

Karl Dieterich

Analyse der Harze

Balsame und Gummiharze

nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie

Zum Gebrauch in
wissenschaftlichen und technischen Untersuchungslaboratorien
unter Berücksichtigung der älteren und neuesten Literatur

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage

herausgegeben von der
Chemischen Fabrik Helfenberg A. G.
vorm. Eugen Dieterich

Neu bearbeitet von
Erich Stock

Mit 35 Abbildungen im Text
und einer farbigen Tafel



Berlin
Verlag von Julius Springer
1930

ISBN-13: 978-3-642-89462-6 e-ISBN-13: 978-3-642-91318-1
DOI: 10.1007/978-3-642-91318-1

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

Copyright 1930 by Julius Springer in Berlin.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1930

Dem Begründer und Altmeister der modernen Harzchemie

Herrn Professor Dr. **A. Tschirch**, Bern

als Zeichen meiner besonderen Verehrung

zugeeignet

Vorwort.

Als K. Dieterich vor 30 Jahren an die Bearbeitung der „Analyse der Harze“ heranging, herrschte auf diesem Gebiete noch ein ziemliches Durcheinander; die erhaltenen analytischen Werte schwankten zwischen sehr weiten Grenzen, und man konnte mit ihnen recht wenig anfangen. Das kam daher, daß jeder Analytiker nach eigenen Methoden arbeitete, es herrschte keine Gleichmäßigkeit in ihrer Handhabung. Es war daher ein großes Verdienst von K. Dieterich, daß er erstmalig versuchte, hier etwas Ordnung zu schaffen, und entschieden dafür eintrat, die naturelle Droge bei der Analyse zu verwenden.

Er sprach ferner aus, daß es unumgänglich nötig sei, die analytischen Zahlen von authentisch reinen, der Stammpflanze unmittelbar entnommenen Proben zu erhalten. Wie schwer dies ist, wissen alle Fachgenossen, die sich mit der Analyse der Harze bereits beschäftigt haben. Auch heute noch muß man Dieterichs Forderung bei jeder Gelegenheit wiederholen, denn von vielen Harzprodukten fehlen uns noch immer authentische Untersuchungsmaterialien.

Die „Analyse der Harze“ hat in den verflossenen Dezennien sehr viel Gutes gestiftet und ist überall da zu finden, wo über Harzprodukte analytisch gearbeitet wird. Sie hat dazu beigetragen, die analytische Prüfung der Harze in neue — wissenschaftliche — Bahnen zu lenken.

Da nun in der Zwischenzeit die Harzchemie weiter ausgebaut und die Harzanalyse durch manche wertvolle Arbeit bereichert worden ist, war es angebracht, eine Neubearbeitung des Buches vorzunehmen und dieses auf den neuesten Stand der Forschung zu bringen.

Der Bearbeiter beschäftigt sich seit 25 Jahren eingehend mit der allgemeinen und speziellen Harzchemie und -analyse, und wenn es ihm gelungen ist, manchen Baustein hierzu beizutragen, so verdankt er dies in erster Linie den Arbeiten aus dem Berner pharmazeutischen Institut und der „Analyse der Harze“. Es war ihm daher eine ganz besondere Freude, als ihm der Auftrag erteilt wurde, die Neubearbeitung der letzteren zu übernehmen. Sie war nicht leicht, mußte doch die umfangreiche Literatur seit 1900 gründlich durchgearbeitet und kritisch gesichtet werden. So füllte sich die Kartei mit vielem wertvollen, aber auch mit manchem wertlosen Material.

In der allgemeinen Anordnung des Buches ist nichts geändert worden; die Dieterichsche Einteilung hat sich gut bewährt. Durch die weit-

gehende Beachtung aller pharmazeutisch-medizinisch und technisch wichtigen Harze ist die Zahl der Einzelbeschreibungen auf 79 gestiegen.

Im „Allgemeinen Teil“ der vorliegenden Auflage ist der Abschnitt „Chemische Bestandteile der Harzkörper“ sehr gekürzt worden; nur die allerwichtigsten Daten fanden Aufnahme. Über die „Chemie der Harze“ unterrichtet in viel eingehenderem Maße das demnächst erscheinende „Handbuch der Harze“, welches von Prof. Tschirch und mir herausgegeben wird.

Das Bestreben der 1. Auflage des vorliegenden Buches ging dahin, die „Farbenreaktionen“ möglichst auszuschalten; von diesem Prinzip bin ich abgewichen. Ich habe Farbenreaktionen überall da mit aufgenommen, wo es möglich war, dabei selbstverständlich eine scharfe kritische Sichtung vorgenommen. Heute betrachtet man Farbenreaktionen mit anderen Augen, ohne ihnen jedoch — ebensowenig wie damals — ausschlaggebenden Wert beizulegen. Auf einen Punkt sei hingewiesen: man darf Farbenreaktionen nur in der vom Autor angegebenen Weise durchführen, jede Abweichung von der Methodik rächt sich.

Neu aufgenommen sind die ätherischen Öle der einzelnen Harze usw. Dies geschah deshalb, weil heute vielfach die Balsame mit den ätherischen Ölen anderer Balsame verfälscht werden. — Eine derartige Fälschung kann nur dann erkannt und festgestellt werden, wenn man mit den Eigenschaften der zugesetzten ätherischen Öle vertraut ist.

War die Heranziehung der naturellen Droge zur Analyse ein ganz wesentlicher Fortschritt, so zeigte es sich doch im Laufe der Jahre, daß man auch dadurch vor Fehlschlüssen nicht gesichert ist. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn das betreffende Harz stark mit mineralischen Bestandteilen untermengt ist. Hier hat uns Tschirch neue Wege gezeigt und diese in der Abhandlung „Auf dem Wege zu den Protoretinen“ (A. d. Ph. 1927, H. 3/4) festgelegt. In vorliegendem Buche sind die bisher nach der neuen Methode gewonnenen Ergebnisse mit aufgeführt. Dieser Weg erscheint aussichtsreich und führt uns dem Ziel, restlose Erkennung der Natur und der Zusammensetzung der Harze, einen großen Schritt näher. Das Interesse an Harzen und Harzuntersuchungen ist in den letzten Jahren sehr gestiegen; wenn sich das vorliegende Buch als ein sicherer Führer auf dem nicht immer leichten Wege erweist, ist sein Zweck voll und ganz erreicht.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen Dank den Stellen auszudrücken, die mich bei der Bearbeitung des Buches unterstützt haben. Herr Prof. Scheiber, Leipzig, überließ mir aus seiner Literatursammlung eine ganze Reihe von Auszügen, die mir das Auffinden auch schwerer zugänglicher Stellen erleichterte. Herr Prof. K. H. Bauer, Leipzig, lieh mir mehrere Jahrgänge der „Chem. Revue“ bzw. der „Chem. Umschau“. Die „Chemische Fabrik Helfenberg“ stellte mir viele Jahrgänge der „Pharm. Zentralhalle“ zur Verfügung. Die Firmen Caesar & Loretz, Schimmel & Co. und Gehe & Co. gaben mir aus ihren Archiven in bereitwilliger Weise ihre „Berichte“; die letztere Firma und die Firma E. H. Worlée & Co. in Hamburg außer-

dem zahlreiche wertvolle Handelsmuster der verschiedensten Harze und Balsame, so daß es mir möglich war, manches Harz einer analytischen Nachprüfung zu unterziehen.

Dank schulde ich auch der Verlagsbuchhandlung, die meinen Wünschen weitgehend entgegenkam und auch darauf Rücksicht nahm, daß mich schwere Krankheit monatelang an das Krankenlager fesselte und die Fertigstellung des Manuskriptes verzögert wurde.

Möge denn die zweite Auflage der „Analyse der Harze“ bei den Fachgenossen die gleiche freundliche Aufnahme finden, wie sie die erste Auflage gefunden hat.

Tönisberg b. Crefeld, im Dezember 1929.

Erich Stock.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Allgemeiner Teil.	
Definition der Harze im allgemeinen	1
Definition der Balsame, Gummiharze im speziellen	3
Äußere und Oberflächenbeschaffenheit der Harzkörper	3
Unterschied der Harzkörper von den Fetten und Ölen	3
Entstehung, Gewinnung und Vorkommen der Harzkörper	4
Einteilung der Harzkörper	4
Chemische Bestandteile der Harzkörper	8
Kolloidnatur der Harzkörper	10
Verwendung der Harzkörper	11
Identifizierung, qualitative und Farbenreaktionen	12
Identifizierung und quantitative Prüfungsmethoden	13
Schmelzpunkt 13; Erweichungspunkt 13; Spezifisches Gewicht 15; Asche 15; Feuchtigkeit (Wasser) 17; Optische Eigenschaften 17; Lös- lichkeit 18; Säurezahl 20; Verseifungszahl 22; Kalte und fraktionierte Verseifung 22; Harzzahl, Gesamtverseifungszahl, Gummizahl 23; Ester-, Äther- und Anhydrid-Zahlen 23; Konstante Ätherzahl 23; Acetylzahl, Carbonylzahl, Methylzahl 24; Harzsäuren- und Harzalkohole (Kenn- zahlen) 26; Harzsäuren, Fettsäuren und ihre Trennung 27; Jodzahlen, Bromzahlen 27; Fällungspunkt der Harze 28; Capillaranalyse der Harze 29; Die Harze im Ultraviolett der Analysenquarzlampe 30.	
Zusammenstellung der für die Beurteilung maßgebenden quant. Methoden	32
Systematische Übersicht über die Ausführung der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen	32
Leitsätze	35
Übergänge der Harzkörper untereinander und die Namen derselben . .	39
II. Spezieller Teil.	
Einleitung, Abkürzungen	41
Definition der Säure-, Ester- usw. Zahlen	42
Jedes einzelne Harz wird folgendermaßen abgehandelt: I. Abstammung und Heimat. II. Chemische Bestandteile. III. Allgemeine Eigenschaften und Handelsorten. IV. Verfälschungen resp. Verwechslungen. V. Ana- lytische Prüfung: „Analyse“. VI. Literatur (auf Analyse bezüglich).	
A. Balsame.	
1. Canadabalsam	43
2. Amabilisbalsam	45
3. Oregonbalsam	45
4. Angostura-	49
5. Bahia-	50
6. Cartagena- (Columbia-)	52
7. Maracaibo- (Venezuela-)	53
8. Maturin-	61

	Seite
9. Ostindischer (Gurjun)	63
10. Para- (Maranh-)	68
11. Surinam-	72
12. Britisch-Guyana-	74
13. Westafrikanischer (Illurin-)	74
14. Bolivianischer	77
15. Manaos-	78
16. Hardwickiabalsam	79
17. Lagambalsam	81
18. Segurabalsam	83
19. Mopanebalsam	84
20. Cativobalsam	84
21. Mekkabalsam	86
22. Perubalsam	88
23. Ouino-Ouino-Balsam	107
24. Cabureiba-Balsam	108
25. Tolubalsam	109
B. Harze.	
26. Akaroidharz	114
27. Anime	119
28. Bernstein	121
29. Siam-	128
30. Sumatra-	140
31. Palembang-	143
32. Padang-	146
33. Penang-	146
34. Carannaharz	147
35. Dammar	148
36. Drachenblut	166
37. Elemi	172
38. Euphorbium	191
39. Guajakharz	195
40. Jalapenharz	199
41. Kino	209
42. Kolophonium	216
43. Sansibar-	241
44. Madagaskar-	246
45. Mosambik-	249
46. Lindi-	249
47. Sierra Leone-	250
48. Accra-	254
49. Kamerun-	256
50. Kongo-	258
51. Angola-	260
52. Benguela-	264
53. Benin-	267
54. Gabon-	268
55. Loango-	269
56. Kauri-	271
57. Manila-	278
58. Südamerikanischer	288
59. Ladanum	294
60. Mastix	297
61. Resina Pini (Fichtenharz)	304
62. Sandarak	309
63. Scammonium	319
64. Schellack	327
65. Styrax	348

	Seite
66. Tacamahak	366
67. Thapsiaharz	368
68. Terpentine.	373
69. Turpetharz	390
C. Gummiharze.	
70. Ammoniacum	392
71. Bdellium	400
72. Galbanum	404
73. Gutti	411
74. Lactucarium	416
75. Myrrhe	419
76. Opopanax	427
77. Sagapen.	429
78. Stinkasant.	431
79. Weihrauch.	443
Sachverzeichnis	451

I. Allgemeiner Teil.

Definition der Harze im allgemeinen. Unter Harzen und Harzkörpern im allgemeinen verstehen wir Ausscheidungsprodukte — Sekrete — der Pflanzen, die zum Teil normal, zum Teil anormal — also als Krankheitsprodukte — beim Stoffwechsel der Pflanzen ausgeschieden werden. Eine genaue Definition des Begriffes „Harz“ zu geben ist, außerordentlich schwierig. Betrachten wir uns die einzelnen Harze genauer, dann finden wir, daß sie in ihren Eigenschaften sehr stark voneinander abweichen; wir können weder auf Grund der chemischen Zusammensetzung, noch der physikalischen Beschaffenheit diejenigen Merkmale ableiten, welche den Begriff rechtfertigen. Tschirch sagt daher ganz recht, daß man unter „Harz“ einen gewissen Zustand verstehe, welcher dem Begriff Öl, Schleim, Gummi gegenüberstehe. „Es fühlt sich harzig an“ ist der Volksausdruck, und so können wir auch sagen, daß der Begriff „Harz“ ein solcher ist, welcher der Praxis des täglichen Lebens entstammt; er ist physikalisch technischer Natur.

Tschirch teilt die Harze ein in physiologische, d. h. solche, welche im normalen Stoffwechsel der Pflanze erzeugt werden und pathologische, solche, die erst dann entstehen, wenn die Pflanze Verletzungen erleidet.

Wie sich die Harzbildung vollzieht, darüber wissen wir so gut wie nichts. In der Regel erfolgt sie in den Sekretbehältern. Es ist möglich, daß die Cellulose an der Harzbildung weitgehend teilnimmt; man hat festgestellt, daß bei vielen Pflanzen durch Auflösung der Zellwände Hohlräume entstehen, die mit Harz angefüllt sind. Diese Art der Harzbildung wird als „lysigene“ bezeichnet.

In anderen Pflanzen wird das Harz innerhalb der Zellen gebildet und tritt durch die Zellwände aus; solche Pflanzen haben sehr große Intercellularräume (Zellücken) und in diese ergießt sich der Harzsaft. Die anfangs kleinen Zellücken erweitern sich dann meist in der Längsrichtung des Stammes zu Harzgängen und man nennt eine solche Harzbildung „schizogen“.

Findet man in der Pflanze beide Arten der Harzbildung vereinigt, so spricht man von einer „schizo-lysigenen“.

In den Sekretbehältern wird das Harz durch die denselben zugeführten Zellinhaltsbestandteile gebildet und der physiologisch-chemische Prozeß der Sekretbildung verläuft sicherlich nicht immer gleichmäßig.

Daß die Harze Oxydationsprodukte der ätherischen Öle sind, ist bis heute nicht bewiesen. Man hat diese Ansicht auch zum allergrößten

Teile fallen lassen. Daß aber andererseits Beziehungen zwischen den Terpenen und Sekreten bestehen, ist unbestritten. Weiterhin hat man Beziehungen zwischen den Harzen und dem Kautschuk und den Harzen und den Bitterstoffen festgestellt. Eine definitive Entscheidung der Frage, welche Körper gerade zur Bildung von Harzen in der Pflanze herangezogen werden, ist auch heute noch nicht möglich.

Daß Oxydationsprozesse und kolloidchemische Vorgänge innerhalb der Pflanze vor und nach dem Austritt des Sekretes und nach seiner Gewinnung, ja sogar beim Lagern an Luft und Licht, eine große Rolle spielen, ist von mehreren Forschern bestätigt worden. Die in unseren Händen befindlichen Harze und Harzprodukte sind meist nur mehr sekundäre Produkte, die weit verschieden sind von jenen Ausscheidungs- und Abbauprodukten hochmolekularer Verbindungen, wie sie innerhalb des Baumes oder im Moment der Ausscheidung beschaffen sind. Die Harze haben also, bis sie als Handelsprodukte in unsere Hände gelangen, eigentlich schon drei Stadien der Veränderung durchgemacht, in deren jedem einzelnen andere Einflüsse wieder anders zusammengesetzte Gemische hergestellt haben. Das noch im Baum befindliche Sekret wird als erstes Stadium eine weit andere Zusammensetzung haben, als nach dem Austritt an Licht und Luft, wo schon die Erhärtung, die Farbenveränderung den Wechsel der Zusammensetzung dokumentiert (Autoxydationen). Die folgenden Manipulationen bei der Gewinnung dieser Produkte: Schmelzen, Schwelen usw. bringen dann noch weitere Veränderungen hervor, die die Harze des Handels nur mehr als sekundäre und tertiäre Gemische in unsere Hände gelangen lassen. Es ist also für die Kenntnis der Harze, für eine rationelle Prüfung und die Aufstellung von Normalwerten von höchster Wichtigkeit, authentisch reine Proben, direkt dem Stammbaum entnommen, zu untersuchen. Leider ist dies bisher nur bei wenigen der Harze und Balsame möglich gewesen und durchgeführt worden.

Vom physikalischen Standpunkt aus bezeichnen wir alle diejenigen Produkte als Harze und Harzkörper, welche meist eine amorphe, selten kristallinische Beschaffenheit zeigen, welche klebrig und schmelzbar sind, mit rußender Flamme verbrennen, in Wasser zum größten Teil oder ganz unlöslich sind, welche auf Papier — im Gegensatz zu den Fetten und Ölen — keine eigentlichen Fettflecken hervorbringen, nicht ranzig werden, verseifbar sind, und welche Gemische verschiedener, farblos und gefärbter, fester und flüssiger, riechender und nicht riechender Bestandteile darstellen. Da wir die einheitlichen Produkte, wie Kollophonium „das Harz der Harze“, welches nur Harz, kein Gummi, kein ätherisches Öl, keine anderen wesentlichen Bestandteile in größerer Menge enthält, nur in sehr geringer Zahl kennen, so hat man den Allgemeinbegriff „Harze“ auf eine große Anzahl von Mischungen angewendet, welche als Gemenge der reinen Körper mit pflanzlichen und mineralischen Verunreinigungen unter dem Namen „Balsame, Gummiharze und eigentliche Harze“ unterschieden werden. Ja man geht sogar so weit, daß man Pflanzensäfte, wie Aloe und Catechu, die nur relativ wenig Harz enthalten, zu den Harzkörpern zählt.

Definition der Balsame, Gummiharze im speziellen. Unter Balsamen verstehen wir solche Harzmischungen, die das Harz im ätherischen Öl gelöst oder emulgiert enthalten, dick- oder dünnflüssig sind und meist einen starken, spezifischen Geruch zeigen. Gummiharze sind Mischungen von Körpern, wie Gummi, Extrakt, Bitterstoff, Harz usw., die — an und für sich nur teilweise löslich — auch an Wasser gewisse Teile abgeben, zum Teil auch ätherische Öle neben Harz und Gummi enthalten und infolge ihrer Zusammensetzung verschiedene Konsistenz zeigen.

Äußere und Oberflächenbeschaffenheit der Harzkörper. Wiesner¹ hat hierüber eingehende Studien angestellt und gefunden, daß die Gestalt der Oberfläche entweder durch Erstarrung oder Verwitterung oder beide bedingt ist. So ist die Gänsehaut des Kopals eine „Verwitterungserscheinung“. Bei den Gummiharzen ist — entgegen der Ansicht von Flückiger — keine homogene Oberfläche oder Mischung vorhanden, sondern meist Gummi, in dem Harz- und Öltröpfchen eingebettet sind. So ist z. B. Gutti eine hyaline Grundmasse mit eingebetteten Harz- und Öltröpfchen. Über die einzelnen Typen (Typus Gutti mit Ammoniacum und Galbanum, Typus Asa foetida mit Olibanum und Myrrha) und die speziellen Einzelheiten vergleiche Wiesner¹.

Eine ganze Reihe von Harzen — speziell die Kopale, aber auch medizinisch verwendete Produkte — sind mit einer sogenannten „Verwitterungsschicht“ bedeckt. Diese zeigt ganz andere Lösungsverhältnisse wie das eigentliche Harz und ist das Produkt einer langsamen Autoxydation.

Mit dem mikroskopischen Studium der Oberflächenbeschaffenheit der Harze — insbesondere der Kopale — hat sich auch E. Stock eingehend beschäftigt, welcher zu bemerkenswerten Ergebnissen gekommen ist. Diesem Autor ist es gelungen, auf diesem Wege die einzelnen Kopal-sorten zu erkennen und zu unterscheiden. Die Resultate der diesbezüglichen Arbeiten sind — mit Abbildungen — im speziellen Teil dieses Buches mitgeteilt worden. Die hier entdeckten eigenartigen Gebilde sind typische Kolloiderscheinungen und kennzeichnen nach Vollmann² den Gelzustand.

Unterschied der Harzkörper von den Fetten und Ölen. Die Harze unterscheiden sich von den Fetten und Ölen schon durch die Genese. Die Fette entstehen meist synthetisch, die Harzkörper meist durch Abbau oder Kondensation. Während die Fette und Öle als Glyceride der Fettsäuren wohlcharakterisierte Körper darstellen, sind die Harzkörper wechselnde, unreine Gemische meist noch unbekannter Körper.

Weiterhin ist bemerkenswert, daß bei der hydrolytischen Spaltung der Fette und Öle — welche Fettsäureester darstellen — die Säuren im Überschuß, die Alkohole: das Glycerin in geringerer Menge erhalten werden. Die den Fetten entsprechenden esterhaltigen Harze hingegen geben meist sehr geringe Mengen von aromatischen oder Harzsäuren, dagegen in weitaus größerer Menge Alkohole: Resinole und Resino-

¹ Wiesner: Zeitschr. d. Allgem. Oesterr. Apoth.-Ver. Nr. 16 u. 18. 1899.

² Liesegang: Kolloidchem. Technologie S. 374.

tannole. Trotz dieser großen genetischen und chemischen Unterschiede hat man dennoch die Untersuchungsmethoden der Fett- und Ölkörper fast ohne Ausnahme und mit Erfolg auf die Harzkörper übertragen.

Entstehung, Gewinnung und Vorkommen der Harzkörper. Die Harzkörper sind, wie eingangs erwähnt, als Sekrete, d. h. Ausscheidungsprodukte aufzufassen, die von Harz führenden Bäumen und Pflanzen bis zu einer gewissen Menge physiologisch, durch die ausbeutende Menschenhand meist pathologisch in möglichst großer Menge ausgeschieden werden. Nach den Untersuchungen von Tschirch, Möller u. a. m. werden fast alle Harze, Gummiharze und Balsame in besonderen Sekreträumen gebildet, und zwar werden die festen Harze, wie die der Umbelliferen — z. B. *Asa foetida*, *Ammoniacum* usw. — in den sogenannten schizogenen Exkreträumen durch die Epithelzellen sezerniert, während die Balsame in den lysigenen Öllücken durch Auflösung der Zellmembranen gebildet werden. Ebenso, wie die Menschenhand durch äußere gewaltsame Eingriffe die physiologische Harzausscheidung zu einer pathologischen umgestalten kann, so wird auch ohne äußere Einflüsse eine zu hohe Sekretbildung — z. B. die Gummosis gewisser Gummibäume — von selbst einen physiologischen in einen pathologischen Prozeß umwandeln können. Besonders zahlreiche und wichtige Harzprodukte, speziell Gummiharze liefern die Umbelliferen und Burseraceen, ebenso, wie die *Pinus*- und *Larix*arten zahlreiche Harze produzieren; besonders wichtige Balsame verdanken wir den *Caesalpinaceen*. Die wenigsten der Harzbäume sind bei uns einheimisch; besonders viele Harzprodukte liefert hingegen Amerika, auch Afrika, Asien — speziell Persien und Kleinasien. Von Gummiharzen sind so gut wie gar keine einheimisch, von Harzen nur wenige, wie *Resina Pini*, *Terpentine* und einige andere mehr. Der Umstand, daß die wenigsten Harze einheimisch sind, ist für die genaue Kenntnis der Gewinnung, für ihre ursprüngliche Zusammensetzung, für ihre genaue Abstammung natürlich sehr von Nachteil. Wir sind darum sowohl in bezug auf Abstammung, wie Gewinnung und ihre ursprüngliche Zusammensetzung im Stammbaum noch sehr im Unklaren. Bedenkt man endlich noch die weiten Wege, die vielen Hände, durch welche diese Körper wandern, so ist es nicht wunderbar, wenn wir gänzlich veränderte, ganz variabel zusammengesetzte und obendrein noch verfälschte Produkte in unsere Hände bekommen. Was die Gewinnungsweise betrifft, so ist dieselbe, wie das Anschneiden der Bäume, das Auskochen der Zweige und Äste, das Anschwelen usw. zeigt, eine so rohe, eine so variierende, daß der daraus hervorgehende Harzkörper kaum andere Eigenschaften als die eben charakterisierten haben kann.

Einteilung der Harzkörper. Nach ihrer physikalischen Beschaffenheit teilt man alle Harzprodukte in Balsame, Harze und Gummiharze ein. Diese Einteilung ist heute, wo die Chemie der Harze trotz ihrer Fortschritte noch nicht als abgeschlossen gelten kann, und wo eine chemische Einteilung nur auf die näher untersuchten Harze ausdehnbar ist, jedenfalls noch die richtigste und praktischste, wenn auch nicht schärfste, da Übergänge und Mittelstufen ziemlich häufig vorkommen.

Nach den klassischen und systematisch durchgeführten Arbeiten von A. Tschirch und seinen Schülern ist allerdings bei den schon genauer untersuchten Harzprodukten bis zu einer gewissen Grenze eine chemische Einteilung möglich. Auf Grund der A. Tschirchschen Arbeiten hat K. Dieterich vorgeschlagen, folgende Abteilungen nach den chemischen Bestandteilen festzulegen:

1. Harze, welche Ester der aromatischen Reihe sind, und entweder freie Säure enthalten oder nicht, z. B. Benzoe, Drachenblut, Akaroidharz usw.

2. Harze, welche Ester besonderer Harzsäuren sind und außerdem freie Harzsäuren enthalten oder nicht, z. B. Terpentin, Mastix, Succinit, Elemi usw.

3. Harze, welche keine Ester sind, sondern nur freie Harzsäuren eventuell neben indifferenten Bestandteilen enthalten, z. B. Kolophonium, Kopal, Guajak, Sandarak, Dammar usw.

Neben dieser chemischen Einteilung kann man die Harzprodukte auch nach ihrer Gewinnung in „physiologische“ und „pathologische“ einteilen. Als erstere wären solche Harze zu bezeichnen, die freiwillig aus dem Baum treten — so Drachenblut — ohne Mithilfe der Menschenhand, als letztere solche, bei denen Verwundungen, Anschwellen usw. das Harz zutage — und zwar in weit größerem Maße, als auf physiologischem Wege — treten läßt. In die letztere Abteilung rechnen heute fast alle Harze, da die rationelle Ausbeute nur durch derartige menschliche Beihilfe bewirkt werden kann.

Fr. Lewton teilt die Harzkörper folgendermaßen ein¹:

Wahre Harze. Vegetabilische Körper, hart, zerreiblich, äußerlich den Gummis ähnlich, weder löslich in kaltem Wasser, noch darin erweichend. Brennen mit heller, rußender Flamme, enthalten viel C, wenig O, keinen N.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach schwer definierbar, in der Regel Mischungen von Harzsäuren.

Unterabteilung:

α) Kopal-Gruppe. Nur im geschmolzenen Zustande löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

β) Dammar-Gruppe. Mehr oder weniger löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, Terpentinöl usw., ganz unlöslich in Alkohol.

γ) Sandarak-Gruppe. In Alkohol ohne Erhitzen mehr oder weniger löslich. Hierzu zählt auch Guajakharz.

δ) Kolophonium-Gruppe. Gänzlich löslich in Alkohol.

ε) Benzoe-Gruppe. Löslich in Alkohol. Entwickeln beim Erhitzen Benzoe- oder Zimtsäure.

ζ) Schellack-Gruppe. Harzige Ausscheidungen durch Insektenstiche hervorgebracht. In Alkohol trübe löslich.

Geruchlose Gummi-Harze. Pflanzliche Ausscheidungen, ohne flüchtiges Öl, bestehen aus wechselnden Gemischen von Gummi und Harz, geben mit Wasser eine Emulsion. Hierher zählt Gummi Gutti.

¹ Diese Einteilung gründet sich auf physikalische und chemische Eigenschaften, ist aber trotz mehrfacher Anfechtungsmöglichkeit interessant und beachtenswert.

Geruchreiche Gummi-Harze. Wie oben aber mit Gehalt an ätherischen Ölen.

Unterabteilung:

α) Asa foetida-Gruppe. Stammen meist von Umbelliferen. Übelriechend. Hierher zählt neben Asa foetida, Galbanum, Ammoniacum, Opopanax.

β) Myrrhen-Gruppe. Mehr oder weniger wohlriechend. Stammen meist von Burseraceen. Beispiel Myrrha, Olibanum, Bdellium.

Öl-Harze. Pflanzliche Ausscheidungen, bestehend aus Harz und flüchtigem Öl, ersteres häufig in letzterem gelöst und deshalb flüssig.

Unterabteilung:

α) Firnis-Gruppe. Geben auf Flächen aufgetragen und getrocknet einen glänzenden Überzug. Stammen meist aus der Familie der Anacardiaceen.

β) Kopaiva-Gruppe. Wohlriechende Flüssigkeiten, die meist zu den Balsamen gerechnet werden, aber sich von diesen durch den geringen Harzgehalt unterscheiden.

γ) Terpentin-Gruppe. Schließt die Weichharze ein, die mehr oder weniger flüchtiges Öl enthalten. Von Coniferen geliefert.

δ) Elemi-Gruppe. Weichharze mit selten mehr als 10% ätherischem Öl. Von Burseraceen.

Echte Balsame. Pflanzliche Ausscheidungen, bestehend aus Harz, aromatischen Säuren, Alkoholen und Estern. Beispiel Peru- und Tolu balsam. *Styrax liquidus*.

Eine auf die vorwiegenden Bestandteile des Reinharzes gegründete Einteilung der Harze hat A. Tschirch nach einer vorläufigen Orientierung über das Gesamtgebiet wie folgt aufgestellt¹.

A. Resinretine (Esterharze, Retinharze). Harze, die als charakteristische Bestandteile des Reinharzes Ester enthalten.

I. Resinotannolresine, Resinharze, die bei der Verseifung einerseits gefärbte Resinotannole, andererseits aromatische Säuren der Benzoesäure- und Zimtsäuregruppe liefern. Die Protoretine sind größtenteils unbekannt, dürften aber wohl meist Resinolresine sein. Hierher gehören die Benzharze (Benzoe, Perubalsam, Tolubalsam, Akaroid, Palmendrachenblut, Aloeharz) und die Gummiharze der Umbelliferen (*Ammoniacum*, *Galbanum*, *Sagapen*, *Asa foetida*, *Umba-Opopanax*).

