zawartości nie wykazywały. Po 24 godzinach kryształki w dużych kroplach uległy znacznemu wzrostowi, niekiedy całe krople zamieniły się na utwory krystaliczne. Po przekrystalizowaniu z chloroformu powstawały duże, grube, pryzmatyczne kryształki obok niewielkiej ilości cieńszych igieł oraz małych skupień kropelek. Te ostatnie wykrywały się po kilku dniach także, tworząc drobne igielki.

Najczęściej spotykanymi formami sublimatów były skupienia igielek w postaci kępek mchu lub fantastycznych kwiatów. Kropelki mniejsze lub większe występowały dopiero na dalszych odbieralnikach, z wyjątkiem prób w wysokiej temperaturze, przy 4 cm wysokości stożka płomienia. Tu sublimacja odbywała się bardzo szybko, naloty, bardzo gęste, tworzyły trudną do obserwacji masę, mieszaninę kryształów i kropelek.

Obserwując naloty w świetle ultrafioletowym stwierdziłem, że kryształki, jakie otrzymywałem w nalotach, fluoryzowały bardzo słabo, zabarwiając się lekko zielonkawo, znacznie silniej świeciły kropelki, barwiąc się zielonkawo-szaro. Po przekrystalizowaniu nalotu barwa kryształków w świetle ultrafioletowym lekko się zmieniła, przechodząc w zielonkawoniebieską.

**R e a k c j e m i k r o c h e m i c z n e.** Nalot, zadany rozcieńczonym kwasem siarkowym, rozpuścił się w nim, po kilku godzinach jednak wy-

stąpiło stale wzrastające zmętnienie, z którego powstały po 2—3 dniach dobrze wykształcone kryształki w postaci długich, równej grubości igieł (fot. 114). Krople tłuste i cienkie igielki, znajdujące się w nalocie, nie dają tej reakcji, pozostają one na obwodzie kropli kwasu. Reakcję powyższą dają kryształki strychniny, tworząc charakterystyczne połączenie kwaśnego siarczynu strychniny w nadmiarze kwasu siarkowego.

Z kwasem pikrolonowym powstają kryształki w postaci cienkich, długich igiełek, charakterystycznych dla strychniny (fot. 115), oraz w postaci kwadracików, charakterystycznych dla brucyny (fot. 116). Reakcja wypadła stale dodatnio.

Kwas pikrynowy powoduje wytrącenie się krystalicznego osadu w postaci skrzydeł (fot. 117).

Chlorek platyny wytrąca osad w postaci drobnych pryzmatów, daje go brucyna (fot. 118).

Po rozpuszczeniu nalotu w kwasie solnym daje azotan sodowy z brucyną krystaliczny osad w postaci różnorodnych płytek, kostek i igiełek (fot. 119). Reakcja wypadła bardzo dobrze na sublimatach, zawierających kropelki w większej ilości.

Po zadaniu nalotu, rozpuszczonego w kwasie solnym, roztworem żelazicyjanku potasu (fot. 120) powstaje obfity osad krystaliczny, składający się z laseczek i igieł oraz płytek, ułożonych w postaci piór lub skrzydeł. Autorowie podają, że laseczki i igły powstają w związku z brucyną, płytki zaś z strychniną. Reakcja wypadła dodatnio, lecz niezawsze obrazy były charakterystyczne.

Nalot zwilżyłem kroplą roztworu dwuchromianu potasu, usuwając go po 3 minutach przy pomocy bibuły, po czym zadałem stężonym kwasem siarkowym. Kryształki strychniny zabarwiły się niebiesko-fioletowo, stopniowo się rozplywając.

Po zadaniu kwasem wanadyno-siarkowym powstało niebiesko-fioletowe zabarwienie, charakterystyczne dla strychniny. Reakcja wypadła dodatnio w wszystkich próbach.

Fluorescencja: Barwa nalewki i zmiany (tabl. XIX):

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Nalewka czysta:	lekko brunatno-żółta	zielono-niebieska
z kwasem solnym:	bez zmiany	jasno-niebieska
z amoniakiem:	barwa bez zmiany, lekke zmętnienie	jasno-zielona
z ługiem sodowym:	barwa bez zmiany, silna opalescencja	brudno-oliwkowa
Warstwa: eteru etylowego:	bezbarwna	niebiesko-zielona, fluorescencja silna
eteru octowego:	żółta, nalewka rozpuszcza się	szaro-niebiesko-zielona, fluorescencja słabsza
eteru naftowego:	bezbarwna	szaro-niebiesko-zielona, fluorescencja silna
chloroformu:	bezbarwna	blado-niebieska, fluorescencja silna
nalewki:	brunatno-żółta	szaro-niebieska

**Analiza kapilarna.** Nalewka wznosiła się do wysokości 35—36 cm. Paski były równomiernie lekko żółtawo zabarwione, jedynie w strefie zanurzenia wystąpił nieco ciemniejszy pasek. Podziału na strefy brak zupełnie, strefa czołowa bardzo niewyraźna, barwa paska nie pozwalała na dokładniejsze oznaczenie granicy. Oznaczenie granicy było natomiast łatwe w świetle ultrafioletowym, w którym paski na całej długości fluoryzowały szaro-niebiesko. W dolnych partiach natężenie fluorescencji było nieco silniejsze, niż w górnych, w strefie czołowej wystąpiło lekkie wzmoczenie natężenia, tworzące pewnego rodzaju zakończenie części paska, nasyconej nalewką.

**Charakterystyka metod.** Mikrosublimacja nadaje się do badania jakościowego nalewki, dając charakterystyczne naloty, składające się z drobnych, pryzmatycznych kryształków oraz kropeł, w których zawarte są utwory krystaliczne. Po przekryształowaniu nalotów powstają pryzmatyczne kryształki lecz tylko z form już uprzednio znajdujących się w stanie krystalicznym, natomiast kropelki nie ulegają zmianie. Najczęściej spotykałem naloty, złożone z igielek, ułożonych w postaci mechu lub kwiatów. Wykonane na nalotach reakcje mikrochemiczne tak barwne jak i osadowe wypadły dodatnio i wykazywały obecność strychniny i brucyny. Fluorescencja kryształków cechuje się zielonkawą barwą i słabym natężeniem, silniej świecą kropelki, barwiąc się zielonkawo-szaro.

Flourescencję nalewki cechuje zabarwienie jasno-zielono-niebieskie, które po dodaniu odczynników lub po wyczerpaniu rozczynnikami organicznymi przechodzi w odcienie więcej zielone. Zasady — amoniak i ług sodowy — powodują powstawanie koloru zielonego, kwas solny przechyla barwę w niebieską. Eter etylowy, octowy i naftowy fluoryzują szaro-zielono-niebiesko, a chloroform szaro-niebiesko. Barwy fluorescencyjne nalewki są dość intensywne, łatwo je rozpoznać w szeregu próbek, poza tym nie mają sobie podobnych zestawień w innych, badanych przez mnie przetworach.

Analiza kapilarna daje mniej dobre wyniki. Paski w świetle dziennym nie wykazują cech charakterystycznych, a w lampie fluorescencyjnej świecą tylko jednym kolorem, szaro-niebieskim.

#### **Extractum Strychni Ph. Germ. VI.**

Wyciąg z kulczyby wroniego oka, sporządzony według przepisu farmakopei niemieckiej VI, z nasion odtłuszczonych benzyną i wyczerpanych rozcieńczonym spirytusem (70%), jest substancją suchą i zawierał 16,12% alkaloidów.

**Mikrosublimacja.** Już przy wysokości płomienia 1 cm zbierałem naloty obfite, złożone przeważnie z drobnych igielek i pałeczek, oraz drobnych punkcików. Na środkowych odbieralnikach serii powstawały skupienia drobnych igielek w postaci kwiatów i kępek mchu, opisanych już przy Tinct. Strychni, lecz znacznie większe i obfitsze. Przy tej wysokości płomienia nie otrzymywałem jednakże nalotów, zawierających kropelki. Ukazały się one na ostatnich odbieralnikach przy zastosowaniu wysokości stożka płomienia 3 cm, zawierały prawie wszystkie zaraz po sublimacji krystaliczne jądro. Po przekrystalizowaniu nalotów z chloroformu powstawały duże skupienia pryzmatycznych utworów, z kropelek zaś wykrywały krótkie pałeczki, ułożone przeważnie w gwiazdki i rozety. Przy zastosowaniu wyższego płomienia powstawały tak gęste naloty, że pod mikroskopem tworzyły tylko nieprzezroczyste, brunatnawe masy. Naloty nie ulegały zmianom nawet po tygodniu.

W mikroskopie fluorescencyjnym barwiły się utwory krystaliczne bardzo słabo zielonkawo, kropelki natomiast nieco silniej, szaro. Wszystkie przy Tinct. Strychni opisane reakcje mikrochemiczne na strychninę i brucynę wypadły dodatnio.



## Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Suchy wyciąg:	żółto-brunatna	szara, niebieskawa, fluorescencja słaba
roztwór wodny 1 + 5:	brunatna, roztwór mętny	szaro-niebieska, fluorescencja silniejsza
z kwasem solnym:	jak roztwór wodny	jak roztwór wodny
z amoniakiem:	ciemno-czerwono-brunatna	jak roztwór wodny
z ługiem sodowym:	jak z amoniakiem	oliwkowo-szara, fluorescencja słaba
Warstwa: eteru etylowego:	bezbarwna	mleczno-niebieska fluorescencja słaba
eteru octowego:	żółto-brunatna, wyciąg częściowo się rozpuszcza	mleczno-szara
eteru naftowego:	bezbarwna	mleczna opalescencja, bardzo lekka
chloroformu:	lekko żółta	mleczno-zielona, fluorescencja silna
wyciągowa:	brunatna	żółtawa, tylko w próbie z eterem naftowym żółto-zielona, fluorescencja słaba.

Analiza kapilarna. Roztwór wodny wyciągu wznosił się na wysokość 32 cm. Paski barwiły się prawie równomiernie lekko żółto-brunatno, podziału na strefy brak, nawet w strefie zanurzenia nie występuje ciemniejsze zabarwienie. Również w lampie fluorescencyjnej barwią się paski kapilarne na całej długości prawie równomiernie szaro-niebiesko, natężenie fluorescencji jest słabe.

**Extractum Strychni Ph. Helv. V.**

Wyciąg z kulczyby wroniego oka sporządza się według przepisu piątego wydania farmakopei szwajcarskiej z nasion, odtłuszczonych eterem naftowym, przez wyczerpanie rozcieńczonym spirytusem i odparowanie po odpowiednim oczyszczeniu roztworu wyciągowego do suchości. Normalizuje się cukrem trzcinowym do zawartości 10% alkaloidów. Badany wyciąg zawierał 10,05% alkaloidów.

Mikrosublimacja. Wyniki, otrzymane przy sublimacji wyciągu, odpowiadają w zupełności poprzedniemu wyciągowi. Nowych spostrzeżeń nie zrobiłem, naloty były obfite i dobrze wykształcone. Reakcje mikro-

chemiczne jak i fluorescencja sublimatów odpowiadały wynikom, opisanym przy Tinctura Strychni.

Fluorescencja: Barwa wyciągu i zmiany:

	w świetle dziennym	w świetle ultrafioletowym
Suchy wyciąg:	jasno-brunatna	szara, fluorescencja słaba
roztwór wodny 1 + 5:	żółtawo-zielona roztwór mętny	szaro-niebieska, opalizuje, fluorescencja silniejsza
z kwasem solnym:	jak roztwór wodny	jak roztwór wodny
z amoniakiem:	jasno-zielona	trawiasta, fluorescencja silna
z ługiem sodowym:	żółto-zielona silna opalescencja	brunatno-oliwkowa, fluorescencja słaba
Warstwa:		
eteru etylowego:	bezbarwna	mleczna
eteru octowego:	żółta, część wyciągu rozpuszcza się z zmętnieniem	lekko niebieska, fluorescencja silna
eteru naftowego:	bezbarwna	nie fluoryzuje
chloroformu:	lekko żółtawa	opalescencja mleczna
wyciągowa:	żółto-brunatna	szara

Analiza kapilarna. Roztwór wodny wyciągu wykazał na paskach wysokość wzniesienia 37,5 cm. Paski były całe prawie bezbarwne, jedynie w strefie zanurzenia powstał lekki zielono-brunatny pasek. W lampie fluorescencyjnej powstawała dość silna fluorescencja w kolorze lazurowym, prawie równomierna na całej długości paska.

Charakterystyka metod. Fluorescencja obydwóch wyciągów nie różni się prawie zupełnie. Analiza kapilarna wykazuje cechy różne, jak zabarwienie pasków w świetle dziennym i ultrafioletowym. Sublimaty składają się z takich samych utworów, jakie wykazują nalewka i wyciąg, sporządzone według farmakopei niemieckiej. Na podstawie wyżej przytoczonych badań można z całą pewnością orzec, że przetwór badany pochodzi z Semen Strychni, trudno natomiast byłoby podać rodzaj metody przyrządzenia przetworu.

## STRESZCZENIE I WNIOSKI.

Zadaniem niniejszej pracy było wykazanie wartości analitycznej mikrosublimacji, analizy fluorescencyjnej i analizy kapilarnej w zastosowaniu do przetworów galenowych, takich jak wyciągi i nalewki.

Mikrosublimację wykonywałem zmodyfikowaną przez siebie metodą Tunmann'a, a otrzymane naloty poddawałem badaniu zaraz po sublimacji, po 24 godzinach i po tygodniu. Poza tym badałem naloty w świetle ultrafioletowym i wykonywałem reakcje mikrochemiczne barwne i osadowe. Badałem niekiedy kilka przetworów, sporządzonych z tego samego surowca, lecz według różnych przepisów. Miało to na celu stwierdzenie, czy zastosowane przeze mnie metody badania wykażą różnice między tymi przetworami.

Fluorescencję badałem w serii, złożonej z 8 próbek, a mianowicie: czysty przetwór lub jego roztwór wodny (przy wyciągach gęstych i suchych), z dodatkiem kwasu solnego, amoniaku i ługu sodowego, oraz po wyczerpaniu eterem etylowym, octowym, naftowym i chloroformem.

Analizę kapilarną przeprowadzałem metodą, zaproponowaną przez Rapp'a.

