

fahrens. Infolge der naheliegenden Grenzen der Intervalle der Sublimationstemperaturen und der bei Pyramidon häufig entstehenden tröpfchenförmigen Sublimate ist die Mikrosublimation für die rasche Trennung der beiden Hauptbestandteile in diesem Falle weniger geeignet.

Santonin.

Neben dem reinen Santonin kommen für den Apotheker als santoninhaltige Zubereitungen besonders noch Santonin-Tabletten und als Droge die *Flores Cinae* in Betracht.

Die officinellen Pastilli Santonini mit 0,025 g Santonin boten unter dem Mikroskop im pulverisierten Zustande keine einwandfreien Anhaltspunkte zur Bestimmung des Brechungsvermögens der wirksamen Substanz, die ja auch nur als geringer Bruchteil (0,025 g Santonin und 1 g Zuckerpulver pro Pastille) neben dem Füllmaterial vorhanden ist. Als bestes Verfahren zur Isolierung des Santonins erwies sich die Sublimation. Bereits aus ganz geringen Mengen (0,01 g der pulverisierten Pastille) konnten kristallinische, für die Bestimmung des Brechungsvermögens geeignete Beschläge erhalten werden. Die im KEMPF'schen Apparat nach 18 Stunden bei 120 bis 130° erhaltenen Sublimate bestanden aus rechteckigen und quadratischen Einzelkristallen (siehe A. MAYRHOFER: Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte, II. Tafel XV. Fig. 2), die die bereits in der Literatur angegebenen Indices 1,592, 1,639 und besonders häufig 1,589 zeigten.

Bei den aus *Flores Cinae* erhaltenen Sublimaten schlugen jedoch auch wiederholte Versuche, durch Umkristallisieren zur Bestimmung des Brechungsvermögens brauchbare Kriställchen zu bekommen, bisher fehl.

Im Anschluß an Santonin sei ein mit dieser Substanz zusammenhängender gerichtlicher Fall mitgeteilt, bei dem es sich darum handelte, eventuell vorhandene Spuren von Santonin, die möglicherweise an Gebrauchsgegenständen haften geblieben waren, nachzuweisen. Um das Santonin erfassen zu können, wurde zunächst mit Alkohol quantitativ extrahiert und diese Alkoholauszüge dann im Vakuum abdestilliert. Es blieb eine kleine Menge eines braungefärbten Rückstandes, von dem eine Probe der Sublimation nach der Methode MAYRHOFER unterworfen wurde. Bei 100 bis 110° (es wurde auch bis 120° erhitzt) entstand ein Sublimat,

das neben Tröpfchen aus feinen Nadeln bestand, also einer Kristallform, die bei Santonin erfahrungsgemäß nicht vorkommt. Die Nadeln waren außerdem im Gegensatz zu Santonin in Wasser leicht löslich.

Wurde der braune Rückstand der Alkoholextraktion mit Chloroform aufgenommen, in dem sich Santonin sehr leicht löst, und diese Chloroformlösung nach Filtration abgedunstet, so gab dieser Rückstand bei der Sublimation nur tröpfchenförmige Beschläge, die sich auch durch Reiben mit einer Nadel oder durch Umlösen mit Chloroform und Fortsetzung der Sublimation nicht in eine kristallinische Form bringen ließen. Die mikrochemischen Reaktionen auf Santonin waren sowohl beim nadelförmigen wie beim tröpfchenförmigen Sublimat negativ.

Es wurde nun versucht, die bei der Sublimation des Alkoholrückstandes erhaltenen Nadeln mit Hilfe des Schmelzpunktes und der Brechungsindices zu charakterisieren. Tröpfchenfreie Sublimat konnten dadurch erhalten werden, daß die zuerst gewonnenen Sublimat im Apparat von MAYRHOFER nochmals vorsichtig sublimiert wurden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes gestaltete sich jetzt sehr einfach; da das Deckgläschen mit dem reinen Sublimat hierzu bloß zwischen die Glasplatten des MAYRHOFER'schen Apparates gelegt werden mußte. Die Nadeln schmolzen bei 132° . Der Schmelzpunkt, das nadelförmige Sublimat, die leichte Löslichkeit in Wasser und die Unlöslichkeit in Chloroform ließen wohl vermuten, um welche Substanz es sich hier handeln konnte; die einwandfreie Bestätigung ergab die Bestimmung der Brechungsindices der tröpfchenfreien Sublimat. Die Nadeln verlöschten in einer Auslöschungsrichtung bei Verwendung der Einbettungsflüssigkeit mit dem Brechungsindex 1,485, in der anderen Auslöschungsrichtung verlöschten sie in der Einbettungsflüssigkeit mit dem Index 1,60 (in beiden Fällen Gemische von Paraffinöl und *a*-Monobromnaphthalin). Dies sind aber die Indices für Harnstoff¹¹⁾, von dem sich eben Spuren auf den untersuchten Gegenständen befunden hatten.

Wenn auch das Ergebnis dieser Untersuchung unvermutet und überraschend war, so wurde doch der Beweis erbracht, daß die Bestimmung der Brechungsindices einer unbekanntes, in dem erwähnten Falle entschieden nicht erwarteten Substanz auch dann

¹¹⁾ MAYRHOFER A., Pharmazeut. Monatshefte 1926, Nr. 4 bis 7.

noch positive Ergebnisse liefern kann, wenn infolge zu geringer Mengen der zu charakterisierenden Substanz andere Nachweismethoden versagen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird nach Besprechung der allgemeinen Gesichtspunkte über die Anwendungsmöglichkeiten der in derselben benützten mikrochemischen Prüfungsverfahren (vorwiegend Sublimation und Bestimmung der Brechungsindices) an der Hand von Beispielen aus der Praxis die Verwertung dieser Methoden an reinen Substanzen sowie auch an Gemischen und pharmazeutischen Zubereitungen gezeigt. Im Anschluß an Santonin wurde eine gerichtlich chemische Untersuchung als Beispiel angeführt, bei der nicht Santonin, wohl aber mit Hilfe der geschilderten Methoden Harnstoff in ganz geringen Mengen einwandfrei nachgewiesen werden konnte.