II. Resinolresine, Resinharze, die bei der Verseifung einerseits farblose Resinole, andererseits aromatische Säuren, besonders der Zimtsäurereihe liefern. Hierher gehört der *Styrax*, das Protoretin der Benzoe und wohl auch andere Harze der vorigen Gruppe, dann auch die Überwallungsharze.

B. Resenretine (Resenharze). Harze, die ein oder mehrere Resene als charakteristische Bestandteile des Reinharzes enthalten. Hierher gehören die Burseraceenharze (Myrrhe, Bursa-Opopanax, Bdellium, Olibanum, *Tacamahac*, die Gummiharze sind und die gummifreien

¹ Tschirch: „Harze und Harzbehälter“ und „Handbuch der Pharmakognosie“, Bd. 1, S. 407.

Elemis, sowie der Mekkabalsam), dann die Anacardiaceenharze (Mastix und Chiosterpentin) und die Dipterocarpeenharze (Diptodammar, Gurjunbalsam und Doonaharz) sowie der sogenannte weiße Perubalsam.

C. Resinosäureretine (Resinosäureharze). Harze, die ein oder mehrere Säuren enthalten. Hierher gehören die rezenten Coniferenharze und Balsame, sowohl die physiologischen des primären Harzflusses, die bei Verwundungen ausfließen (Sandarak, Straßburger Terpentin, Kanadabalsam), wie die pathologischen des sekundären Harzflusses, die erst infolge tiefgreifender Verwundungen sich bilden und über die Wundstelle in großen Mengen sich ergießen (deutscher, französischer, amerikanischer, österreichischer, Jura-, Birma- und japanischer Terpentin und der Lärchenterpentin) sowie die spontan aus den aus der Pflanze an den Wunden austretenden Balsamen sich abscheidenden, von den Wundrändern abgekratzten Scharrharze (Galipot, Barras-, russisches weißes Pech) und das fabrikmäßig hergestellte Kolophonium, das nach Abscheidung des Terpentins aus den Primärbalsamen (Terpentin) übrigbleibt, also ein sekundäres Produkt ist.

Hierher gehören auch die rezentfossilen Coniferenharze, die gegraben werden, die sogenannten Agathokopale (Kaurikopal und Manilkopal) und der fossile Bernstein, die wegen des hohen Gehaltes an Resenen den Übergang zu den Resenharzen bilden. Zu den Resinosäureharzen gehört dann auch noch die Gruppe der Caesalpinioidenharze (die eigentlichen Kopale, d. h. die Trachylobo-, Copaibo- und Hymenaeakopale und der Copaivabalsam).

D. Resinolretine, Resinolharze, die freie Harzalkohole (Resinole) enthalten. Hierher gehört das Guajacharz.

E. Alipharetine (Fettharze). Hierher gehört das von der Stocklacklaus gebildete Schellackharz, das aliphatische Säuren enthält, ferner das Agaricumharz (von *Polyporum officinalis*).

An sie schließen sich an, da auch aliphatischen Charakter tragend, die

F. Glucoretine, Harze, welche Zuckerester oder Zuckeräther enthalten, also glucosidischen Charakter tragen. Hierher gehören die Convolvulaceenharze (Jalape, Turpeth, Scammonium).

G. Chromoretine (Farbharze), Harze, welche gefärbte Harzsubstanzen enthalten. Hierher gehört das Gummigutt.

H. Enzymoretine, Harze, die reine Oxydase (Laccase) enthalten, welche auf den Harzkörper einwirkt und diesen in eine sehr resistente unlösliche Verbindung überführt. Hierher gehört der Japanlack (Kirusushi).

I. Lactoretine. Erhärtete oder koagulierte Milchsäfte, die als Isodrederivate aufzufassende Kohlenwasserstoffe (Gutta) enthalten. Bei per von Sapotaceen stammenden Guttapercha findet sich, neben sogenanntem Harz, Albanen und Fluavilen) als Hauptbestandteil die Getah-Gutta, bei dem aus verschiedenen Pflanzenfamilien, besonders Euphorbiaceen, stammenden Kautschuk die Kautschugutta.

Wolff zieht die Einteilung nach den zugehörigen Pflanzenfamilien vor und unterscheidet demnach:

I. Gymnospermae:

a) Abietinae: Terpentin, Kolophonium, gemeines Harz, Überwallungsharz, Kanadabalsam, Bernstein.

b) Cupressinae: Sandarak.

c) Araucariaceae: Kaurikopal, Manilakopal.

II. Monocotylae:

a) Palmae: Drachenblut.

b) Liliaceae: Aloe, Akaroidharz.

III. Dicotylae:

a) Piperaceae: Kawa-Kawa-Harz, Cubebenharz.

b) Moraceae: Kautschukharze.

c) Berberidaceae: Podophyllumharz.

d) Hamamelidaceae: Styrax.

e) Leguminosae:

1. Caesalpinioideae: Copaivabalsam, Gurjunbalsam, Kopale außer Kauri und Manila.

2. Papilionatae: Tolubalsam, Perubalsam.

f) Cygophyllaceae: Guajac.

g) Burseraceae: Elemi, Mekkabalsam, Myrrhe, Opoponax, Weihrauch.

h) Euphorbiaceae: Euphorbium.

i) Anacardiaceae: Mastix.

k) Guttiferae: Gummigutti, Tacamahac.

l) Dipterocarpaceae: Dammar.

m) Umbelliferae: Ammoniacum, Asant, Galbanum, Opoponax.

n) Styraceae: Benzoe.

o) Oleaceae: Olivenharz.

p) Convolvulaceae: Jalappe, Scammonium.

q) Compositae: Lactucarium.

Chemische Bestandteile der Harzkörper. Was die chemischen Bestandteile der Harze und ihre Charakteristik betrifft, ist darüber in der vorher mitgeteilten Einteilung der Harze nach Tschirch das Wesentlichste gesagt worden. Außerdem ist im „Speziellen Teil“ bei jedem einzelnen Harz die Zusammensetzung angegeben, soweit dieselbe augenblicklich bekannt ist. Eine eingehende Darstellung der Chemie der Harze findet sich in dem Werke von Tschirch: „Die Harze und die Harzbehälter“, wird auch in dem demnächst erscheinenden Werke von Tschirch und Stock: „Handbuch der Harze“ gegeben. Es kann also an dieser Stelle ein ganz kurzer Auszug gegeben werden.

In den Harzen finden sich nach Tschirchs Untersuchungen als Hauptbestandteile folgende Körper:

a) Harzester (Resine) oder deren Spaltlinge,

b) Harzsäuren (Resinolsäuren),

c) Resene, indifferenten Körper unbekannter Zugehörigkeit.

Nur sehr wenige Harze enthalten Vertreter aller drei Gruppen, die Mehrzahl sind entweder Esterharze oder Resinolsäureharze oder Resenharze.

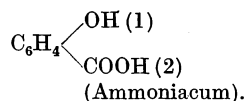
Der Geruch wird dort, wo er vorhanden, von ätherischen Ölen oder Aldehyden oder von meist sehr geringen Mengen von flüssigen Estern bedingt, unter denen Zimtsäure-Ester, besonders der Zimtsäure-Phenylpropylester eine Rolle spielt.

Die Harzester oder Resine bildenden aromatischen Säuren zeigen Beziehungen zueinander und lassen zwei Klassen unterscheiden, von denen sich die eine von der Benzoesäure, die andere von der Zimtsäure ableitet.

I. Benzoesäure: C_6H_5COOH (Perubalsam, Tolubalsam, Siam-Benzoe, Drachenblut).

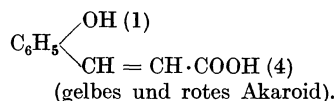
Benzoylessigsäure: $CH_2(C_6H_5CO)COOH$ (Drachenblut).

Salicylsäure:

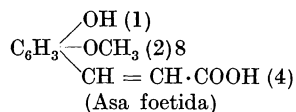


II. Zimtsäure: $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$ (Tolubalsam, Perubalsam, Styra, Sumatrabenzoe, gelb. Akaroid).

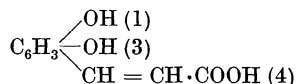
p-Cumarsäure:



Ferulasäure:



Umbellsäure:



und deren Anhydrid das Umbelliferon (in Asa foetida, Galbanum, Sagapen).

Die Harzester bildenden aromatischen Säuren sind also meist Oxy-säuren.

Die Harzester bildenden Harzalkohole sind entweder farblos und geben dann die Gerbstoffreaktion nicht: Resinole, oder gefärbt und geben die Gerbstoffreaktion: Resinotannole. Es sind in den Harzen vorkommende Alkohole oder Phenole, hydroxylhaltige Substanzen, von meist sehr hohem Molekulargewicht. Wir kennen heute schon eine ganze Reihe dieser Körper, die meist miteinander verwandt sind und beide (also die Resinole und Resinotannole) zur aromatischen Reihe gehören.

Die Harzsäuren oder Resinolsäuren sind in vielen Harzen außer den aromatischen Säuren vorhanden. Sie finden sich meist im freien Zustande und stellen hochmolekulare Carbonsäuren dar. Die

Konstitution der Harzsäuren ist meist noch in Dunkel gehüllt. Am besten sind die Coniferenharzsäuren und die Abietinsäuren studiert. Es ist möglich, daß zwischen den Harzsäuren Beziehungen bestehen; bemerkenswert ist jedenfalls die große Resistenz vieler Resinolsäuren gegen schmelzendes Kali.

Die schwierigste Klasse der Harzbestandteile sind unzweifelhaft die Resene. Ihre Resistenz gegen die Mehrzahl der Reagentien macht es vorerst noch unmöglich, sie zu klassifizieren. Es sind weder Kohlenwasserstoffe noch Alkohole, Säuren, Ester, Ketone oder Aldehyde; sie gehören aber sicherlich zur aromatischen Reihe. Im Kali sind sie unlöslich. Es ist möglich, daß auch zwischen den einzelnen Resenen, von denen wir eine ganze Reihe kennen, Verwandtschaft besteht.

Neben diesen Hauptbestandteilen finden wir in den Harzprodukten noch sogenannte Beisubstanzen; diesen verdanken die Harze ihre medizinische Bedeutung.

Als Lösungsmittel des eigentlichen Harzkörpers (Reinharz) kommen bei den Coniferenharzen die Terpene in Betracht; sie ergänzen jene kolloidale Lösung, die, als Balsam in den Sekretbehältern gebildet und als solche bei Verwundung austretend, das Protoretin darstellt, aus dem sich erst nachträglich die Teleutoretine ausscheiden. In allen Harzen, auch den härtesten Kopalen, ist noch ätherisches Öl vorhanden, welches durch Wasserdampfdestillation erhalten werden kann. Neben den Terpenen finden wir als Lösungsmittel balsambildend noch aromatische Ester (z. B. Cinnamin, d. i. Benzoesäurebenzylester im Perubalsam).

Bitterstoffe findet man in allen Harzen; vielleicht sind es sekundäre Umsetzungsprodukte.

Gummi finden wir in allen Gummiharzen und wird hier von den Enzymen stets begleitet. Es ist die beim Anschneiden mit ausgeflossene Schicht der Sekretbehälter und ein Polysaccharid.

Eiweißsubstanzen enthalten die Harze seltener, dagegen die Mischsäfte stets.

Giftsubstanzen wurden in den eigentlichen Harzen und Balsamen nicht beobachtet, dagegen öfters in den Mischsäften.

Von sonstigen Beisubstanzen der Harze, Balsame und Mischsäfte wären vielleicht noch zu erwähnen Vanillin, Styrol, Styracin, Bryoidin, Peruvial, Zimtsäureäthyl- und Phenylpropylester. Doch gibt es davon noch mehrere.

Kolloidnatur der Harzkörper. Es unterliegt heute keinem Zweifel mehr, daß die Harze kolloidale Eigenschaften besitzen; dies ist von vielen Forschern bestätigt und an Hand von umfangreichen Arbeiten nachgewiesen worden. So haben sich mit derartigen Untersuchungen Tschirch, Paul, Wolff, Seidel, Wienhaus, Harries, Nagel, E. Stock, Lange, Emanuel u. a. beschäftigt.

An den Gummiharzen wurde zuerst die Kolloidnatur durch die „Brownsche Bewegung“ erkannt.

Bei der Capillaranalyse steigt die Harzsäure mit dem Lösungsmittel hoch, wir haben es also mit einem elektronegativen Kolloid zu tun.

H. Wolff machte auf die Erscheinungen beim Lösen der Harze in Alkohol und Verdünnen derselben mit Wasser aufmerksam. Die filtrierten klaren Harzlösungen lassen sich je nach der Art des Harzes mehr oder weniger mit Wasser verdünnen, ohne daß eine Harzausscheidung stattfindet. Die klaren Harzlösungen zeigen das Tyndallphänomen sehr deutlich, werden später trübe und endlich fällt das Harz aus, indem es grob koaguliert.

Diese Erkenntnis hat Wolff dann auch zur Kennzeichnung der einzelnen Harze benutzt, da die zum Ausfällen erforderliche Wassermenge bei den einzelnen Harzen verschieden ist (s. „Fällungspunkt“).

Paul hat dann darauf aufmerksam gemacht, daß ein Gehalt an Wasser das Krystallisieren der Verbindungen verhindern kann, und daß sich kolloidale Komplexe zwischen Harzsäuren und Wasser bilden können. Seine Schlüsse hieraus scheinen aber doch etwas zu weitgehend zu sein.

Kolloidchemisch ist am besten der Schellack studiert worden. Die Löslichkeitsverschiedenheiten dieses Harzes waren der Anlaß zu eingehender Forschung. Wir wissen, daß sich der gebleichte Schellack eine ganze Zeitlang aufbewahren läßt, endlich aber seine Löslichkeit vollständig einbüßt in Alkohol. Wolff hat darauf hingewiesen, daß hier unbedingt ein kolloidchemischer Vorgang stattfinden müsse und macht die im gebleichten Schellack vorhandenen Säurereste (vom Bleichen her) dafür verantwortlich. Es ist bekannt, daß Spuren von Säuren stark dispersoidvergrößernd wirken. Die Praxis hat sich so zu helfen gewußt, daß sie den gebleichten Schellack unter Wasser aufbewahrt; hierdurch wird die Alkohollöslichkeit lange Zeit bewahrt. Beim Aufbewahren des Schellacks unter Wasser kann die Wasserstoff-Ionenkonzentration so stark herabgesetzt werden, daß der Reaktionsverlauf nur äußerst langsam vor sich geht; ganz aufgehoben wird er indeß nicht immer.

Harries und Nagel haben dann gerade zur Schellackfrage weitere sehr interessante Arbeiten geliefert. Es gelang ihnen, durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln Schellacke von verschiedenen Eigenschaften zu erhalten; sie schalteten also eine chemische Veränderung aus. Behandelt man naturellen Schellack mit schwach salzsäurehaltigem Äther, dann verlor er seine Alkohollöslichkeit vollständig. Dieser Schellack löst sich nur noch in Kalilauge, wobei er aber nur wenig hydrolysiert wird. Wird dieser alkoholunlösliche Schellack aber wieder in Essig- oder Ameisensäure gelöst und mit Wasser ausgefällt, erhält man ein Produkt, welches sich in Alkohol wieder löst, gegenüber dem Originalprodukt aber ganz andere Eigenschaften besitzt.

Man sieht also, wie stark kolloidchemische Vorgänge die Eigenschaften der Harze verändern können. Auch nach dieser Seite hin muß die Forschung weiter tätig sein.

Verwendung der Harzkörper. Die Harze finden in der Technik, in der Medizin und Pharmazie eine ausgedehnte Verwendung. Speziell technisch werden Kolophonium, Elemi, Dammar, Mastix, Kopal, Bernstein, Sandarak und andere hellgefärbte Harze zu Lacken verarbeitet; allerdings pflegen dann, z. B. bei Kopal, Dammar, Bernstein gewisse

Vorbereitungen und Behandlungen, wie Destillieren, Schmelzen usw. voranzugehen, um die betreffenden harten und relativ unlöslichen Harze in lösliche Produkte überzuführen. Die Kopallacke sind ja bekanntlich die geschätztesten Lacke, ohne damit sagen zu wollen, daß nicht auch andere Harzkörper (Kunstharze) zur Herstellung hochwertigster Lacke herangezogen werden können. Kolophonium und Akaroidharze werden zum Leimen von Papier, weiterhin zur Destillation von Gas und Harzöl ausgebeutet. Gerade das Kolophonium, das „Harz der Harze“ hat eine ausgedehnte Verwendung gefunden. Für pharmazeutisch-medizinische Zwecke, zu Pflastern, Salben usw. werden die Balsame, Styrax, Terpentin, Kolophonium und Galipot verwendet. Copaiva- und Perubalsam gehören zu den wirksamsten Arzneimitteln. Besonders sind es die Terpentine, welche auf eine große Anzahl von primären und sekundären Körpern verarbeitet werden, liefern sie uns doch Terpentinöl, Kolophonium, verschiedene Sorten Pech, Harzöle, Res. Pini usw. Die bei den Gummiharzen bzw. ihrer Verarbeitung verbleibenden gummösen Teile werden vielfach als Klebgummi gebraucht. Jedenfalls ist die Verwendung der Harzkörper schon von altersher eine sehr mannigfache und ausgedehnte gewesen.

Identifizierung und allgemeine Besprechung der qualitativen und Farbenreaktionen. Die Analyse und die Identifizierung der Harze ist ganz im Anfang nur auf qualitativem Wege bewerkstelligt worden; besonders zahlreich sind die Farbenreaktionen, von denen wir auch heute noch, in Ermangelung besserer Reaktionen, mehrere gebrauchen. Die Anzahl der qualitativen und Farbenreaktionen ist jedoch eine so große, die erhaltenen Resultate so widersprechende, daß man es nur mit Freuden begrüßen darf, daß uns gerade die Neuzeit durch ein anerkennenswertes Streben nach quantitativen Methoden neue Wege gezeigt hat. Von allgemeineren Reaktionen sind die Storch-Morawskische Farbenreaktion, weiterhin diejenigen mit Vanillinschwefelsäure nach Ellram und vor allem die Cholesterinreaktionen der Harzbestandteile nach Tschirch und seinen Schülern zu erwähnen. Ebenso ist der Vorschlag Mauchs, die Farbenreaktionen mit den durch Chloralhydrat isolierten Ölen anzustellen, als ein weiterer Fortschritt zu berichten. Zahlreiche spezielle Farbenreaktionen usw. verdanken wir Hirschsohn. Ebenso wie bei den Fetten und Ölen heute nur mehr die Fettsäuren als zu Farbenreaktionen brauchbar bezeichnet werden, ebenso hat sowohl Tschirch durch die Feststellung der Cholesterinreaktionen der Resinotannole und Resinole wie K. Dieterich durch die Heranziehung der Harzalkohole und Harzsäuren zur quantitativen und qualitativen Analyse den der Untersuchung der Fette und Öle analogen und damit jedenfalls einen sichereren Weg als bisher beschritten. Wenn auch, wie unbestritten ist, die Zukunft der Harzanalyse in der Bevorzugung quantitativer Methoden zu suchen ist, so können wir trotzdem heute der Farbenreaktionen nicht ganz entbehren, ja teilweise sind wir sogar auf sie angewiesen. Ein ausschlaggebender Wert kommt ihnen jedoch auch jetzt noch nicht zu, nur in Verbindung mit quantitativen Methoden sollen sie benutzt werden. In diesem Sinne sind auch eine ganze Reihe

von Farbenreaktionen im speziellen Teil mit aufgenommen worden. So könnte man die von E. Stock in die Harzanalyse eingeführte capillar-analytische Untersuchung der Harze zu den qualitativen Methoden rechnen und die mikroskopische Prüfung ist sowohl qualitativer wie quantitativer Art.

Identifizierung und allgemeine Besprechung der quantitativen Prüfungsmethoden. Die quantitative Analyse der Harze zerfällt in zwei Teile und zwar 1. in die quantitative Identifizierung und 2. in die eigentliche quantitative Prüfung auf Reinheit. Wenn die Feststellung der Identität meist schon durch das äußere, allgemeine physikalische, aber auch weiterhin durch das chemische Verhalten und oben erwähnte qualitative Reaktionen bewerkstelligt werden kann, so werden uns gewisse quantitative Bestimmungen, wie die der Säure-, Ester- und Verseifungszahl, — was für den Wert einer Methode von Einfluß ist — nicht nur darüber Auskunft geben, ob das Produkt das betreffende Harz wirklich ist, sondern auch dartun, ob das Produkt frei ist von fremden Beimischungen.

Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht, Asche, Wasser, spezielle Bestimmungen. Zur quantitativen Prüfung können weiterhin die Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht, Prüfung auf Asche, auf Wassergehalt und sonstige spezielle Bestimmungen, wie die des Cinnamens im Perubalsam Carbonyl-Methyl-Acetylzahlen und die Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole herangezogen werden.

a) Schmelzpunkt. Die Harze besitzen als Mischungen keinen gut definierbaren Schmelzpunkt. Aus dem Grunde sind die einzelnen Angaben der Literatur außerordentlich abweichend. Wiesner hat aus diesem Grunde eine Anzahl Kontrollbestimmungen ausführen lassen und unterscheidet zwischen dem „unteren“ und dem „oberen“ Schmelzpunkt. Die Bestimmung des „unteren“ Schmelzpunktes geschah in gewöhnlicher Weise in der Capillare und es wurde die Temperatur angegeben, bei der das betreffende Harz klar und durchsichtig wurde. Die „obere“ Schmelzpunktbestimmung erfolgte im einseitig zugeschmolzenen Glasröhrchen durch Erwärmen im Metallbade; es ist die Temperatur maßgebend, bei welcher das Harz vollständig flüssig wurde.

b) Erweichungspunkt. Nagel schlug die Bestimmung des Erweichungspunktes vor¹. Er benutzte als Methode eine solche, die der Kraemer-Sarnowschen nachgebildet ist.

Es werden Glasröhrchen von 0,5 mm lichter Weite benutzt, die in genau 1 cm Entfernung vom Ende sich konisch bis auf 0,3 mm lichte Weite an der Mündung verjüngen. Wegen der Zersetzung wird ein Schmelzen des Harzes vermieden; das zu untersuchende Harz wird in Form sehr feinen Pulvers in das auf ein weißes Papier gestellte Röhrchen geschüttet und mit einem passend zurechtgeschnittenen Holzstäbchen festgestampft. In 1 cm Höhe befindet sich eine Marke, bis zu welcher das Harz eingefüllt werden muß. Da das spezifische Gewicht

¹ Nagel: Wiss. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern, Bd. 4, H. 2.

der Harze nur geringe Unterschiede zeigt, braucht man hierzu etwa 0,12—0,15 g. Auf das zusammengestampfte Harz kommen genau wie bei der Kraemer-Sarnowschen Methode 5 g Quecksilber. Die Proberöhrchen werden mit dem Thermometer durch einen durchbohrten Stopfen in ein als Luftbad dienendes weites Reagensglas geführt und dieses am besten in einem Glycerinbad erhitzt. Zuerst wird rasch auf 25° unter den vorher ermittelten Schmelzpunkt erhitzt, die Flamme fortgenommen und gewartet bis Temperaturgleichheit eingetreten ist. Dann erhitzt man vorsichtig so weiter, daß die Temperatur pro Minute um genau 1° C steigt. Die Temperatur bei der das Quecksilber durchbricht, ist der Erweichungspunkt. Nagel gibt folgende Temperaturen an:

Harz	Erweichungspunkt	
	Durchschnittswerte °C	Häufigste Werte °C
a) naturelle Harze		
Akaroid gelb	100—105	101—104
„ rot	128—133	129—131
Benzoe, Siam	60—68	62—64
Dammar hell	84—86	84—86
Drachenblut in Bast	110—116	112—115
„ in massis	94—99	95—97
Galipot	78—84	80—83
Guajakharz extra	82—88	83—85
Guttaperchaharz	125—130	127—128
Kolophonium amerik. WW	85—90	87—89
„ franz. hell	75—80	76—79
„ deutsch	70—80	73—78
Mastix	72—77	73—74
Olibanum elekt.	110—120	111—115
Sandarak	135—140	136—138
Schellack TN	80—85	82—84
„ Rubin I	82—90	85—88
„ „ II	83—90	84—88
„ „ + 10% Harz	77—83	80—82
Stocklack	81—86	82—83
b) geschmolzene Harze (Kopale)		
Bernstein	—	—
„ geschmolzen I	103—108	104—106
„ „ III	94—100	96—100
Zansibar, gänsehäutig	—	—
„ Sorte II	—	—
„ geschmolzen	125—130	126—128
Sierra Leone Kiesel	—	—
„ „ „ geschmolzen	120—130	122—128
Madagaskar	—	—
Lindi	—	—
Accra	90—96	91—94
Manila spritlöslich	109—115	110—113
„ geschmolzen	112—118	113—117
„ weitgehend abdestilliert	148—152	148—152
Kauri-Busch	110—115	110—115

Bei fossilen Harzen ließ sich der Erweichungspunkt nicht bestimmen, da diese bis 320° nicht erweichen oder Unregelmäßigkeiten zeigen. Jedoch besteht zwischen Bernstein und den harten Kopalen folgender Unterschied: Bernstein bleibt bis zu 320°C pulverig, während die Kopale zu einer zähen Masse sintern welche sich unter Abspaltung von Gasen aufblähen. Ein Durchbrechen des Quecksilbers findet nicht statt, wohl bildet sich hier und da ein Kanal, der etwas Quecksilber durchläßt.

c) Spezifisches Gewicht. Die spezifischen Gewichte der Harze schwanken in außerordentlichem Maße, die harten Harze enthalten stets in großem Maße Lufteinschlüsse, welche die Werte stark beeinflussen. Auch das Alter der Harze und die hierdurch bedingten Veränderungen (Oxydationen usw.) sprechen mit. Praktische Bedeutung haben also die spezifischen Gewichte bei den Harzen nicht.

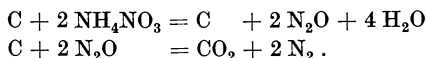
Lediglich bei den Balsamen sind sie von Wert; Normen, wie diese Bestimmung durchgeführt werden soll, bestehen zur Zeit noch nicht.

d) Asche. Bei der Aschenbestimmung ist es nicht gleichgültig, wie man arbeitet, d. h. die anzuwendende Methode spielt eine große Rolle. Es ist vielleicht praktisch, wenn an dieser Stelle kurz über den Vorgang gesprochen wird, der sich bei der Veraschung abspielt, anschließend daran soll dann eine Methode angegeben werden, nach der in Zukunft die Aschenbestimmung vorzunehmen wäre.

Der Chemismus der Veraschung läßt sich wohl in die Formel bringen:

pflanzl. Substanz geglüht = C + (z. B.) K₂CO₃ + Verbrennungsgase.

In vielen Fällen wird der Zusatz bestimmter Salze vorgeschrieben, z. B. Ammoniumcarbonat oder -nitrat. Der erstere Zusatz hat den Zweck, die sich beim Glühen bildenden Oxyde in Carbonate überzuführen; eine andere Wirkung hat der Zusatz von Ammoniumnitrat. Der beim Glühen freiwerdende Sauerstoff wird zur Oxydation nutzbar gemacht:



Das D.A.B. 6 läßt bei der Veraschung Oxalsäure zusetzen, um die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen zu entfernen und durch Kohlensäure zu ersetzen. Im übrigen verlangt es die Veraschung in Sand, wie sie von Caesar und Loretz empfohlen worden ist. Will man jedoch gleichzeitig auch den „Sand“ bestimmen, wie es genannte Autoren in den letzten Jahren durchführen, dann ist die Methode des D.A.B. 6 nicht anwendbar. Es muß dann so verfahren werden: Die mit der zu veraschenden Droge beschickten Glühschälchen (s. weiter unten) werden zunächst über ganz kleiner Flamme allmählich erhitzt, wobei brennende Dämpfe in Ruhe gelassen werden. Nach und nach erhitzt man stärker. Beginnt man gleich mit zu großer Wärmequelle dann sintern Phosphate und Chloride, durchziehen die Kohleteilchen und hindern die Verbrennung. Zweckmäßig ist es, die Flamme von Zeit zu

Zeit zu entfernen, um der Kohle Gelegenheit zu geben zu erkalten und Luftsauerstoff aufzunehmen. Solange die Flamme brennt, ist es unmöglich, daß Sauerstoff zum Verbrennungsgut tritt, weil die aufsteigenden Verbrennungsgase die Schale vollständig umhüllen und ein Zuströmen der Luft verhindern. Es wird wohl etwas Abhilfe geschaffen durch Schieflegen des Schälchens. Läßt sich eine völlige Veraschung nicht erreichen (vielfach ist dies der Fall), dann befeuchtet man die erkaltete Kohle mit etwas Wasser und zerreibt die Krusten mit einem dicken Glasstabe. Dieser wird abgewaschen, der Schaleninhalt auf dem Wasserbade und nachher im Trockenschrank getrocknet und erneut, erst langsam, dann stärker geglüht. Meist wird jetzt eine weiße Asche erhalten, wenn nicht, muß der Vorgang wiederholt werden. Zweckmäßig ist es auch, etwas Ammoniumcarbonat- oder -nitratlösung zuzusetzen, um sicher zu sein, daß nur Carbonate in der Asche sind.

Stets soll man daran denken, nur bei möglichst niedriger Temperatur zu veraschen um eine Verflüchtigung der Alkalien zu unterbinden. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man.

Caesar und Loretz schließen an die Bestimmung der Rohasche die Bestimmung der Teile an, die in heißer 10%iger Salzsäure unlöslich sind. Sie bezeichnen den erhaltenen Rückstand in Anlehnung an die Nahrungsmittel- und Agrikulturchemie als „Sand“. Chemisch ist der Ausdruck nicht einwandfrei, denn in der Salzsäure bleiben ungelöst: Kieselsäure, unverbrannte Kohle und, wenn auch selten, unlöslich gewordenes Aluminiumoxyd. Da diese Bestandteile jedoch in den meisten Fällen nur gering sind, glauben sie, daß die Bezeichnung „Sand“ trotzdem anwendbar ist.

Zur Sandbestimmung bringt man in das Schälchen 10 cm³ 10%ige Salzsäure, erhitzt auf dem Wasserbade, dekantiert, filtriert das Überstehende durch ein gewogenes Filter, wiederholt das Verfahren, spült den Schaleninhalt verlustlos auf das Filter, wäscht gehörig aus, trocknet im Wägegöläschen wägt und notiert das Gewicht als Sand.

Die von Caesar und Loretz ermittelten Aschen- und Sandzahlen sind im „speziellen Teil“ mit aufgeführt.

Diese Methode der Aschen- und Sandbestimmung ist von Adler¹ empfohlen und an einer großen Anzahl Arzneidrogen erprobt worden. Zahlreiche Aschenbestimmungen, welche E. Stock ausgeführt hat, ergaben, daß sich nach dieser Methode einwandfrei arbeiten läßt.

Was nun die zur Veraschung anwendbaren Gerätschaften anbelangt, so haben sich die GlühSchälchen C 143 der Firma Ph. Rosenthal in Selb i. Bay. vorzüglich bewährt; für unsere Zwecke sind die Großen Nr. 3 mit 50, und die Großen Nr. 4 mit 60 mm Durchmesser geeignet.