Reakcje tożsamości podają farmakopee niemieckie V i VI tylko dla niektórych przetworów galenowych, jako reakcje barwne na substancje czynne, w tych przetworach zawarte, jak np. w *Extractum Cascarae sagradae* i *Extractum Frangulae* na antrachinony, w *Extractum Hydrastis canadensis* na hydrastynę, w *Extractum Belladonnae* i *Hoscyami* na atropinę. Farmakopea szwajcarska V podaje reakcje tożsamości prawie dla wszystkich wyciągów i nalewek.

Że jednak te metody nie są dostatecznie wystarczające do oceny przetworów galenowych, wykazuje to praktyka, i tym tłumaczą się poszukiwania nowych metod, jakie spotykamy stale w literaturze. W ostatnich la-

tach np. przywiązuje się wielką wagę do analizy fluorescencyjnej i kapilarnej.

Znaną skądinąd metodę mikrosublimacji wprowadziliśmy<sup>9</sup> jako nową metodę do badania przetworów galenowych. Badane tą metodą przetwory galenowe możnaby podzielić na następujące grupy:

- I. przetwory, dające od razu naloty krystaliczne,
- II. przetwory, których naloty wykryszalizowują po pewnym czasie,
- III. przetwory, tworzące formy krystaliczne dopiero po przekryszalizowaniu z odpowiedniego rozczynnika,
- IV. przetwory, nie dające nalotów krystalicznych wogóle.

Z badanych przeze mnie przetworów do pierwszej grupy zaliczyć należy Extractum i Tinctura Aloes, Tinctura Benzoes, Tinctura Cantharidum, Tinctura Cinnamomi, Extractum Colae oraz Tinctura i Extractum Strychni. Utwory krystaliczne jak i obrazy mikroskopowe nalotów w całości różnią się w wysokim stopniu. Przetwory z aloesu wykazują w sublimatach drobne igielki i pałeczki oraz żółte utwory bezkształtne. W nalewce benzoosowej występują natomiast prostokątne kryształki kwasu benzoosowego, a w Tinctura Cantharidum delikatne oraz długie, grubsze, ostro zakończone igły. Charakterystyczne naloty dają również przetwory z kory chinowej, złożone z delikatnych, jak filc zbitych, drobnych igielek, z długich igieł, przeważnie poznaczonych w figury drzewiaste lub wachlarze, oraz z pryzmatycznych utworów. Z nalewki cynamonowej kwas cynamonowy kryszalizuje w postaci rombów. Z Extractum Colae naloty dają igielki kofeiny, cieńsze i delikatniejsze od igielek teobrominy, te ostatnie raczej przypominają pałeczki, często na końcach rozszczepione. Przetwory z Semen Strychni dają dwa rodzaje sublimatów, w pierwszej frakcji występują pryzmatyczne igielki, w drugiej krople oleiste, zawierające krystaliczne jądro, obok wymienionych w pierwszej frakcji igielek.

Do pierwszej grupy należy również zaliczyć Tinctura Asae foetidae, do której zastosowałem mikrosublimację frakcyjną. W sublimatach pierwszej frakcji występują naloty kropliste, dalsze jednak frakcje są od razu krystaliczne, a krople nie ulegają zmianie ani po przekryszalizowaniu ani po dłuższym staniu.

W drugiej grupie mieszczą się sublimaty, które bezpośrednio po sublimacji występują w stanie kroplistym, a kryszalizują dopiero po pewnym czasie. Należą tu sublimaty z Tinctura Aconiti, gdzie kropelki wykryszalizowują dopiero po 24 godzinach w postaci drobnych pałeczek. Z Tinctura

*Adonidis vernalis* krystalizują naloty stosunkowo szybko w postaci długich, cienkich igielek, ułożonych przeważnie w rozety. Początkowo kropliste naloty dają także przetwory z wilczej jagody, obok nich występują jednak i utwory ziarniste. Krople wykryszalizowują w postaci igielek i ziarenek. Sublimaty z *Extractum Hydrastis canadensis* zachowują się podobnie, na pierwszych odbieralnikach występują duże, oleiste krople, na dalszych, obok kropel, ziarenka i żółte paleczki. Tu krople wykazują skłonność do szybkiej krystalizacji, bo niekiedy już po kilku godzinach powstają z nich masy krystaliczne o charakterystycznej budowie. Tinctura *Sabadillae* daje kropliste naloty, krystalizujące stosunkowo znacznie wolniej w postaci mas krystalicznych.

Do grupy trzeciej należą sublimaty z Tinctura *Ipecacuanhae*, które tworzą z początku drobne kropelki, nie ulegające zmianie przez dłuższy czas, a zamieniają się na formę krystaliczną w postaci płytek dopiero po przekryszalizowaniu z chloroformu. Obok płytek występują drobne, ziarenkowate utwory.

Do grupy nalotów nie ulegających zmianie i nie zawierających jakiegokolwiek utworów krystalicznych zaliczyć należy sublimaty z Tinctura *Colchici*, które składają się z drobnych punkcików, a po przekryszalizowaniu tworzą tylko większe, oleiste kropelki, oraz z Tinctura *Colocynthidis*, której sublimaty w postaci drobnych punkcików wogóle się nie zmieniają.

Przekryszalizowanie sublimatów ma duże znaczenie szczególnie w tych wypadkach, gdzie otrzymuje się z jakiegokolwiek powodów mało charakterystyczne obrazy mikroskopowe. Kryształy, powstałe w czasie sublimacji na odbieralniku, wyrastają po przekryszalizowaniu w duże, dobrze wykształcone formy, a mało charakterystyczne, ziarenkowate naloty nabierają dopiero po przekryszalizowaniu zdecydowanego kształtu.

Ważnymi czynnikami otrzymywania jednakowych obrazów są: temperatura, w jakiej odbywa się sublimacja, czas sublimacji oraz przestrzeń sublimacji. Dopiero z chwilą ujednostajnienia tych trzech czynników głównych można mówić o systematycznym podziale sublimatów i wprowadzeniu sublimacji do analizy przetworów galenowych.

Reakcje mikrochemiczne stanowią bardzo poważne badanie uzupełniające nalotów. Pozwoliły one bowiem na zidentyfikowanie sublimatów. Niektóre z tych reakcyj są wprawdzie przepisane, jak to wyżej wspomniałem, przez farmakopeę, jednak jako makroreakcje tożsamości, i należy je

przeprowadzać bezpośrednio na przetworach, wskutek czego są mniej charakterystyczne i pewne od reakcyj, przeprowadzonych na ciałach czystych, bo wyizolowanych przez sublimację. Tylko w rzadkich wypadkach (jak np. na akonitynę reakcją Arnolda i reakcją Dunstan-Carra) otrzymywałem wyniki nie zawsze pewne.

Badanie przetworów galenowych na drodze mikrosublmacji można ostatecznie ująć w następujące wnioski, że:

- 1) posługiwanie się tą metodą jest bardzo łatwe,
- 2) wykonana w tych samych warunkach daje identyczne obrazy mikroskopowe nalotów,
- 3) wymaga do badania minimalnych ilości substancji,
- 4) obrazy mikroskopowe nalotów są przeważnie dla danego przetworu charakterystyczne,
- 5) kilka ciał czynnych, zawartych w przetworze galenowym, daje się sublimacją frakcjonowaną niekiedy bardzo łatwo rozdzielić,
- 6) i reakcjami mikrochemicznymi tożsamość tych ciał potwierdzić.

W ostatnich czasach wielkie zainteresowanie wywołało zastosowanie analizy fluorescencyjnej do badania przetworów galenowych. Świadczy o tym szereg prac, wykonanych różnymi metodami przez wielu badaczy. W mej pracy stosowałem analizę fluorescencyjną do badania czystego przetworu, lub po odpowiednim przygotowaniu i dodaniu odczynników, do badania pasków kapilarnych oraz sublimatów. W dzisiejszym stanie doświadczeń trudno jeszcze mówić o bezwzględnej ścisłości tej metody, barwy bowiem, jakie występują pod wpływem promieni ultrafioletowych są różnorodne i trudno do słownego określenia, aby można przyjąć dla nich jakąś klasyfikację. Ważne są jednakże trzy czynniki pozwalające z grubsza na odróżnienie poszczególnych przetworów, mianowicie pewna barwa zasadnicza, utrzymująca się w całym szeregu lub w większej części próbek w mniejszym lub większym odchyleniu odcieni, pewne barwy charakterystyczne, występujące z danym odczynnikiem, oraz natężenie fluorescencji, czyli intensywność świetlna próby. Metoda ta zyska na wartości z chwilą wynalezienia odpowiednich komparatorów barw lub zebrania kolekcji barwnych tablic, zestawionych na podstawie barwnych fotografii.

Stwierdziłem w dalszym ciągu, że pracę należy przeprowadzać w ubikacji zupełnie ciemnej. Najdrobniejszy promień świetlny zmienia nie tylko samą barwę, lecz nie daje możności stwierdzenia natężenia fluores-

cencji. Przetwory same należy przed badaniem przynajmniej kilka godzin przechowywać w zupełnie ciemnym miejscu. Tak naczynia jak i odczynniki należy utrzymywać w jak największej czystości i szczelnie zamknięte, wtedy są one „jałowe“ i nie wykazują żadnej fluorescencji lub tylko charakterystyczną dla siebie, którą należy podczas badania wziąć pod uwagę. Powietrze laboratoryjne zmienia ich zachowanie wobec światła ultrafioletowego, przestają być „jałowe“ i nie mogą służyć do wykonywania analizy. Pyłki z powietrza dają niekiedy bardzo silną fluorescencję, myląc szczególnie przy obserwacjach mikroskopowych, więc też sublimaty zapyłone są zupełnie bez wartości. To samo tyczy się pasków kapilarnych źle przechowywanych.

Zauważyłem podczas badania wyciągów suchych i rozpuszczonych w wodzie, że substancje suche fluoryzują zazwyczaj słabiej, niż ich roztwory. Obserwacja w promieniach wpadających i przechodzących nie wnosi nic charakterystycznego, zasadnicze barwy występują bowiem tylko w promieniach wpadających. Pod wpływem dłuższego działania promieni ultrafioletowych niektóre substancje tracą stopniowo nie tylko natężenie swej fluorescencji lecz także i barwę, świecąc w końcu tylko białą, matową, podobnie jak szyba matowa. Po usunięciu promieni barwa i natężenie fluorescencji wracają w krótszym lub dłuższym czasie. Najczęściej obserwowałem to zjawisko na sublimatach z przetworów z kory chinowej i orzeszków kola.

Przy badaniu sublimatów oddaje analiza fluorescencyjna poważne usługi, pozwala bowiem rozróżnić w mieszaninie kryształków poszczególne ciała krystaliczne, oraz ułatwia oznaczenie, jakie formy w sublimacie przyjmuje dana substancja. Nie mniejsze znaczenie posiada fluorescencja dla badania pasków kapilarnych. Dzięki niej da się bowiem stwierdzić rozmieszczenie substancyj czynnych na paskach.

Analizę kapilarną wykonywałem metodą Rapp'a. Na silnie wydłużonych obrazach kapilarnych poszczególne strefy nie zawsze dały się rozróżnić. Paski niektórych przetworów były za ledwie lekko zabarwione, co utrudniało w wysokim stopniu ich badanie, jak np. *Tinctura Colchici*, *Tinctura Colocynthis*, *Tinctura Strychni*. Inne przetwory dawały paski barwne, mniej lub więcej zróżniczkowane na strefy, a w lampie fluorescencyjnej uwydatniały się niekiedy w barwach charakterystycznych (*Extractum Hydrastis canadensis*, *Extractum Colae*, *Extractum* i *Tinctura Chi-*

nae). Paski kapilarne, przechowywane na powietrzu i na świetle, tracą w wysokim stopniu zdolność fluorescencyjną

Poddane badaniu wyżej wymienionymi metodami przetwory galenowe, sporządzone z tego samego surowca lecz według różnych przepisów farmakopealnych, zasadniczo wykazują jedynie cechy wspólne, różnice są minimalne. Najwięcej różnią się obrazy kapilarne, bądź to wysokością wzniesienia, bądź to zabarwieniem i podziałem na strefy, fluorescencja pasków pozostaje natomiast z małymi odchyleniami ta sama. Nie można rozróżnić tych przetworów na drodze mikrosublimacji, co jest zrozumiałe, gdyż ciała czyste pozostają te same. Również i fluorescencja nie różni się na tyle, by można było te drobne odchylenia uważać za cechy analityczne.

Nalewki benzoesowe, sporządzone z surowca odmiany żywicy syjamskiej i z Sumatry, wykazują zupełnie uzasadnione, charakterystyczne różnice, tak na drodze fluorescencji jak i mikrosublimacji. Szczególnie łatwo daje się wykryć zafalszowanie kwasem cynamonowym, pochodzącym w tej nalewce od żywicy z Sumatry, na drodze mikrosublimacji. Nalewka, sporządzona z surowca przewidzianego farmakopeą, daje naloty kwasu benzoowego, złożone z kryształków prostokątnych, natomiast kwas cynamonowy, zawarty w Benzoe Sumatra sublimuje w postaci rombów. Fluorescencja tych nalotów wykazuje w zabarwieniu i natężeniu fluorescencji również znaczne różnice.



#### SPIS LITERATURY.

1. Helwig A. Die Sublimation der Alkaloide und ihre mikroskopische Verwertung für die differentielle Diagnose derselben. Ztschr. für analyt. Chemie, 1864.
2. Guy W. A. On the melting and subliming temperatures of the principal poisons organic and anorganic. Pharm. Journ. and Transaction, 1876.
3. Behrens H. Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Leipzig, 1896, zeszyt 3.
4. Nestler A. Der directe Nachweis des Cumarins und Thejns durch Sublimation. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft, 1901.
5. Deutsches Arzneibuch, VI. Ausgabe, 1926.
6. Pharmacopoea Helvetica, editio V.
7. Materiały do Farmakopei Polskiej.
8. Kempf R. Praktische Studien über Vakuum-Sublimation. Journ. für praktische Chemie, 1908.
9. Jurkowski A. i Siniecki W. Badanie przetworów galenowych na drodze mikrosublimacji. Wiadom. Farmaceutyczne, 1932.
10. Kofler L. und Kofler A. Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Wien und Leipzig, 1936.
11. Eder R. Über die Mikrosublimation im luftverdünntem Raum. Zürich, 1921.
12. Heiduschka A. und Meisner N. J. Beiträge zur Mikrochemie der Alkaloide. Archiv der Pharmazie, tom 261, zesz. 1.
13. Klein G. und Werner O. Ztschr. für physiolog. Chemie, 1925. cytowane z Koflera<sup>10</sup>.
14. Fischer R. Apparate und Methoden der Mikrosublimation. Mikrochemie, 1934, tom XV.
15. Waddington H. J. Pharm. Journ. and Transaction 9 Cytowane z Edera<sup>11</sup>.
16. Molisch H. Mikrochemie der Pflanze. Jena, 1923.

17. Tunmann O. Pflanzenmikrochemie. Berlin, 1931.
18. Mayrhofer A. Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte. Berlin, 1923 i 1928, tom I/II
19. Jennrich H. Über Mikrosublimationseinrichtung. Hamburg, 1924
20. Schoeller A. Ztschr. für angewandte Chemie, 1922 Cytowane z Köflera<sup>19</sup>.
21. Goppelsroeder Fr. Kapillaranalyse. Basel, 1901.
22. Kunz-Krause. Cytowane z Rappa<sup>24</sup>.
23. Platz. Über Kapillaranalyse und ihre Anwendung im pharmazeutischen Laboratorium. Leipzig, 1922.
24. Rapp. Neue verbesserte Methode zur Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen mit Hilfe langgestreckter Kapillarbilder und der Analysenquarzlampe. Pharmaz. Zeitung, 1928.
25. Rojahn C. A. Neue verbesserte Methode zur Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen mit Hilfe langgestreckter Kapillarbilder und der Analysenquarzlampe. Pharmaz. Zeitung, 1929.
26. Danckwortt P. W. und Pfau E. Die Analysen-Quarzlampe im Dienste der Arzneimittel-Untersuchung. Archiv der Pharmazie, 1927
27. Ernst E. und Jentschitsch E. Die Ultraviolett-Kapillaranalyse der pharmazeutischen Drogen. Pharmaz. Monatshefte, 1930 i 1931
28. Deininger J. Beiträge zur Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen mit Hilfe langgestreckter Kapillarbilder und der Analysenquarzlampe. Pharmaz. Zeitung, 1930.
29. Rothenheim C. A. Untersuchung von Salbengrundlagen mit Hilfe langgestreckter Kapillarbilder und der Analysenquarzlampe. Pharmaz. Zeitung, 1929.
30. Rothenheim C. A. Untersuchung von Perubalsam mit Hilfe langgestreckter Kapillarbilder und der Analysenquarzlampe. Pharmaz. Zeitung, 1929.
31. Rothenheim C. A. und Lettenmayer L. Untersuchung von Ölen mit Hilfe langgestreckter Kapillarbilder und der Analysenquarzlampe. Pharmaz. Zeitung, 1930.
32. Neugebauer H. Die Kapillar-Lumineszenzanalyse homöopatischer Präparate. Pharmaz. Zeitung, 1929.
33. Heinrich G. Versuche zur Kennzeichnung von Drogen und Tinkturen auf kapillaranalytischem u. lumineszenzphotometrischem Wege. Halle, 1932
34. Koskowski Br. Analiza kapilarna. Warszawa, 1933.

35. Pringsheim P. Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Berlin, 1928.
36. Lehmann H. Über ein Filter für ultraviolette Strahlen und seine Anwendung. Physik. Zeitschrift, 1910
37. Wasicky R. Fluoreszenzerscheinungen. Thoms, Handbuch der prakt. und wiss. Pharmazie, tom I, Wien, 1924.
38. Wasicky R. Die Anwendung der Fluoreszenz in der Pharmazie. Pharmaz. Monatshefte, 1929.
39. Herzog H. Über die Gehaltsverminderung von Alkaloidsalzlösungen und pharmazeutischen Tinkturen durch die Bestrahlung mit Sonnen- und ultraviolettem Licht. Halle, 1929.
40. Eisenbrand J. Beitrag zur Frage des Schutzes lichtempfindlicher Arzneistoffe durch gefärbte Gläser. Pharmaz. Zeitung, 1929.
41. Mellet R. und Bischoff M. Anwendung der filtrierten ultravioletten Strahlen zur qualitativen Analyse und Kontrolle von pharmazeutischen Produkten und Medikamenten. Pharmac. Acta Helvetiae, 1929.
42. Wikander Th. Über die Lumineszenzanalyse und ihre pharmazeutische Anwendung. Pharmaz. Zeitung, 1931.
43. Zechner L und Gstirner G. Untersuchung galenischer Präparate im filtrierten ultravioletten Licht. Pharm. Monatshefte, 1930 i 1931.
44. Kögel G. Eine neue Ultraviolettleuchtungsapparatur zur Beobachtung der Fluoreszenz. Die chemische Fabrik, 1928.
45. Klein G. und Linser H. Fluoreszenzanalytische Untersuchungen an Pflanzen. Österr. botan. Ztschr., 1930.
46. Petrikal'n A. Über die Lumineszenz des Chininsulfats. Ztschr. für Physik, 1929.
47. Wawilow S. J. und Tummermann L. A. Ein merkwürdiger Fall von Photolumineszenz von Flüssigkeiten. Ztschr. für Physik, 1929.
48. Plotnikow J. Photochemische Arbeitsmethoden im Dienste der Biologie. Abderhaldens Handb. der biol. Arbeitsmethoden, III, część A, zes. 9.
49. Haitinger M. Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop. Mikrochemie, 1931.
50. Jurkowski A. O niektórych przetworach galenowych V-tej farmakopei szwajcarskiej. Wiadom. Farmaceut., 1935.
51. Kofler L. und Kutiak A. Über die Mikrosublimation bei *Asa foetida* in der neuen Schweizer Pharmakopöe. Pharmaz. Monatshefte, 1934.
52. Grabner A. Die Farbenphotographie von Fluoreszenzerscheinungen an mikroskopischen Präparaten. Photographische Korrespondenz, 1933.

*Jaśnie Wielmożnemu Panu  
Prof. Dr. Adamowi Jurkowskiemu  
za cenne wskazówki i rady, udzielane  
mi w toku całej pracy składam wyrazy  
wdzięczności i podziękowania.*

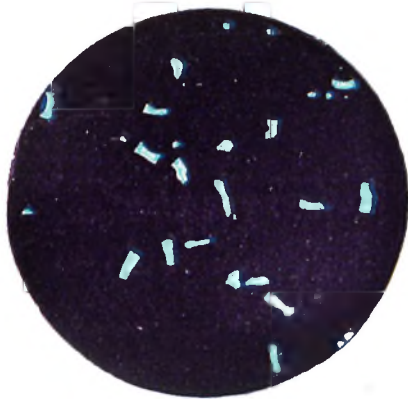
*Władysław Sieniecki*

## SPIS RZECZY.

Część teoretyczna.		str.
Wstęp . . . . .		5
Mikrosublimacja . . . . .		5
Fluorescencja . . . . .		13
Analiza kapilarna . . . . .		18
Część doświadczalna.		
Metodyka badań . . . . .		23
Tinctura Aconiti . . . . .		29
Tinctura Adonidis vernalis . . . . .		32
Extractum Aloes Ph. Germ. VI . . . . .		35
Extractum Aloes Ph. Helv. V. . . . .		38
Tinctura Aloes . . . . .		39
Tinctura Asae foetidae . . . . .		41
Tinctura Belladonnae . . . . .		45
Extractum Belladonnae Ph. Germ. V. . . . .		47
Extractum Belladonnae Ph. Germ. V. siccum 1 + 1 . . . . .		48
Extractum Belladonnae Ph. Germ. VI. . . . .		49
Extractum Belladonnae Ph. Helv. V. . . . .		50
Tinctura Benzoes . . . . .		52
Tinctura Benzoes Sumatra . . . . .		54
Tinctura Benzoes composita . . . . .		57
Tinctura Cantharidum . . . . .		60
Extractum Chinae fluidum . . . . .		62
Extractum Chinae siccum . . . . .		65
Extractum Chinae Ph. Helv. V. . . . .		67
Tinctura Chinae . . . . .		68
Tinctura Cinnamomi . . . . .		70
Extractum Colae fluidum . . . . .		72
Extractum Colae Ph. Helv. V. . . . .		76
Tinctura Colchici . . . . .		78
Tinctura Colocynthis . . . . .		80
Extractum Hydrastis canadensis fluidum . . . . .		82
Tinctura Ipecacuanhae . . . . .		87
Tinctura Sabadillae . . . . .		89
Tinctura Strychni . . . . .		92
Extractum Strychni Ph. Germ. VI. . . . .		96
Extractum Strychni Ph. Helv. V. . . . .		97
Streszczenie i wnioski . . . . .		99
Spis literatury . . . . .		105
Część doświadczalna.		