Die GlühSchälchen sind außen am Boden unglasiert und unterscheiden sich von den Schmelztiegeln durch ihre niedrige und breitere Form. Die größere Oberfläche, welche in den GlühSchälchen der zu veraschenden Substanz gegeben wird, ermöglicht eine schnelle Verbrennung eines jeden einzelnen Partikelchens und der niedrige Rand

¹ Adler, I.-D., Basel 1921.

der Schälchen gestatten einen ungehinderten Luftzutritt zur verbrennenden Droge, so daß sehr bald eine weiße, kohlenfreie Asche resultiert.

Es wird vorgeschlagen, die vorstehend erwähnte Methode und die beschriebenen Glühschälchen zur Veraschung der Harze, Balsame und Gummiharze für die Zukunft anzuwenden, um gleichmäßige Resultate zu erzielen.

e) Feuchtigkeit (Wasser). Die Feuchtigkeitsbestimmung bei Harzen, Balsamen und Gummiharzen ist oft eine schwierige Sache. Einfaches Trocknen bei 100 oder 105° C im Trockenschrank ist nicht immer angebracht, weil man die Veränderungen nicht kennt, die bei dieser Arbeit in der betreffenden Droge vor sich gehen. Insbesondere muß damit gerechnet werden, daß leicht flüchtige Substanzen — wie ätherische Öle u. dgl. — verloren gehen, die dann irrtümlich als „Feuchtigkeit“ bestimmt werden. Aus diesem Grunde ist die Anwendung höherer Temperaturen zu vermeiden; bei allen harten Harzen (z. B. Kopalen usw.) kommt man zum Ziel, wenn bei 60—70° C getrocknet wird. Hierzu sind in der Regel 2 bis 3 Stunden erforderlich. Bei empfindlichen Harzkörpern (Balsamen und Gummiharzen usw.) empfiehlt sich, die Feuchtigkeitsbestimmung bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen. Man geht dann so vor, daß man ein paar genau aufeinander passende Uhrgläser auf der analytischen Waage wiegt; auf das eine Glas verteilt man dann 1 bis 2 g des betreffenden Harzes, bedeckt dieses mit dem zweiten Glas und wägt wieder.

Nun nimmt man das obere Glas ab, schiebt es unter das untere und stellt beide in den Schwefelsäure-Exsiccator, worin man sie mindestens 24 Stunden läßt. Nach erneutem Wiegen wird nochmals kurze Zeit in den Exsiccator gestellt, um festzustellen, ob weitere Gewichtsabnahme eintritt. Diese Arbeit muß bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz fortgesetzt werden.

Auch bei dieser Methode ist es nicht sicher, ob doch noch leichtflüchtigste Substanzen mit verschwinden. Jedenfalls bietet die Schwefelsäure-Trocknung einen ziemlich hohen Grad der Sicherheit.

f) Optische Eigenschaften. Man hat versucht, rein optische Methoden für die analytische Unterscheidung der Harze heranzuziehen; die bisher ermittelten Resultate sind nicht sehr ermutigend.

Bei der Drehung schwankten die Ergebnisse in weitesten Grenzen; nicht nur, daß bei ein und demselben Harze die Abweichung nach rechts bzw. links sehr weit auseinander lag, es kam auch vor, daß ein und dasselbe Harz einmal rechts, das andere Mal nach links drehte. Die Ursache ist in der sehr wechselnden Zusammensetzung zu suchen und daran, daß Harze gleichartiger Stammpflanzen einfach durcheinander geworfen werden, um sogenannte „Handelstypen“ zu erhalten.

Die Drehung ist ferner abhängig von der Wahl und Art des Lösungsmittels. So fanden Aschan und Ekholm, daß Abietinsäure z. B. in Benzol oder Toluol rechtsdrehend ist, während sie in Essigester links drehte. Verschiedene Kolophoniumsorten konnten nach weiteren Untersuchungen von Aschan und Rarström je nach ihrer Herkunft durch die Drehung unterschieden werden.

Soweit Ergebnisse bei Harzen ermittelt wurden, sind sie im „speziellen Teil“ an der betreffenden Stelle erwähnt worden.

Mehr Aussicht hat die Bestimmung des Brechungsindex. Als Instrument eignet sich gut das Abbesche Refraktometer neuester Konstruktion, wie es von den Zeiss-Werken, Jena, hergestellt wird.

Nach den Untersuchungen von Greger ist es möglich, die einzelnen Harze an ihrem Brechungsindex weitgehend zu identifizieren, und Plo-nait gelang es, natürlichen und künstlichen Bernstein gut zu unterscheiden. Nach — noch nicht abgeschlossenen — Untersuchungen von E. Stock hat diese Methode ganz gute Aussichten. Schwierig ist es, die für die Bestimmung des Brechungsindex brauchbaren Präparate herzustellen.

Auch die hier ermittelten Daten fanden im „speziellen Teil“ Aufnahme.

g) Löslichkeit. Zur quantitativen Prüfung auf Reinheit dienen vor allem die Methoden, welche nicht, wie die Carbonylzahlen auf Nebenbestandteile der Harze gegründet sind, sondern auf Hauptbestandteile; so z. B. die Säure-Verseifungszahl oder die quantitative Bestimmung der von verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther usw. und — nach Untersuchungen von Mauch¹ — von Chloralhydrat aufgenommenen Anteile, so, wie es bisher Guichard, Hirschsohn, Kremel, E. Dieterich, K. Dieterich u. a. m. getan haben.

Ein interessanter Vorläufer des eben erwähnten Chloralhydrats ist das salicylsaure Natron, welches nach Conrady zahlreiche Harze und Gummiharze ganz oder teilweise löst. Weiterhin ist die Löslichkeit von Kopalen und Bernstein nach Flemming (D. R. P.) in Epi- und Dichlorhydrin erwähnenswert. Valenta hat diese Lösungsmittel auf fast alle Harze ausprobiert und in folgender Tabelle zusammengestellt:

Harz	Epichlorhydrin	Dichlorhydrin
Elemi	löst leicht und vollkommen sowohl kalt wie in der Wärme, gibt gelbliche bis grünliche Lösungen, beim Verdunsten klare klebrige Schichten hinterlassend.	löst leicht und vollkommen; beim Erwärmen bräunt sich die Lösung.
Mastix	löst leicht in der Kälte und Wärme. Die Lösung ist lichtgelb und hinterläßt beim Verdunsten eine farblose, glänzende Schicht.	löst etwas schwerer; beim Erwärmen bräunt sich die Lösung.
Dammar	löst unvollkommen, leichter in der Wärme; das klare, gelbliche Filtrat gibt eine feste, klare farblose Lackschicht.	löst in der Kälte ziemlich leicht mit bräunlicher Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen dunkelbraunviolett.

¹ Dissertation, Straßburg 1899.

Harz	Epichlorhydrin	Dichlorhydrin
Courbaril-Kopal	löst kalt unvollständig, in der Hitze fast vollständig zu klarem, gelblichem Firnis.	löst kalt vollkommen, gelbe Lösung wird beim Erwärmen braun.
Drachenblut . . .	löst leicht mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes; die Lösung ist blutrot, gibt klare Lackschicht.	löst weniger leicht und unvollkommen, Lösung gelbrot.
Sandarak . . .	löst kalt und warm unvollkommen; die Lösung ist hellgelb gefärbt.	löst kalt vollkommen, braungelbe Lösung wird in der Wärme tiefbraun.
Schellack, gebleicht . . .	löst wenig, auch warm unvollkommen.	löst in der Wärme leicht und vollkommen, Lösung gelblich, wird nicht braun; Lackschicht trocknet sehr langsam.
Sansibar-Kopal .	löst in der Kälte zum Teil, leichter warm. Die Lösung ist lichtgelb und gibt eine harte, klare Schicht.	löst kalt, teilweise mit bräunlicher Farbe; beim Erhitzen dunkelbraune Lösung.
Angola-Kopal . .	löst in der Kälte teilweise, leichter warm. Die schwach gelbliche Lösung gibt eine feste Lackschicht.	löst leichter; Lösung wird beim Erwärmen braun.
Manila-Kopal . .	löst kalt zum Teil (der ungelöste Teil quillt gallertartig auf), warm fast vollständig; gibt eine gelbe Lösung und feste Lackschichten.	löst in der Kälte zum größten Teile; Lösung braungelb, wird beim Erhitzen braun.
Kauri-Kopal . . .	löst kalt teilweise (Rest quillt auf), in der Wärme vollkommen. Farbe lichtgelb, Lack klar.	löst fast vollkommen, Lösung ist braungelb, wird beim Erhitzen braun.
Bernstein . . .	löst teilweise sehr langsam; Lösung gelb.	löst nur wenig. Beim Erhitzen färben sich die Bernsteinstücke braun.
Asphalt	löst kalt und warm nur wenig.	löst kalt und warm nur wenig.

Zu der Löslichkeit der Harzkörper im allgemeinen sei bemerkt, daß die quantitative Bestimmung der verschiedenen löslichen Anteile durch die beim Trocknen stattfindende Sauerstoffaufnahme gewisse Fehlerquellen in sich birgt. Hierauf hat *W e g e r* in seinen Studien über die Sauerstoffaufnahme der Harze hingewiesen. Weiterhin ist bei den oft widersprechenden Angaben zu berücksichtigen, daß das Alter

der Harze, wie lange sie an der Erde oder bedeckt im Erdboden gelegen haben (so bei Dammar, Sandarak) von großem Einfluß auf die Löslichkeit ist. In ganz frischem Zustand pflegen auch Dammar und Sandarak, auch rezent-fossile Harze leichter löslich zu sein als nach langem Lagern am Fundort. Ganz fossile Harze, wie die echten Kopale, sind infolge ihres Alters sehr schwer löslich bzw. fast unlöslich.

In der Literatur zu findende Angaben über die Löslichkeit der Harze weichen bei ein und demselben Produkt oft weit voneinander ab. Das liegt nicht nur — wie oben ausgeführt — an den natürlichen Eigenschaften der Harze, sondern auch an der angewandten Methode. Die Harze bilden komplexe Gemische. Bestandteile, die in einem Lösungsmittel an und für sich unlöslich sind, können in lösliche Form gebracht werden, wenn der lösliche Teil gelöst ist. Wir haben also hier den Fall, daß nicht das eigentliche Lösungsmittel die Lösung bewirkt, sondern die Lösung des löslichen Teiles ist Lösungsmittel für den Rest. Wir wissen von allen Kolloiden, daß geringe Mengen eines löslichen Anteiles genügen, um die Dispersion des sonst unlöslichen Teiles herbeizuführen.

Auch die Konzentration spielt eine große Rolle. Die Praxis kennt dies vom Manilakopal her, der in hoher Konzentration löslich ist, dagegen bei Verdünnungen ausscheidet.

Weiter sind Fälle bekannt, bei denen sich irgendein Harz in einem Lösungsmittel gut löste, wenn man es in Stücken in dasselbe gab, dagegen unlöslich blieb, sobald man es gepulvert lösen wollte. Auch umgekehrte Fälle sind bekannt. Hier wie dort wurde der Rest des Harzes fest umhüllt und der weiteren Einwirkung der Lösungsmittel entzogen. Aus diesen wenigen Angaben ist ersichtlich, daß auch die „einfache“ Bestimmung der Löslichkeit große Schwierigkeiten bereiten kann. Es muß daher eine brauchbare Methode festgelegt werden, die sich ihrerseits wieder an die Erfordernisse der Praxis anlehnt.

Bei den im „speziellen Teil“ angegebenen Löslichkeitszahlen ist, wo nichts anderes vermerkt wurde, so verfahren worden, daß das Harz sehr grob gepulvert mit der 10fachen Menge Lösungsmittel zusammengebracht wurde.

Zweckmäßig kann auch so vorgegangen werden, daß eine abgewogene Menge des Harzes mit Sand gemischt der Extraktion unterworfen wird. Aber auch hierbei muß die Quellfähigkeit des Harzes berücksichtigt werden; zweckmäßig verreibt man 1 Teil Harz mit 3 Teilen Sand, übergießt mit wenig Lösungsmittel und läßt zur Quellung stehen. Ist diese erfolgt, verreibt man weiter mit Sand so weit bis eine fast trockene Masse entsteht, die nochmals zum Quellen gebracht wird. Erst dann, wenn keine Quellung mehr entsteht, kann die Extraktion kalt oder heiß vor sich gehen.

Brauchbar ist auch das „Osmose-Verfahren“ von K. Dieterich, über das im speziellen Teil berichtet wurde.

Säurezahl. Weiterhin kommt für die quantitative Analyse die Bestimmung der Säurezahl in Betracht. Dieselbe wurde anfangs meist so ausgeführt, daß man das Harz oder den Balsam in Alkohol löste

und direkt — also analog der Hüblschen Methode bei den Fetten — mit Lauge titrierte; von Gummiharzen wurde meist ein alkoholisches Extrakt verwendet. (Über die Definition „Säurezahl“ vgl. Einleitung zum speziellen Teil.) Da nun bei sehr vielen Harzen — besonders dort, wo die alkoholischen Extrakte verwendet wurden — die Titration infolge der starken Färbung der Lösung höchst ungenau ausfiel, strebte K. Dieterich durch Rücktitration darnach, eine besser zu titrierende Flüssigkeit zu erzielen. Die Lauge dient dann gleichzeitig als Bindemittel für die Säure und als Lösungsmittel.

Auch bei einer Anzahl von auf kaltem Wege schwer verseifbaren Harzen wie Olibanum, Asa foetida, läßt sich die Säurezahl — trotzdem Ester vorhanden sind — durch Rücktitration bestimmen. Man kann hier bis 24 Stunden stehen lassen, ohne eine Verseifung befürchten zu müssen, da die betreffenden Ester sehr schwer — wenigstens kalt — verseifbar sind. Anders bei Benzoe (Siam, Sumatra, Penang, Padang, Palembang); bei diesen Harzen muß die Säurezahl ebenfalls durch Rücktitration bestimmt werden, jedoch darf — um eine Verseifung zu vermeiden — nicht länger als 5 Minuten stehengelassen werden. Die Rücktitration hat bei allen diesen Harzen den Vorteil, daß man nicht, wie bei dem direkten Verfahren zu lösen braucht, daß man keine Extrakte und dunkelgefärbte, schlecht titrierbare Flüssigkeiten erhält, sondern daß man ziemlich helle, gut titrierbare alkalische Harzlösungen erzielt, die den Umschlag von rot in weiß bzw. gelb weit besser geben, als bei der direkten Titration von braungelb in rot. Bei vielen Harzen stimmen die S.-Z. d. und S.-Z. ind. miteinander überein; bei manchen Harzen jedoch nicht, und es ist unbedingt erforderlich anzugeben, auf welchem Wege die S.-Z. gefunden wurden.

Bei der Ermittlung der S.-Z. werden zwei Gruppen von Säuren erfaßt: die hydroaromatischen Harzsäuren der Abietin-Pimarsäuregruppe (Coniferenharze), bei den Benzharzen die freien und aus den Harzestern schon bei der Gewinnung des Harzes abgespaltenen aromatischen Säuren der Benzoessäure- und Zimtsäuregruppe. Aus der S.-Z. kann man bei den Coniferenharzsäuren die Zahl der Carboxylgruppen, und, wenn nur eine vorhanden ist, die Größe des Moleküls, d. h. die Bruttoformel berechnen.

Außer dieser Säurebestimmung durch Rücktitration hat K. Dieterich für solche Harze, die viel flüchtige Substanzen, wie ätherische Öle (z. B. Ammoniacum, Galbanum usw.) enthalten, eine Bestimmungsmethode durch Übertreiben der flüchtigen Teile mit Wasserdämpfen — ähnlich der Reichert-Meißlschen Zahl bei den Fetten — ausgearbeitet. Allerdings darf hierbei nicht verschwiegen werden, daß diese Methoden sehr viel Übung erfordern und umständlich sind. Derselbe Autor hat als Ersatz dieser umständlichen Methoden noch weitere gut durchführbare Bestimmungsmethoden für die Säurezahlen bei Ammoniacum und Galbanum ausgearbeitet (direkte Verwendung eines wässrig-alkoholischen Auszugs unter Rücktitration), so daß obige Bestimmungen der flüchtigen Anteile nur im Zweifelsfalle herangezogen zu werden brauchen. Daß auch hier nicht direkt, sondern zurücktitriert

wird, hat seinen Hauptgrund, wie schon oben erwähnt wurde, darin, daß der Umschlag von rot in gelb bei der Rücktitration viel schärfer ist, als bei der direkten Titration von gelb, braun in braunrot und rot. In wieder etwas abgeänderter Weise — in Folge praktischer Vorteile — erfolgt die Säurezahlbestimmung bei Myrrhe; bei derselben kann infolge eintretender Verseifung nicht zurücktitriert werden. Für die meisten Gummiharze ist, da sie auch in Lauge nur teilweise löslich sind, das Aufschließen derselben durch Kochen mit Wasser und Alkohol (je $\frac{1}{4}$ Stunde nacheinander, Rückflußkühler) unumgänglich notwendig.

Verseifungszahl. Was nun die Verseifungszahl betrifft, so wurde die Hydrolyse meist durch längeres oder kürzeres Kochen mit stärkerer oder schwächerer Kalilauge — in Anlehnung an die Hüblsche Fettmethode — bewerkstelligt; zum Teil wurde eine Extraktlösung, zum Teil das Harz selbst verwendet; in jedem Falle wurden Zahlen erhalten, die in Rücksicht auf die keineswegs einheitlichen Methoden sehr großen Schwankungen unterworfen waren. (Über die Definition Verseifungszahl vgl. Einleitung zum speziellen Teil.) So verseifte Mills in einer verschlossenen Flasche 18 Stunden lang, Williams kochte $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler, Kremel, von Schmidt, Erban, Beckurts und Brüche verseiften ebenso, verwendeten aber meist Extrakte aus den Drogen; ebenso verfuhr E. Dieterich, welcher aber meist bis zum Verschwinden des Alkohols eindampfte und dann wieder mit Wasser und Alkohol aufnahm. Infolge der Verschiedenheit der Methoden versuchte K. Dieterich insofern eine Verbesserung zu schaffen, indem er, und zwar für jedes Harz im speziellen und dem Individuell desselben angepaßt verschiedene Verseifungsmethoden ausprobierte. So gelang es, zwei Verseifungsverfahren für die verschiedenen Harzprodukte zu finden, die Zersetzungszahlen ausschlossen, eine perfekte Verseifung ermöglichten und endlich sehr gut titrierbare Flüssigkeiten lieferten. Es ist dies die „kalte“ und die „fraktionierte Verseifung“.

Kalte und fraktionierte Verseifung. Während speziell die kalte Verseifung bei den Harzen versucht wurde ließ sich die fraktionierte Verseifung für Gummiharze, wo also solche Bestandteile vorhanden waren, die einerseits für alkoholische Lauge, andererseits für wässrige Lauge zugänglich waren, gut verwenden. Es hat sich gezeigt, daß sich eine Anzahl Harze auf diesem kalten oder dem — ebenfalls kalten — fraktionierten Weg perfekt verseifen ließen, wobei — was der Hauptvorteil des Verfahrens ist — kein Extrakt oder eine vorher angefertigte Lösung oder ein Teil einer solchen verwendet zu werden braucht, sondern nur die Naturdroge selbst. Während bei der kalten Verseifung das Harz einfach unter Zusatz von Benzin (0,700 spez. Gew.) 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen bleibt, wird bei der fraktionierten Verseifung zuerst eine Verseifung mit alkoholischer Lauge allein ausgeführt; eine zweite Verseifung, die ebenso wie die erste 24 Stunden mit alkoholischer Lauge stehen bleibt, wird dann noch 24 Stunden mit wässriger Lauge fortgesetzt. Erst bei dieser zweiten wässrigen Behandlung wird bei

Gummiharzen der gummöse Teil — wie die höhere Endzahl zeigt — vollständig verseift.

Harzzahl, Gesamt-Verseifungszahl, Gummizahl. Das Resultat der nur alkoholischen Verseifung + Benzin nennt K. Dieterich „Harzzahl“, das Resultat der Verseifung mit alkoholischer Lauge + wässriger Lauge + Benzin „Gesamt-Verseifungszahl“. Die Differenz von Gesamt-Verseifungs- und Harzzahl heißt „Gummizahl“. (Über die Definition dieser Zahlen vgl. Einleitung zum speziellen Teil.)

Da die Verseifung in bestimmten Abschnitten vor sich geht und gewisse Harz- und Gummibestandteile getrennt verseift werden, dürfte der Name „fraktionierte Verseifung“ wohl am Platze sein.

Eine Anzahl Harze usw., die nicht kalt oder fraktioniert verseifbar sind, erfordern natürlich nach wie vor die heiße Verseifung am Rückflußkühler unter bestimmten Bedingungen. Auf die Harze, welche überhaupt ohne Anwendung von Wärme verseifbar sind, komme ich noch im Schlußresumé dieser Abteilung, und zwar in den speziellen Leit-sätzen zurück. Für diejenigen Harzprodukte, bei denen verschiedene und spezielle Verseifungsmethoden noch nicht ausprobiert wurden, ist bis auf weiteres die Verseifung am Rückflußkühler ($\frac{1}{2}$ Stunde lang) und Rücktitration nach dem Erkalten als maßgebende einheitliche Methode zu akzeptieren (siehe Einleitung zum speziellen Teil). Es ist dies also die von den Fetten auf die Harze übertragene Hüblsche Methode.

Ester-, Äther- und Anhydrid-Zahlen. Die Ester- und Ätherzahlen wurden dort, wo Säure- und Verseifungszahlen getrennt — nicht in einem Versuch — festgestellt wurden, durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl berechnet. Wo man nach Feststellung der Säurezahl, also nach erfolgter Neutralisation in einem Versuch durch weiteren Zusatz von Lauge und durch Verseifen nach einer der obigen Methoden die Esterzahl bestimmte, wurde die Verseifungszahl durch Addition von Säure- und Esterzahl indirekt festgestellt. In allen, wenigstens in den grundlegenden Arbeiten werden diese Zahlen als „Esterzahlen“ (so bei Kremel, Williams, Beckurts und Brüche, E. Dieterich, K. Dieterich) und nicht als „Ätherzahlen“ bezeichnet. Die Bezeichnung „Esterzahl“ ist also für diese Werte und für die esterhaltigen Harze die richtige und ursprüngliche, wenngleich sich beide Begriffe „Äther- und Esterzahl“ als auf dieselbe Weise erhalten und dasselbe ausdrückend decken können. Die „Anhydridzahlen“, welche die eigentlichen Anhydride, die inneren Anhydride, Lactone, Ester- und Alkohol-anhydride, ihre Mengen ausdrücken, dürfen aber keinesfalls mit den Äther- und Esterzahlen identifiziert werden.

Konstante Ätherzahl. Henriques hat vorgeschlagen, beim esterfreien Kolophonium die E.-Z. in „konstante Ätherzahl“ umzutaufen; sein Vorschlag ist aber nicht zur Durchführung gekommen, vielmehr wird bei allen Harzen, bei denen nicht sicher ist ob sie Ester enthalten, die Differenz zwischen S.-Z. und V.-Z. als „Differenzzahl“ (D.-Z.) bezeichnet.

Im allgemeinen muß bemerkt werden, daß die Ester- und Verseifungszahl gerade bei den Harzen oft andere und sekundäre Vorgänge, nicht nur die Vorgänge der Hydrolyse allein dokumentiert, und daß diese Zahlen mehr als empirische, wie theoretisch und rein wissenschaftlich richtige Zahlen bezeichnet werden müssen.

Zur weiteren Charakteristik der Harze sind noch eine Anzahl von Methoden ausgearbeitet worden, die meist nur auf einen Teil der Harzprodukte anwendbar sind, die meist umständlich und auf Nebenbestandteile der Harze gegründet und nicht ihrer etwa großen praktischen Bedeutung wegen erwähnt zu werden verdienen, sondern ihres mehr theoretischen Interesses halber. Es ist dies die Bestimmung der Acetylzahl (OH-Gruppen) der Harze nach K. Dieterich, der Carbonylzahl (CO- und COH-Gruppen) nach Kitt, der Methylzahlen (OCH₃-Gruppen) nach Gregor und die Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole nach K. Dieterich. (Über die Definition der Acetyl-Methyl-Carbonylzahl vgl. Einleitung zum speziellen Teil.)

Acetylzahl, Carbonylzahl, Methylzahl.

Acetylzahl nach K. Dieterich¹:

Das betreffende Harz wird mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung gekocht. Wo die Lösung nicht ganz erfolgt, wird solange erwärmt, als sichtbar noch eine Abnahme der unlöslichen Produkte erfolgt. Die Lösung selbst wird in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Produkt gesammelt und solange mit Wasser ausgezogen und ausgekocht, bis alle freie Essigsäure vollständig entfernt ist. Ebenso werden die unlöslichen Rückstände von Dammar und Kopal behandelt. Von den dann getrockneten Acetylprodukten werden die Acetyl-Säure-Ester und Verseifungszahlen bestimmt, indem man 1 g in Alkohol kalt löst und mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge titriert. Die Verseifung wird ebenfalls mit $\frac{n}{2}$ -Kalilauge vorgenommen, $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler verseift und dann nach dem Erkalten und Verdünnen mit Alkohol (nicht Wasser) zurücktitriert. Die Differenz der Acetylverseifungszahl und der Acetylsäurezahl ist, wie bei den Fetten, die eigentliche „Acetylzahl“.

Carbonylzahl nach Kitt²:

Man verfährt so, daß man die zu untersuchende Substanz mit essigsaurem Natron und einer genau gemessenen Menge salzsaurem Phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung erwärmt. Der Überschuß und die an der Reaktion nicht beteiligte Menge des Hydrazinsalzes wird zurückgemessen, indem man durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung den Stickstoff abspaltet und im Meßrohr auffängt. Die Carbonylzahl = die Prozente Carbonylsauerstoff der angewendeten Substanz ergibt sich aus der Formel: $\text{Proz.} = V - V_0 \frac{0,07173}{S}$, wobei $V - V_0$ die Differenz der auf 0 oder 760 mm reduzierten Stickstoffvolumina bedeutet und S das Gewicht der angewendeten Substanz in g bezeichnet.

Methylzahl nach Gregor-Bamberger (Zeisel)³.

Da diese Methode Apparate und gewisse Vorsichtsmaßregeln erfordert, so sei dieselbe wörtlich, wie sie die Verfasser beschreiben, wiedergegeben:

¹ Helfenberger Annalen 1897, 39—45.

² Chem.-Zt. 1898, 358.

³ Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9.

„Die Zusammensetzung des Zeiselschen Apparates ist folgende: An einem mit Wasser von 40—50° C gespeistem Rückflußkühler ist ein kleines Kölbchen befestigt, an dessen Halse ein Seitenrohr zum Zuleiten von Kohlensäure angebracht ist. Das obere Ende des Kühlrohres ist mit einem Geißlerschen Kaliapparat verbunden, der mit in Wasser suspendiertem amorphem Phosphor gefüllt ist. Er steht in einem auf zirka 50—60° C zu haltendem Wasserbade und dient dazu, den durchstreichenden Alkyljodiddampf von mitgerissener Jodwasserstoffsäure und von Joddampf zu befreien. Derselbe wird in 4%ige Silbernitratlösung, welche sich in zwei miteinander verbundenen Kölbchen befindet, geleitet; in der Regel wird schon in dem ersten alles Jodalkyl zurückgehalten und zu Jodsilber umgesetzt. Bei der Ausführung des Versuches wird die auf ihren Alkoxygehalt zu prüfende Substanz mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,68 im Kochkölbchen erhitzt, während CO₂ durch den Apparat streicht. Der Versuch ist beendet, wenn sich die Flüssigkeit im ersten Kölbchen über dem Jodsilberniederschlag geklärt hat. Hierauf wird die gewichtsanalytische Bestimmung des Jodsilbers vorgenommen.“

Seit der Veröffentlichung dieser Methode durch Zeisel hat dieselbe nur unwesentliche Verbesserungen erfahren; von Herzig¹ wurde ein Zusatz von Essigsäureanhydrid zur benutzten Jodwasserstoffsäure vorgeschlagen, während Benedikt und Grueßner den Apparat vereinfachten.

K. Dieterich² hat einige Abänderungen des Bestimmungsverfahrens vorgeschlagen, welche eine leichtere und raschere Ausführung dieser Methode ermöglichen, ohne daß die Genauigkeit derselben beeinträchtigt wird, und welche namentlich bei technischen Untersuchungen von Vorteil sind.

Er ersetzt die zeitraubende gewichtsanalytische Bestimmung des Jodsilbers durch die ebenso exakte und schneller auszuführende Volhardsche Methode, wobei er die vorzulegende alkoholische $\frac{n}{1}$ -Silberlösung mit Salpetersäure ansäuert, um eine raschere Zerlegung des Alkyljodides zu bewirken.

Zur Füllung des Geißlerschen Apparates verwendet er statt einer wässrigen Suspension von amorphem Phosphor eine kaliumcarbonathaltige arsenige Säurelösung, und zwar je ein Teil Kaliumcarbonat und arsenige Säure auf zehn Teile Wasser, wodurch die Reduktion des Silbernitrates, die von dem amorphen Phosphor herrührt, in dem in die alkoholische Silbernitratlösung des ersten Kölbchens eintauchenden Rohre vermieden wird. Die arsenige Säure bindet etwa mitgerissenes Jod, indem sie zur Arsensäure oxydiert wird, während das überschüssige Kaliumcarbonat die Jodwasserstoffsäure unter Freiwerden von Kohlensäure, die natürlich nicht störend wirkt, ebenfalls bindet.

Auf einen weiteren Vorteil bei Verwendung der arsenigen Säurelösung zur Füllung des Geißlerschen Apparates ist K. Dieterich im Verlaufe dieser Arbeit gekommen. Wird nämlich eine schwefelhaltige Substanz der Methoxybestimmung unterworfen, so scheidet bei Verwendung von amorphem Phosphor in wässriger Suspension der sich bildende Schwefelwasserstoff, der selbstverständlich im Geißlerschen Apparat nicht zurückgehalten wird, in der vorgelegten Silbernitratlösung Silbersulfid aus.

Dies hat schon Zeisel³ wahrgenommen und von einer Bestimmung des Methoxyls in schwefelhaltigen Substanzen abgesehen.

K. Dieterich bemerkte bei der Methoxybestimmung schwefelhaltiger Harze eine Abscheidung von Schwefelarsen in dem mit der arsenigen Säurelösung gefüllten Geißlerschen Apparat; in der Vorlage war keine Spur einer Silbersulfidbildung wahrzunehmen. Die arsenige Säurelösung muß bei der Untersuchung verdünnter sein, als sonst, da sich sonst bei reichlicher Schwefelarsenbildung die Röhren des Geißlerschen Apparates verstopfen.

Um die Rechnung bei Anwendung der Volhardschen Titrationsmethode einfacher zu gestalten, hat K. Dieterich eine alkoholische $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung

¹ Monatshefte für Chemie 1888, IX.

² Monatshefte für Chemie 1895, XIX.