*Mikrofluorescencja sublimatów*

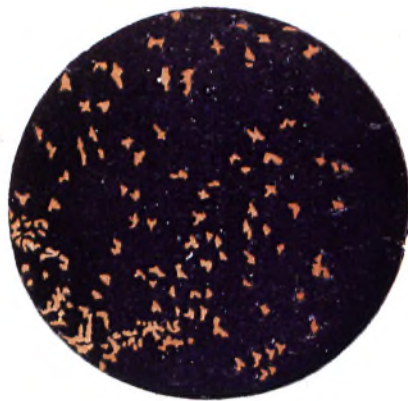
*Tablica I.*



*Tinct. Aconiti*



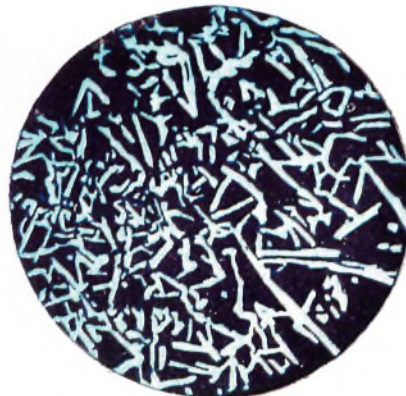
*Tinct. Adonidis vern.*



*Extr. Aloes*



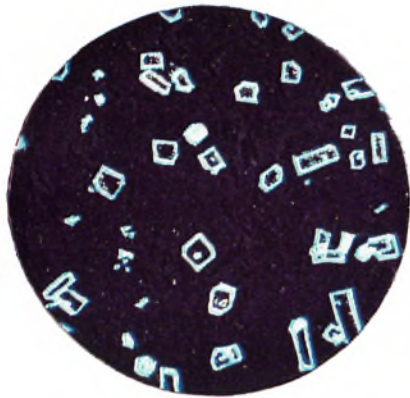
*Tinct. Asae foetidae*



*Tinct. Belladonnae*

*Mikrofluorescencja sublinatów*

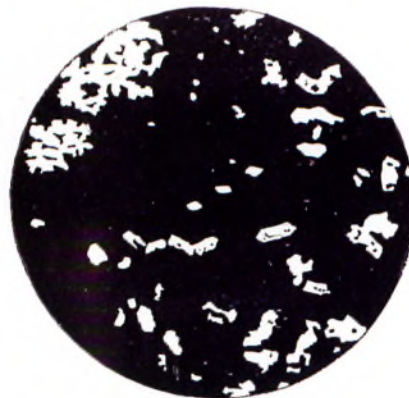
*Tablica II.*



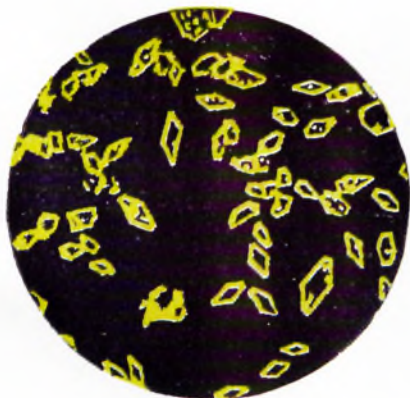
*Tinct. Benzoes*



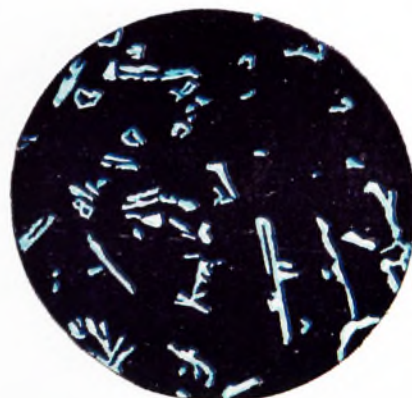
*Tinct. Cantharidum*



*Extr. Chinae*



*Tinct. Cinnamomi*



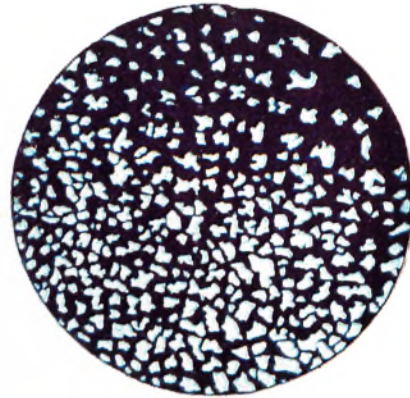
*Extr. Colae*

*Mikrofluorescencja sublimatów*

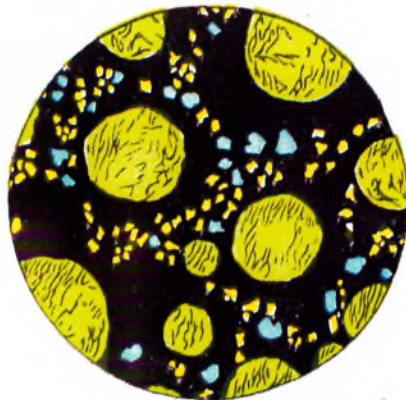
*Tablica III.*



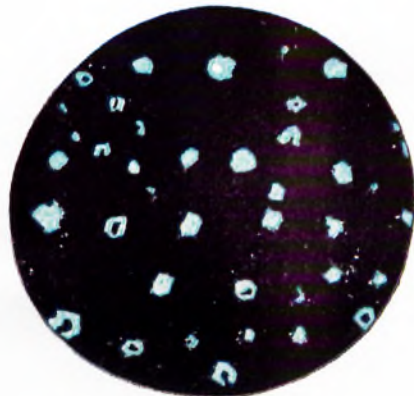
*Tinct. Colchici*



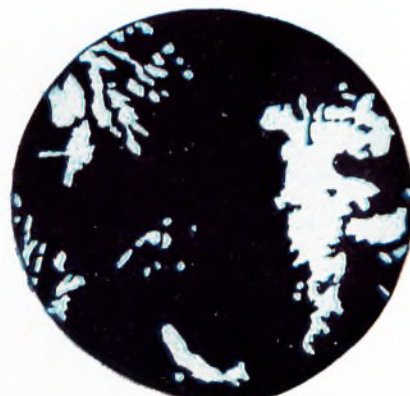
*Tinct. Colocynthis*



*Extr. Hydrastis canad. fluidum*



*Tinct. Ipecacuanhae*

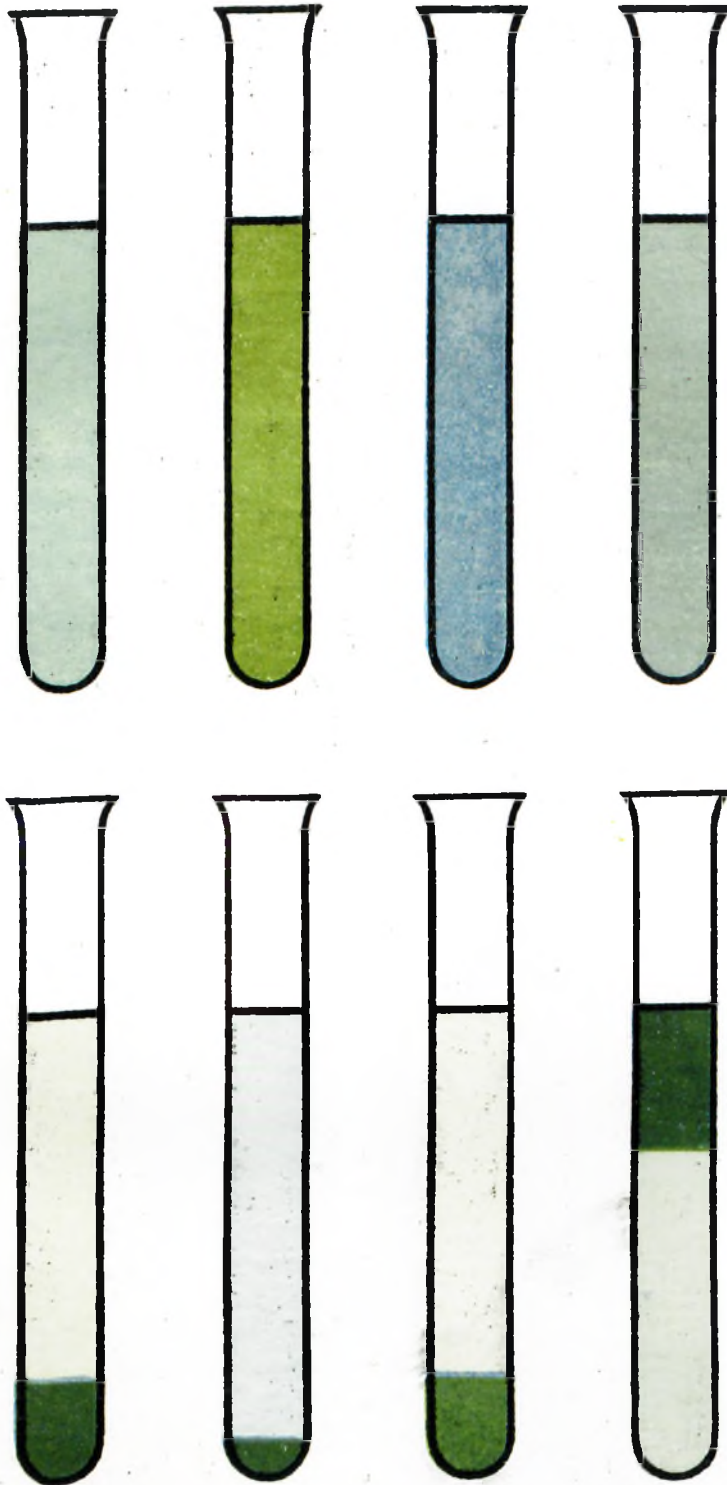


*Tinct. Sabadillae*



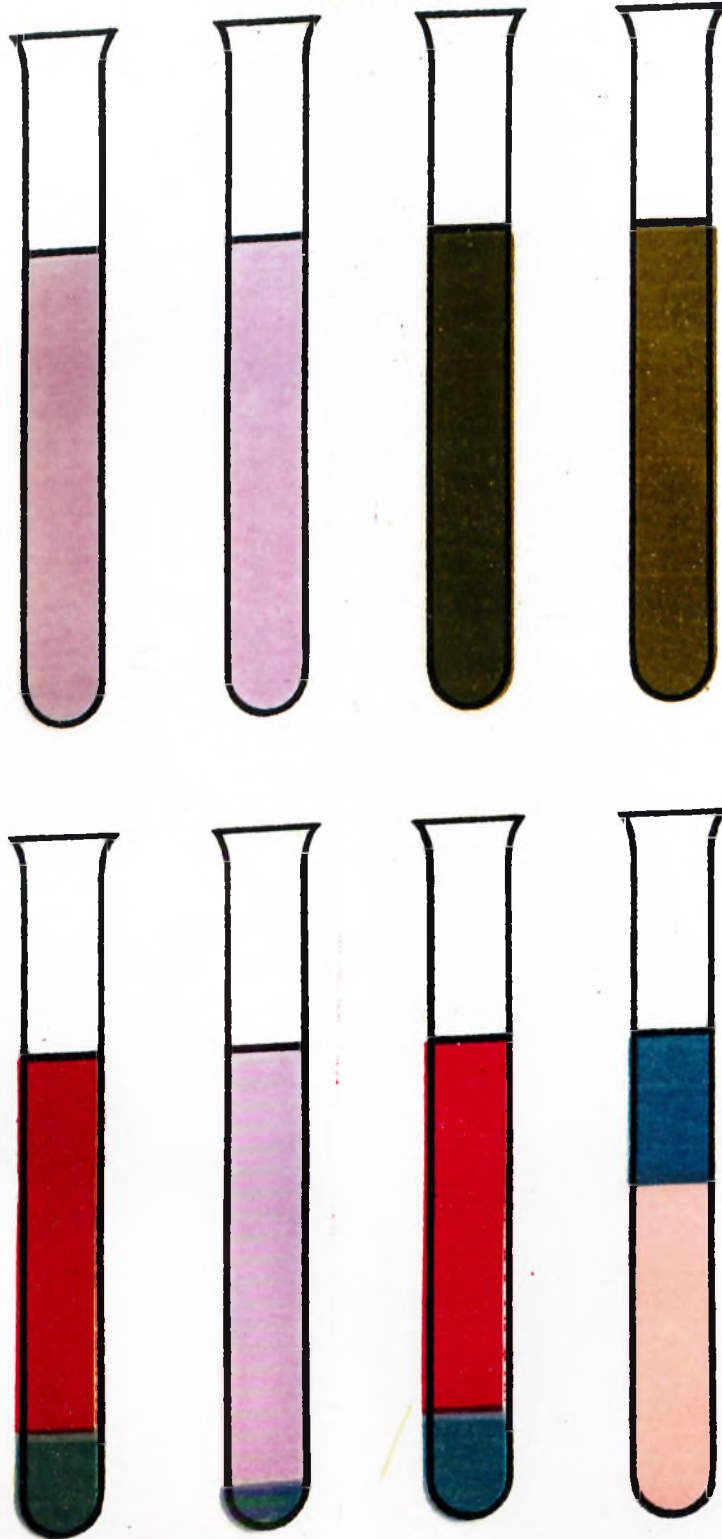
*Tinctura Aconiti*  
*Fluorescencja*

*Tabl. IV.*



*Tinctura Adonidis vernalis*  
*Fluorescencia*

*Tabl. V.*



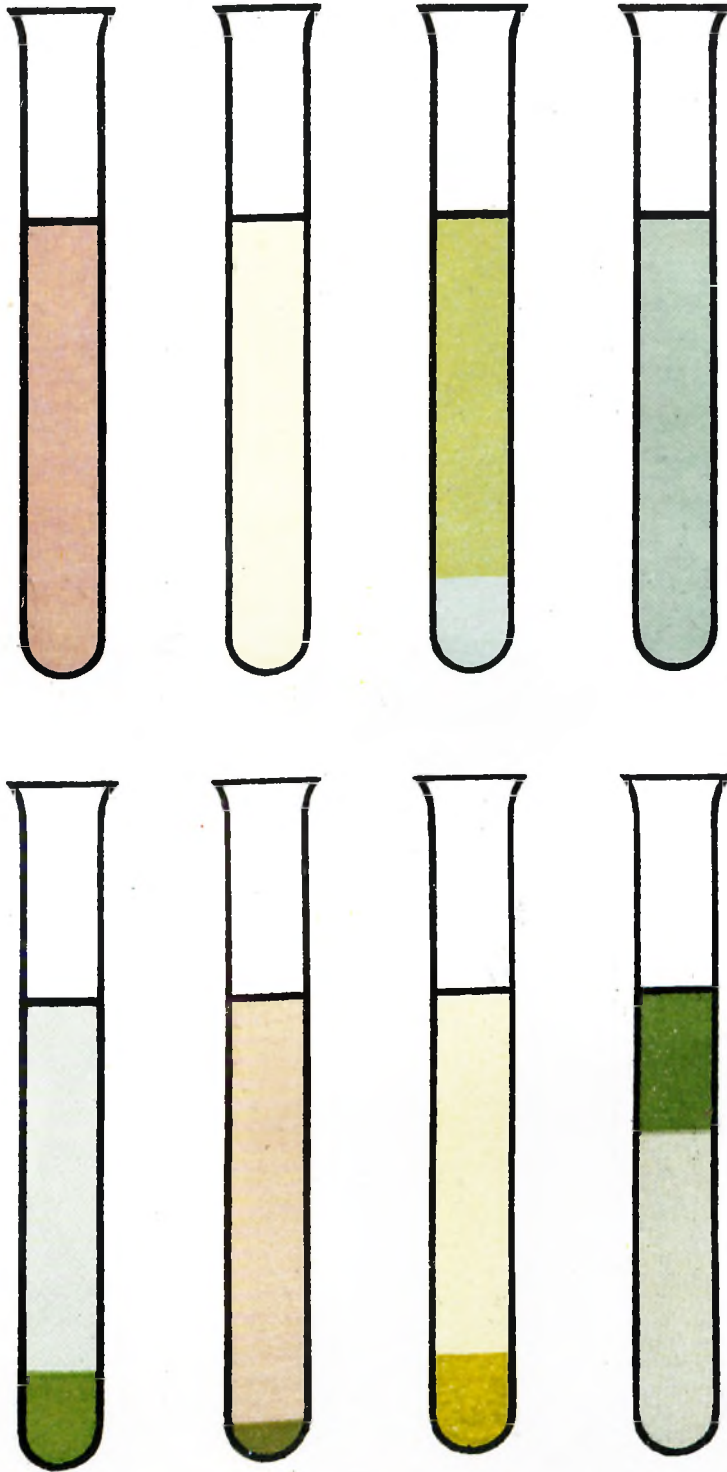
*Extractum Aloes*  
*Fluorescencia*

*Tabl. VI.*



*Tinctura Asae foetidae*  
*Fluorescencia*

*Tabl VII.*



*Tinctura Belladonnae*  
*Fluorescencia*

*Tabl. VIII.*



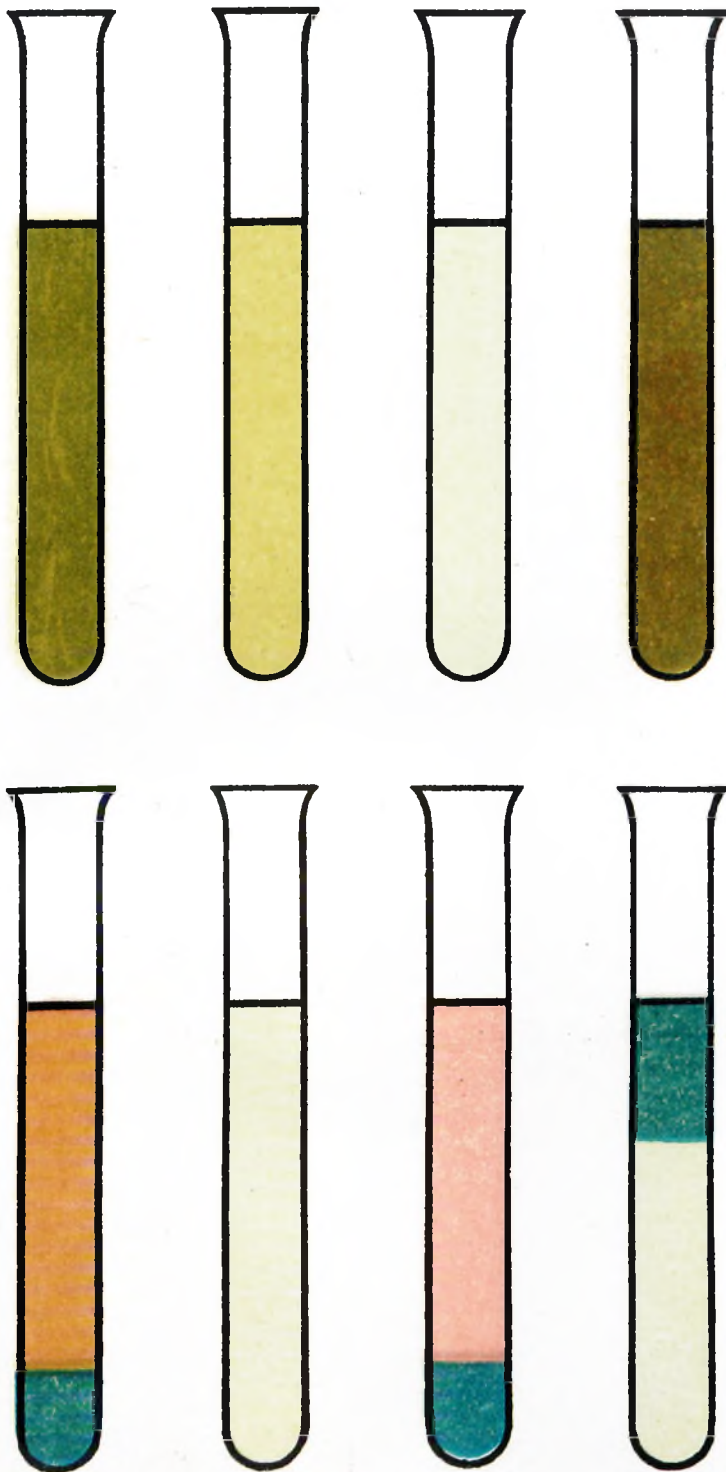
*Tinctura Benzoës composita*  
*Fluorescencia*