³ Monatshefte für Chemie 1886, VII.

verwendet, und zwar 17 g krystallisiertes, reines Silbernitrat in 30 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit käuflichem absolutem Alkohol zu einem Liter verdünnt. Diese Lösung wurde mit $\frac{n}{10}$ -Rhodankaliumlösung, deren Wert wieder durch eine wässrige $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung bestimmt war, gestellt. Der Wert der alkoholischen Silbernitratlösung ändert sich nach der Bereitung etwas und muß daher nachkontrolliert werden.

Für die gewöhnlichen Analysen genügt es unter diesen Verhältnissen in das erste Kölbchen 50 ccm, in das zweite 25 ccm obiger Silbernitratlösung nach Ansäuerung mit einigen Tropfen salpetrigsäurefreier Salpetersäure zu verwenden. Nach Beendigung der Reaktion — die sonstigen Verhältnisse wurden ganz im Sinne Zeisels eingehalten — gießt man die über dem Jodsilber stehende klare Flüssigkeit in einen $\frac{3}{4}$ Liter-Meßkolben ab. Das im ersten Kölbchen befindliche Jodsilber wird von dem eventuell anhaftenden Silbernitrat durch wiederholte Behandlung mit kaltem destilliertem Wasser, Absitzenlassen und Abgießen des Wassers befreit und in den $\frac{3}{4}$ Liter-Meßkolben gespült. Die im zweiten Kölbchen befindliche Silbernitratlösung wird mit Wasser verdünnt und ebenfalls quantitativ in den $\frac{3}{4}$ Liter-Meßkolben gebracht und der Inhalt des letzteren genau bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Hierauf wird kräftig umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß abfiltriert.

Zur Titrierung werden 50 oder 100 ccm des Filtrates nach entsprechendem Ansäuern mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure und Zusatz von Ferrisulfatlösung verwendet.

Zur Erläuterung der Berechnung der Methylzahlen sei hier folgendes Beispiel erwähnt.

1,2064 g Balsam peruvianum wurde zur Bestimmung verwendet.

Von der auf 250 ccm aufgefüllten Vorlage, die 75 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung enthielt, verbrauchten 50 ccm des Filtrates 11,5 ccm $\frac{n}{10}$ -Rhodankaliumlösung, also die gesamte Menge $11,5 \times 5 = 57,5$ ccm $\frac{n}{10}$ -Rhodankaliumlösung, während der Rest von 17,5 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung zur Bildung von Jodsilber verwendet wurde.

Um nun die Methylmenge zu erfahren, braucht man nur die zur Bildung verwendete Anzahl Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung mit 0,0015 zu multiplizieren, da 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silberlösung 0,0015 g Methyl äquivalent ist; $0,0015 \times 17,5 = 0,02625$ oder auf 1 g Balsam. peruvianum berechnet: 0,0217. Somit hat dieser die Methylzahl 21,7.

Die ganze Operation bei Anwendung der Volhardschen Titrationsmethode ist im allgemeinen in zwei Stunden beendet, während bei der gewichtsanalytischen Methode nach Zeisel die Operation sich auf viele Stunden erstreckt.

Die titrimetrisch nach Volhard gefundenen Zahlen stimmten mit den nach Zeisel gewichtsanalytisch gefundenen gut überein, wie die K. Dieterichschen Beleganalysen beweisen.

Für die Praxis sind letztgenannte Zahlen (A.-Z., C.-Z., M.-Z.) ohne Bedeutung geblieben, dagegen haben sie theoretisch und für rein wissenschaftliche Zwecke nach wie vor Wert.

Harzsäuren, Harzalkohole und ihre Kennzahlen. Die isolierten Harzsäuren und Harzalkohole sind ebenfalls zur analytischen Prüfung herangezogen worden. Es bietet sich hier noch ein weites Feld für die Analyse.

Quantitativ können die freien Harzsäuren (Resinosäuren) so bestimmt werden daß man eine gewogene Menge des Harzes in Äther löst, die filtrierte Lösung mit 1%iger Sodalösung ausschüttelt, die Harzseife mit Salzsäure zerlegt und die gut ausgewaschene Harzsäure trocknet und wiegt. Die Bestimmung der freien Benzoe- und Zimtsäure, Ferula- und Paracumarsäure gelingt auf ähnliche Weise, die der gebundenen nach erfolgter Verseifung, die der Gesamtsäure durch längeres Kochen des Harzes mit Natronlauge, Zerlegen der Harzseife und Ausschütteln der heiß abgetrennten wässerigen Lauge mit Äther. Versuche, die aromatischen Säuren durch Sublimation quantitativ zu erhalten, schlagen fehl.

Die Bestimmung der Resene gelingt so, daß man die ätherische Lösung des Harzes mit verdünnter Natronlauge bis zur Erschöpfung ausschüttelt, den Äther abzieht, den Rückstand durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf vom ätherischen Öl befreit und den Rückstand trocknet und wiegt.

Trennung von Harz- und Fettsäuren. Obwohl diese Arbeit auch an den Harzanalytiker herantreten kann, so gehört die Methode doch nicht in vorliegendes Werk, welches ausschließlich den Harzen gewidmet ist. Man kann zwei Wege einschlagen: 1. nach dem alten Twitschellschen Verfahren und 2. nach der Veresterungsmethode von Wolff-Scholze. Letztere Methode ist einfacher und bequemer. Beide Methoden sind beschrieben in E. Stock: „Die Grundlagen des Lack- und Farnefaches“, Bd. IV.

Jod- und Bromzahlen. Wir haben weiter oben gesehen, daß im allgemeinen im chemischen Sinn so gut wie gar keine Beziehungen zwischen Harzen und Fetten bestehen, daß aber trotzdem die Untersuchungsmethoden von den Fetten mit Erfolg auf die Harze übertragen werden konnten. In den Harzen befinden sich regelmäßig Substanzen mit Doppelbindungen, so daß es möglich ist, auch Jod- und Bromzahlen zu bestimmen. So großen Erfolg diese Bestimmungen auch in der Fettanalyse haben, in die Harzanalyse haben sie sich nur wenig einbürgern können, weil die Schwankungen innerhalb der ermittelten Werte zu große waren. Dies gilt insbesondere von der Hüblschen und Hanusschen Methode. Hier findet man die größten Schwankungen. Vorzüglich übereinstimmende Werte gibt die J.-Z. nach Margosches; jedoch ist hier das vorhandene Material noch zu klein, um ein abschließendes Urteil geben zu können. Bleibt die Methode von Wijs, welche insofern für die Harzanalyse wichtig ist, als die amtliche amerikanische Bestimmungsmethode von Kolophonium in Schellack sich auf diese Methode gründet. Es ist dies eigentlich das einzige Harz, bei dem die J.-Z. eine große Rolle spielt. Die Ausführung der J.-Z. nach Wijs geschieht so:

0,25 g des feinstgepulverten Harzes werden in einen „Jodzählkolben“ eingewogen. Dann setzt man je 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig zu, löst durch Erwärmen im Wasserbade und kühlt nach erfolgter Lösung ab. Sofort setzt man, ohne Rücksicht auf etwaige Abscheidungen, 25 ccm Wijsche Jodlösung, fügt nach gutem Durchschütteln soviel Tetrachlorkohlenstoff zu, daß eine diffus getrübe Lösung entsteht und läßt dann genau 2 Stunden im Dunkeln bei 18—22° C stehen.

Zwischenzeitlich hat man 2 g Jodkalium in 100 ccm Wasser aufgelöst; diese setzt man hinzu, titriert unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung.

Ein Blindversuch muß in gleicher Weise nebenher gehen.

Berechnung: a g Harz eingewogen,

b ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat zur Titration,

c ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat beim Blindversuch.

$$\text{J.-Z. } \frac{1,268 (c - b)}{a} .$$

Die J.-Z.-Bestimmung nach Margosches¹ erfolgt in folgender Weise:

0,10—0,11 g Substanz werden in 10 ccm 96%igem Alkohol gelöst, 25 ccm $\frac{n}{5}$ -alkoholische Jodlösung und 200 ccm Wasser zugesetzt und nach genau 5 Minuten langem Stehen in bekannter Weise mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Die Berechnung erfolgt in bekannter Weise; auch hier ist ein Blindversuch erforderlich.

Fällungspunkt der Harze. In dem Kapitel „Kolloidnatur der Harzkörper“ (S. 10) ist schon darauf hingewiesen worden, daß sich alkoholische Harzlösungen bis zu einer gewissen Alkoholkonzentration mit Wasser verdünnen lassen. Wolff hat diese Beobachtung dann für die Untersuchung von Harzen und Harzgemischen nutzbar gemacht.

Die Ausführung geschieht so:

3 g des Harzes oder Harzgemisches werden in 12 ccm 96%igem Alkohol gelöst. Die Lösung wird filtriert; von dem Filtrat werden 9 ccm in einem mit Glasstopfen versehenen Meßzylinder (20—25 ccm geteilt in 0,1 ccm) gegeben und tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei man jedesmal kräftig umschüttelt. Wenn eine deutliche Fällung eintritt, nicht nur eine (wenn auch starke) Trübung, liest man die Volumvermehrung ab, also die zugegebene Wassermenge (ohne Rücksicht auf die für das Ergebnis belanglose Volumkontraktion).

Soweit Fällungspunkte der einzelnen Harze ermittelt worden, sind sie im „speziellen Teil“ angegeben. In der nachfolgenden Übersicht sind sie nochmals zusammengestellt:

	niedrigster	höchster	mittlerer
		Wert	
Manilakopal weich	2	4	2,5
„ halbhart	1	3	1,5
Kolophonium hell	15	19	17
„ dunkel	15	20	18
Schellack (orange und lemon)	26	30	27,5
„ rubin	25	30	27
Akaroid rot	55	67	65
„ gelb	40	48	45

Die folgenden Tabellen zeigen, wie sehr der Fällungspunkt von Harzgemischen von dem Fällungspunkt desjenigen Harzes abhängig ist, welches den niedrigsten Fällungspunkt aufweist:

¹ Margosches, Ch. U. 1927, H. 3 u. 6.

Kopal-Schellack:

Kopal %	0	10	20	30	40	50	60	80	100
Schellack %	100	90	80	70	60	50	40	20	0
Fällungspunkt	27	10	6	4	3	3	3	2	2

Kopal-Kolophonium-Akaroid rot:

Kopal %	0	20	40	60	80	100
Kolophonium %	50	40	30	20	10	—
Akaroid rot %	50	40	30	20	10	—
Fällungspunkt	22	14	10	7	5	2

Kopal-Kolophonium-Akaroid gelb:

Kopal %	0	20	40	60	80	100
Kolophonium %	25	20	15	10	5	—
Akaroid gelb %	75	60	45	30	15	—
Fällungspunkt	30	12	7	5	4	2

Kopal-Schellack-Akaroid rot:

Kopal %	0	20	40	50	80	100
Schellack %	50	40	30	20	10	—
Akaroid rot %	50	40	30	20	10	—
Fällungspunkt	33	15	11	8	4	2

Kolophonium-Schellack-Akaroid rot:

Kolophonium %	0	20	40	60	80	100
Schellack %	50	40	30	20	10	—
Akaroid rot %	50	40	30	20	10	—
Fällungspunkt	33	24	22	20	29	17

Kopal-Kolophonium-Schellack-Akaroid rot:

Kopal %	0	20	40	60	80	100
Kolophonium %	25	20	15	10	5	—
Schellack %	25	20	15	10	5	—
Akaroid rot %	50	40	30	20	10	—
Fällungspunkt	26	15	10	5	3	2

Wolff zieht folgende Schlüsse aus seinen Untersuchungen: Falls Kunstharze abwesend sind, ist bei einem Fällungspunkt unter 15 Kopal wahrscheinlich, bei einem Fällungspunkt unter 5 sicher zugegen. Fällungspunkte über 15 schließen mit großer Wahrscheinlichkeit Kopal aus.

Fällungspunkte von etwa 15—25 sprechen für die Gegenwart von Kolophonium oder Sandarak. Liegt der Fällungspunkt über 25, dann ist bei Abwesenheit von Akaroid, Kolophonium nur in relativ geringer Menge, bei Anwesenheit von Akaroid aber bis zu einem Gehalt von etwa 50% möglich.

Ein Fällungspunkt über 30 spricht für die Gegenwart von Akaroid; liegt er aber über 45, so ist ausschließliche oder doch überwiegende Anwesenheit von Akaroid sehr wahrscheinlich.

Capillaranalyse der Harze. Die Capillaranalyse hat E. Stock in die Harzanalyse eingeführt und an einem großen Material studiert. Es sind bisher nur alkohollösliche Harze geprüft worden; die Prüfung nicht alkohollöslicher Harze ist im Gange.

Als Prüfungsgefäße wurden solche von zylindrischer Gestalt, 5 cm hoch und 3 cm Durchmesser verwendet und als Papier das Filtrierpapier (Capillarpapier) Nr. 598 der Firma Schleicher & Schüll, Düren (Rhld.). Das Papier wird in Streifen von 25 cm Länge und 2 cm Breite geschnitten.

Die Ausführung ist folgende: 1 g Harz wird in 10 ccm Alkohol gelöst (der mit 1% Terpentinöl denaturiert ist). Die Lösungen läßt man absetzen, gibt 5 ccm der Flüssigkeit in die eben genannten Gefäße und hängt nun die Streifen, die am oberen Ende mit einer kleinen Klammer an einer in zwei Stative geklemmten Latte befestigt sind, so ein, daß sie bis auf den Boden der Gefäße herabreichen. Sie dürfen die Wandungen der Gefäße jedoch nicht berühren. Man läßt die Streifen 24 Stunden in der Flüssigkeit, nimmt sie dann zum Trocknen heraus und prüft sie in der Aufsicht und Durchsicht.

Sofort bei Beginn des Versuches liest man an einem Haarhygrometer und Thermometer Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit ab und notiert beides. Diese Konstanten müssen anfangs alle Stunden, und nachher von zwei zu zwei Stunden festgestellt werden. Sie sind für den Ausfall der Bilder von weittragender Bedeutung.

Die Ausführung der Capillaranalyse muß in einem solchen Raum erfolgen, in den weder Säure- noch Wasserdämpfe usw. hineingelangen können.

Die ermittelten Ergebnisse sind bei den einzelnen Harzen im „speziellen Teil“ angegeben worden. Im Anhang sind dann auf Tafeln einige der erhaltenen Capillarbilder in den Originalfarben wiedergegeben.

Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden¹.

Die Harze im Ultraviolett der Analysenquarzlampe. Die Analysenquarzlampe wurde zuerst von K. Schmidinger und dann von Wolff und Toeldte für die Prüfung der Harze herangezogen. Schmidinger untersuchte die naturellen Stücke; jedoch sind hier die Ergebnisse sehr unsicher und von vielen Zufälligkeiten abhängig. So wird das Resultat wesentlich beeinflusst, wenn das betreffende Harzstück öfters in die Hand genommen wurde, so daß sich Schweiß und sonstige an der Hand befindliche Zufälligkeiten auf die Harzoberfläche übertrugen. Auch die fortschreitende Oxydation wird das Ergebnis zu verschiedenen Zeiten verschieben.

Wolff und Toeldte haben deshalb die Harze gepulvert und in dieser Form unter die Lampe gebracht, die Ergebnisse waren von denen der naturellen Stücke wesentlich verschieden und viel charakteristischer. Aber auch hier wird man Abweichungen dann finden, wenn das Pulver frisch hergestellt oder schon etwas älter ist. Dieselben Autoren lösten dann die Harze in Butylalkohol und prüften sie; schließlich benutzten sie die von E. Stock hergestellten Capillarstreifen. Sehr wahrscheinlich werden sich die Capillarstreifen aber auch infolge Oxydationen weiter verändern und zu verschiedenen Zeiten verschiedene Ergebnisse zeitigen.

¹ F.-Z. 1926, H. 34—39.

Nr.	Harz	Stücke	Pulver	Lösung	Abdampf- rückstand
1	Kolophonium	graugrünlich (frischer Bruch stärker)	hellblau	grünlich	bläulichgrün
2	Gehärtetes Harz	hellblau	hellblau	hellblau	blau
3	Esterharz (S.-Z. = 17)	hellblau	hellblau	hellblau	blau
4	Mamillakopal weich, hell	grünlichblaugrau	grünlichgrau	grünlichgrau	bläulichgrau
5	„ „ mittel	grünlichblaugrau	grünlichblaugrau	bläulichgrau	bläulichgrau
6	„ „ hart	bläulich (sehr gleichmäßig)	grünlichgraublau	bläulichgrau	bläulichgrau
7	„ „ „	violett, Kanten grünlich	bläulichgrün, grün, Stiche	bläulichgrau	bläulichgrau
8	„ „ „	grünlichblau (Kanten durchscheinend)	bläulichgrau, rotstichig	bläulichgrau	bläulichgrau
9	Kaurikopal hell	grünlich	hellblau	bläulich	bläulich
10	„ „ dunkel	bläulichgrau 0 (dunkle Stellen)	gelblichgrün	bläulichgrau	bläulich
11	„ „ Abfall	ähnlich wie 10, nur einzelne leuchtende Stellen	gelblichgrün	bläulichgrau	bläulich
12	Kongokopal	hellblau (dunkle Stellen)	hellblau	hellblau	hellblau
13	„ „ „	hellblau (durchscheinend, innen violett)	hellblau	hellbläulich	bläulich
14	„ „ „	hellblau (rötlicher als 12 und 13)	violett	hellbläulich	bläulich, etwas rotstichig
15	„ „ „	hellblau, Ränder grünlich	blauviolett	hellbläulich	bläulich
16	Albertol 117 R. normalhell	hellblau	hellblau	blau	blau
17	„ „ 111 L. dunkel	blau	hellblau	blau	hellblau
18	„ „ 82 P. extrahell	hellblau	hellblau	blau	hellblau
19	Bakelite, spritlöslich	grünlichgrau	—	—	—
20	Schellack TN.	orangeroth	—	—	—
21	„ „ orange	orangeroth	orangeroth	orangeroth	orangeroth
22	„ „ „	orangeroth	orangeroth	orangeroth	orangeroth
23	„ „ andere Sorte	teils bläulich, teils grünlich	blau	grünlichgrau	bläulichgrau
24	Bernstein geschmolzen	hellgrün	hellgrün	hellbläulich	hell bläulichgrün
25	Dammar	graubläulich, sehr gleichmäßig	rötlichviolett	bläulichgrau	bläulich
26	Benzoe	bläulichgrau	bläulichgrau	gelblichgrau	bläulichgrau
27	Mastix	—	bläulichgrau	bläulich	hellbläulich
28	Drachenblut	—	—	rot, gelb. Schimm- violett	—
29	Guajakharz	violett (frischer Bruch stärker)	violett	violett	violett
30	Myrrhe	—	grünlichgelb	grünlichgrau	grünlichgrau
31	Terpentin, gewöhnlich	—	in Substanz: bläulich	bläulichgrau	grünlichblau
32	Copaivabalsam	—	in Substanz: bläulich etwas heller als 30	bläulichgrün	grünlichblau

Zeichenerklärung: — = nicht aufleuchtend. Gewöhnlicher Druck = deutliches Leuchten. Sperrdruck: = starkes Leuchten. **Fett**druck = sehr starkes Leuchten.

Die erhaltenen Resultate (auch hier müssen die Originalarbeiten eingesehen bzw. eigene Versuche gemacht werden) sind aber derart, daß sie ein wesentliches Hilfsmittel bei der Harzanalyse darstellen und in jedem Falle benutzt werden sollen, zumal sich die Analysenquarzlampe auf vielen Gebieten der analytischen Chemie vorzüglich bewährt hat.

Einen kleinen Anhaltspunkt gibt die vorhergehende Tabelle.

Zusammenstellung der für die Beurteilung maßgebenden quant. Methoden. Zusammenfassend sind für die Analyse der Balsame, Harze, Gummiharze folgende quantitative Bestimmungen im Gebrauch und für die Beurteilung dieser Produkte als maßgebend zu nennen:

- a) Säurezahl nach verschiedenen Methoden,
- b) Esterzahl direkt oder indirekt,
- c) Verseifungszahl bzw. Harzzahl und Gummizahl nach verschiedenen Methoden,
- d) Wassergehalt,
- e) Asche,
- f) Schmelzpunkt,
- g) Erweichungspunkt,
- h) alkohollöslicher Anteil,
- i) alkoholunlöslicher Anteil,
- k) spezifisches Gewicht,
- l) die von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Anteile.

Hierzu kommen noch:

- m) Spezielle Bestimmungen, wie die des Cinnameins und Harzesters im Perubalsam,
- n) die Identitätsreaktionen, zum Teil mit a), b) und c) zusammenfallend,
- o) Acetyl- Carbonyl- und Methylzahlen,
- p) optische Eigenschaften, wie Drehung, Brechungsindex,
- q) Jod- und Bromzahlen,
- r) Fällungspunkt,
- s) Capillaranalyse,
- t) mikroskopische Untersuchung,
- u) Ultraanalyse mittels der Analysenquarzlampe,
- v) Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole,
- w) qualitative Reaktionen.

Es lassen sich, je nach der Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials, für die Bestimmung der wichtigen Säure- und Verseifungszahlen folgende Unterabteilungen und Ausführungsvorschriften geben, wobei die von einzelnen Autoren gegebenen Abänderungsvorschriften nicht berücksichtigt wurden. Diese sind im speziellen Teil bei dem betreffenden Harz besonders erwähnt:

Systematische Übersicht über die Ausführung der Säure- und Verseifungszahlen.

a) Säurezahl.

1. Durch direkte Titration (S.-Z. d.).

α) der vollständigen Lösung des löslichen Harzkörpers in Alkohol, Chloroform usw.

Ausführung: 1 g des betreffenden Körpers wird in dem geeigneten Lösungsmittel bzw. in einer Mischung derselben gelöst und unter Zusatz von Phenolphthalein und alkoholischer $\frac{n}{2}$ - oder $\frac{n}{10}$ -Kalilauge mit Phenolphthalein bis zur Rotfärbung titriert.

Beisp.: Fast alle Harzkörper, die löslich sind und für welche spezielle Methoden bisher nicht ausgearbeitet wurden.

β) nach Herstellung eines alkoholischen Extraktes bei nur teilweise löslichen Harzkörpern und Titration der alkoholischen Extraktlösung.

Ausführung: Man verfährt genau so wie bei α), nur nimmt man eine alkoholische Lösung des Extraktes und berechnet auf 1 g Extrakt, nicht auf 1 g Rohprodukt.

Beisp.: Gummiharze, Benzoe, Styrax.

γ) nach Herstellung eines wässerig-alkoholischen Auszuges bei nur teilweise löslichen Harzen und direkte Titration des Auszuges:

Ausführung: Man erschöpft durch Kochen 1 g des fein zerriebenen Harzkörpers mit 30 ccm Wasser durch Erhitzen am Rückflußkühler und darauffolgenden Zusatz von 50 ccm starken Alkohol (96%) und nochmaliges Kochen am Rückflußkühler — 15 Minuten lang für jede Extraktion —, läßt erkalten und titriert, ohne zu filtrieren, mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein bis zur Rotfärbung.

Beisp.: Myrrhe, Bdellium, Opopanax, Sagapen.

2. Durch Rücktitration (S.-Z. ind.):

α) bei völlig oder fast völlig löslichen — esterfreien — Harzen, wobei die Lauge gleichzeitig die Säure bindet und das ganze Harz löst:

Ausführung: 1 g des betreffenden, esterfreien, feinzerriebenen Harzes wird mit 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 50 ccm Benzin in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden — jedenfalls bis zur völligen Lösung oder bis eine weitere Lösung nicht mehr stattfindet — stehen gelassen und mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurücktitriert.

Beisp.: Dammar, Sandarak, Mastix, Guajak, Kopal usw.

β) bei nur teilweise löslichen — esterhaltigen, aber schwer verseifbaren — Harzkörpern, wobei die Lauge die Säure bindet und die sauren Anteile herauslöst.

Ausführung: 1 g des betreffenden esterhaltigen, schwer verseifbaren Harzes — vorher fein zerrieben — wird mit 10 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ - und 10 ccm wässriger $\frac{n}{2}$ -Kalilauge übergossen, in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden stehen gelassen, dann 500 ccm Wasser hinzugefügt und zurücktitriert.

Beisp.: Asa foetida, Olibanum.

γ) bei nur teilweise löslichen, esterhaltigen Harzkörpern unter Verwendung eines wässerig-alkoholischen Auszuges.

Ausführung: 1 g des betreffenden fein zerriebenen Harzkörpers kocht man am Rückflußkühler 15 Minuten mit 50 ccm Wasser, fügt dann 100 ccm starken Alkohol hinzu, kocht nochmals 15 Minuten und läßt erkalten. Man ergänzt die

Flüssigkeit inkl. angewendeter Substanz auf 150 g, filtriert und versetzt 75 g des Filtrates (= 0,5 g Substanz) mit 10 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge, läßt genau 5 Minuten stehen und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück.

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum, Gutti.

δ) bei fast ganz löslichen, esterhaltigen, aber leicht verseifbaren Harzkörpern unter Verwendung des Naturproduktes.

Ausführung: Man nimmt 10 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Lauge, verwendet kein Extrakt oder Lösung oder Auszug, sondern das Naturprodukt, fein zerrieben, und titriert nach 5 Minuten zurück.

Beisp.: Benzoe.

3. Durch Bestimmung der flüchtigen Säuren (bei Gummiharzen mit viel äther. Ölen), (S.-Z. f.).

Ausführung: 0,5 g des Harzproduktes übergießt man in einem Kolben mit etwas Wasser und leitet nun Wasserdämpfe durch. Der erstere Kolben wird in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Wasserdampfkondensation erhitzt.

Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm wässriger $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und taucht das aus dem Kühler kommende Rohr in dieselbe ein. Man zieht genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit destilliertem Wasser ab und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein zurück. In diesem Falle gibt die Säurezahl die Anzahl Milligramme KOH an, welche 500 ccm Destillat von 0,5 g Harzkörper abdestilliert, zu binden vermögen.

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum.

b) Esterzahl (E.-Z.). Stets indirekt zu bestimmen durch Berechnung, und zwar durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl, mit Ausnahme der Fälle, wo die Säurezahl nach a) 3. bestimmt wird und wo Harz- und Gesamtverseifungszahl vorhanden sind: in diesen Fällen läßt sich die Esterzahl nicht berechnen.

c) Verseifungszahl.

1. auf heißem Weg (V.-Z. h.).

α) der Lösung vollständig löslicher Harzkörper:

Ausführung: 1 g des betreffenden Harzkörpers wird gelöst und mit 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde im Dampfbad im Sieden erhalten — unter Aufsetzen eines Rückflußkühlers — und nach Verdünnung mit Alkohol mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurücktitriert.

Beisp.: Fast alle Balsame, Harze, für welche spezielle Methoden noch nicht existieren.

β) der alkoholischen Lösung eines vorher mit Alkohol dargestellten Extraktes von nur teilweise oder schwer löslichen Harzkörpern.

Ausführung: Man verfährt genau so wie bei α), nur nimmt man eine alkoholische Lösung des Extraktes und berechnet auf 1 g Rohprodukt, nicht Extrakt.

Beisp.: Gummiharze, Benzoe, Styrax.

γ) wie α), nur verwendet man die Rohdroge nach vorherigem Wasserzusatz zur Lösung der gummösen Teile.

Beisp.: Myrrhe.

2. auf kaltem Wege (V.-Z k.).

α) mit nur alkoholischer Lauge und Benzin: „V.-Z. auf kaltem Weg“ bei völlig löslichen Harzen.

Ausführung: 1 g des betreffenden Harzkörpers versetzt man in einer Glasstöpselflasche von 500 ccm Inhalt mit 50 ccm Benzin (spez. Gew. 0,700 bei 15° C) und 50 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge, läßt 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert dann mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück; eventuell (bei Perubalsam) sind etwa 300 ccm Wasser zur Lösung der ausgeschiedenen Salze hinzuzufügen.

Beisp.: Perubalsam, Copaivabalsam, Benzoe, Styrax.

β) mit alkoholischer und wässriger Lauge unter jedesmaligem Zusatz von Benzin nacheinander: „fraktionierte Verseifung, inkl. Harzzahl“ und „Gummizahl“ bei unvollständig löslichen Harzkörpern:

Ausführung: Zweimal je 1 g des betreffenden Harzkörpers zerreibt man und übergießt in zwei Glasstöpselflaschen von je 1 Liter Inhalt mit je 50 ccm Benzin (0,700 spez. Gew. bei 15° C), dann fügt man je 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge zu und läßt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken 24 Stunden verschlossen stehen. Die eine Probe titriert man unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken nach Verlauf dieser Zeit mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Diese Zahl ist die „Harzzahl“ (H.-Z.). Die zweite Probe behandelt man weiter, und zwar setzt man noch 25 ccm wässrige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 75 ccm Wasser zu und läßt unter häufigem Umschütteln noch 24 Stunden stehen. Man verdünnt nun mit 500 ccm Wasser und titriert, wie oben, zurück. Die so erhaltene Zahl ist die „Gesamt-Verseifungszahl“ (G.-V.-Z.). Die Differenz von G.-V.-Z. und H.Z. ist die „Gummizahl“ (G.-Z.).

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum, Gutti.

Wir haben heute, nachdem einige Jahrzehnte vergangen sind, auf Grund der umfangreichen Arbeiten von Tschirch und seinen Schülern, Kremel, v. Schmidt und Erban, Mills, Williams, Beckurts, Brüche, Caesar und Loretz, Gehe & Co., E. Dieterich, K. Dieterich, H. Wolff, E. Stock u. v. a. eine große Erfahrung in der Harzanalyse gesammelt und es hat sich im allgemeinen als richtig gezeigt, daß Kremel seinerzeit die Methoden der Fettchemie auf die Harze übertragen hat.

Auch heute noch können wir unsere Erfahrungen in „Leitsätzen“ zusammenfassen, so wie es K. Dieterich damals schon getan hat.

Leitsätze.

Vor dem Jahre 1900 waren die analytischen Werte außerordentlichen Schwankungen unterworfen. An und für sich muß man ja durch die Abweichungen in der Zusammensetzung mit Schwankungen rechnen. Diesem Umstande wurde keine Beachtung geschenkt und dann arbeitete jeder Analytiker nach eigenen — oft direkt verkehrten — Methoden. Das ist heute anders geworden und wenn wir den früheren Fehlwerten nachgehen, finden wir folgendes:

1. Es fehlten einheitliche Methoden und Ausführungsvorschriften.
2. wurden vorhandene Methoden wahllos auf alle Harzkörper übertragen, ohne sich darüber Rechenschaft abzulegen, ob es richtig ist oder nicht.
3. benutzte man nicht die Naturdroge, sondern Extrakte.
4. wußte man nicht, ob die untersuchten Harzprodukte echt, d. h. unmittelbar von der Stammpflanze entnommen, oder verfälscht waren.

Es war daher ein bedeutender Fortschritt, als K. Dieterich für die Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze folgende Sätze formulierte, die auch heute noch gültig sind:

1. Verwendung der Naturdroge zur Analyse.
2. Feststellung einheitlicher Vorschriften zur Ausführung rationaler Methoden.
3. Individualisierung dieser Methoden auf Grund der neuesten Harzchemie.
4. Bevorzugung quantitativer Methoden vor qualitativen — besonders Farben-Reaktionen.
5. Festlegung von Grenznormalwerten auf Grund von Untersuchungen authentisch reiner, vom Stammbaum direkt entnommener Proben.

Im „Speziellen“ sind folgende Punkte bei der Analyse zu beachten:

I. Es ist unter allen Umständen falsch, zur Analyse nur einen Teil des betreffenden Harzes oder Gummiharzes — so z. B. das alkoholische Extrakt — zu verwenden. Es entstehen hierbei Verluste und Veränderungen, welche die Resultate beeinflussen und einen maßgebenden Schluß auf die Rohdroge selbst nicht mehr gestatten. Die für ein Extrakt erhaltenen Werte dürfen also keinesfalls als für das Rohprodukt geltend bezeichnet werden.

II. Noch mehr zu verwerfen ist es, wenn zur Bestimmung dieser Zahlen einmal jene Menge Extrakt herangezogen wurde, die 1 g Rohdroge entsprach, sondern wenn 1 g Extrakt genommen wurde. 1 g Extrakt entspricht aber vielmehr als 1 g Rohdroge und ergibt eine Zahl, die keineswegs der Definition „Säurezahl“ und „Esterzahl“ nahekommt.

III. Bei allen neueren Harzuntersuchungen sollte man nach Möglichkeit die neueste, von Tschirch vorgeschlagene Methode benutzen.

- a) Feststellung der Konstanten an der unveränderten Droge;
- b) Lösen des Harzes in Äther, Eingießen in Petroläther, Sammeln des Niederschlags (Harz a) und Feststellung der S.-Z. und V.-Z. an diesem und dem Rückstand (Harz-R.).

Nur auf diesem Wege scheint man einen tieferen Einblick in die Natur der Harze zu erhalten. Denn die Harze sind sehr empfindliche Körper und vertragen nicht die Anwendung sogenannter „Gewaltmethoden“. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Rückstand der Äther-Petrolätherlösung das primäre Harz darstellt, aus welchem erst infolge Autoxydation das farblose, den Niederschlag a ausmachende Harz entsteht. Die Methode ist bisher an Siam-Benzoe, Tolubalsam, Styrax, Asa foetida, Galbanum und Manila-Elemi erprobt und auf eine weitere Reihe von Harzen übertragbar.

IV. Das vorherige Lösen in heißem Alkohol ohne Verwendung des Rückflußkühlers usw. ist — soweit dies durchführbar — zu vermeiden, da hierdurch speziell bei solchen Körpern, die schwer oder nur teilweise löslich sind, Verluste an flüchtigen Substanzen auftreten.

V. Es sind darum alle Methoden, die durch Zurücktitration verfahren, deshalb praktisch, weil sie die Lauge gleichzeitig als Bindungsmittel der Säure und als

Lösungsmittel benutzen und einen besseren Umschlag von rot in gelb geben, als bei der direkten Titration.

VI. Bei einer Anzahl von Harzen, meist esterfreien, hat sich gezeigt, daß trotz ihrer Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln, doch bei der direkten Titration die Bindung der Säure nicht quantitativ und sofort erfolgt. Es muß bei diesen esterfreien oder schwer verseifbaren Harzen durch Zurücktitration verfahren und der Lauge Zeit zur Bindung der Harzsäuren gelassen werden. Auch bei diesen Harzen ist der Umschlag bei der Rücktitration von rot in gelb sehr scharf.

VII. Auch bei solchen esterfreien oder schwer verseifbaren Harzen, die sich mit geringeren Unterschieden direkt titrieren lassen, hat die Zurücktitration zur Bestimmung der Säurezahl den Vorteil, daß man nicht erst zu lösen braucht, sondern die Lauge als Lösungsmittel mitbenutzt und einen schärferen Umschlag von rot in gelb erzielt, als bei einem von gelb in rot. Die so erhaltenen Zahlen stimmen meist auch besser überein als die direkt titrierten.

VIII. Die bisherigen Verseifungsmethoden hatten öfters den Nachteil, daß sie entweder nur partielle Verseifungszahlen lieferten, oder daß sie schlecht zu titrierende dunkelgefärbte Flüssigkeiten gaben, oder daß sie Zersetzungsprodukte, oder daß sie von vornherein schon deshalb nur relativ brauchbare Zahlen gewinnen ließen, weil nicht die Naturdroge verwendet wurde.

IX. Am besten hat sich bisher — selbstredend nur unter Verwendung des Naturproduktes — die kalte und fraktionierte Verseifungsmethode bewährt, und zwar vor allem deshalb, weil die Verseifungsflüssigkeiten heller gefärbt und besser titrierbar sind.

Es hat sich gezeigt, daß viele Harze schon kalt durch alkoholische Lauge und Benzin, viele durch wässrige und alkoholische Lauge zusammen kalt verseift werden können. Erstere Art ist die „kalte“, letztere die „fraktionierte“ Verseifung; bei letzterer wird die Zahl, welche die alkoholische Lauge und Benzin allein ergibt, „die Harzzahl“, das Resultat von alkoholischer und wässriger Lauge zusammen als „Gesamt-Verseifungszahl“ bezeichnet.

Es hat sich hierbei weiterhin ergeben, daß nach der einfachen, kalten Methode fast alle Balsame und viele Harze und nach der fraktionierten Methode mehrere Gummiharze, überhaupt solche Körper, die Gummi neben Harz enthalten (mit Ausnahme von Myrrhe, Olibanum, Asa foetida) ohne Mitwirkung von Wärme innerhalb 24—28 Stunden verseifbar sind. Bei manchen Gummiharzen hat sich weiterhin ergeben, daß auf diesem Wege nur die Säure gebunden wird, nicht aber eine Verseifung eintritt.

Es sind nämlich kalt verseifbar innerhalb 24—28 Stunden:

Perubalsam	} (Angostura-Bahia-, Carthagena- Maracaibo-Maturin-ostindischer, Para-westindischer Balsam.)	} durch alkoholische Lauge und Benzin allein.
Copairabalsam		
„		
Benzoe	(Siam)	
„	(Sumatra)	
„	(Palembang)	
„	(Padang)	
„	(Penang)	
Myrrhe		
Styrax		
Mekcabalsam		
Ammoniacum	} durch fraktionierte Verseifung.	
Galbanum		
Euphorbium		
Gutti		
Drachenblut		(Socotra)
„		(Sumatra)
Lactucarium		

Weder auf die eine noch auf die andere Art — innerhalb 24—48 Stunden — sind verseifbar:

Asa foedita } es wird bei Verwendung von alkoholischer und wässriger Lauge nur
Olibanum } die Säure gebunden.

Hierzu ist zu bemerken, daß das Benzin, trotzdem es meist nur teilweise löst, keinesfalls weggelassen werden darf.

X. Bei allen Titrationen ist zur Vermeidung von Fehlern Säure- und Verseifungszahl nicht in „einem“ Versuche, sondern in „zwei“ getrennten Versuchen zu bestimmen.

XI. Um möglichst ungefärbte, gut titrierbare Flüssigkeiten zu erhalten, darf man bei allen Balsamen, Harzen, Gummiharzen nicht — wie bei den Fetten und Ölen — von 3 g, sondern nur von 1 g Substanz ausgehen. Wenn auch bei 1 g die Titrationsfehler vergrößert werden, so wiegen sie doch jene Fehler nicht auf, die bei der Titration zu dunkel gefärbter Flüssigkeiten auftreten. Außerdem haben Versuche ergeben, daß die aus 1 g erhaltenen Zahlen, mit denen aus 3 g erhaltenen vollständig stimmen, ja daß sogar die aus 1 g erhaltenen bei hellgefärbten Harzen untereinander noch besser stimmen.

XII. Die Verdünnung einer Flüssigkeit, sei sie eine Lösung oder eine Verseifungsflüssigkeit, darf nur in den seltensten Fällen mit Wasser, meist nur mit Alkohol vorgenommen werden; man verfähre hierbei genau nach der vorgeschriebenen Methode. Wasser bewirkt meist milchige Trübung und eine schlecht zu titrierende Flüssigkeit oder aber es tritt eine Rückzersetzung der Harzseifen ein, so bei Kolophonium, Dammar, Kopal usw.

XIII. Da der Umschlag bei Verwendung von $\frac{n}{2}$ -Lauge bedeutend rascher und damit schärfer eintritt, wie bei Verwendung von $\frac{n}{10}$ -Lauge und da hierbei trotz der inbegriffenen Titrationsfehler die unbestimmten Farbenzwischenstufen, die die Endreaktion zweifelhaft erscheinen lassen, nicht auftreten, so ist es stets praktischer, $\frac{n}{2}$ - und nicht $\frac{n}{10}$ -Lauge zu nehmen.

XIV. Da überall die Naturdroge zu verwenden ist und nicht ein Teil derselben, so ist eine Hauptbedingung, ein wirkliches Durchschnittsmuster zu gewinnen. Man erhält ein solches am besten dadurch, daß man mindestens 100 g der trockenen Droge so fein als möglich zerreibt und dieser größeren Menge ein Durchschnittsmuster entnimmt (vgl. XXIII). Balsame sind stets vorher gut umzuschütteln, Harze, die wasserhaltig sind, wie Styra, sind — nach Entfernung des ausgeschiedenen Wassers — gut durcheinander zu rühren. Gummiharze, die sehr weich sind, und sich schlecht zerreiben lassen, stellt man eventuell kalt oder direkt in eine Kältemischung und wiederholt das Zerreiben, bis ein wirkliches Durchschnittsmuster gewonnen wurde; Wärme ist in jedem Fall zu vermeiden. Zur Entnahme der größeren zu zerreibenden Menge nimmt man, wenn größere Posten vorliegen — beispielsweise ganze Kisten von Benzoe oder ganze Fässer von Styra, oder ganze Ballen von Gummiharzen — stets von mehreren Stellen und nicht nur von einer Stelle Proben. Verwendet man, wie bei Myrrhe, Ammoniacum, Galbanum, Opopanax, Sagapen das Gummiharz direkt, so ist, speziell für die Bestimmung der Säurezahl — sei es direkt oder indirekt — das vorherige Aufschließen mit Alkohol und Wasser am Rückflußkühler — nacheinander — unumgänglich notwendig.

XV. Es ist weiterhin selbstverständlich, daß zur Untersuchung nie „eine“ Analyse maßgebend sein kann, sondern daß zur Gewinnung eines Urteils stets von dem betreffenden Harz zwei Säure-, zwei Ester-, zwei Verseifungszahlen usw. festzustellen und die Mittel als Resultate anzugeben sind. Für alle kalten Verseifungen, überhaupt dort, wo die Flüssigkeiten längere Zeit stehen müssen, sind nur Glasstöpselflaschen von einem Liter Rauminhalt zu verwenden. Schlecht abwiegbare Harzkörper oder Balsame werden mit einem Glasstäbchen abgewogen und das Stäbchen mit in die Verseifungsflüssigkeit bzw. die Glasstöpselflasche hineingeworfen.

XVI. Alle Werte sind für die unveränderte Rohdroge anzugeben und — wenn solche Wasser enthalten — auch auf die wasserfreie Droge zu berechnen. Sie sind aber, um sie mit den Literaturwerten vergleichen zu können, beide anzugeben.

XVII. Die Bestimmung der Jodzahl und Bromzahl ist bisher vernachlässigt worden, weil die Werte zu schwankend waren. Dies lag daran, weil nach den verschiedenen Methoden gearbeitet wurde und die angewandte Methode oft nicht einmal angegeben wurde. Für Schellackuntersuchungen ist die Methode von Wijs zu benutzen. Bei den anderen Harzen sollte in größerem Maßstabe nach der Methode von Margosches gearbeitet werden, weil bisher gut übereinstimmende Zahlen gefunden wurden.

XVIII. Solche Harze, die Säure und Ester enthalten, können selbstredend nur Säure- und Verseifungszahlen, diejenigen, die nur Ester enthalten, nur Verseifungszahlen, und endlich solche, die nur freie Harzsäuren enthalten, nur Säurezahlen liefern.

XIX. Alle quantitativen Methoden sind qualitativ vorzuziehen; vor allem sind diejenigen quantitativen Methoden als brauchbar zu bezeichnen, welche nicht auf solche Harzbestandteile gegründet sind, die minderwertig und in nur geringer Menge in der Droge vorhanden sind, sondern welche auf „Hauptbestandteile“ der Harze Rücksicht nehmen. Ebenso können nur solche Methoden wirklichen Wert beanspruchen, welche auch für verfälschte Harze systematisch ausprobiert und als brauchbar anerkannt worden sind.

XX. Ebenso wie bei den Fetten, liefert auch die Bestimmung der Acetylzahl Anhaltspunkte zur Beurteilung, und das um so mehr, als fast alle Harze Oxysäuren enthalten.

So unterscheiden sich die Acetylprodukte der Terpentine wesentlich untereinander und vom Ausgangsprodukt; ebenso liegen die Verhältnisse bei Dammar, Kopal usw.¹ Über die Carbonyl- und Methylzahlen und die Harzalkohole und Harzsäuren vgl. Ch. Rev. 1898, Nr. 10.

XXI. Im allgemeinen lassen sich die Untersuchungsmethoden der Fette und Öle wohl auf die Balsame, Harze und Gummiharze übertragen, jedoch ist hierbei zu beachten, daß die Harze als Gemische, und zwar als nicht immer homogene, durch die Gewinnungsarten und äußere Einflüsse oft beliebig veränderte Gemenge, nicht mit „einer“ Methode beurteilt werden können, sondern daß die jeweilige Methode dem betreffenden Harz oder Balsam oder Gummiharz entsprechend angepaßt werden muß. Schon eine geringe Abweichung von der genau gefaßten Vorschrift bringt Veränderungen in den Resultaten hervor.

Das von Wetzel angestrebte Verfahren, für alle Harze eine Methode zu benutzen, müßte noch weiter erprobt werden.

XXII. Von Indikatoren hat sich Phenolphthalein bewährt; bei dunkel gefärbten Flüssigkeiten ist Alkaliblau zu nehmen. Selbstverständlich sind die Lösungen dann auch gegen die verschiedenen Indikatoren einzustellen.

XXIII. Die zur kalten und fraktionierten Verseifung verwendete alkoholische Kalilauge muß so hergestellt sein, daß sie möglichst hochprozentig an Alkohol ist, d. h. man verwendet 96%igen Alkohol und filtriert von dem unlöslichen K_2CO_3 ab.

XXIV. Die Zerkleinerung und Pulverisierung der Harze (vgl. VIII) und Gummiharze und aller solcher Produkte, die beim Zerreiben kleben, darf in Rücksicht auf die aromatischen Bestandteile nicht durch vorheriges wochenlanges Erhitzen der Produkte im Trockenschrank, überhaupt nicht durch vorheriges Erwärmen vorgenommen, sondern muß so bewerkstelligt werden, daß man die betreffenden Harzprodukte an einen recht kalten Ort legt und auf diese Weise zu möglichst harten, pulverisierbaren Körpern umwandelt; wo dies im Großen durchgeführt werden soll, empfiehlt es sich, diese Fabrikation im Winter vorzunehmen.

Übergänge der Harzkörper untereinander und die Namen derselben.
Zum Schluß der allgemeinen Abteilung noch einige Worte über die Namen der Harze und über die Übergänge der einzelnen Harze unter-

¹ Vgl. hierüber H. A. 1897, 39—44.

einander und ihre Beziehungen zueinander. Da wir Namen für die Harze gebrauchen — wie Dammar, Kopal, Elemi, Kino usw. — die nicht ein Harz speziell bedeuten, so werden durch diese „Sammelnamen“ selbstredend leicht Übergänge und Verwechslungen veranlaßt. Derartige Nomenklatur-Zweideutigkeiten sind im speziellen Teil besonders erwähnt und die Übergänge von Kino zum Drachenblut, von Bdellium zu Myrrhe, von Terpentinarzen zu Dammar und Kopal, die zum Teil nahe verwandten Namen wie Resina Caranna, Gomart-Gummi, Res. Kikekunemalo, Anime, Tacamahak und Elemi u. a. m. besonders hervorgehoben. Auch die oft verschieden benannten Handelssorten tragen viel zu mancher Zweideutigkeit bei.

II. Spezieller Teil.

Einleitung.

Vor der speziellen Abhandlung der einzelnen Harzprodukte machen sich noch einige allgemeine Bemerkungen nötig, welche in folgendem erst vorausgeschickt sein mögen:

Unter der Bezeichnung „meist übliche Methode“ ist bei der Bestimmung der Säure-Ester-Verseifungszahl diejenige gemeint, welche nichts Spezielles vorschreibt, sondern in derselben Weise, wie bei den Fetten, also nach Hübl verfährt; zur Bestimmung der Säurezahl nämlich: Lösen in Alkohol und direkte Titration mit $\frac{n}{2}$ -Lauge und Phenolphthalein. Zur Bestimmung der Verseifungszahl $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler kochen, nach Erkalten zurücktitrieren, und zwar unter Verwendung von alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Lauge und wässriger $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure. Esterzahl durch Berechnung (siehe auch Allgemeiner Teil, Untersuchungsmethoden „Esterzahl“).

Die mehrfach aufgeführten petrolätherischen Anteile nach Hirschsohn sind so erhalten, daß vom Petroläther die bei 40° oder 60° oder 80° C übergehenden Anteile zur Extraktion verwendet wurden und dann die Trockenlegung des Gelösten bei 120° C bis zum konstanten Gewicht bewerkstelligt wurde. In anderen Fällen wurde dann die Lösung bei 17° C verdunstet und der Rückstand nach Eintreten des konstanten Gewichtes gewogen. Die Bezeichnungen: Petroläther 40° C Siedepunkt und Petroläther 17° C und 120° C sind also, wie oben ausgeführt aufzufassen. Alle spezifischen Gewichte beziehen sich, wenn nichts näheres vermerkt, auf die Temperatur von 15° C.

Weiterhin sei für die Analyse und die hierzu nötigen Wägungen ein praktischer Fingerzeig gegeben: Bei den Harzen, welche, wie weiches Elemi, Styrax usw. schmierige oder balsamähnliche Beschaffenheit haben, ist das Abwägen, besonders in die Literflaschen mit engem Hals (zur kalten und fraktionierten Verseifung) unbequem, da das Harz am Rand anhaftet und nur langsam abläuft. Man verfährt dann so, daß man einen kleinen Teil des Harzes auf ein Uhrglas bringt, dieses tariert, dann ein kleines Glasstäbchen mit ungefähr 1 g — dem Augenmaß nach — durch Eintauchen beschickt und dann das Glasstäbchen mit dem Harz zusammen direkt in die Flasche wirft. Durch Rückwägung des Uhrglases bestimmt man das angewandte Gewicht. Auf diese Weise umgeht man oben erwähnte Mißstände. Betreffs Gewinnung von Durchschnittsmuster bei festen Harzkörpern vgl. Allgem. Teil spez. Leitsätze Nr. XXIV.

Häufiger vorkommende Abkürzungen:

A. d. Ph.	= Archiv der Pharmacie.
Ph. C.	= Pharmazeutische Centralhalle.
Ph. Ztg.	= Pharmazeutische Zeitung.
Ch. Rev.	= Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie.
H. A.	= Helfenberger Annalen (K. Dieterich).
Ch.-Ztg.	= Chemiker-Zeitung, Köthen.
Ap.-Ztg.	= Apotheker-Zeitung.
Südd. Ap.-Ztg.	= Süddeutsche Apotheker-Zeitung.
Ö. Ch.-Ztg.	= Österreichische Chemiker-Zeitung.
Ph. P.	= Pharmazeutische Post.
N. z. Pr. d. A.	= Notizen zur Prüfung der Arzneimittel 1889 (Kremel).
D. d. H. A.	= Decennium der Helfenberger Annalen (E. Dieterich).
R.-E.	= Real-Enzyklopädie (Geißler-Möller).
I.-D.	= Inaugural-Dissertation.
G.-B. u. H.-B.	= Geschäftsbericht und Handelsbericht.
Ap.-Ztg. R.	= Apotheker Zeitung: Repertorium.
D. A.-B. 6	= Deutsches Arzneibuch 6. Ausgabe.
F.-Z.	= Farben-Zeitung, Berlin.
F. L.	= Farbe und Lack, Hannover.
Ch. U.	= Chemische Umschau, Stuttgart.
Tr. Pfl.	= Tropenpflanzer, Berlin.
Ztschr. angew.	= Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin.
Sf.-Ztg.	= Seifensieder-Zeitung, Augsburg.
E. B. z. A.	= Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 4. Aufl., Berlin 1916.
H. u. H.	= Tschirch, Harze und Harzbehälter, 2. Aufl. 1906.
H. d. Pha.	= Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, 3. Bde. in 6., Leipzig, Tauchnitz.

Definition

der

1. Säurezahl (direkt und indirekt): Die Anzahl Milligramme KOH, welche die freie Säure von 1 g Harz bei der direkten oder Rücktitration zu binden vermag.

2. Säurezahl der flüchtigen Anteile: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 500 g Destillat von 0,5 g Gummiharz (Ammoniacum, Galbanum), mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen.

3. Verseifungszahl (heiß und kalt): Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g Harz bei der Verseifung auf kaltem oder heißem Wege zu binden vermag.

4. Harzzahl: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit nur alkoholischer Lauge zu binden vermag.

5. Gesamt-Verseifungszahl (fraktionierte Verseifung): Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit alkoholischer und wässriger Lauge nacheinander behandelt in summa zu binden vermag.

6. Gummizahl: Die Differenz von Gesamtverseifungs- und Harzzahl.

7. Esterzahl: Die Differenz von Verseifungs- und Säurezahl.

8. Acetylzahl: Die Differenz von Acetylverseifungs- und Acetylsäurezahl.

9. Carbonylzahl: Die Procente Carbonylsauerstoff der angewandten Substanz.

10. Methylzahl: Die Menge Methyl, welche 1 g Harz ergibt.

11. Fällungspunkt: Die Anzahl Zehntelkubikzentimeter Wasser welche erforderlich sind, um in einer bestimmten alkoholischen Harzlösung eine Fällung hervorzurufen.

Es bedeutet:

S.-Z. d.	= Säurezahl direkt bestimmt.
S.-Z. ind.	= Säurezahl durch Rücktitration bestimmt.
S.-Z. f.	= Säurezahl der flüchtigen Anteile.
E.-Z.	= Ester-Zahl.
V.-Z. h.	= Verseifungszahl heiß.
V.-Z. k.	= Verseifungszahl kalt.
H.-Z.	= Harzzahl.
G.-V.-Z.	= Gesamt-Verseifungszahl.
G.-Z.	= Gummi-Zahl.
A.-Z.	= Acetyl-Zahl (resp. A.-S.-Z., A.-E.-Z., A.-V.-Z.).
C.-Z.	= Carbonyl-Zahl.
M.-Z.	= Methyl-Zahl.
J.-Z.	= Jod-Zahl.
F.-P.	= Fällungspunkt.
Erw.-P.	= Erweichungspunkt.
Schm.-P.	= Schmelzpunkt.

Bei den Vorschriften für die Berechnung der Werte ist die neueste Tabelle der Atomgewichte zugrunde gelegt worden.

A. Balsame.

1. Canadabalsam.

Balsamum Canadense.

Abstammung und Heimat. *Abies balsamea* (L.) Miller, *Abies canadensis* (L.) Miller, *Abies canadensis* Mich., *Pinus Fraseri* Pursh, *Tsuga canadensis*, Coniferen.

Nordamerika, Kanada, Provinz Quebec.

Chemische Bestandteile nach Tschirch und Brüning: 14% Canadinsäure, $C_{19}H_{34}O_2$, 0,3% Canadolsäure $C_{19}H_{28}O_2$, 48—50% Canadinol-säure (α -Säure $C_{19}H_{30}O_2$; β -Säure $C_{19}H_{30}O_2$), 5% Canadoren $C_{21}H_{40}O$, 23—24% ätherisches Öl. Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Bitterstoff. Die Canadolsäure ähnelt sehr der Abietinsäure.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Der Canadabalsam ist vollkommen klar, von hellgelber, fast grünlicher Farbe und schwach fluorescierend. Der Geruch ist angenehm aromatisch, der Geschmack bitter. An heißes Wasser gibt er Bitterstoff ab. In absolutem Alkohol ist der Balsam nur teilweise löslich. (Vgl. auch „Terpentine“: *Tereb. argenteratensis*, Straßburger T.)

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Kolophonium, venet. Terpent, Oregonbalsam (s. d.), Balsam von *Abies amabilis*.

Analyse. Im allgemeinen sind die analytischen Daten über den Canadabalsam sehr spärlich vorhanden. Hirschsohn fand, daß Cana-

balsam mit geringem Rückstand in Petroläther löslich ist, daß aber mehr Petroläther, später hinzugefügt, Trübung hervorruft.

Es wurden bisher zum Teil S.-Z., dann aber auch E.-Z. und V.-Z. bestimmt.

A. Kremel fand:

S.-Z. d.	83,0	E.-Z. . . .	—	} nicht bestimmt.
	81,3	V.-Z. h. . .	—	

Die S.-Z. d. wurde so festgestellt, daß ca. 1 g in starkem Alkohol gelöst und mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge direkt titriert wurde.

F. Dietze fand:

	I.	II.	III.
S.-Z. d. . .	84,89	85,93	84,40
E.-Z. . . .	4,54	9,83	9,00
V.-Z. h. . .	89,43	95,76	93,40

Die Titration der S.-Z. d. wurde wie oben bei Kremel ausgeführt; die V.-Z. h. wurde nach der meist üblichen Methode (vgl. Spez. T. Einl.) festgestellt.

E. Dieterich fand:

S.-Z. d. . . 84,00—86,80

Löslichkeit:

Chloroform	} völlig löslich	Äther	} fast völlig bis vollständig löslich
Essigäther		Terpentinöl	
Benzol			
Alkohol 90%, 90, 90—93,58% löslich			
Petroläther 83,46—92,73% löslich			

Die S.-Z. d. wurde nach der Kremelschen Methode festgestellt.

Tschirsch und Brüning fanden:

S.-Z. d.	82,18—86,10	V.-Z. k. . .	24 St. 94,24
S.-Z. ind.	84,56—85,09	V.-Z. h. . .	1 St. 101,24

Löslichkeit:

Äther	} völlig löslich	Äthylalkohol	} nur zum Teil löslich unter Hinterlassung eines weißen Rückstandes
Amylalkohol		Methylalkohol	
Benzol		Aceton	
Chloroform		Eisessig	
Terpentinöl		Essigäther	
Tetrachlorwasserstoff		Petroläther	
Schwefelkohlenstoff			
Toluol			

G. Weigel untersuchte verschiedene Canadabalsame, welche in ihren Eigenschaften von den üblichen Balsamen abwichen. Farbe dunkler, Geruch strenger, nicht so angenehm wie beim Canadabalsam. Beim Lösen von 1 g Balsam in 30 ccm 96%igem Alkohol entstand nur eine schwache Trübung.

S.-Z. . .	105—108
V.-Z. . .	111,5—122

Es wird angenommen, daß diese Balsame mit dem „Oregonbalsam“ (siehe diesen) identisch bzw. verfälscht waren.

Die von E. Dieterich angegebenen Jodzahlen werden hier ausgeschlossen, da dieselben unzuverlässig sind; neuerdings gewinnen aber die J.-Z. nach Margosches mehr und mehr an Bedeutung, da sie sich auch bei Harzen als durchaus brauchbar erwiesen haben. Für Canada-balsam sind bisher noch keine bestimmt worden.

Gregor und Bamberger bestimmten Methylzahlen und fanden die Werte = 0.

Das Capillarbild des Canadabalsams wurde von E. Stock nach der von ihm angegebenen Methode — vgl. Allgem. Teil, spezielle Leitsätze — festgestellt, nur daß als Lösungsmittel hier Xylol genommen wurde.

Gorodkow bestimmte den Stickstoffgehalt des Canadabalsams und fand ihn mit 0.

Über den Nachweis von Kolophonium in Balsamen und Harzen nach Storch-Morawski vgl. „Kolophonium“.

Literatur.

E. Dieterich, D. d. H. A., 27. — F. Dietze, Südd. Ap.-Ztg. 1897, Nr. 44. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 159. 188. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Tschirch u. Brüning, A. d. Ph. 1900, 487. — E. B. z. A. IV, 1916. — Weigel, Ph. C. 48, 976 (1908). — Rabak, Pharm. Rev. 1905, 46. — Kremers, Pharm. Rev. 1904, 293. — Tschirch, Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, 44. — Ph. Ztg. 1899, Nr 77. — Gorodkow, Ch. Ztg. 1900, Rep. 193.

2. Amabilis-Balsam.

Balsamum amabilis.

Abstammung und Heimat. Abies amabilis.

Nordamerika.

Chemische Bestandteile. Noch nicht ermittelt.

Durch Destillation mit Wasserdampf wurden 40,3% ätherisches Öl erhalten. Dasselbe war farblos, spez. Gew. bei 22° C 0,852 mit der spez. Drehung $[a]_D = -14^{\circ}$, 24. Hauptbestandteil Pinen, in geringeren Mengen Limonen.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Der Balsam ist flüssig, hellgelb, etwas trübe mit ausgesprochenem Limonengeruch.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Der Amabilisbalsam wird zum Fälschen des Canadabalsams benutzt.

Analyse.

Rabak fand:

spez. Gew. bei 22° C 0,969
S.-Z. 44

Die 10%igen Lösungen des Balsams in Äther und Alkohol waren optisch inaktiv.

Literatur.

Rabak, Pharm. Rev. 1905, 46. — Ph. C. 46, 689 (1905).

3. Oregon-Balsam.

Abstammung und Heimat. Douglastanne, Pseudotsuga mucronata, Pseudotsuga Douglassi Carr. (Syn. Abies mucronata Rafin).

Westl. Nordamerika von Oregon bis Mexiko, besonders in den Rocky Mountains.

Chemische Bestandteile. Die Darstellung der kristallisierten Harzsäuren aus dem Balsam stieß auf große Schwierigkeiten, gelang aber schließlich mit Hilfe von Eisessig. Die Schm.-P. der bisher aus den einzelnen Mustern dargestellten Säuren lagen bei 154—155° C, einmal bei 135—136° C. Der Drehungswinkel in 10%iger alkohol. Lösg. betrug 3,37 im 100-mm-Rohr und 7,13 im 200-mm-Rohr (Abietinsäure?). Die starke Linksdrehung des Öles und die ebenfalls vorhandene Linksdrehung der in geringer Menge dargestellten Harzsäuren läßt den Schluß zu, daß andere Körper von starker Rechtsdrehung in dem Balsam enthalten sein müssen. Ein linksdrehendes ätherisches Öl, welches durch Wasserdampfdestillation erhalten wurde, einen angenehmen Terpengeruch besaß, spez. Gew. von 0,822—0,873 und $a_D = -34^{\circ} 37'$ bis $39^{\circ} 55'$.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Ist im Geruch und Aussehen dem Canadabalsam sehr ähnlich, nur etwas dunkler gefärbt.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Kommt an Stelle von Canadabalsam in den Handel und wird zum Fälschen desselben benutzt.