*Tabl. IX.*



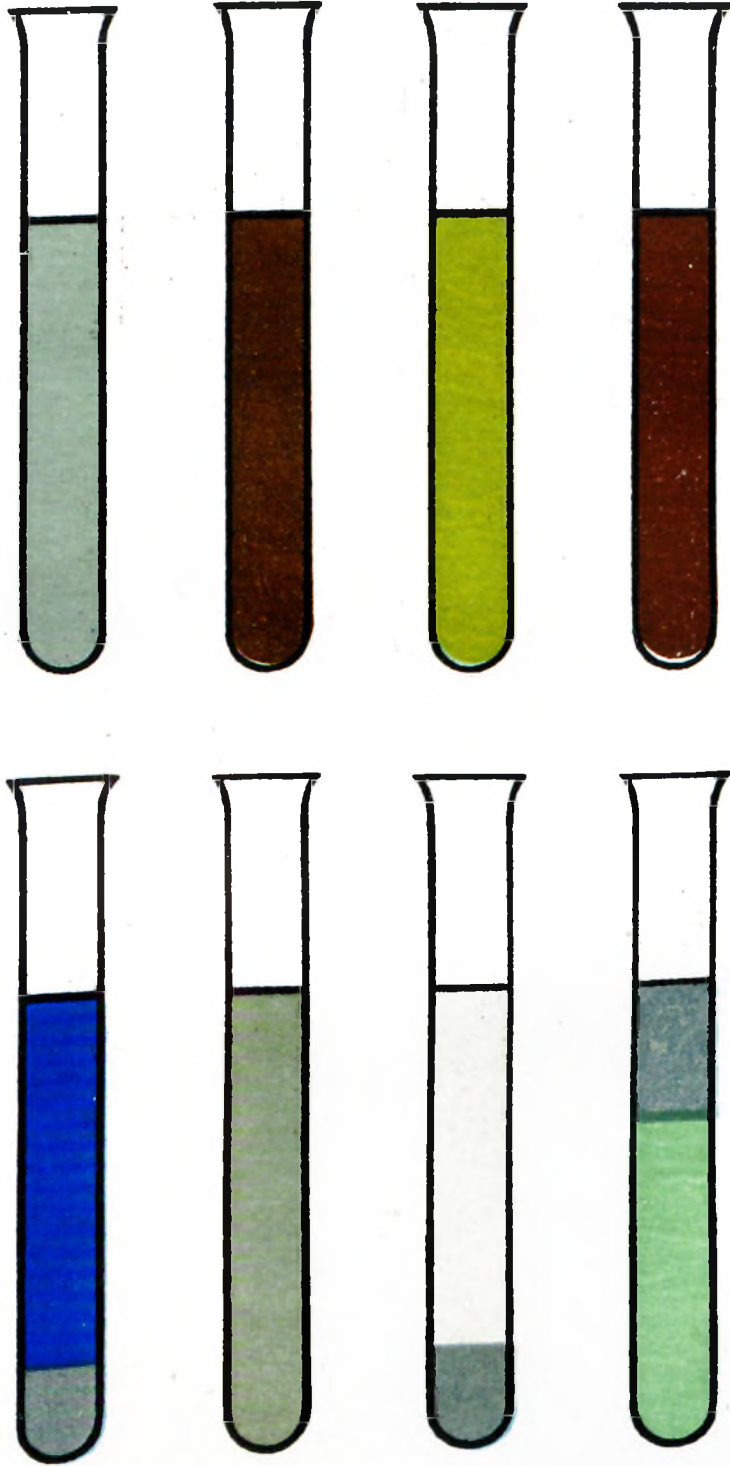
*Tinctura Cantharidum*  
*Fluorescencia*

*Tabl. X.*



*Extr. Chinae fluidum*  
*Fluorescencia*

*Tabl. XI.*





*Tinctura Cinnamomi*  
*Fluorescencia*

*Tabl. XII.*



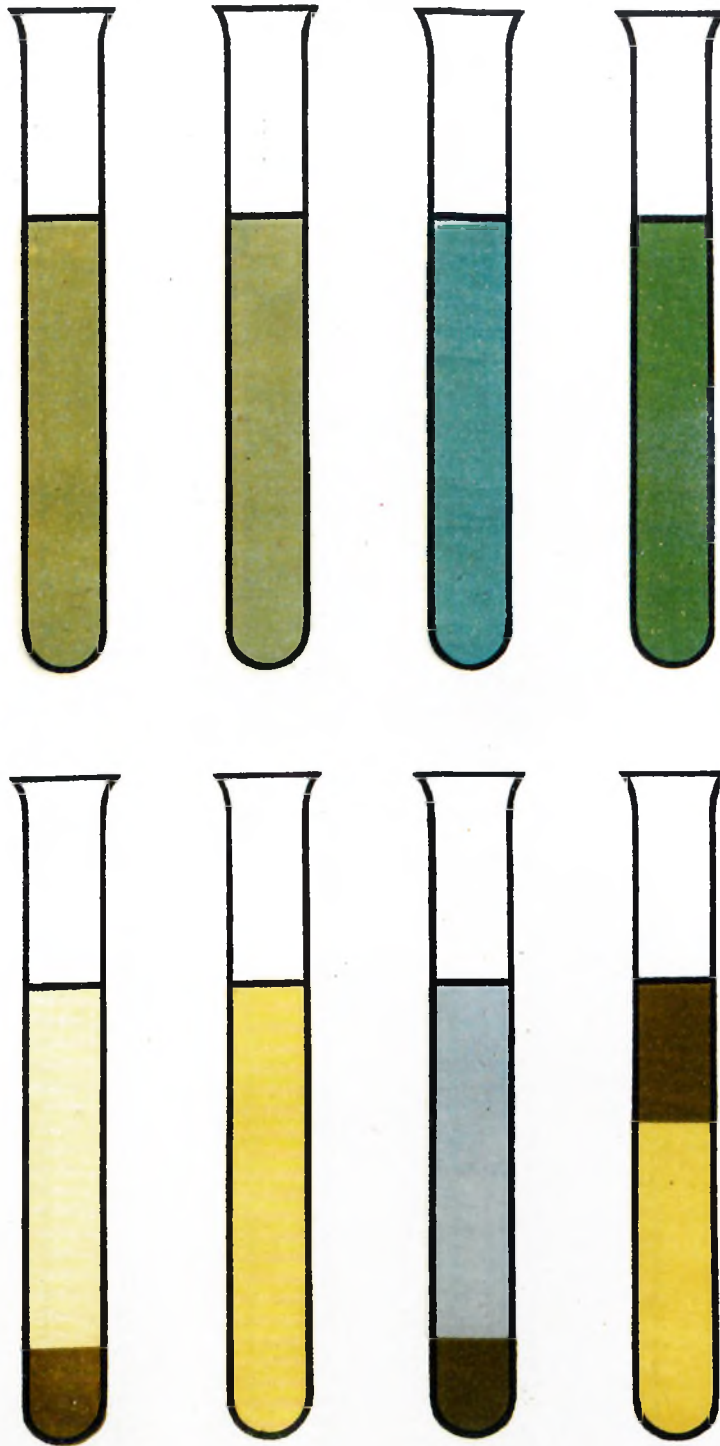
*Extr. Colae fluidum*  
*Fluorescencia*

*Tabl. XIII.*



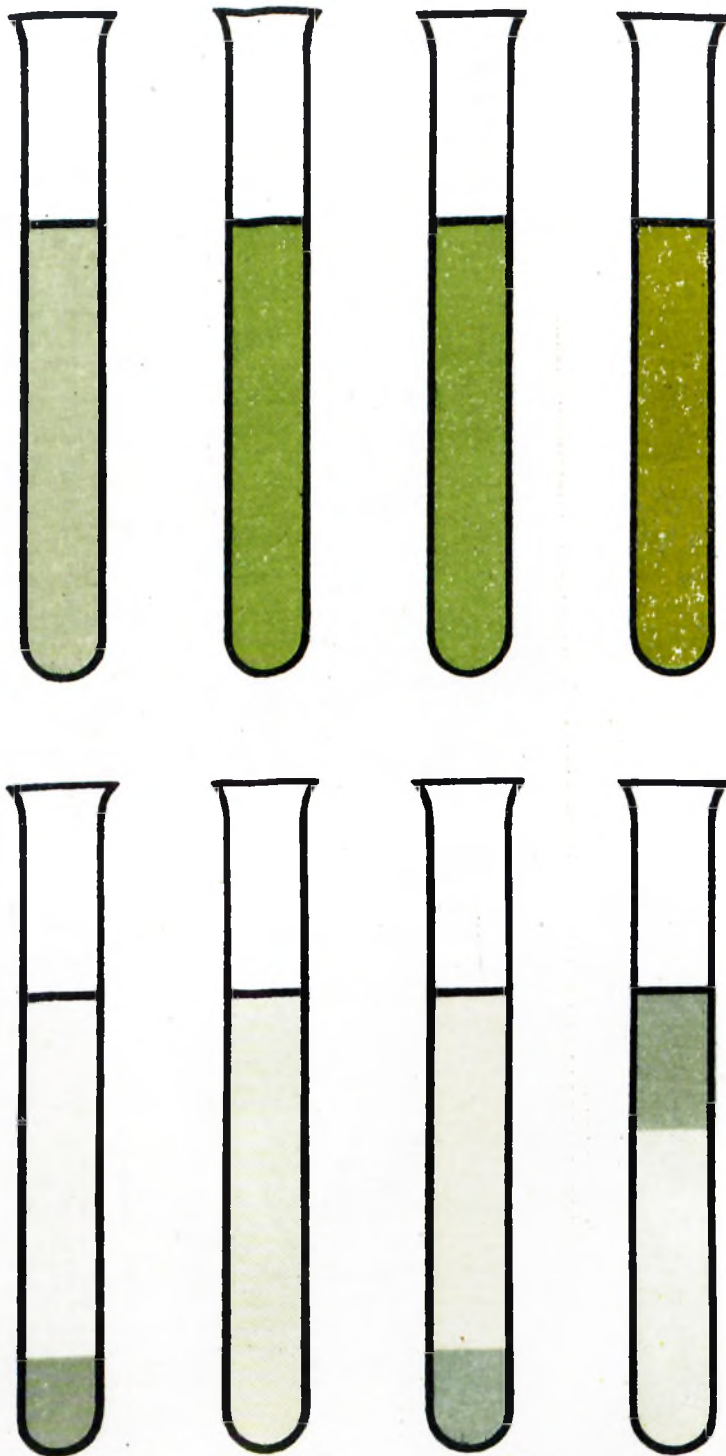
*Tinctura Colchici*  
*Fluorescencja*

*Tabl. XIV.*



*Tinctura Colocynthis*  
*Fluorescencia*

*Tabl. XV.*



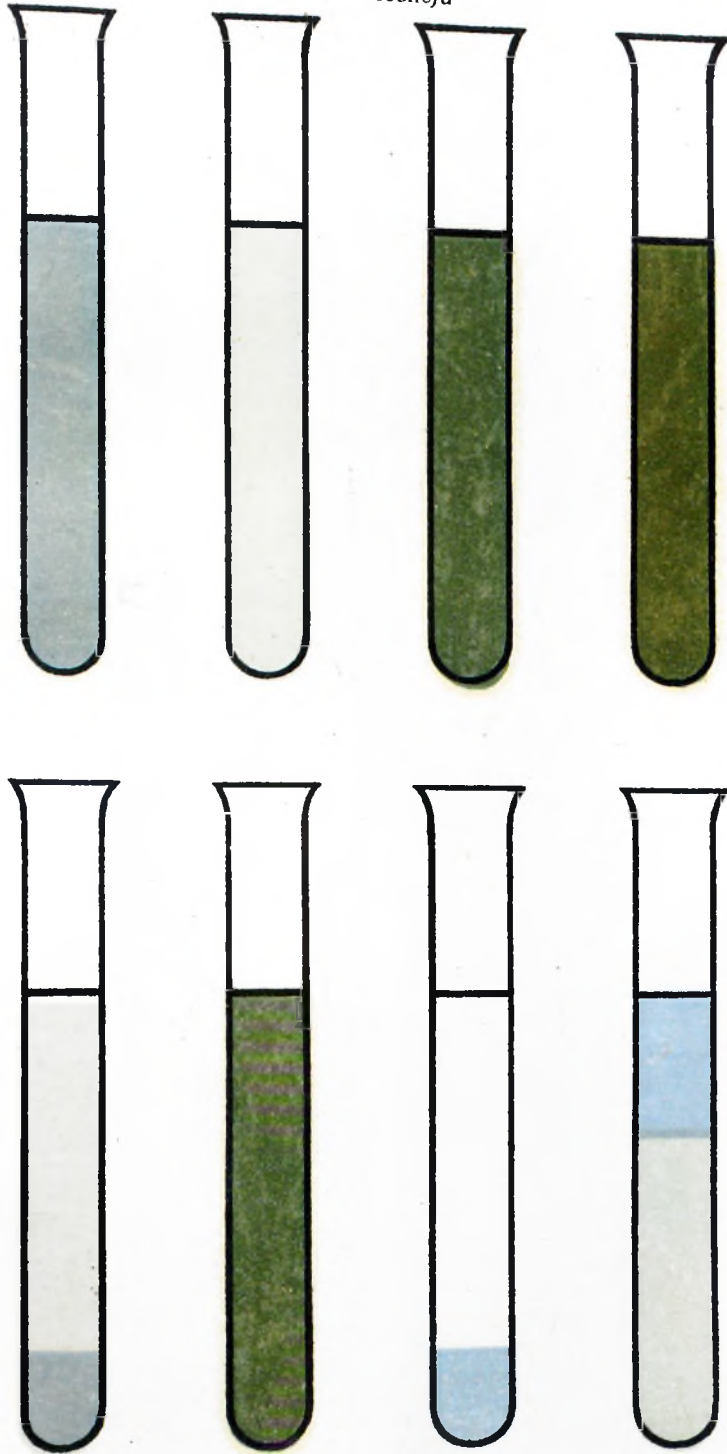
*Extr. Hydrastis canad. fl.*  
Fluorescencja

Tabl. XVI.