Analyse. Analytische Daten über diesen Balsam sind äußerst spärlich. E. Kremers fand:

spez. Gew.	0,993—1,01
$a_D =$	$-1^{\circ} 16' - 4^{\circ} 13'$
S.-Z.	102—116

G. Weigel fand:

S.-Z.	105 —108
V.-Z.	111,5—122

Löslichkeit:

1 g Balsam löste sich in 30 ccm 96%igem Alkohol mit schwacher Trübung.

Es könnte also die Löslichkeit in Alkohol und die S.-Z. als Unterscheidungsmerkmal herangezogen werden.

Literatur.

Kremers, Pharm. Rev. 1904, 293. — Weigel, Ph. C. 48, 976 (1908). — Tschirch, H. u. H. 547.

Copaivabalsame.

Balsamum Copaivae (offizinell im D.A.-B. 6).

Abstammung und Heimat. Verschiedene Copaiferaarten wie *Copaifera Jaquinii*, *Desfontaines*, *Copaifera Langsdorffii* Desfontainer, *Copaifera guyanensis* Desfontaines, *Copaifera coriacea* Martius usw. Caesalpiniaceen. Südamerika, Ostindien und Afrika.

Chemische Bestandteile. Zwischen 40—60% ätherisches Öl und 40—60% Harz.

Die älteren Untersuchungen sind nicht immer maßgebend, weil vielfach Balsame unbekannter Herkunft geprüft wurden. Erst in den letzten Jahrzehnten hat man auf die Provenienz der zu prüfenden Balsame geachtet und die da gefundenen Ergebnisse können zur Richtschnur dienen. Für den Maracaibobalsam fanden Tschirch und Keto 25—30% Harz, welches aus Harzsäuren und Resenen besteht.

Von den Resenen ist eines in Alkohol löslich, das andere nicht. Außerdem fanden sie Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$ F. 128—129° und β -Metacopaivasäure $C_{22}H_{32}O_4$ oder $C_{16}H_{24}O_3$? F. 89—90° C.

Die Resene des Parabalsams sind ebenfalls in Alkohol löslich und unlöslich. Die isolierte Harzsäure hat die Formel $C_{24}H_{32}O_3$ und F. 145 bis 148°; sie wurde Paracopaivasäure genannt. Außerdem wurde die Homoparacopaivasäure $C_{18}H_{28}O_3$ (?) erhalten.

Im Illurinbalsam findet sich vornehmlich die bereits genannte Illurinsäure, die einbasisch ist und zwei Doppelbindungen wie die Abietinsäure enthält, mit der sie wahrscheinlich verwandt ist.

Nach den Untersuchungen von Tschirch und Weil sind die Gurjunbalsame in der Zusammensetzung sehr verschieden, das Gurjuresinol hat die Formel $C_{15}H_{26}O$ ($C_{15}H_{25}OH$) und F. 131—132°. Es ist in Alkalien unlöslich und mit der Copaivasäure des Handels, Hirschsohns Neutralkörper, Machs Metacholestol und Flückigers krist. Gardschanharz identisch. — Aus einem von Dipt. turbinatus gesammelten Balsam wurde das Gurjuturboresinol $C_{30}H_{30}O_2$ F. 126 bis 129° C isoliert.

Alle Copaivabalsame enthalten Bitterstoff.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Man unterscheidet dick- und dünnflüssige Balsame; es kommt aber zuweilen vor, daß zuerst dickflüssige Balsame nach einiger Zeit dünnflüssig werden (Tschirch). Als Vertreter des dickflüssigen ist der „Maracaibo“- (Venezuela-) als derjenige der dünnflüssigen der „Para“- (Maranhäm)-Balsam zu nennen. Die übrigen bleiben meist in der Mitte. Die meisten Balsame, wie der „Gurjunbalsam“, zeigen eine starke grüne Fluorescens. Im Handel sind in der Hauptsache die Maracaibobalsame und Parabalsame. Als Ersatz der offiziellen dicken Maracaibobalsame wird „Maturinbalsam“, „Angostura“- und „Cartagenabalsam“ empfohlen. Der Geruch ist bei allen sehr stark und aromatisch, der Geschmack bitter und kratzend. „Bahia-“, „Cartagena-“ und „Surinambalsame“ sind kaum mehr im Handel. Der „Baume à cochon“, welcher wie Copaivabalsam wirkt und verwendet wird, stammt nach Hartwich von einer Burseracee und zwar *Hedwigia balsamifera*. Ebenso liefert *Humiria floribunda* einen nach Benzoe riechenden Balsam, der ebenso wie Copaivabalsam gegen Gonorrhöe angewendet wird (Hartwich).

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Die officinellen Balsame werden mit Gurjunbalsam, fetten Ölen (Ricinöl, Olivenöl), Styrax, Koloophonium, Terpentin, Terpentinöl, Paraffinöl usw. verfälscht, die anderen Balsame öfters untereinander verwechselt oder verschnitten. Der Maracaibobalsam wird meist mit dünnflüssigen Parabalsamen verfälscht.

Analyse. Es gibt wohl kaum einen Balsam — außer dem Perubalsam — der in bezug auf seine Prüfung so viel untersucht worden ist, wie der Copaivabalsam. Fast alle Sorten, wie Angostura-, Bahia-, Cartagena-, Maracaibo-, Maturin-, Gurjun-, Para-, Surinam- und westafrikanischer Balsam wurden geprüft. Daß gerade der Maracaibobalsam,

als der offizinelle des D.A.-B. besonders oft untersucht wurde, brauche ich nicht besonders hinzuzufügen. Der Hauptgrund, warum die Ansichten und Ergebnisse der einzelnen Autoren so stark abweichen, ist darin zu suchen, daß die Reinheit der untersuchten Balsame meist sehr viel zu wünschen übrig ließ, ja daß es nicht immer sicher war, daß als „garantiert rein“ bezeichnete Balsame auch wirklich rein waren, klagen doch Caesar und Loretz in ihrem Bericht von 1901 darüber, daß geklärte Balsame billiger zu kaufen seien wie ungeklärte und diese Klage wiederholt sich immer wieder.

Es wird und ist vielmehr zu verschiedenen Zeiten auch verschieden gefälscht worden. Auf diese Verhältnisse haben Gehe & Co., der Oil Paint and Drugg Reporter, Caesar und Loretz, K. Dieterich u. v. a. hingewiesen. Unendlich ist die Zahl der qualitativen Reaktionen resp. ihre Modifikationen nach Ulex, Wagner, Maisch, Proeter, Guibourt, Dierbach, Raleigh, Chrestien, König, Lowe, Gerber, Rose, Thorn, Gutnik, Vigne, Vallet, Redwood, Hager, Wimmel, Gehe & Co., Enell, Muter, Hirschsohn, Maupy u. a. m. E. Prael hat die erste große und eingehende Arbeit über die verschiedenen Copaivabalsame geliefert und auch Harz und ätherisches Öl quantitativ bestimmt. Später hat dann A. Kremel die quantitative Methode, Bestimmung des spez. Gew., S.-Z., E.-Z. und V.-Z. eingeführt. Aber auch hier gehen die Ansichten über die Brauchbarkeit dieser Kennzahlen sehr auseinander. Während Beckurts und Brüche für die Jodzahlen eintreten, halten Wimmel, Gehe & Co. und K. Dieterich wenig von dieser letzten Prüfung; es scheint aber, daß die Jodzahlmethode von Margosches auch für die Untersuchung der Balsame eine Rolle spielen wird. Man muß auch hier noch wichtiges Material herbeischaffen.

Die in die moderne Harzanalyse eingeführte Bestimmung der S.-Z., E.-Z. und V.-Z. war zweifellos ein Fortschritt und die Festlegung von Grenzzahlen eine Notwendigkeit. Es wurde aber schon früh (1901) darauf hingewiesen, daß zum Nachweis von Verfälschungen die S.-Z. und V.-Z. allein keinen Anhaltspunkt geben und später (1911) ist nochmals wiederholt worden, daß mit den S.-Z. und V.-Z. die Echtheit eines Balsams nur dann erwiesen wird, wenn zuvor die Abwesenheit von Kolophonium und Gurjubalsam sichergestellt ist.

Aber auch die Festlegung von Grenzzahlen kann sich zu einem zweiseitigen Schwerte auswachsen und der Copaivabalsam ist ein Beispiel dafür. Das D.A.-B. 5 hatte für diesen Balsam entsprechende Grenzwerte festgelegt gehabt. Caesar und Loretz wiesen schon 1912 darauf hin, daß die Begrenzung der S.-Z. u. V.-Z. nicht richtig sei, weil es Balsame zuverlässiger Herkunft gäbe, deren Zahlen unter denen des D.A.-B. 5 lägen. Und noch vor wenigen Jahren konnte man die beachtenswerte Tatsache erleben, daß in den Listen von Import- und Großhandelshäusern mehrere Sorten Copaivabalsam aufgeführt waren, die alle den Bedingungen des D.A.-B. 5 entsprechen sollten, aber im Preise wesentliche Unterschiede aufwiesen. Das gibt doch sicher zum Nachdenken Anlaß und unwillkürlich muß man sich fragen, ob hier nicht

eine „Veredelung“ des Naturproduktes stattgefunden hat. Aus diesen Gründen ist es auch zu erklären, daß das neue D. A. -B. 6 die Bestimmung der S.-Z. und V.-Z. ganz weggelassen hat. Das besagt aber nicht, daß man diese Konstanten nun überhaupt nicht mehr bestimmen soll; im Gegenteil: in Verbindung mit den anderen Untersuchungsmethoden werden sie zweifellos gute Dienste leisten. „Bei der Beurteilung der Kennzahlen ist (jedoch) zu berücksichtigen, daß es sehr darauf ankommt, wie alt der Balsam ist, da alle Copaivabalsame der Autoxydation unterliegen, d. h. mit der Zeit ‚verharzen‘ und dabei dickflüssiger werden“ (Tschirch).

Durch die vielen Verfälschungen ist das Interesse für Copaivabalsam in der Heilkunde in den letzten Jahren stark zurückgegangen.

Gregor und Bamberger ermittelten für Copaivabalsam Methylzahlen; jedoch haben dieselben deshalb keinen Wert, weil die Provenienz des Balsams nicht angegeben ist.

Ebenso ist die Angabe von Gorodkow, der Copaivabalsam enthalte Spuren von Stickstoff, auch nur bedingt verwertbar, weil auch hier die nähere Angabe fehlt.

4. Angostura-Copaivabalsam.

Über diesen Balsam liegen nur wenige Angaben vor.

Praël fand: Spez. Gew. 0,980—1,009, 59,90 % Harz, 40,10 % ätherisches Öl, spez. Gew. desselben 0,906.

Beckurts und Brüche fanden:

S.-Z. d.	99,6	V.-Z. h.	99,6
E.-Z.	0,0	Spez. Gew.	1,022

Die S.-Z. d. wurde durch Titration der Lösung (1 g in q. s. 95%igem Alkohol) mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein, die V.-Z. h. durch Kochen von 1 g mit 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge 15 Minuten am Rückflußkühler und nachfolgender Titration mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure bestimmt.

Dohme und Engelhardt geben das spez. Gew. mit 0,991 an.

K. Dieterich hat mehrere Angosturabalsame nach der von ihm für Maracaibobalsam (siehe dort) angegebenen Methode untersucht und folgende Werte gefunden:

	I	II	III
S.-Z. d.	79,52	83,00	75,87
	80,70	83,50	76,32
E.-Z.	16,24	8,36	16,07
	17,38	7,94	16,19
V.-Z. k.	95,76	96,36	91,54
	98,08	91,44	92,51

Diese Zahlen weichen von denen von Beckurts und Brüche ab, was dafür sprechen dürfte, daß letztere, wie sie selbst annehmen, ein verfälschtes Produkt unter Händen hatten.

Bei der Essigsäureanhydrid-Schwefelsäureprobe tritt blaugviolette Färbung ein.

Neuerdings ist der Angosturabalsam wieder im Handel anzutreffen und es wäre zu erwägen, ob derselbe nicht neben dem Maracaibo medizinische Verwendung finden könnte. Beide Balsame sind durchaus gleichwertig eine Tatsache, auf die ja schon Gehe & Co. vor Jahren hingewiesen haben. Bei einer Entscheidung dieser Frage müßte aber noch festgestellt werden, ob unter der Bezeichnung „Angosturabalsam“ stets ein und dasselbe Produkt in den Handel kommt; schon früher wurde darauf aufmerksam gemacht, daß verschiedene Produkte im Handel anzutreffen sind.

Bedauerlich ist, daß neueres analytisches Material in größerem Umfange nicht vorliegt.

Schimmel & Co. fanden (1905):

spez. Gew.	0,9882	S.-Z.	85,88	} nach D.A.-B.4 in einem Gange bestimmt
α_D	+ 26,3 ⁰	E.-Z.	3,53	
n_D^{20}	1,51603	V.-Z. k.	96,4	
S.-Z. d.	86,54	Ölausbeute	52,3%	

Utz fand (1906):

S.-Z.	78,62	V.-Z. k.	89,6
E.-Z.	14,04	V.-Z. h.	92,7

E. Stock fand (1912):

spez. Gew.	0,984	E.-Z.	12,09
S.-Z. d.	80,05	V.-Z. k.	93,14

Diese Zahlen stimmen mit den von K. Dieterich gefundenen gut überein.

Für das ätherische Öl des Balsams fanden Gildemeister und Hoffmann:

spez. Gew.	0,9161	S.-Z.	10,9
α_D	- 2 ⁰ 20	E.-Z.	0
n_D^{20}	1,50169		

Das Öl war löslich in 5,5 Vol. 95%igen Alkohols¹.

5. Bahia-Copaivabalsam.

Auch für diesen Balsam liegen nur wenige analytische Daten vor: Praël fand: Spez. Gew. 0,980, 59,80% Harz, 40,20% ätherisches Öl, spez. Gew. desselben 0,908.

Beckurts und Brüche fanden:

	I	II
S.-Z. d.	73,0	97,5
E.-Z.	0,0	15,2
V.-Z. h.	73,0	112,7
spez. Gew.	0,962	1,031 (!)

Die betreffenden S.-Z. d., E.-Z., V.-Z. h. wurden nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) bestimmt. Auf Grund weiterer und

¹ Die Literaturzusammenstellung erfolgt für alle Copaivabalsame am Ende dieser Abteilung: „Copaivabalsame“.

zwar qualitativer Prüfungen glauben die Autoren beide Balsame als zweifelhaft ansehen zu sollen.

Da auch Bahiabalsam heute im Handel kaum anzutreffen ist, so mögen obige und die folgenden schwankenden Zahlen nur registriert sein, ohne ihnen vorläufig irgendwelche maßgebende Bedeutung beilegen zu wollen.

K. Dieterich hat ebenfalls Bahiabalsam untersucht, und zwar nach seiner bei Maracaibobalsam (s. d.) angegebener Methode und folgende Werte gefunden:

1. Balsam aus der K. D.-schen Sammlung (zweifelloch echt!)

	I	II
S.-Z. d. . . .	81,09	81,27
E.-Z.	5,08	6,08
V.-Z. k. . . .	86,17	87,32

2. Ein aus Hamburg stammender Balsam (zweifelloch verfälscht!)

	I	II
S.-Z. d. . . .	64,19	64,25
E.-Z.	1,76	2,60
V.-Z. k. . . .	65,95	66,85

Während der Balsam 1 in Alkohol fast völlig klar löslich war (nur geringe Trübung), war der Balsam 2 dünnflüssiger und in Alkohol trübe und nur teilweise löslich. Es blieben viele große Flocken zurück. Nr. 2 war zweifelloch verfälscht (vielleicht mit Paraffinöl). Nr. 1 war zweifelloch echt.

Schimmel & Co. fanden (1905):

spez. Gew. . . .	0,9603	S.-Z. d. . . .	57,9
a_D	+ 0,3	V.-Z. k. . . .	67,4
n_D	1,50693		

Utz fand (1906) für:

ungeklärten Balsam

S.-Z.	75,8—78,6	V.-Z. h. . . .	67,0— 95,5
E.-Z.	8,4—19,7	V.-Z. k. . . .	98,3—101,1

geklärten Balsam

S.-Z.	47,7	V.-Z. h. . . .	60,4
E.-Z.	12,6	V.-Z. k. . . .	61,8

van Itallie fand für den ziemlich dünnflüssigen Balsam:

spez. Gew. . . .	0,9603
S.-Z.	57,90
V.-Z.	67,40

bei einem Gehalt an ätherischem Öl von 63,93%. Es erscheint fraglich, ob dieser Balsam echt war, denn Praël gibt den Gehalt an ätherischen Öl mit nur 40,20% an. Möglich ist es auch, daß der Praëlsche Balsam einen Teil seines ätherischen Öles durch Oxydation verloren hat.

Der Bahiabalsam gibt mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eine ähnliche Reaktion wie der Surinambalsam (s. d.).

Für das ätherische Öl geben Caesar und Loretz (1912) an:

a_D im 200-mm-Rohr - 7° 0'.

Gildemeister und Hoffmann fanden (1913):

spez. Gew.	0,888—0,909	S.-Z.	0,5—7,9
α_D	—8° bis —28°	E.-Z.	bis 4 (in einem Fall 14,9)
n_D^{20}	1,494—1,497		

Das Öl ist löslich in 5—10 Vol. 95%igen Alkohols.

Evans fand (1909/10):

spez. Gew. 15,5° C	0,888—0,909
α_D	—2,7° bis —28°
Ausbeute an Öl	44—60%.

6. Cartagena-(Columbia-)Copaivabalsam.

Für diesen Balsam fanden

Praël: Spez. Gew. 0,958, 46,20% Harz, 53,80% ätherisches Öl.

Beckurts und Brüche fanden:

S.-Z. d.	88,9	V.-Z. h.	88,9
E.-Z.	0,0	Spez. Gew.	0,988

S.-Z. d. und V.-Z. h. wurden, wie oben beim Angosturabalsam, also nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) bestimmt.

Gehe & Co. empfehlen wie oben den Angostura-, so hier den Cartagena-balsam als Ersatz des Maracaibobalsams.

K. Dieterich hat mehrere Cartagenabalsame nach der von ihm für Maracaibobalsam (s. d.) ausgearbeiteten Methode untersucht und folgende Werte gefunden:

	I	II	III
S.-Z. d.	{ 49,00	62,30	87,75
	{ 49,40	62,76	88,23
E.-Z.	{ 56,20	41,15	4,55
	{ 87,17	40,90	4,67
V.-Z. k.	{ 105,20	103,45	92,30
	{ 106,57	103,57	92,90

Nr. III stimmt gut mit den Zahlen von Beckurts und Brüche überein, Nr. I und II scheinen zweifelhafte Produkte zu sein.

E. Stock fand (1914) nach der bei Maracaibobalsam üblichen Methode:

S.-Z. d.	90,4
E.-Z.	5,7
V.-Z. k.	96,1

Der Balsam war als garantiert echt bezeichnet.

Auch das ätherische Öl dieses Balsams wurde geprüft.

Kebler fand: 53% ätherisches Öl, Siedepunkt desselben 250 bis 265°C.

Gildemeister und Hoffmann fanden (1913):

spez. Gew.	0,894—0,910
α_D	—2° 30' bis —23°

Praël fand:

spez. Gew.	0,904
--------------------	-------

Evans fand:

	1909	1910	1910/11
spez. Gew. 15,5°	—	0,895—0,896	0,894—0,910
α_D	—16,50° bis —18°	—30° bis —40°	—2,50° bis —22,50° (1mal + 0,50°)
Ölausbeute %	56—64	—	40—52

7. Maracaibo-(Venezuela-)Copaivabalsam.

Dieser, jetzt officinelle, dicke Balsam hat bereits öfters eine quantitative Prüfung erfahren:

Praël fand: Spez. Gew. 0,983—0,995, 54,80—61,43% Harz, 38,57 bis 45,20% ätherisches Öl.

A. Kremel fand:

	I	II
S.-Z. d.	73,0—75,0	76,0

Die S.-Z. d. wurde durch direkte Titration mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge, E.-Z. und V.-Z. h. wurden nicht bestimmt.

Beckurts und Brüche fanden:

	I	II	III
S.-Z. d.	98,0	79,3	95,8
E.-Z.	0,0	19,7	5,4
V.-Z. h.	98,0	99,0	100,8
Spez. Gew.	0,995	0,973	0,991

Die Bestimmung der S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) durchgeführt.

E. Dieterich fand:

S.-Z. d.	76,52—94,90
E.-Z.	0,47—8,75
V.-Z. h.	80,27—100,80

Löslichkeit in:

Äther	} vollständig löslich
Chloroform	
Petroläther	
Terpentinöl	
Schwefelkohlenstoff	} fast völlig löslich
Alkohol 90%	
Essigäther	

S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) festgestellt, nur mit dem Unterschied, daß die Verseifungsflüssigkeit bis zum Verschwinden der Alkohole eingedampft, wieder aufgenommen und erst dann titriert wurde.

Über den Nachweis von Ricinusöl im Copaivabalsam gibt L. Maupy eine Anleitung. Der Nachweis beruht darauf, daß Ricinusöl in Gegenwart von Kali- oder Natronhydrat bei der trockenen Destillation unter anderen Produkten auch Sebacinsäure und Caprylalkohol liefert. Die Sebacinsäure erhält man durch Zersetzen der gebildeten Seife mit Mineralsäuren. Sie ist in kochendem Wasser leicht löslich. Zur Prüfung auf Ricinusöl werden 10 g des verdächtigen Copaivabalsams mit 10 g trockenem Natriumhydrat erhitzt, wobei sich das ätherische Öl in Form

weißer Dämpfe verflüchtigt. Bei Gegenwart von Ricinusöl gewahrt man dann den ausgeprägten Geruch nach Caprylalkohol. Die sich in zwischen in zwei Schichten, eine untere flüssige und eine obere wachsartige trennende Masse verrührt man mit einem Glasstab, läßt erkalten, versetzt mit 50 g Wasser, erhitzt und filtriert die Masse durch ein genäßtes Filter. Die Sebacinsäure scheidet sich dann im Filtrat aus, aus ihrer schwach sauren Lösung in kochendem Wasser erhält man durch Versetzen mit Bleiessig das weiße Bleisalz.

Ein weiteres Verfahren zur Feststellung des Ricinusölverschnittes gibt Beitter an; schüttelt man den Balsam mit 60%iger Chloralhydratlösung, dann ergibt sich, falls Ricinusöl zugegen ist, eine trübe Mischung, während andernfalls die Mischung klar wäre.

Überhaupt mißt Beitter der Verwendung von Chloralhydratlösung große Bedeutung bei: er schüttelt den Balsam mit 80%iger Chloralhydratlösung, worauf sich das ätherische Öl abscheidet, welches er zur Anstellung der Farbenreaktionen verwendet.

K. Dieterich versuchte dann, die Methoden der Copaivabalsamuntersuchung ausschließlich auf das quantitative Gebiet überzuleiten durch Bestimmung der S.-Z., V.-Z. und E.-Z. Es war zweifellos ein Verdienst, daß eine einheitliche Arbeitsweise festgelegt wurde, aber schon nach wenigen Jahren kam man zu der Überzeugung, daß diese Zahlen allein für den Beweis der Reinheit oder Verfälschtheit des betr. Balsams nicht maßgebend waren, weil die Lieferanten des Copaivabalsams gelernt hatten, die Balsame auf die betreffenden Zahlen einzustellen, d. h. bei ihrem unsaubereren Handwerk bedienten sie sich ebenfalls des analytischen Laboratoriums. Mit der Erkenntnis dieser Tatsache war dann auch diesen Bestimmungsmethoden das sichere Fundament entzogen; man mußte neben der S.-Z., V.-Z. und E.-Z. noch andere Methoden heranziehen, kehrte auch wieder zu den Farbenreaktionen zurück. — Das von K. Dieterich ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung dieser Zahlen ist nach wie vor durchaus brauchbar, nur hat Panchaud kleine Abänderungen getroffen, um Ersparnisse zu erzielen. Außerdem schreibt er die Indikatormenge vor (siehe unten).

K. Dieterich legte für normalen Maracaibobalsam folgende Grenzzahlen fest:

spez. Gew.	0,980—0,990	E.-Z.	3,0—6,0
S.-Z. d.	75,0—85,0	V.-Z. k.	80,0—90,0

Weigel fand:

spez. Gew.	0,959—0,961
--------------------	-------------

van Itallie legte fest:

spez. Gew.	0,960—0,996
S.-Z.	75—85
E.-Z. höchstens	14

und gibt als Korrektur für jeden Wärmegrad beim spez. Gew. 0,00064 (nach Schreier und Darnier) an.

Caesar und Loretz fanden:

spez. Gew.	0,970—0,990
--------------------	-------------

und das schwedische Arzneibuch X fordert:

spez. Gew. . . .	0,940—0,966
S.-Z.	74—86
V.-Z.	80—92

Das neue D. A.-B. 6 hat auf die Bestimmung der S.-Z. und V.-Z. verzichtet, verlangt nur

spez. Gew. . . .	0,920—0,995
------------------	-------------

Tschirch fand für einen verbürgt echten Balsam:

spez. Gew. . . .	0,999	E.-Z.	6,7
S.-Z.	85,4	J.-Z.	159,2

und für die Löslichkeit:

Chloroform	} vollständig löslich
Schwefelkohlenstoff	
Benzol	
Äther	1 Vol. Balsam in 19 Vol. Äther
Petroläther	bis 2 Vol. klare Lösung, beim Überschuß gelbliche flockige Fällung
Alkohol absol.	in gleichen Volumen trübe und setzte nach einigem Stehen weiße Flocken ab
Alkohol 95 %	} ähnlich wie mit absol. Alkohol
Aceton	
Eisessig	

E. Stock fand (1912):

spez. Gew. . . .	0,989	E.-Z.	6,4
S.-Z.	82,6	V.-Z. k. . . .	89,0

Löslichkeit:

Äther	} vollständig löslich
Chloroform	
Petroläther	
Schwefelkohlenstoff	} 89 % löslich
Alkohol	
Essigäther	

Das Verfahren zur Bestimmung obiger Kennzahlen nach K. Dietrich ist folgendes:

a) S.-Z. d. Man löst 1 g Balsam in 200 ccm starkem Alkohol (96 %) und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur Rotfärbung. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 28,08 erhält man die S.-Z.

b) V.-Z. k. 1 g Balsam übergießt man in einer Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 50 ccm Benzin (spez. Gewicht 0,700). Man stellt 24 Stunden wohl verschlossen in Zimmertemperatur beiseite und titriert nach Verdünnung mit starkem Alkohol mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert, gibt die V.-Z.

c) E.-Z. durch Berechnung.

Es ist unbedingt erforderlich, daß genau nach dem Dieterichschen Verfahren gearbeitet wird, also S.-Z. und V.-Z. in zwei getrennten Arbeitsgängen bestimmt werden.

Nun benutzt K. Dieterich sehr große Mengen Alkohol zur Lösung des Balsams, was insofern seine Berechtigung hat, als bei der Titration leicht Hydrolyse eintreten kann. In einigen Fällen zeigte es sich aber, daß eine Verringerung der Alkoholmenge ohne Beeinträchtigung der erhaltenen Zahlen stattfinden kann. Panchaud fand, daß beim Copaivabalsam bei der Bestimmung der S.-Z. eine Alkoholmenge von 50 ccm hinreichend ist.

Dagegen gab der gleiche Autor an, daß in der Menge des zugesetzten Indi-

Untersuchungsbefunde nach K. Dieterich.

Balsamum Copaivae	Spez. Gew. b.15°C	S.-Z. d.	V.-Z. k.	E.-Z.	
Maracaibobalsam (das zu den folgenden Verfälschungen verwendete Produkt) . .	0,985	77,31— 78,12	80,32—83,41	3,01— 5,29	
Maracaibobalsam (aus der K. D.schen Sammlung, 3 Jahre alt)	1,001	93,88— 93,33	97,56—101,35	3,68— 7,02	
obiger Maracaibobalsam	+ 10% Gurjunbalsam.	0,987	70,20— 71,13	76,35— 78,64	6,15— 7,51
	+ 20% „ . .	0,985	62,68— 63,90	71,56— 71,83	7,93— 8,88
	+ 30% „ . .	0,983	55,92— 56,14	75,09— 82,03	19,13—25,89
	+ 10% Olivenöl (gewöhnl.)	0,982	71,87— 72,11	112,48—113,55	40,61—41,44
	+ 20% „ . . .	0,974	63,39— 64,66	104,74—104,87	40,21—41,35
	+ 30% „ . . .	0,967	58,46— 58,56	122,86—124,80	64,40—66,24
	+ 10% Ricinusöl . .	0,986	68,43— 69,89	93,79— 97,96	25,36—28,07
	+ 20% „ . . .	0,983	63,14— 63,32	102,94—105,46	39,80—42,14
	+ 30% „ . . .	0,980	56,80— 58,19	114,15—115,95	57,35—57,76
	+ 10% Sassafrasöl . .	0,994	69,98— 70,75	75,14— 75,44	4,69— 5,16
	+ 20% „ . .	1,001	61,96— 64,13	68,40— 68,56	4,43— 6,44
	+ 30% „ . .	1,010	55,73— 57,00	59,30— 62,14	3,57— 5,14
	+ 10% Terpentinöl .	0,986	69,43— 70,69	79,74— 86,64	10,31—15,95
	+ 20% „ .	0,981	63,56— 63,98	76,97— 75,75	12,19—12,99
	+ 30% „ .	0,972	56,58— 57,29	70,00— 70,77	13,42—13,48
	+ 10% Terpentin (venet.)	0,992	81,14— 82,74	85,70— 90,58	4,56— 7,84
	+ 20% „ . . .	0,996	85,44— 85,76	89,76— 90,59	4,32— 4,83
	+ 30% „ . . .	0,999	88,36— 89,07	95,06— 97,80	6,70— 8,73
	+ 10% Kolophonium .	0,995	85,03— 85,40	95,13—102,34	10,10—16,94
	+ 20% „ .	1,003	95,91— 97,47	102,65—103,03	5,56— 6,74
+ 30% „ .	1,018	105,70—106,25	110,49—111,17	4,79— 4,92	
+ 10% Paraffin (flüss.)	0,975	68,90— 69,41	75,98— 77,09	7,08— 7,68	
+ 20% „ „	0,963	61,41— 62,41	70,67— 72,38	9,26—10,17	
+ 30% „ „	0,951	54,55— 56,11	78,09— 79,04	22,93—23,54	

kators eine Fehlerquelle liege; er schreibt daher bei der Bestimmung der S.-Z. 10 Tropfen und bei der V.-Z. nur 1 Tropfen Phenolphthalein vor.

An Stelle der Literflaschen bei der V.-Z.-Bestimmung verwendet er 200-ccm-Kolben, was sich sehr brauchbar erwiesen hat.

K. Dieterich hatte vergleichende Untersuchungen auf Grund seiner Methode an einer ganzen Reihe von Balsamen angestellt; die Resultate sind in vorhergehender Tabelle zusammengestellt und können auch heute noch als Orientierung dienen, ein ausschlaggebender Wert kommt ihnen nicht zu.

In den letzten Jahren gehen die Balsam-, Veredler“ vielfach andere Wege; ihre Methoden haben sich „verfeinert“ entsprechend den Fortschritten der analytischen Kenntnisse. Der früher vielfach genommene Gurjunbalsam wird nicht mehr benutzt; an seine Stelle ist der afrikanische Balsam getreten. Der Geruch wird mit Cedernholzöl aufgebessert und die Konsistenz durch Zusatz von Kolophonium und anderen Harzen erzielt. Hardwickiabalsam und Segurabalsam werden ebenfalls benutzt, in der Hauptsache aber die ätherischen Öle der verschiedenen Balsame.

Die Untersuchungsmethoden mußten daher auch andere Wege gehen und die Wasserdampfdestillation zwecks Gewinnung der ätherischen Öle ist bei der Balsamprüfung unbedingt erforderlich. Für diese Untersuchung benötigt man bis 100 g Balsam; die geringste Menge dürfte wohl 40 g sein. Zur vollständigen Destillation von 40 g Balsam sind 5—6 Stunden erforderlich. Das Destillat wird im Scheidetrichter gesammelt, zwecks Trennung von Wasser und Öl absitzen lassen und das Öl für sich mit Natriumsulfat getrocknet. Darauf wird filtriert; falls sich das Öl nicht restlos gewinnen läßt, ist es zweckmäßig, dasselbe mit etwas Äther herauszulösen und dann den Äther entweder auf dem Wasserbade oder im Vakuum zu entfernen. Das Öl wird dann der Prüfung unterworfen, und zwar bestimmt man die optische Drehung des unverdünnten Öles und stellt außerdem mit diesem noch Spezialprüfungen an. In den meisten Fällen genügt die Bestimmung der optischen Drehung, um sich über die Reinheit des Balsams Gewißheit zu verschaffen; es ist aber erforderlich, daß nur frisch destillierte Öle für die Drehungsbestimmung benutzt werden, weil die Mono- und Sesquiterpene sehr leicht verharzen und dadurch eine Änderung der Kennzahlen eintritt. Zeigt das ätherische Öl eine Rechtsdrehung oder liegt der gefundene Drehungswinkel noch unter $-2,0^{\circ}$, dann ist der Balsam sehr verdächtig. In diesem Falle — und überhaupt da, wo das Resultat kein eindeutiges Ergebnis zeitigt — empfiehlt es sich, das Öl im Vakuum der fraktionierten Destillation zu unterwerfen und die einzelnen Fraktionen zu untersuchen. Deußen empfiehlt für die Ausübung der Destillation einen Kolben wie er umstehend abgebildet ist; in den seitlichen Hals gibt man das Thermometer, dagegen wird in den Haupthals eine unten spitz ausgezogene Capillare bis nahe an den Boden eingeführt (Abb. 1). Das Öl muß in mindestens drei Fraktionen zerlegt werden, kann man mehr erhalten, desto besser. Die Anwendung einer Einsatzvorlage, wie sie in den Abb. 2 u. 3 dargestellt sind, empfiehlt sich

sehr; das Arbeiten geht rascher vor sich und das Vakuum braucht nicht unterbrochen zu werden.

Zur Erzielung des Vakuums genügt die Benutzung einer gut ziehenden Wasserstrahlpumpe. Als Verschuß für die Kolben verwendet man gute Korke, keine Gummistopfen, und die Heizquelle bestehe aus einem Metall-, Öl- oder Luftbade, keinesfalls aus der freien Flamme. Destillationsgeschwindigkeit ein Tropfen pro Sekunde.

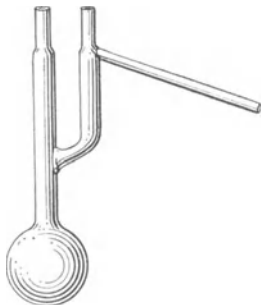


Abb. 1. Fraktionskolben.

Copaivabalsamöl ist meist farblos, schwach gelblich oder hat einen bläulichen Schimmer. Der Geschmack ist bitter, kratzend und der Geruch charakteristisch dem des Balsams.

Analytische Daten für Copaivabalsamöl sind vielfach festgelegt worden.

Präel fand (1885):

spez. Gew. 0,897—0,905

Weigel fand (1908) bei 15 Proben:

α_D -5° bis -28°

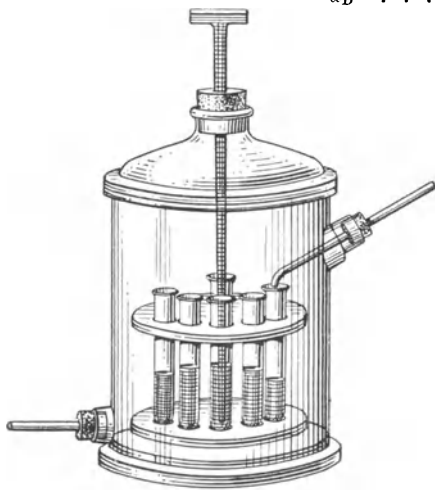


Abb. 2.

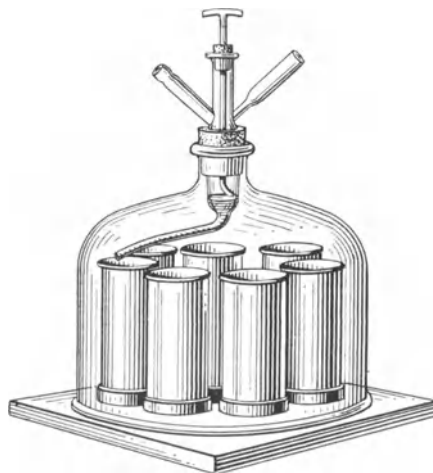


Abb. 3.

Abb. 2 und 3. Einsatzvorlage für Vakuumdestillationen.

Eibner fand (1908):

spez. Gew. 0,900—0,908
 S.-P. 255—263—265° C
 n_D 1,496—1,499
 α_D $-8^\circ 59'$ bis $-19^\circ 51'$
 J.-Z. 295,5 324,3 329,6

und sagt, daß sich durch die J.-Z. die einzelnen Öle sehr gut unterscheiden lassen.

Wallach fand (1912):

spez. Gew. 20° 0,9003
 a_D $-14^{\circ} 55'$

Gildemeister und Hoffmann fanden (1912) als Grenzwerte:

spez. Gew. 0,900—0,905
 a_D $-2^{\circ} 30'$ bis -12°
 $n_D 20$ um 1,498
 S.-Z. 0,9—1,0
 E.-Z. 1—1,6

löslich in 5—6 Vol. 95%igen Alkohols.

Deußen und Eger fanden (1912):

spez. Gew. 0,9037
 a_D $-3^{\circ} 87'$

J. D. Riedel (1913):

a_D -6° bis -13°

Caesar und Loretz haben sich zu verschiedenen Zeiten mit der Prüfung des Copaivabalsamöles beschäftigt und fanden als Drehung (1912):

Maracaibo naturell $-5^{\circ} 1'$ bis $-7^{\circ} 8'$
 „ D.A.-B. 5. $-3^{\circ} 0'$ (soll verfälscht sein)
 (1913) Maracaibo echt $-11^{\circ} 4'$
 (1914) „ „ $-6^{\circ} 2'$ bis $-16^{\circ} 6'$

glaubten aber, eine Zahlengrenze noch nicht festlegen zu können und empfahlen, nur solche Balsame zu kaufen, deren ätherisches Öl mindestens $a_D^{20} - 2^{\circ} 5'$ zeige.

van Itallie will (1919) die Drehungsgrenze auf mindestens -7° festgelegt haben und die 1923 erfolgte Ausgabe der britischen Pharmacopöe verlangt:

Sdp. 250—275 $^{\circ}$
 spez. Gew. $15,5^{\circ}$ 0,896—0,910 $_5$
 a_D -7° bis -35°
 $n_D 25^{\circ}$ 1,494—1,500

löslich in 20 Volumen 90%igen Alkohols und in jedem Verhältnis in absolutem Alkohol.

Man könnte heute auf Grund der gefundenen Resultate für Maracaibobalsamöl folgende Grenzwerte festlegen. -2° bis -20° .

Mit dem ätherischen Öl werden dann auch regelmäßig die Farbenreaktionen angestellt. Bezüglich der Verfälschung mit Gurjunbalsam siehe unter „Gurjunbalsam“.

Den Nachweis von Kolophonium kann man mit den Hager und Bosettischen Reaktionen erbringen, welche wie folgt ausgeführt werden:

a) nach Hager: „1 g genau gewogener Balsam wird mit 10 ccm Salmiakgeist gut durchgeschüttelt und im mit Gummistopfen verschlossenen Reagensglas 24 Stunden beiseite gestellt. In dieser Zeit soll er nicht gelatiniert sein.“

b) nach Bosetti: „Wird 0,9 g Balsam und 0,1 g Kolophonium in einem Reagensglase unter gelindem Erwärmen gelöst, der Lösung 10 g 10%iges Ammo-

niak zugesetzt und das Gemisch stark geschüttelt und verkorkt beiseite gestellt, so darf dies Gemisch innerhalb 24 Stunden keine Gallerte bilden.“

Die letztere Reaktion ist die bessere; das D. A.-B. 6 läßt auf einen Zusatz von Kolophonium nicht prüfen. Nach den Angaben von K. Dieterich erhöht ein Kolophoniumzusatz das spez. Gew. und die S.-Z. d. (siehe oben); man hüte sich aber, ein Urteil nur auf Grund dieser Bestimmung zu fällen.

Terpentin und Terpentinöl sind sofort am Geruch zu erkennen, wenn eine Kleinigkeit des Balsams auf dem siedenden Wasserbade erhitzt wird. Außerdem ist es möglich, durch Destillation derartige Zusätze zu erkennen; das ätherische Öl wird mit Wasserdampf aus dem Balsam abgeschieden (siehe oben) und nun der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Während reines Copaivabalsamöl erst bei 250° C siedet, gehen die Anteile von Terpentin (und Terpentinöl) schon bei 160—170° C als Vorlauf über und können durch das Nitroschlorid identifiziert werden (siehe Gildemeister-Hoffmann: Die ätherischen Öle, 2. Aufl., I. 311).

K. Dieterich versuchte, mit seiner Methode eine Beimengung von fetten Ölen und Paraffin nachzuweisen. Wie aus den oben mitgeteilten Zahlen hervorgeht, wird die V.-Z. bei Gegenwert dieser Stoffe erhöht. Das D. A.-B. 6 läßt 1 g Balsam in einer flachen Porzellanschale 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzen. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur soll dann eine klare, spröde, leicht zerreibliches Harz zurückbleiben, während durch einen Zusatz von fetten Ölen oder Paraffin (Paraffinöl) der Rückstand klebrig und schmierig wird. Diese Methode birgt dann eine schwere Fehlerquelle, wenn der sorgfältigen Auswahl der Schale keine Aufmerksamkeit gewidmet wird. Halbkugelförmige Schalen oder sogar solche, die einen „flachen“ Boden haben, halten häufig mehr oder weniger ätherisches Öl zurück, wenn durch die Verdunstung des ätherischen Öles an der Oberfläche infolge Oxydation eine Verdickung (Erhärtung) eintritt. In diesem Falle wird der Rückstand dann nicht hart, sondern mehr oder weniger weich bleiben und zu Fehlschlüssen Anlaß geben. Es empfiehlt sich daher hierfür, eine nicht allzu kleine Krystallisierschale aus Glas zu nehmen, auf deren Boden sich der Balsam in ganz feiner Schicht ausbreiten kann; außerdem ist es gut, wenn die Schale über Nacht stehenbleibt und erst am anderen Morgen beobachtet wird. Oft habe ich es erlebt, daß „nach dem Erkalten“ der Rückstand nicht ganz fest war, dagegen am anderen Morgen spröde und hart. In der Praxis dürfte eine Verfälschung mit Paraffinöl wohl nie in Frage kommen.

Den Rückstand behandelt man dann mit absolutem, oder warmem 90%igen Alkohol. Ist der Balsam mit fetten Ölen versetzt, wird ein mehr oder weniger großer Rückstand bleiben, dagegen ist der Rückstand löslich, wenn der Balsam rein oder mit Ricinusöl versetzt ist. Bei vollständiger Löslichkeit wäre dann noch auf einen Gehalt an Ricinusöl zu prüfen. Hier leisten die Verfahren von E. Schmidt und Maupy gute Dienste.

a) nach Schmidt: Einige Gramm Balsam werden mit der 3—4fachen Menge 90%igen Alkohol geschüttelt; der Alkohol nimmt den größten Teil des Ricinus-

öles auf. Die klare alkoholische Lösung wird abgeschüttelt, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Natronkalk innig gemischt. Das Gemenge wird in einem trockenen Reagenzglas erhitzt; ist Ricinusöl zugegen, zeigen sich schon sehr bald die kräftigen, aromatischen Gerüche nach Önanthaldehyd (Önanthol). Es ist empfehlenswert, stets Vergleichsproben anzustellen.

b) nach Maupy: Ein Gemenge von 10 g Balsam mit 10 g trockenem Natriumhydroxyd werden in einer Silber-, Nickel- oder Kupferschale erhitzt, wobei das ätherische Öl in Form von weißen Dämpfen weggeht. Ist Ricinusöl zugegen, tritt der Geruch nach Caprylalkohol auf. Sobald die erste Einwirkung des NaOH auf den Balsam vorüber ist, trennt sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten, in eine untere, weiße flüssige und in eine obere, gelbliche wachsartige. Solange die Masse noch warm ist, wird sie mit einem Glasstabe gut durcheinandergührt und erkalten gelassen. Das Reaktionsgemisch wird jetzt braun; ohne aber diese Färbung abzuwarten, setzt man 50 g Wasser zu und erhitzt das Ganze zum Sieden. Es wird heiß durch ein angefeuchtetes Doppelfilter filtriert. Säuert man das Filtrat mit Salzsäure an, scheidet sich Sebacinsäure aus, die man aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schm.P. der Säure 133° C, sie krystallisiert in glänzend weißen Plättchen.

Wichtig ist es dann noch, die Löslichkeit des Balsams in verschiedenen Lösungsmitteln zu ermitteln, weil sich hier eine ganze Reihe von Anhaltspunkten ergeben. Bereits weiter oben sind einige Angaben gemacht worden. Das D. A.-B. 6 verlangt von Copaivabalsam, daß er mit Chloroform, Essigsäure oder absolutem Alkohol klare oder opalisierend getrübe Lösungen gibt, die nur Spuren ungelöster Teile enthalten dürfen. Ferner soll 1 ccm Balsam mit 1 ccm Petroleumbenzin eine klare Lösung ergeben, die nach weiterem Zusatz von Petroleumbenzin opalisierend oder flockig trübe wird. van Itallie sagt, daß, da ein guter Balsam in gleichen Teilen absol. Alkohol klar löslich sei, der Verdacht des Verschnittes mit fetten Ölen vorliege, wenn die Lösung trübe sei.

Utz hat noch darauf hingewiesen, daß sich Zinnchlorürlösung als Balsamreagens eigne: schüttelt man Copaivabalsam mit der Lösung, dann färbt sich das Reagens orange, während die darunter befindliche chloroformhaltige Balsamlösung farblos ist.

8. Maturin-Copaivabalsam.

Dieser aus Venezuela stammende Balsam besteht aus 55% Harz und 45% ätherischem Öl und fluoresciert schwach.

Die analytischen Daten sowohl vom Balsam wie auch von ätherischem Öl sind sehr spärlich.

Für den Balsam fand Praël:

spez. Gew. . . . 0,983

A. Kremel fand:

S.-Z. d. 77,1

E.-Z. und V.-Z. h. nicht bestimmt.

Die S.-Z. d. wurde wie oben bei Maracaibobalsam bestimmt.

F. Dietze fand:

S.-Z. d. 78,17

E.-Z. 4,26

V.-Z. h. 82,43

Die Zahlen wurden nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) erhalten.

Dietze empfiehlt diesen Balsam als Ersatz des officinellen Maracaibobalsams, was um so berechtigter erscheint, als die Kennzahlen des Maturin- mit denen des Maracaibobalsams gut übereinstimmen, was bei den anderen Copaivabalsamen bekanntlich nicht der Fall ist.

K. Dieterich hat nach seiner für Maracaibobalsam (s. dort) ausgearbeiteten Methode Maturinbalsame untersucht und folgende Werte gefunden:

	I	II
S.-Z. d. . . .	78,52	82,73
E.-Z.	12,86	9,29
V.-Z. k. . . .	91,38	92,02

E. Stock fand (1923) für zwei Balsame:

	I	II
spez. Gew. . .	0,995	1,080
S.-Z. d. . . .	80,94	83,90
E.-Z.	10,04	8,08
V.-Z. k. . . .	90,98	91,98

Caesar u. Loretz fanden (1913):

S.-Z.	82,27—92,10
V.-Z.	89,57—99,12

und neuerdings (1924):

spez. Gew. . .	1,150
V.-Z.	92,58
S.-Z.	84,16 + 84,72
Gurjunprobe	negativ

Der Balsam mischt sich klar mit absolutem Alkohol; ebenso mit Petroläther, dagegen tritt bei weiterem Zusatz von Petroläther flockige Trübung ein. Erwärmt man 1 g Balsam auf dem Wasserbade 3 Stunden lang, dann hinterbleibt nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur etwas klebendes Harz.

Diese Zahlen stimmen untereinander ganz gut überein.

Neben dem Balsam hat man dann auch das ätherische Öl desselben untersucht, weil dieses vornehmlich zum Verfälschen anderer Balsame benutzt werden soll.

Praël stellte das spez. Gew. desselben mit 0,898 fest.

Gildemeister u. Hoffmann fanden (1913):

spez. Gew.	0,899—0,904
α_D	$-7^\circ 30'$ bis $-10^\circ 10'$
n_D^{20}	1,497—1,500
S.-Z.	0—0,6
E.-Z.	0,9—3,6

Das ätherische Maturinbalsamöl ist löslich in 5—6 Vol. 95%igen Alkohols.

Riedel legte folgende Drehungszahlen fest (1914):

für den Balsam	+ 35°
für das Ätheröl	- 9°
für das Harz nach der Destillation	+ 10°

Deußen u. Eger fanden (1912):

spez. Gew. 0,8962
 α_D $-10^{\circ} 30'$

Caesar u. Loretz ermittelten zu verschiedenen Zeiten die optische Drehung des Öles und fanden im 200-mm-Rohr für:

Maturin naturell (1912) . .		— 16° 3'
„ „ (1913) . .	von verschie- denen Import- firmen stam- mend	— 20° 2'
„ „ „ . .		— 19° 5'
„ „ „ . .		— 17° 5'
„ „ „ . .		— 20° 1'
„ „ (1914) . .		— 24° 0'

Die von Gildemeister u. Hoffmann gefundenen Drehungszahlen wären, da sie im 100-mm-Rohr bestimmt wurden, zu verdoppeln, um einen Vergleich mit den Zahlen von Caesar u. Loretz zu bekommen. Im großen und ganzen stimmen die Zahlen überein, nur die 1914 gefundenen Werte liegen stark abseits; da Caesar u. Loretz angeben, daß der geprüfte Balsam nicht verfälscht war, müßte weiteres Zahlenmaterial gesammelt werden, um Grenzwerte festlegen zu können. Jedenfalls ist die Bestimmung der optischen Drehung des ätherischen Balsamöles auch hier äußerst wichtig.

9. Ostindischer (Gurjun-)Copaivabalsam.

Der Gurjunbalsam kommt in ungleichartiger Beschaffenheit zu uns, und zwar hinsichtlich Konsistenz, Farbe und Verhalten zu Lösungsmitteln. Die Ursache ist in der Herkunft und Gewinnungsweise zu suchen. Die besseren Sorten sind im auffallenden Licht grünlichgrau, etwas trübe und schwach fluoreszierend, bei durchscheinendem Licht rotbraun und klar. Im Geruch stimmt der Gurjunbalsam mit dem Copaivabalsam überein, dagegen ist er im Geschmack etwas bitterer, aber nicht kratzend.

Früher wurde der Gurjunbalsam ausgiebig zum Verfälschen des Maracaibobalsams benutzt; jedoch berichteten (bereits 1913) Caesar u. Loretz, daß diese Verfälschungen seltener werden, weil jetzt das ätherische Öl des afrikanischen Balsams weitgehender herangezogen würde.

Der Gurjunbalsam ist mehrfach untersucht worden. Es wäre aber zweckmäßig, wenn bei allen analytischen Angaben die Herkunft des geprüften Gurjunbalsams angegeben würde, weil man erst dadurch sichere und einwandfreie Daten erhält.

A. Kremel fand:

	I	II	III	IV
S.-Z. d. . .	20,0	19,3	14,2	5,8

S.-Z. d. nach der meist üblichen Methode bestimmt, E.- und V.-Z. h. nicht bestimmt.

Kebler fand: Spez. Gew. bei 15° C 0,9796, äth. Öl: 54%.

Beckurts u. Brüche fanden:

S.-Z. d.	8,7	V.-Z. h.	8,7
E.-Z.	0,0	spez. Gew.	0,955

E. Dieterich fand:

S.-Z. d.	6,5—7,4
E.-Z.	10,30—11,20
V.-Z. h.	16,80—18,60

Löslichkeit in:

Alkohol 90%	} vollständig löslich
Chloroform	
Essigäther	
Benzol	
Terpentinöl	} fast vollständig löslich
Äther	
Petroläther	
Schwefelkohlenstoff.	

Die Bestimmungen wurden nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) ausgeführt, mit der unter Maracaibobalsam bei demselben Autor angegebenen Modifikation. In neuerer Zeit hat K. Dieterich, ebenso wie Maracaibo- und Parabalsam, so auch den Gurjunbalsam nach seiner bei Maracaibobalsam angegebenen Methode untersucht.

K. Dieterich fand:

spez. Gew.	0,955—0,965	E.-Z.	1,0—10,0
S.-Z. d.	5,0—10,0	V.-Z. k.	10,0—20,0

Später fand derselbe Autor:

	I	II
S.-Z. d.	10,80	10,64
	10,98	10,77
E.-Z.	14,00	14,83
	15,37	15,00
V.-Z. k.	24,80	25,47
	26,35	25,77

Die Zahlen stimmen mit denen von Beckurts und Brüche und E. Dieterich überein, nicht aber mit den teilweise sehr hohen Säurezahlen, wie sie Kremel fand.

Für einen direkt aus Ostindien eingeführten Balsam geben Schimmel & Co. an: Der Balsam war grünlichbraun und schwach fluorescierend, bei durchfallendem Licht hellbraun

spez. Gew.	0,9705	E.-Z.	0,9
S.-Z.	7,65	$n_D 20^\circ$	1,51532

Über das ätherische Öl (60%) dieses Balsams siehe später.

Für Cochinchinabalsam geben Gildemeister und Hoffmann folgende Zahlen:

spez. Gew.	0,95—0,97	$n_D 20^\circ$	1,510—1,516
α_D	-23° bis -70°	Gehalt an ätherischem Öl	60—75%

Die beiden eben beschriebenen Balsame dürften identisch sein.

Gurjunbalsam von den Philippinen beschreibt Clover, er gibt aber leider keine analytischen Daten an.

Über einen Balsam von Britisch Malaya berichten Gardner und Van:

Die Farbe desselben war dunkel, schmutzigbraun. Die Trübung ließ sich durch Filtration leicht beseitigen. Bei gewöhnlicher Temperatur und bei 150° eingetrocknet hinterbleibt ein trockener, spröder Rückstand. Der Balsam mischt sich in jedem Verhältnis mit rohem Leinöl und Terpentinöl.

spez. Gew.	0,9539
n_D	1,5077

Bei der Destillation geht ein weißes, wachsartiges Produkt von F. 220° mit der Fraktion 230—250° über, worauf ein klares flüssiges Destillat folgt, das eine blaßgelbe Farbe und einen etwas unangenehmen Geruch besitzt, der sich bei der Aufbewahrung in einem dem Sandelholz ähnlichen verwandelt. Etwa 75% des Balsams destillieren zwischen 250 und 260°. Das Destillat bleicht an der Luft und hat spez. Gew. 0,9207 und n_D 1,500; es verdampft, auf Filtrierpapier gegossen, sehr langsam, dabei findet Oxydation und teilweise Verharzung statt.

Tschirsch fand für drei echte Gurjunbalsame:

	I	II	III
S.-Z. d.	8,68	8,88	7,93
S.-Z. i.	11,26	11,63	10,42
V.-Z. k.	12,82	13,27	12,07
* V.-Z. h.	16,96	16,88	16,18
spez. Gew.	0,957	0,957	0,950

Löslichkeit in:

Chloroform	} klar in jedem Verhältnis
Schwefelkohlenstoff.	
Benzol	
Äther	} in gleichem Volumen trübe, auf weiteren Zusatz klar
Alkohol absol.	
Alkohol 95%	
Aceton	emulsionsartige Mischung
Eisessig	bis zu 2 Vol. klare Lösung, weiterer Zusatz Trübung, ohne jedoch flockige Fällung hervorzurufen.
Petroläther	

E. Stock fand (1914) für zwei Gurjunbalsame

	I	II
spez. Gew.	0,958	0,969
S.-Z. d.	9,54	10,94
E.-Z.	9,42	16,26
V.-Z. k.	18,96	27,20

Diese Zahlen und die von Tschirsch, Gildemeister und Hoffmann sowie Schimmel & Co. stimmen mit den weiter oben genannten Zahlen von Dieterich und Beckurts und Brüche überein.

Schimmel & Co. fanden für den Gurjunbalsam von *Dipterocarpus turbinatus* Gaertn. fil. folgendes:

Der Balsam führt in seiner Heimat (Birma, Bengalen und auf den Andaman-Inseln) den Namen „Gurjan oil“. Er bildet eine schwachsaure milchige Flüssigkeit (S.-Z. 10,9, spez. Gew. 0,9811). Beim Stehen,

besonders in der Wärme, trennte sie sich in eine zähe, weißgraue, emulsionsartige Masse und ein oben schwimmendes braunes Öl. Das Öl hatte die Zahlen:

spez. Gew.	0,9706	S.-Z.	7,3
α_D	$-10^\circ 8'$	E.-Z.	1,9
n_D^{20}	1,51200		

Durch Wasserdampfdestillation wurden aus dem Balsam 46% ätherisches Öl abgeschieden (siehe später).

Dieselben Autoren fanden für den Balsam von *Dipterocarpus tuberculatus* Roxb.: Der Balsam heißt in Birma „Inoil“, ist hellbraun und von der Konsistenz des Terpentin.

spez. Gew.	1,029
S.-Z.	17,8
E.-Z.	0

Durch Wasserdampfdestillation wurden 33% ätherisches Öl abgeschieden (siehe später).

Beide Balsame (ebenso die Öle) geben mit der Turnerschen Reaktion (siehe später) die charakteristische Violettfärbung.

Gregor und Bamberger fanden M.-Z. = 0.

Gorodkow fand im Gurjunbalsam Spuren von Stickstoff.

So sehr die Anwendung quantitativer Untersuchungsmethoden zu empfehlen ist, können sie doch immer ausschlaggebend angewendet werden, insbesondere, wenn es sich um Fälschungen handelt. So schreiben Caesar und Loretz in ihrem Bericht für 1912, S. 14—20 bei „Copaivabalsam“: „Mit den Säure- und Versuchungszahlen kann die Echtheit des Balsams nur erwiesen werden, wenn zuvor die Abwesenheit von Kolophonium und Gurjunbalsam sichergestellt ist.“ Es ist daher keineswegs zu verwundern, wenn sich bis auf den heutigen Tag Farbenreaktionen durchgesetzt und erhalten haben; gerade bei der Prüfung auf Gurjunbalsam haben wir einige recht brauchbare Methoden und diese, im Verein mit den quantitativen Methoden angewandt, geben uns das Rüstzeug, die Echtheit oder Verfälschtheit eines Balsams zu ermitteln.

Utz schlug als Reagens die officinelle Zinnchlorürlösung vor. Schüttelt man den Balsam mit dieser Lösung, dann wird, wenn Gurjunbalsam vorliegt, die ganze Flüssigkeit zunächst schwach rosa gefärbt; nach dem Absitzen ist die obere (Reagens-) Schicht krischrot und vollständig klar, während die untere Schicht schwache Rosafärbung aufweist. Ob sich das Reagens auch dazu eignet, Gurjunbalsam in Mischung mit Maracaibobalsam nachzuweisen, ist noch nicht erprobt worden.

Derselbe Autor empfiehlt ferner angelegentlich die Turnersche Reaktion (siehe später) und sagt, daß die Empfindlichkeit derselben noch gesteigert wird, wenn man an Stelle des Balsams das abdestillierte ätherische Öl desselben nimmt. Utz schlägt vor, jeden Balsam zu beanstanden, der, trotzdem er den Anforderungen des D.A.-B. genügt, die Turnersche Gurjunbalsamreaktion gibt.

Vandenkleed empfiehlt die Reaktion nach Dodge-Olcoth:

4 Tropfen des zu prüfenden Balsams werden in 15 ccm Eisessig gelöst, mit 4 Tropfen konz. Salpetersäure spez. Gew. 1,4 versetzt. Gurjunbalsam ruft eine

tief purpurrote Färbung hervor. Diese Methode ist in die neueste Ausgabe der britischen Pharmacopöe aufgenommen worden, und wird hier vorgeschrieben, daß innerhalb einer halben Stunde keine rosarote oder violette Färbung entstehen darf.

van Itallie empfiehlt ebenso wie Utz (siehe oben) die Turnersche Reaktion:

1 Tropfen des Balsams (bzw. des ätherischen Öles!) wird in einer Mischung von 2 Tropfen einer frisch bereiteten Natriumnitritlösung (1 : 100) (Caesar und Loretz empfehlen an Stelle der Nitritlösung die Anwendung eines stecknadelkopf-großen Stückes Natrium- bzw. Kaliumnitrit) in 3 ccm Eisessig gelöst und diese ganze Mischung sehr vorsichtig auf 2 ccm Schwefelsäure geschichtet. Die Essig-säuremischung darf innerhalb einer halben Stunde nicht violett gefärbt werden.

Auch Deußen und Philipp treten für die Anwendung der Turnerschen Reaktion ein.

Das D. A.-B. 6 schreibt folgende Reaktion vor:

Gibt man 3 Tropfen Copaivabalsam zu einer Mischung von 1 Tropfen Schwefel-säure und 15 ccm Essigsäure, so darf sich die Mischung innerhalb einer halben Stunde nicht rot oder violett färben (Gurjunbalsam).

Diese Vorschrift stellt eine Modifikation der Reaktion von Dodge-Olcoth dar (siehe oben); wie sie sich bewähren wird, bleibt abzu-warten. Warum die vorzügliche Turnersche Reaktion in der Ver-besserung von Fromme (Caesar und Loretz) nicht berücksichtigt wurde, ist unverständlich.

Ein exakter Nachweis von Gurjunbalsamöl (und Gurjunbalsam) wird aber erst durch die Darstellung des Gurjunketonsemicarbazons ermöglicht.

Nach Deußen und Philipp werden 170 g Öl bei 10—12 mm Druck bis zu einer Temperatur von etwa 145° in drei Fraktionen zu je 50 g zerlegt, während der über 145° siedende Anteil unberücksichtigt bleibt. Jede der drei Fraktionen wird mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oxydiert und diejenigen, die die Turnersche Reaktion geben, mit Semicarbazidlösung versetzt. Charakteristisch für das Semicarbazon ist, abgesehen von seinem Schmelzpunkt (234° aus siedendem Alkohol), das hohe spez. Drehungsvermögen, das in konzentrierter, wäßriger Chloralhydratlösung + 317° beträgt.