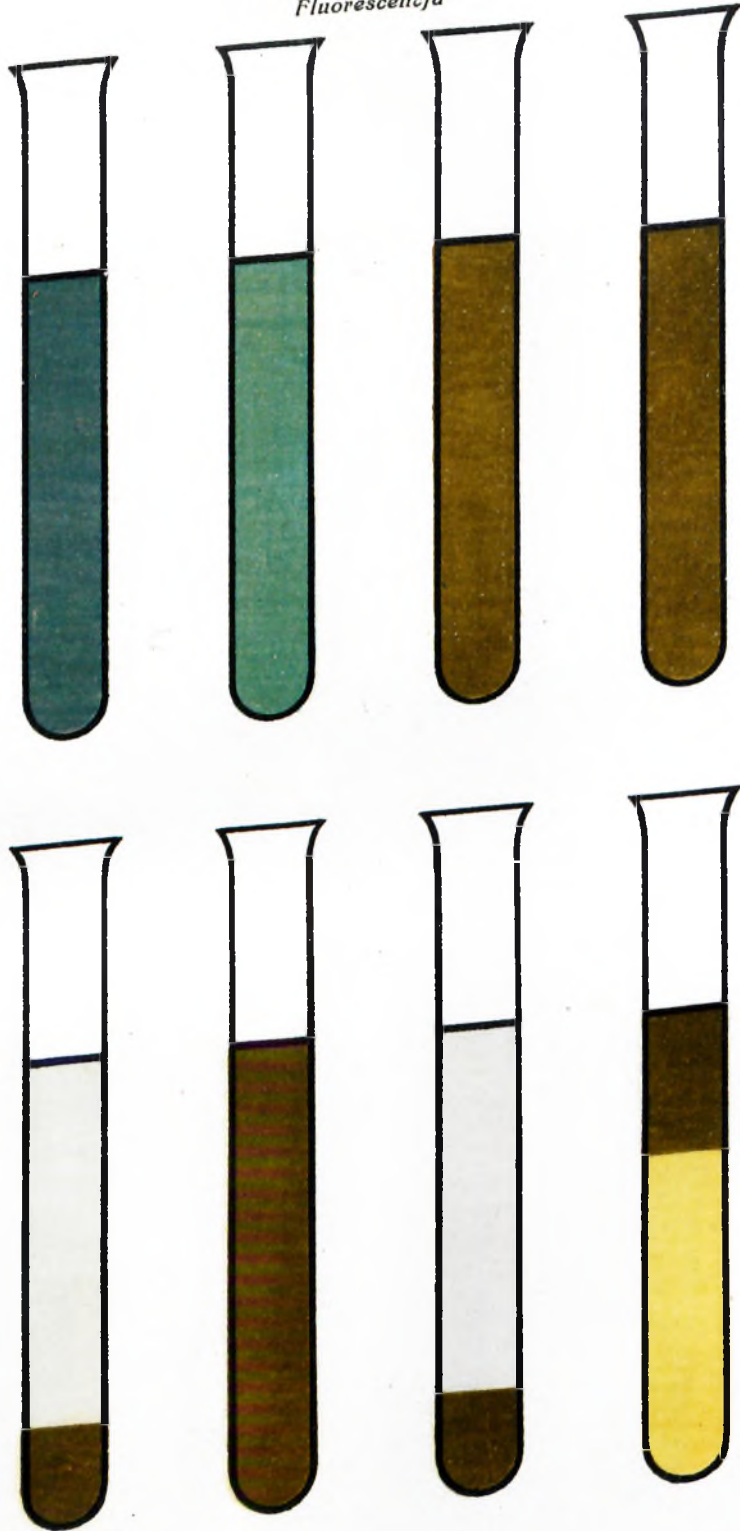
*Tinctura Ipecacuanhae*  
Fluorescencja

Tabl XVII.



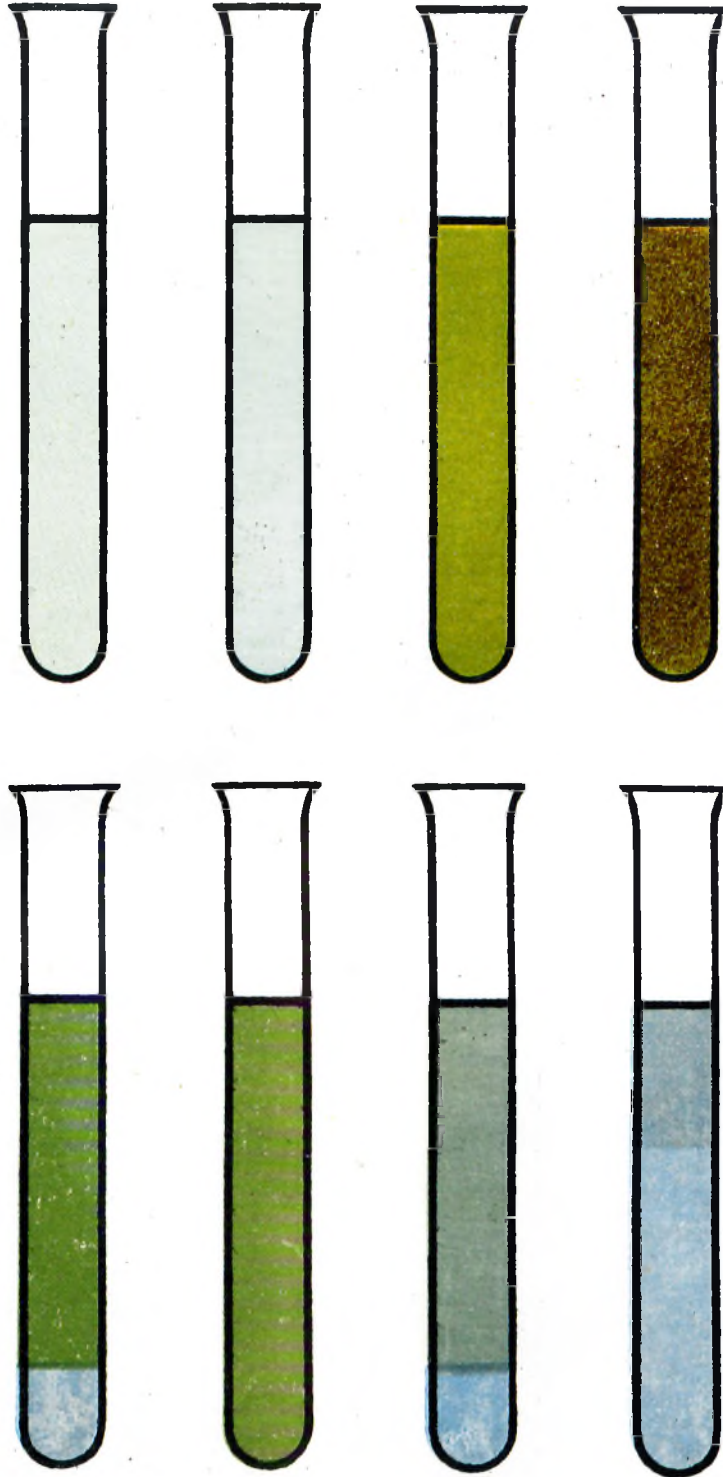
*Tinctura Sabadillae*  
*Fluorescencija*

*Tabl. XVIII*



*Tinct. Strychni*  
*Fluorescencia*

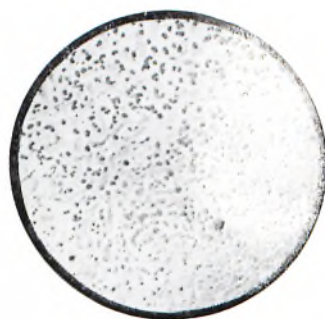
*Tabl. XIX*



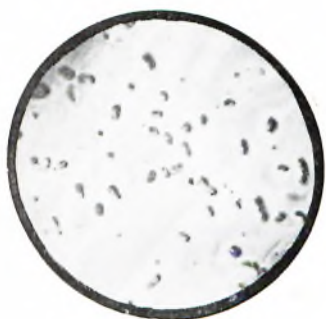




*Fot. 1. Tinct. Aconiti  
Nalot kroplisty zebrany przy  
wysok. płom. 3 cm*



*Fot. 2. Tinct. Aconiti  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 6 cm obserwowany po  
24 godz*



*Fot. 3. Tinct. Aconiti  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 6 cm przekrystalizo-  
wany z alkoholu*



*Fot. 4. Tinct. Aconiti  
Sublimat. zebrany przy wys.  
płom. 6 cm przekrystalizo-  
wany z eteru*



*Fot. 5. Tinct. Aconiti  
Reakcja z chlorkiem złota*



*Fot. 6. Tinct. Aconiti  
Reakcja z jodem i jodkiem  
potasu*



*Fot. 7. Tinct. Aconiti  
Reakcja z azotanem srebra*



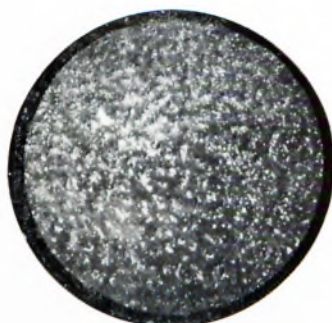
*Fot. 8. Tinct. Adonidis vern.  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 1 cm*



*Fot. 9. Tinct. Adonidis vern.  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 2 cm*



*Fot. 10. Tinct. Adonidis vern.  
Nalot po 24 godzinach*



*Fot. 11. Extr. Aloes  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 3 cm*



*Fot. 12. Extr. Aloes  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 4 cm*



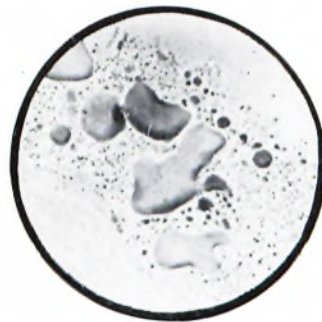
*Fot. 13. Extr. Aloes  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 6 cm*



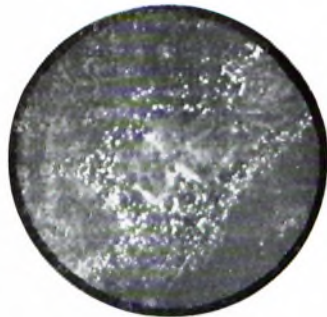
*Fot. 14. Extr. Aloes  
Nalot bezpośrednio po zada-  
niu chlorkiem złota*



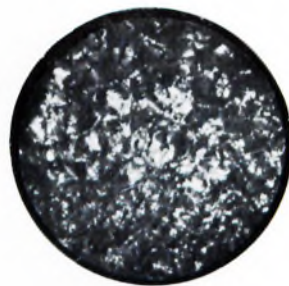
*Fot. 15. Extr. Aloes  
Fragment poprzedniego na-  
lotu, obserwowany po  
15 minutach*



*Fot. 16. Tinct. Asae foetidae  
Nalot w ciemnym polu ze-  
brany przy wys. płom. 1 cm*



*Fot. 17. Tinct. Asae foetidae  
Inny nalot zebrany przy  
wys. płom. 1 cm*



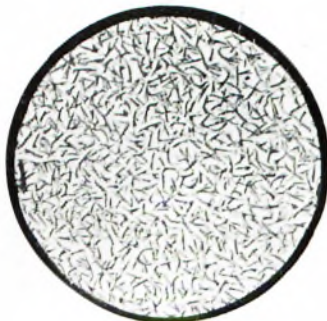
*Fot. 18. Tinct. Asae foetidae  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 1 cm. Igielki zanurzo-  
ne w kropkach*



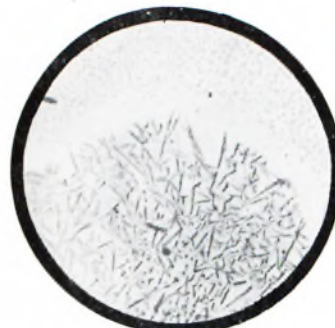
*Fot. 19. Tinct. Asae foetidae*  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 4 cm. Widoczne cienkie  
igielki i grube, palczkowate  
utwory



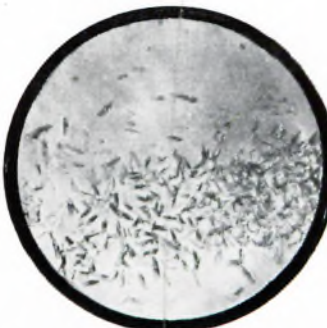
*Fot. 20. Tinct. Asae foetidae*  
Kryształki kwasu ferulowego  
po przekryształizowaniu



*Fot. 21. Tinct. Asae foetidae*  
Umbelliferon po przekry-  
stalizowaniu



*Fot. 22. Tinct. Belladonnae*  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 1 cm, obserwowany  
po 24 godzinach.



*Fot. 23. Tinct. Belladonnae*  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 3 cm



*Fot. 24. Tinct. Belladonnae*  
Nalot przekryształizowany  
z alkoholu



*Fot. 25. Tinct. Belladonnae  
Nalot, przekryształizowany  
z eteru*



*Fot. 26. Tinct. Belladonnae  
Reakcja z chlorkiem złota.  
Oleiste krople, powstające  
z kryształków.*



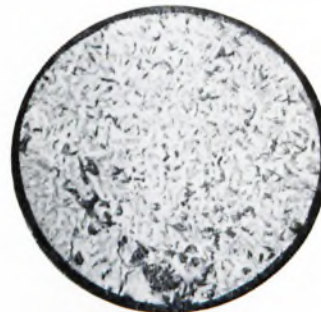
*Fot. 27. Tinct. Belladonnae  
Poprzedni nalot  
po 24 godzinach*



*Fot. 28. Tinct. Belladonnae  
Reakcja z kwasem  
pikrynowym*



*Fot. 29. Tinct. Belladonnae  
Reakcja z bromem  
i bromkiem potasu*



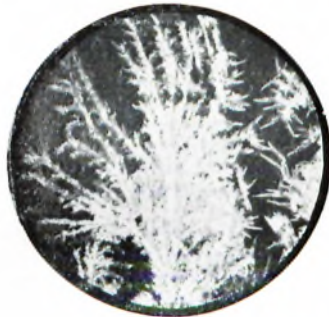
*Fot. 30. Tinct. Benzoës Siam  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 1 cm. Część środkowa*



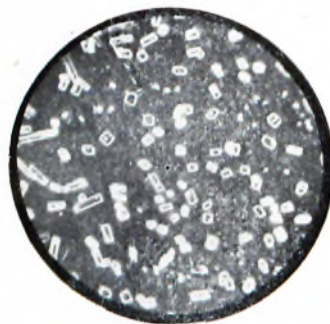
*Fot. 31. Tinct. Benzoes Siam  
Grube igły na obwodzie  
nalotu poprzedniego*



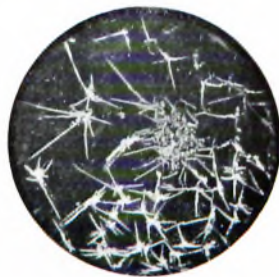
*Fot. 32. Tinct. Benzoes Siam  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 2 cm*



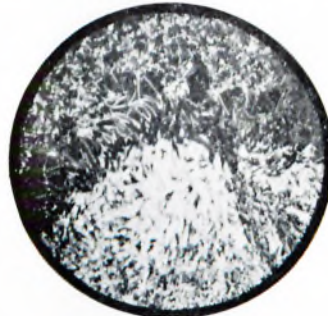
*Fot. 33. Tinct. Benzoes Siam  
Fragment obwodowych części  
poprzedniego nalotu.*



*Fot. 34. Tinct. Benzoes Siam  
Kryształki kwasu benzoeso-  
wego, zebrane przy sublimacji  
płomieniem wysokości 0,5 cm.*



*Fot. 35. Tinct. Benzoes Siam  
Kryształy kwasu benzoeso-  
wego w postaci igielek  
z poprzedniego nalotu*



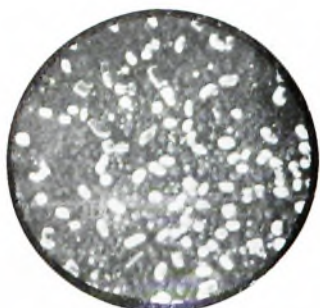
*Fot. 36. Tinct. Benzoes  
Sumatra  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 0,5 cm*



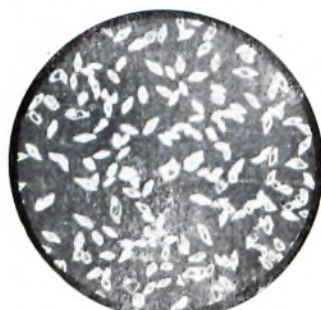
Fot. 37. *Tinct. Benzoës Sumatra*  
Charakterystyczne romby  
kwasu cyjanonowego



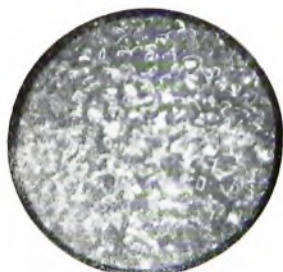
Fot. 38. *Tinct. Benzoës Sumatra*  
Nalot po zadaniu bromem  
i przekryalizowaniu  
z siarczku węgla



Fot. 39. *Tinct. Benzoës composita*  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 0,5 cm. Widoczne kry-  
ształki kwasu benzoosowego  
i kwasu cyjanonowego



Fot. 40. *Tinct. Benzoës composita*  
Kryształki kwasu cyjanono-  
wego, występujące obficie na  
dalszych obieralnikach.



Fot. 41. *Tinct. Benzoës composita*  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 3 cm. Oprócz kryształ-  
ków kw. benzoosowego i cy-  
janonowego widoczne  
ziarenka aloiny



Fot. 42. *Tinct. Cantharidum*  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 1 cm



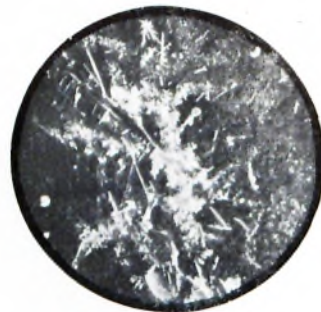
*Fot. 43. Tinct. Cantharidum  
Fragment tego samego nd-  
lotu w ciemnym polu*



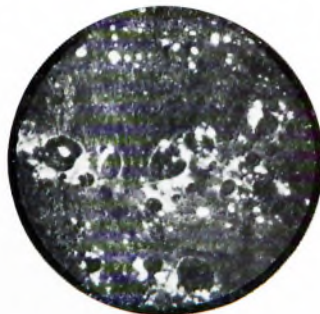
*Fot. 44. Tinct. Cantharidum  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 0,5 cm*



*Fot. 45. Tinct. Cantharidum  
Inny fragment poprzedniego  
nalotu.*



*Fot. 46. Tinct. Cantharidum  
Nalot, zebrany przy wys.  
płom. 2 cm. Igielki, masy  
bezkształtne i krople*



*Fot. 47. Tinct. Cantharidum  
Inny fragment poprzedniego  
nalotu*



*Fot. 48. Tinct. Cantharidum  
Nalot, otrzymany z starej  
nalewki. Sublimacja  
odbywała się przy wys.  
płomienia 1 cm*





*Fot. 49. Tinct. Cantharidum  
Sublimat ze starej nalewki  
przy wys. płom. 0,5 cm.*



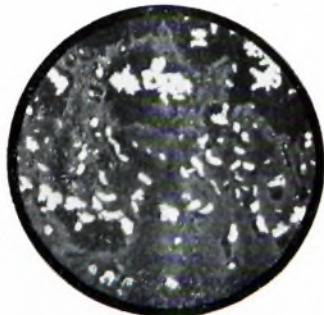
*Fot. 50. Tinct. Cantharidum  
Sublimat ze starej nalewki,  
zebrany przy wys. płom. 2 cm*



*Fot. 51. Extr. Chinae  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 3 cm Utwory krystaliczne z obwodu nalotu*



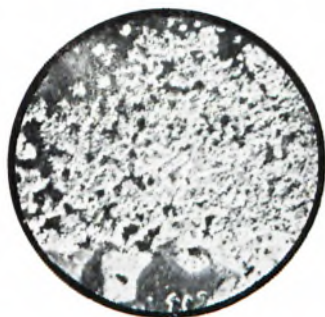
*Fot. 52. Extr. Chinae  
Nalot poprzedni, kryształ w partii środkowej*



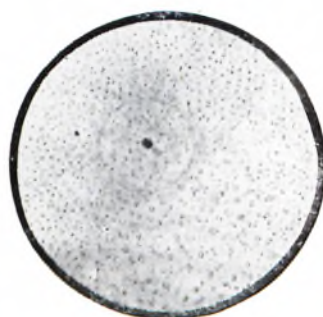
*Fot. 53. Extr. Chinae  
Nalot poprzedni, kryształki pryzmatyczne*



*Fot. 54. Extr. Chinae  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 4 cm*



*Fot. 55. Extr. Chinae*  
*Inny fragment poprzedniego*  
*nalotu*



*Fot. 56. Extr. Chinae*  
*Nalot zebrany przy wys.*  
*plom. 6 cm*



*Fot. 57. Extr. Chinae*  
*Nalot przekrystalizowany*



*Fot. 58. Extr. Chinae*  
*Inny fragment poprzedniego*  
*nalotu*



*Fot. 59. Extr. Chinae*  
*Reakcja berapatywa*



*Fot. 60. Extr. Chinae*  
*Reakcja z żelazocyjankiem*  
*potasu na chininę*



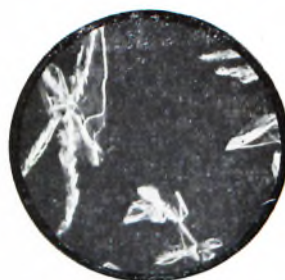
*Fot. 61. Extr. Chinae  
Reakcja z żelazicyfankiem  
potasu na chinidynę*



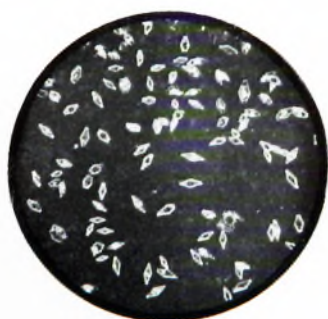
*Fot. 62. Extr. Chinae  
Reakcja z chlorkiem złota*



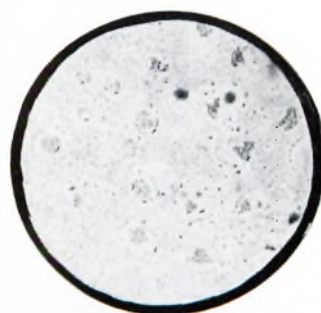
*Fot. 63. Extr. Chinae  
Reakcja z chlorkiem złota  
wynik ujemny*



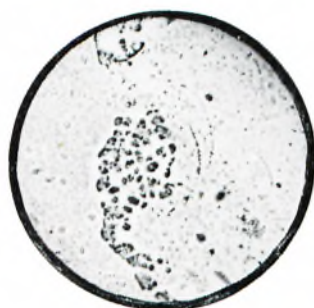
*Fot. 64. Extr. Chinae  
Reakcja z jodem i jodkiem  
potasu*



*Fot. 65. Tinct. Cinnamomi  
Nalot przy wys. płom. 1 cm  
Kryształki kwasu  
cynamonowego*



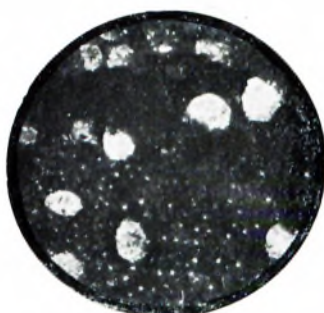
*Fot. 66. Tinct. Cinnamomi  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 4 cm*



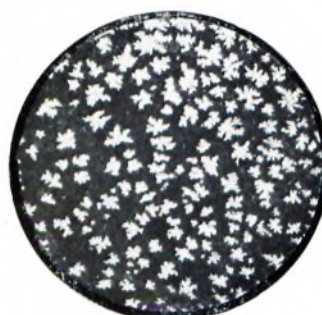
*Fot. 67. Tinct. Cinnamomi  
Nalot poprzeczny po prze-  
kryształowaniu*



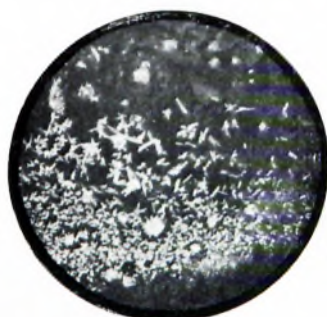
*Fot. 68. Tinct. Cinnamomi  
Inny fragment nalotu, zebrano-  
nego przy wys. płom. 4 cm*



*Fot. 69. Tinct. Cinnamomi  
Kryształki, powstałe z nalotu  
kroplistego, zebranego przy  
wys. płom. 4 cm*



*Fot. 70. Tinct. Cinnamomi  
Reakcja z bromem  
i siarczkiem węgla*



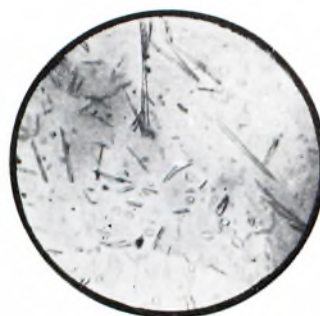
*Fot. 71. Extr. Colae  
Nalot frakcji I*



*Fot. 72. Extr. Colae  
Nalot frakcji II przy wys.  
płom. 2 cm*



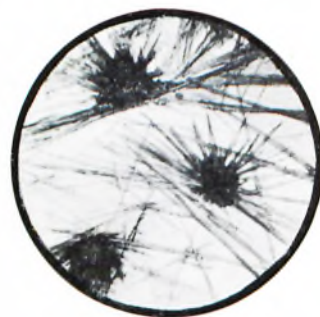
*Fot. 73. Extr. Colae  
Nalot frakcji II przy wys.  
płom. 4 cm.*



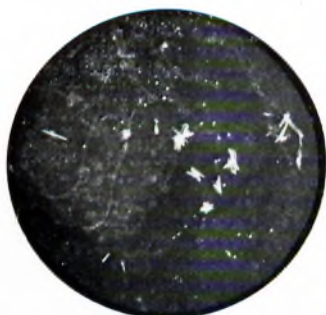
*Fot. 74. Extr. Colae  
Fragment nalotu III frakcji*



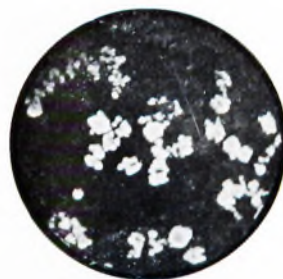
*Fot. 75. Extr. Colae  
Nalot frakcji I po  
przekryształizowaniu*



*Fot. 76. Extr. Colae  
Nalot frakcji II  
po przekryształizowaniu*



*Fot. 77. Extr. Colae  
Reakcja z chlorkiem rtęcio-  
wym — kryształki kofeiny*



*Fot. 78. Extr. Colae  
Reakcja z azotanem srebra.  
Wolniste kępki powstałe  
z połączenia z kofeiną*



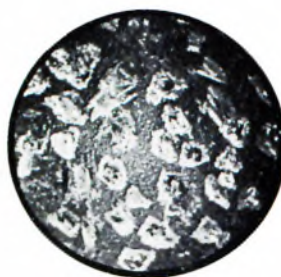
*Fot. 79. Extr. Colae  
Reakcja z azotanem srebra.  
Tabliczki, pałeczki i igły  
teobrominy i nieco welnia-  
stych igielek kofeiny*



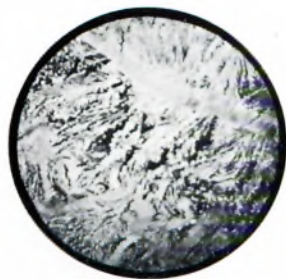
*Fot. 80. Tinct. Colchici  
Nalot bezpośrednio  
po sublimacji*



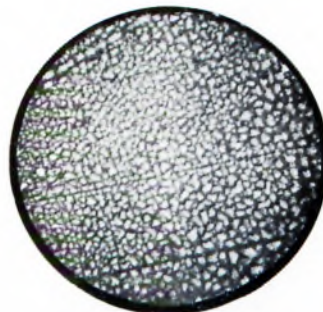
*Fot. 81. Tinct. Colchici  
Nalot po przekryształowaniu*



*Fot. 82. Tinct. Colchici  
Reakcja z jodem i jodkiem  
potasu*



*Fot. 83. Tinct. Colchici.  
Reakcja z kwasem krzemo-  
wolframowym*



*Fot. 84. Tinct. Colocynthis  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 2 cm*



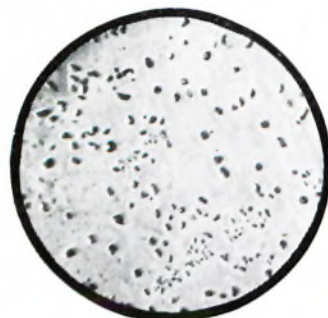
*Fot. 85. Tinct. Colocynthis  
Nalot poprzedni  
po przekrystalizowaniu*



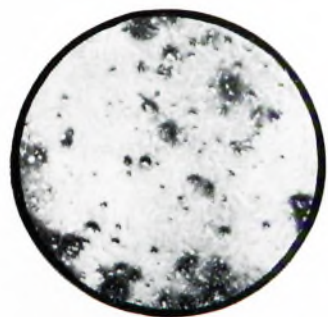
*Fot. 86. Extr. Hydrastis fl.  
Nalot kroplisty, zebrany  
przy wys. płom. 3 cm*



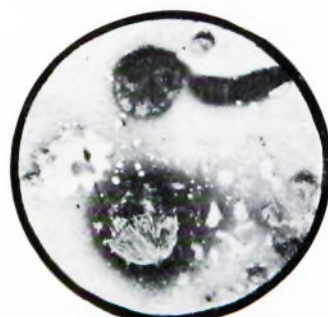
*Fot. 87. Extr. Hydrastis fl.  
Nalot poprzedni po 24 godz.*



*Fot. 88. Extr. Hydrastis fl.  
Kryształki pryzmatyczne  
w jednej z frakcyj nalotu*



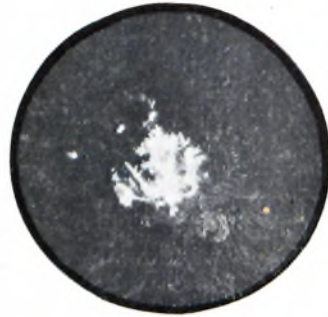
*Fot. 89. Extr. Hydrastis fl.  
Nalot z igielkami  
bezbarwnymi*



*Fot. 90. Extr. Hydrastis fl.  
Inny fragment  
z kryształkami bezbarwnymi*



*Fot. 91. Extr. Hydrastis fl.  
Fragment nalotu  
z igielkami żółtymi*



*Fot. 92. Extr. Hydrastis fl.  
Żółte igielki  
po przekrystalizowaniu*



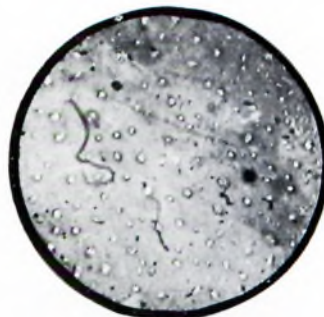
*Fot. 93. Extr. Hydrastis fl.  
Reakcja z kwasem azotowym*



*Fot. 94. Extr. Hydrastis fl.  
Reakcja z nadmanganianem  
potasu. Przekształcenie  
hydrastyny w hydrastyninę.*



*Fot. 95. Extr. Hydrastis fl.  
Reakcja z dwuchromianem  
potasu na hydrastyninę*

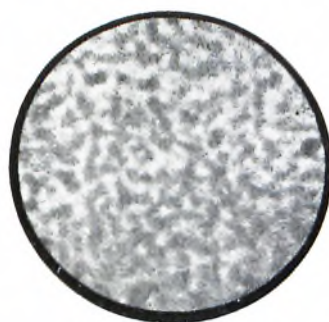


*Fot. 96. Tinct. Ipecacuanhae  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 1 cm*





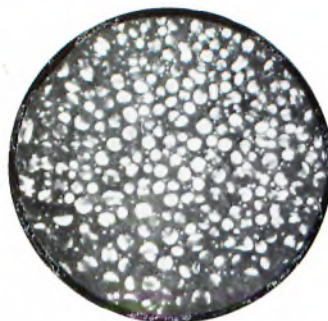
*Fot. 97. Tinct. Ipecacuanhae*  
*Nalot obserwowany*  
*w ciemnym polu*



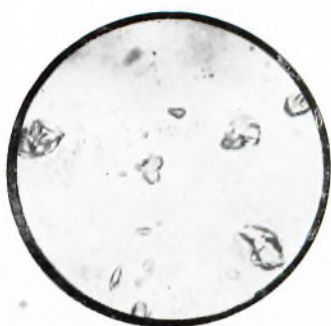
*Fot. 98. Tinct. Ipecacuanhae*  
*Nalot zebrany przy wys.*  
*plom. 3 cm*



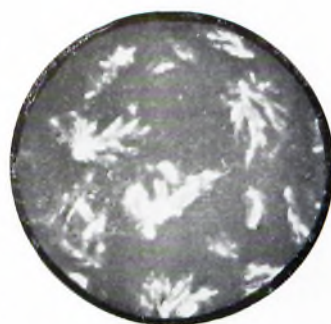
*Fot. 99. Tinct. Ipecacuanhae*  
*Reakcja z jodem i jodkiem*  
*potasu*



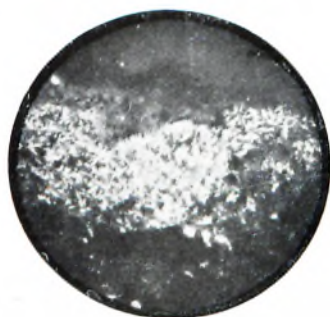
*Fot. 100. Tinct. Sabadillae*  
*Nalot zebrany przy wys.*  
*plom. 4 cm*



*Fot. 101. Tinct. Sabadillae*  
*Masy krystaliczne powstałe*  
*po kilku dniach z nalotu*  
*kruplistego*



*Fot. 102. Tinct. Sabadillae*  
*Masy krystaliczne po prze-*  
*krystalizowaniu nalotu.*



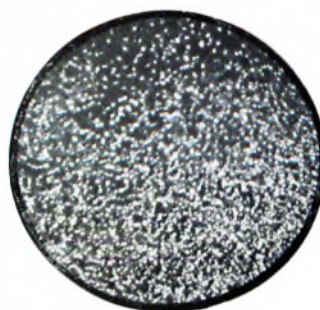
*Fot. 103. Tinct. Sabadillae  
Nalot w postaci mgiełki,  
otrzymany przy wys. płom.  
1 cm, po przekrystalizowaniu*



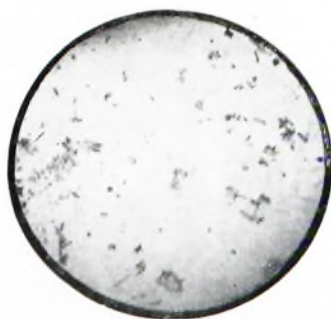
*Fot. 104. Tinct. Sabadillae  
Reakcja  
z chlorkiem rtęciowym*



*Fot. 105. Tinct. Sabadillae  
Reakcja z chlorkiem złota*



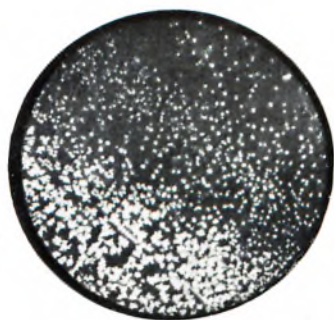
*Fot. 106. Tinct. Strychni  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 2 cm*



*Fot. 107. Tinct. Strychni  
Nalot poprzedni  
po przekrystalizowaniu*



*Fot. 108. Tinct. Strychni  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 3 cm.*



*Fot. 109. Tinct. Strychni  
Inna frakcja poprzedniego  
nalotu, obserwowana  
w ciemnym polu*



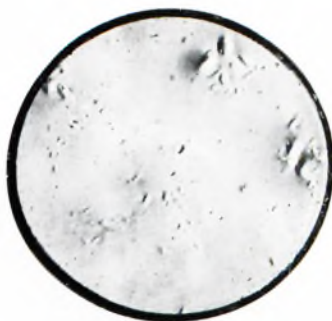
*Fot. 110. Tinct. Strychni  
Inna frakcja poprzedniego  
nalotu*



*Fot. 111. Tinct. Strychni  
Inna frakcja poprzedniego  
nalotu*



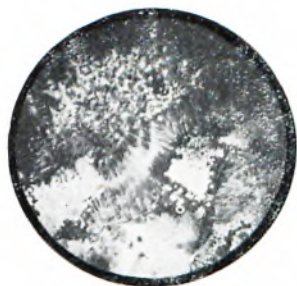
*Fot. 112. Tinct. Strychni  
Nalot zebrany przy wys.  
płom. 4 cm*



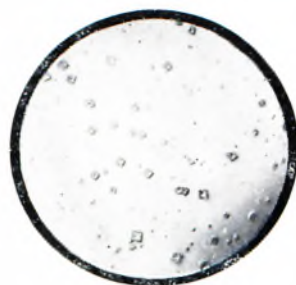
*Fot. 113. Tinct. Strychni  
Inna frakcja poprzedniego  
nalotu*



*Fot. 114. Tinct. Strychni  
Reakcja z kwasem siarkowym*



*Fot. 115. Tinct. Strychni  
Reakcja z kwasem  
pikrotonowym*



*Fot. 116. Tinct. Strychni  
Reakcja z kwasem  
pikrotonowym*



*Fot. 117. Tinct. Strychni  
Reakcja z kwasem  
pikrynowym*



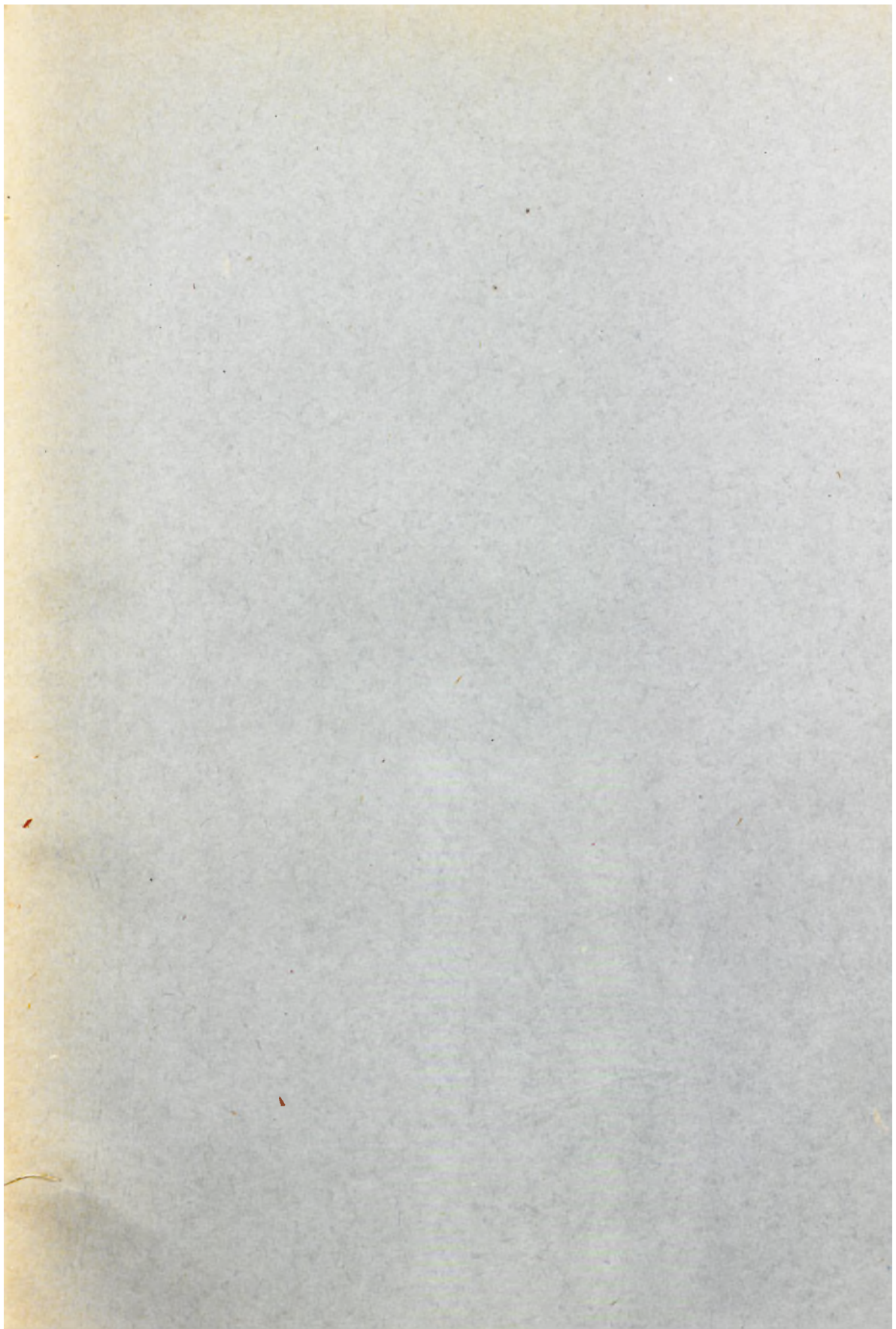
*Fot. 118. Tinct. Strychni  
Reakcja z chlorkiem platyny*



*Fot. 119. Tinct. Strychni  
Reakcja z azotanem sodowym*



*Fot. 120. Tinct. Strychni  
Reakcja z żelazicyjankiem  
potasu*



Uniwersytet Medyczny w Lublinie  
nr inw.: G - 28203



BG 1589-R