Neben dem Balsam hat dann das durch Wasserdampfdestillation aus dem Balsam gewonnene ätherische Öl für uns Interesse. Nach Deußen und Philipp besteht dasselbe aus Sesquiterpenen, einem bicyclischen α -Gurjunen und einem tricyclischen β -Gurjunen.

Kebler fand für das Öl Siedepunkt 254—263° C. Der Gehalt des Balsams an ätherischem Öl schwankt zwischen 20 und 75% ; die meisten Öle sind stark linksdrehend, demnach wird die Drehung des verfälschten Copaivabalsams erhöht. Um jedoch diese Drehung aufzuheben, benutzt man heute in weitgehendem Maße das rechtsdrehende afrikanische Balsamöl. Dymock, Warden und Hooper beobachteten auch einmal ein stark rechtsdrehendes Gurjunöl und Tschirch und Weil sogar ein inaktives. Diese Wahrnehmungen dürften jedoch Ausnahmen sein.

Nach Gildemeister und Hoffmann ist Gurjunbalsamöl eine gelbe, etwas dickliche Flüssigkeit von durchweg folgenden Konstanten:

spez. Gew.	0,918—0,930	S.-Z.	bis 1
α_D	—35° bis —130°	E.-Z.	bis 8
n_D 20°	1,501—1,505	E.-Z. n. Actlg.	6—10

In 90%igem Alkohol ist das Öl nicht vollständig löslich, und auch in 95%igem Alkohol ist die Löslichkeit, die 7—10 Vol. erfordert, nicht unbegrenzt.

Schimmel & Co. geben an: für das Öl des obenerwähnten ost-indischen Balsams

spez. Gew.	0,9236	n_D	1,50326
α_D	—79° 6'	E.-Z.	0,99

löslich in 9 und mehr Vol. 95%igen Alkohols.

Für das Öl aus *Dipterocarpus turbinatus*:

Geruch . . .	balsamisch		
Farbe. . . .	hellgelb		
spez. Gew. . .	0,9271		
α_D	—37°	S.-Z.	0
n_D 20°	1,50070	E.-Z.	1,9

löslich in 7 Vol. und mehr 95%igen Alkohols;

Für das Öl aus *Dipterocarpus tuberculatus*:

Farbe	gelbbraun		
spez. Gew.	0,9001	α_D	—99° 40'
n_D 20°	1,50070	V.-Z.	0

löslich in 6 und mehr Vol. 95%igen Alkohols.

Deußen und Philipps fanden (1910):

spez. Gew.	0,922
α_D	—44° 42'

10. Para-(Maranhäm)-Copaivabalsam.

Praël fand: Spez. Gew. 0,916—0,989, 23,87—59,53% Harz, 40,47 bis 76,13% ätherisches Öl.

A. Kremel fand (1889):

	I	II
S.-Z. d.	29,6 (!)	78,2

Die S.-Z. d. wurde nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.), E.-Z. und V.-Z. h. hingegen gar nicht bestimmt.

Die von Kremel für Parabalsam angegebene niedrige S.-Z. 29,6 hält Kremel selbst für zweifelhaft.

Beckurts und Brüche fanden (1892):

	I	II
S.-Z. d.	87,0	38,1 (!)
E.-Z.	0,0	2,9 (!)
V.-Z. h.	87,0	41,0 (!)
Spez. Gew.	0,984	0,949

Die Bestimmungen wurden nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) ausgeführt. Die mit (!) versehenen Zahlen sind nach der Ansicht der Autoren selbst unmaßgebend und wahrscheinlich auf einen verfälschten Balsam zurückzuführen.

Kebler fand: Spez. Gew. 0,9254 und 90% Öl.

Dohme und Engelhardt fanden (1904):

spez. Gew.	0,923—0,975
--------------------	-------------

und geben (1910) für einen Maranhambalsam 0,976 an.

E. Dieterich fand (1900):

S.-Z. d. . . .	29,40—65,80
E.-Z.	1,90
V.-Z. h. . . .	31,30—67,70

Löslichkeit in

Äther	} vollständig löslich
Chloroform	
Benzol	
Terpentinöl	
Alkohol	} fast vollständig löslich
Essigäther	
Petroläther	
Schwefelkohlenstoff.	

Die Zahlen wurden nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) mit der unter Maracaibobalsam angegebenen Modifikation festgestellt.

K. Dieterich fand (1900):

Spez. Gew. . .	0,95—0,97	E.-Z.	2,0—8,0
S.-Z. d. . . .	40,0—60,0	V.-Z. k. . . .	30,0—60,0

Später fand derselbe Autor:

S.-Z. d.	{	49,47	61,62
		49,92	61,86
E.-Z.	{	15,15	9,06
		18,06	8,89
V.-Z. k.	{	64,62	70,68
		67,98	70,75

Diese Werte entsprechen bis auf die etwas höheren E.-Z. den oben mitgeteilten.

Diese letzteren Zahlen wurden nach der K. Dieterichschen Methode, wie sie unter Maracaibobalsam ausführlich beschrieben ist, festgestellt.

Utz fand (1906) für einen Parabalsam:

S.-Z.	78,6	V.-Z. k	95,1
V.-Z. h.	98,3	E.-Z.	19,7

Tschirch und Keto fanden (1901):

spez. Gew. . .	0,92	E.-Z.	7,4
S.-Z.	19,4	J.-Z.	193,4

Löslichkeit:

Äther	} klar löslich
Aceton	
Chloroform	
Schwefelkohlenstoff.	
Benzol	
Toluol	} Lösung 1:1 opaleszierende Lösung, im Überschuß Fällung
Petroläther	
Alkohol 95%	} im gleichen Volumen unlöslich, im Überschuß entstanden opaleszierende Lösungen.
Eisessig	

E. Stock fand (1912):

	I	II
spez. Gew. . . .	0,969	0,934
S.-Z. d.	81,3	30,2
E.-Z.	2,3	1,8
V.-Z. k.	83,6	32,0

Caesar und Loretz fanden (1925):

spez. Gew. . . . 0,9532
S.-Z. 60,3
V.-Z. 67,3

Betrachtet man diese Zahlen genauer, so findet man nur wenig Übereinstimmung; teilweise mag dies daran liegen, daß die Balsame verfälscht waren, teilweise auch daran, daß die Konsistenz der Para-(Maranham-) Balsame eine verschiedene war; denn der Ölgehalt derselben wird schwankend zwischen 27 und 90% angegeben. Auch das Alter der Balsame spielt eine bedeutende Rolle.

K. Dieterich hat weiterhin die Einflüsse studiert, die Verfälschungen auf die normalen Zahlen hervorbringen:

Balsamum Copaivae	Spez. Gew.	S.-Z. d.	V.-Z. k.	E.-Z.
Para + 10% Gurjunbalsam.	0,971	41,59—43,27	62,54— 70,13	20,95—26,86
„ + 20% „	0,974	38,13—38,97	73,33— 74,93	35,20—35,96
„ + 30% „	0,974	34,25—34,30	71,85— 71,94	37,60—37,64
„ + 10% Olivenöl (gew.)	0,971	41,36—46,02	86,26— 89,85	43,83—44,90
„ + 20% „	0,964	37,40—38,22	90,89— 97,85	53,49—59,63
„ + 30% „	0,955	35,44—37,05	102,40—103,26	66,21—66,96
„ + 10% Ricinusöl . . .	0,972	40,83—41,34	93,45— 94,54	52,62—53,20
„ + 20% „ . . .	0,970	37,55—38,07	89,28— 92,33	51,73—54,26
„ + 30% „ . . .	0,966	38,89—38,97	97,01— 97,95	58,12—58,98
„ + 10% Sassafrasöl . .	0,985	45,45—45,98	53,67— 54,44	8,22— 8,46
„ + 20% „ . .	0,985	43,84—44,90	47,31— 47,98	3,08— 3,47
„ + 30% „ . .	0,995	39,83—40,29	44,81— 46,65	4,98— 6,36
„ + 10% Terpentinöl . .	0,973	42,44—42,97	70,26— 75,04	27,82—32,07
„ + 20% „ . .	0,969	41,18—41,33	59,01— 59,04	17,71—17,83
„ + 30% „ . .	0,960	39,76—40,12	51,10— 52,45	11,34—12,33
„ + 10% Terpentin (venet.)	0,980	53,69—54,14	70,99— 71,17	17,03—17,30
„ + 20% „	0,982	62,82—63,18	72,17— 75,96	9,35—12,78
„ + 30% „	0,986	68,99—69,02	81,81— 82,99	12,82—13,97
„ + 10% Kolophonium .	0,982	57,92—60,16	68,92— 70,98	10,82—11,00
„ + 20% „ .	0,991	75,56—75,72	89,80— 91,21	14,24—15,49
„ + 30% „ .	1,000	90,33—91,67	93,13— 94,12	2,45— 2,80
„ + 10% Paraffin (flüss.)	0,962	39,95—41,68	66,83— 68,49	26,81—26,88
„ + 20% „	0,951	33,86—34,09	55,35— 57,66	21,49—23,57
„ + 30% „	0,935	30,79—31,11	51,89— 53,46	21,10—22,35

Alle diese Zahlen haben, wie schon bei Maracaibobalsam angegeben, nur orientierenden Wert.

Man wird auch bei dem Parabalsam seine Aufmerksamkeit dem ätherischen Öl zuwenden.

Praël fand (1885) bei einer Ausbeute von 40,47—76,13%

spez. Gew. . . 0,898—0,902

Kebler fand (1897) eine Ausbeute von 90%

S.P. 238—270° C

Cocking fand (1910):

a_D -18,8° und -21,1°

Evans fand (1910):

spez. Gew. 15,5° C . 0,886—0,896

a_D -18,5° bis -32,7°

Derselbe Autor (1911) eine Ölausbeute von 45—72% und

spez. Gew. 15,5°. 0,886—0,908.

Deußen und Eger (1912) für drei Öle:

1. von Schimmel & Co. erhalten

a	b
spez. Gew. . . 0,9019	—
a_D -10,3°	-11,8 bis -14,5°

2. von Heine & Co. bezogen

spez. Gew. . . 0,8974—0,9121

a_D -9,9° bis -19,4°

Gildemeister und Hoffmann geben (1913) an:

spez. Gew. . . 0,886—0,910

a_D -7° bis -33°

n_D^{20} 1,493—1,502

S.-Z. 0—1,9

E.-Z. 0—4 (in einem Fall 13)

löslich in 5—6 Vol. 95%igen Alkohols.

Alle diese Angaben sind für Balsame gemacht, die als „Para“-Balsam bezeichnet waren. Es finden sich auch Angaben für als „Maranham“ bezeichnete Produkte, und zwar von

Evans (1908); bei einer Ölausbeute von 27—40%.

a_D -11,4° bis -17,2° (in einem Fall -8,7°)

Cocking (1910):

a_D -13,2° bis -22,9°

Evans (1910/11):

spez. Gew. 15,5° C . 0,896—0,905

a_D -1,5° bis -21,7°

Gildemeister und Hoffmann (1913):

spez. Gew. 0,896—0,905

a_D -1,30° bis -22°

Da die Zahlen für beide Balsamöle übereinstimmen, ist eine Unterscheidung nicht möglich. Ebenso ist es eine Unmöglichkeit, an Hand der Polarisierung eine Vermischung von Parabalsam und Maracaibobalsam festzustellen, da ja beide Öle links drehen.

Dasselbe kann gesagt werden von den S.-Z., E.-S. und V.-S.

11. Surinam-Copaivabalsam.

Abstammung und Heimat. *Copaifera guianensis* und andere *Copaifera*-arten.

Niederländisch-Guyana. Surinam.

Chemische Bestandteile. Copaivasäure, ätherisches Öl (78%) (nach Pool.), L. van Itallie und C. H. Nieuwland prüften ebenfalls den Balsam. Aus der Natriumkarbonatlösung, mit der der Balsam behandelt worden war, werden mit verdünnter Schwefelsäure die Harzsäuren in weißen Flocken abgeschieden und fallen als zähe, klebrige Masse nieder. Mit warmem Wasser und Alkohol behandelt, gewinnt man sie als eine spröde, gelbbraune Substanz, die im Verhältnis 1:1000 löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Amylacetat und Petroläther, löslich bis auf einige Flocken in 95% und in absol. Alkohol, in Methylalkohol und Eisessig, unlöslich in n-Kalilauge, leichtlöslich in 1%iger Kalihydratlösung. S.-Z. des Harzes 171, V.-Z. 177,5. Eine Trennung der Säuren gelang nicht. In dem Rückstand der ätherischen Lösung, die neben der Natriumkarbonatlösung aus dem Balsam erhalten wurde, isolierten sie nach Abtreiben des flüssigen Öles mit Wasserdampf einen Sesquiterpenalkohol in farb- und geruchlosen Kristallen vom F. 114 bis 115° C. Durch Behandeln mit wasserfreier Ameisensäure wurde ein hellgelbes, geruchloses Sesquiterpen erhalten. Kp. $_{759} 252^{\circ}$, spez. Gew. 0,952, $n_D^{15} = 1,5189$, $a_D = 61^{\circ} 71'$.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Eine gelbliche, klare nicht opaleszierende, dem Olivenöl ähnliche Flüssigkeit, mit Äther, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischbar. In Surinam wird dieser Balsam Hoepal- oder Hoaper-Oil (Faßbänder- oder Reifenöl) genannt, weil man das Holz zur Anfertigung von Zuckerfässern verwendet. Der Balsam ist kaum im Handel anzutreffen.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Andere Balsame.

Analyse. Pool hat den Balsam näher untersucht und folgende Resultate erhalten:

Der Balsam hat ein spez. Gew. von 0,942 und ist mit Petroläther, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnis mischbar. Mit absolutem Alkohol zu gleichen Teilen trübt er sich, löst sich aber in 4—5 Teilen. V.-Z. h. 34. 1 g Balsam bindet 94 mg Jod. Der Balsam enthält 78% farbloses ätherisches Öl von 0,91 spez. Gew. und 250—260° C Siedepunkt. Der bei der Öldestillation restierende Harzrückstand, mit verdünntem Spiritus ausgezogen, ergibt verdunstet Kristalle von bei 130° C schmelzender Copaivasäure. Von gewöhnlichem dickflüssigen Balsam des Handels weicht er durch die Löslichkeit in Petroläther ab. Wird die Schwefelkohlenstofflösung mit einer Mischung gleicher Teile Schwefel- und Salpetersäure geschüttelt, so wird letztere braunrot, erstere aber nicht violett gefärbt. — Mit $\frac{1}{3}$ Vol. Ammoniakflüssigkeit vermischt, gibt er eine klare Lösung. Brom in 20 Teilen Chloroform gibt mit dem Balsam schön violette Färbung, Bleiacetat weder Trübung noch Fällung. Das ätherische Öl gibt mit obiger Bromchloroformmischung eine rein rote, mit konzentrierter Schwefelsäure

eine braunrote, mit Chloralhydrat in der Wärme eine grüne Färbung.

Im Gegensatz zu Pool geben van Itallie und Nieuwland an, daß der Balsam mit $\frac{1}{3}$ Vol. Ammoniakflüssigkeit (10%) eine Emulsion bildet, aus welcher sich bei ruhigem Stehen nach einiger Zeit Öltröpfchen abscheiden; gegenüber 80%iger Chloralhydratlösung verhält sich der Balsam in gleicher Weise als von Mauch für gewöhnlichen Copaivabalsam angegeben. Schüttelt man den Balsam mit der Chloralhydratlösung, so scheidet sich ätherisches Öl an der Oberfläche ab, ohne daß die Harzchlorallösung gefärbt wird.

Eine außerordentlich charakteristische Farbenreaktion für den Surinambalsam ist folgende:

Wird zu der Mischung eines Tropfens Balsam und 1 ccm Essigsäureanhydrid ein kleiner Tropfen Schwefelsäure gebracht, so wird die Lösung des Anhydrids schön blau gefärbt.

van Itallie und Nieuwland haben diese Reaktion immer erhalten, dagegen niemals mit Maracaibobalsam.

Die von van Itallie und Nieuwland untersuchten Surinambalsame gehörten zwei Typen an, von denen die eine dick- die andere dünnflüssig war. Im Geruch und Geschmack ähnelten die Balsame sowohl dem Maracaibo- wie auch dem Parabalsam.

Der Gehalt an ätherischem Öl wurde bestimmt, indem einige Gramm Balsam soweit wie möglich im Wasserbade eingedampft und nachher solange im Trockenschrank bei 110° C erhitzt wurde, bis nach dem Erkalten ein sprödes Harz hinterblieb.

van Itallie und Nieuwland fanden für 7 Muster Surinambalsam:

Nr.	Farbe	Fluorescenz	Konsistenz	Klarheit	Spez. Gew.	S.-Z.	V.-Z.	Gehalt an äther. Öl %
A	sehr schwach gelb	abwesend	dünnflüssig	Alle Balsame vollkommen klar	0,9066	15,7	26,1	69,1
B	gelbbraun	schwach	dickflüssig		0,9599	59,19	77,4	42,3
C	schwach gelb . . .	„	dünnflüssig		0,9096	14,65	25,2	71,6
D	gelbbraun	„	dickflüssig		—	—	—	—
E	„	„	„		0,9611	59,0	75,8	41,0
F	gelbbraun mit Stich ins Grüne.	„	„		0,9600	33,8	45,4	52,3
G	schwach gelb . .	abwesend	dünnflüssig		0,9535	53,5	63,2	61,7

Löslichkeit:

absol. Alkohol . . . nicht in 5fachem Volumen
 Spiritus 90% . . . nicht im gleichen Volumen, weder in 20fachem Vol.
 Chloroform vollständig löslich
 Petroläther in allen Verhältnissen löslich
 Äther in allen Verhältnissen löslich
 Schwefelkohlenstoff. schwach trübe Lösung

E. Hollman und v. d. Wielen berichten über einen Surinambalsam, der sicherlich stark verfälscht war. Sie hatten den Balsam vom Handels-

museum des Kolonialinstituts erhalten. Das Muster war dunkelrotbraun, durchsichtig und klebte nicht an den Fingern. Die Konsistenz war viel dünner als die der gewöhnlichen Handelsprodukte, der Geruch viel aromatischer und erinnerte an *Styrax*.

spez. Gew.	. . . 1,1285
S.-Z. d.	. . . 72,4 nach Dieterich bestimmt
S.-Z. 40,32 nach v. Itallie und W. J. v. Eerde.

Beim Erwärmen waren nach einer halben Stunde 10,45%, nach 3 Stunden 17,2% flüchtig. Beim Abkühlen schieden sich aus dem wasserfrei gemachten Balsam zahlreiche Krystalle aus.

Die Harzester des Balsams wurden mittels Durchleitens von Kohlensäure durch die Balsamlösung gefällt. Das Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand der Untersuchung unterzogen; es wurden ermittelt:

S.-Z. (im Mittel) 65,14
V.-Z. 165,7
V.-Z. des Cinnameins. 239,1
n_D^{40} 1,5590
Harzestergehalt 16,4%
Cinnameingehalt 46,1—46,3%
in Äther unlöslich 3,55%
Verhältnis von Harzester zu Cinnamein 1:3.	

Alle Werte weichen von den für echte Balsame gefundenen bedeutend ab; die hohe S.-Z. und die Abscheidung von Zimtsäurekrystallen sind besonders auffallende Eigenschaften.

Für das ätherische Öl des Balsams fanden Gildemeister und Hoffmann (1913):

spez. Gew.	. . . 0,903—0,906	E.-Z. 6,7
a_D $-7^{\circ} 30'$ bis $-10^{\circ} 30'$	A.-Z. 28,4
S.-Z. 0		

van Itallie und Nieuwland (1904):

S.P. 254—262° (270°)	S.-Z. 0
spez. Gew.	. . . 0,9052 und 0,9030	V.-Z. 6,7
a_D $-10^{\circ} 22'$ und $-7^{\circ} 62'$		

12. Copaivabalsam aus Britisch-Guyana.

Über diesen Balsam liegt nur eine Untersuchung von Bell vor, welcher fand:

Gehalt an ätherischem Öl. 52,1%
spez. Gew. des Öles 0,924
a_D des Öles -9°

Das spez. Gew. ist außerordentlich hoch. Der Balsam bzw. sein Öl dürften kein Handelsinteresse besitzen.

13. Westafrikanischer (Illurin-)Copaivabalsam.

Abstammung und Heimat. *Hardwickia Mannii*, *Oxystigma Mannii* oder *Daniella thurifera*.

Westafrika.

Chemische Bestandteile. Ca. 46% ätherisches Öl, welches nach den Befunden von v. Soden und Elze in der Hauptsache aus Sesquiterpenen ($C_{15}H_{24}$) (wahrscheinlich aus Rechts-Cadinen) besteht; der Rest sind Harze, ca. 54%.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Dunkelbraune, ins rötliche gehende, deutlich grün fluoreszierende Masse von dicker Konsistenz. Der Geruch wird von Kline als scharf, dagegen von Schimmel & Co. als schwach angegeben. Beide Autoren geben aber an, daß der Geruch von dem anderer Balsame verschieden sei. Nach längerem Stehen scheiden sich aus dem Balsam Kristalle aus (Oxycopaivasäure?).

Das durch Wasserdampfdestillation aus dem Balsam erhaltene Öl ist nach Kline gelb gefärbt, nach Schimmel & Co. dagegen farblos und dreht die polarisierte Ebene nach rechts. Dasselbe löst sich in 98%igem Alkohol zunächst klar, bei einem Zusatz von mehr als 2 Vol. tritt jedoch schwache Opalescenz ein. In 95%igem Alkohol ist das Öl im Verhältnis 1:10 mit Opalescenz löslich. Nach Deußen besteht das Öl aus l-Cadinen und β -Caryophyllen.

Kline und Fenwick empfehlen, den afrikanischen Balsam zum medizinischen Gebrauch zuzulassen; er soll weniger unangenehm zu nehmen sein als andere Copaivabalsame, aber eine schwächere Wirkung haben. Erfolgreich ist er bei Prostataentzündung, frischer und chronischer Urethritis, Striktur und Pyelitis verwendet worden.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Der Balsam wird öfters zum Fälschen des echten Copaivabalsams benutzt. In der letzten Zeit wird jedoch mehr und mehr das ätherische Öl deselben hierzu genommen.

Analyse. Einige Notizen hierüber stammen von Tschirch, der mitteilte, daß der von London in den Handel kommende Balsam dieselben Reaktionen gäbe wie der Maracaibobalsam. Auch Umney hat sich näher mit diesem Balsam beschäftigt. Peinemann (Ap.-Ztg. 1884, S. 8ff.) hat mehrere Sorten, speziell die Öle derselben untersucht.

Gehe & Co. fanden:

Spez. Gew.	0,990
S.-Z. d.	57,60
Harzrückstand . . .	56%

Eine spätere Untersuchung ergab folgendes:

spez. Gew.	0,9919	V.-Z.	68,5
α_D	$-2^{\circ} 15'$	E.-Z.	7,1
S.-Z.	61,4		

Dieser Balsam war selbst in 98%igem Alkohol nur unter starker Flockenabscheidung löslich.

K. Dieterich hat ebenfalls Illurinbalsam nach seiner für Maracaibobalsam (s. d.) ausgearbeiteten Methode untersucht und folgende Werte gefunden:

	I	II
S.-Z. d.	58,74	59,33
E.-Z.	9,62	9,62
V.-Z. k.	68,36	68,95

Der von Tschirch untersuchte Balsam ergab (1901):

spez. Gew.	0,9905	E.-Z.	8,3
S.-Z.	55,5	J.-Z.	167,1

und war in Benzol, Toluol, Chloroform und wenig Äther klar löslich; ein Überschuß verursachte Opalescenz. Petroläther zu gleichen Volumen zugesetzt ergab klare Lösungen, ein Überschuß starke Fällung. Mit Aceton, Eisessig, 95%igem und absolutem Alkohol entstanden zu gleichen Volumen trübe Lösungen, die sich bei einem Überschuß an Lösungsmittel nicht klärten.

Von Kline und Fenwick wird das spez. Gew. des Balsams angegeben zu: 0,9916 bis 0,9996.

Eibner fand (1908):

S.-Z.	59,0
E.-Z.	9,5
V.-Z.	68,5

E. Stock fand (1912):

	I	II
S.-Z. d.	57,80	58,60
E.-Z.	8,30	9,40
V.-Z. k	66,10	68,00

Außer dem Balsam ist auch das ätherische Öl desselben geprüft worden. Kline und Fenwick fanden:

spez. Gew.	0,928
a_D	+ 5° 45'

Schimmel & Co. fanden:

spez. Gew.	0,9215	E.-Z.	0
a_D	+ 22° 26'	S.P.	267—276° C (Hauptmenge)
S.-Z.	2,2		

Fromme ermittelte die optische Drehung desselben bei 20° C im 200-mm-Rohr mit + 34° 6'.

Gildemeister und Hoffmann fanden:

spez. Gew.	0,917—0,929	E.-Z.	0,1—5,6
a_D	+ 5° 45' bis + 30°	E.-Z. n. Actlg.	10
S.-Z.	0,5—9,3		

löslich in 98%igem Alkohol, bei Zusatz von mehr als 2 Vol. Lösungsmittel ganz schwache Opalescenz; löslich in 95%igem Alkohol im Verhältnis 1:10 mit Opalescenz.

Riedel gab (1914) folgende Zahlen an:

für den Balsam	+ 1° 20'
für das ätherische Öl	+ 27° 20'
für das zurückbleibende Harz	- 23°

Eibner fand:

spez. Gew. 20° C	0,9168
n_D	1,507
J.-Z. n. Waller	245,8

von Soden und Elze fanden für 2 Öle:

	I	II
S.P.	266—270° C	—
spez. Gew.	0,9215	0,920
a_D	+ 21°	+ 16° 83'
E.-Z.	—	5,6

Evans fand:

spez. Gew. 15,5° C	0,920
a_D	+ 16°

Cocking fand:

a_D	+ 29° 7' bis + 33° 7'
-----------------	-----------------------

Deußen und Eger fanden:

a_D	+ 16°
-----------------	-------

Neuerdings wird (in Chem. and. Drugg. Bd. 105, S. 2437) die Analyse des afrikan. Balsamöles wie folgt angegeben:

spez. Gew.	0,915—0,932	S.-Z.	5—10
a_D	+ 5° bis + 37°	E.-Z.	0—6
n_D	1,5—1,506		

Vergleicht man die bisher von den verschiedenen Autoren ermittelten Zahlen sowohl des Balsams wie auch des ätherischen Öles, so findet man, daß gute Übereinstimmung herrscht. Wichtig ist die Tatsache, daß die Verfälschung des echten Copaivabalsams mit dem ätherischen Öl des afrikanischen Balsams durch die optische Drehung ermittelt werden kann.

14. Bolivianischer Copaivabalsam.

Abstammung und Heimat. *Copaiba paupera*.

Prov. Velasco am Rio Blanco. Bolivia.

Chemische Bestandteile. Ca. 30% ätherisches Öl; die zurückbleibende Harzmasse besteht aus 2 Säuren und einem in Alkohol löslichen und einem darin unlöslichen Resen (nach Herzog).

Allgemeine Eigenschaften und Handelsorten. Nach Jama ist der Balsam vollkommen klar, dickflüssig und hellgelbbraun. Geruch und Geschmack bieten nichts besonderes. In den Missionen verwendet man den Balsam gegen Syphilis, Geschwülste aller Art und zum Verschließen flacher Wunden.

Die Gewinnung des Balsams erfolgt durch die Guarayosindianer, welche den Baum „Copáivo“ nennen. Der Balsam dürfte im Handel keine große Rolle spielen.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Nichts bekannt.

Analyse. Es liegt nur eine Untersuchung des Balsams von Herzog vor welcher fand:

spez. Gew.	0,998	V.-Z. k.	97,25
a_D 100-mm-Rohr	+ 36°	V.-Z. h.	101,5
n_D 20	1,522	E.-Z.	7,55
S.-Z. d.	89,7		

In Äther löst sich der Balsam klar, bei reichlicherem Zusatz von Äther tritt eine Trübung ein. Ebenso ist der Balsam klar löslich in Chloroform und 1—2 Raumteilen Petroläther; gibt man mehr Petroläther zu, entsteht eine weißgelbe, flockige Fällung. In absolutem und 95% igem Alkohol löst er sich mit sehr geringer Trübung, bei längerem Stehen bildet sich ein Bodensatz.

Die Liebermannsche Cholesterinreaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gibt erst eine rotviolette, dann blauviolette, schließlich in grauviolett übergehende Färbung. Versetzt man den in Schwefelkohlenstoff gelösten Balsam mit einem abgekühlten Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure, dann tritt nach einiger Zeit eine schwache, schmutziggroße Färbung ein. Fügt man zu einer Lösung von 4 Tropfen Balsam in 15 ccm Eisessig 4—6 Tropfen Harz. Salpetersäure, oder zu einer Lösung von 3—4 Tropfen Balsam in 3 ccm Eisessig 1 Tropfen frisch bereiteter 10% iger Natriumnitritlösung und schichtet diese Mischung ganz vorsichtig auf 2 ccm konz. Schwefelsäure, so färbt sich in ersterem Falle der Balsam nicht, im zweiten tritt eine Braunfärbung in der Mittelzone ein.

Außer dem Balsam wurde auch das ätherische Öl desselben (durch Wasserdampfdestillation erhalten) geprüft und gefunden:

S.P. (Hauptmenge)	250—270°	$n_D 20$	1,5048
spez. Gew.	0,916	S.-Z. d.	1,07
α_D 100-mm-Rohr.	+ 18°	V.-Z. k.	1,60

Das Öl war farblos, dickflüssig, leicht löslich in Äther, Chloroform, Petroläther und in 9 Raumteilen 95% igem Alkohol. Die Silbermannsche Reaktion gibt erst blaue, dann grüne Färbung, die Flückigersche eine kaum merkbare, schmutzviolette Färbung.

15. Manaos-Copaivabalsam.

Abstammung und Heimat. Nichts bekannt.

Amazonas. Brasilien.

Chemische Bestandteile. ca. 20% Harz und 80% ätherisches Öl.

Allgemeine Eigenschaften und Handelsorten. Es ist hierüber nichts Besonderes bekannt geworden.

Verfälschungen und Verwechslungen. Es ist hierüber nichts Besonderes bekannt geworden.

Analyse. Über diesen Balsam liegen wenige Daten vor.

Riedel fand für den Balsam:

spez. Gew.	0,930	S.-Z.	23,8
α_D	-40°	V.-Z.	42,1

Schimmel & Co. fanden:

spez. Gew.	0,9280	S.-Z.	23,2
α_D	-29° 30'	E.-Z.	5,5
$n_D 20^\circ$	1,50457		

Das bei der Destillation zurückbleibende Harz zeigte in Chloroformlösung

α_D	- 55°
----------------------	-------

Auch die ätherischen Öle wurden geprüft. Riedel fand:

α_D	- 35° 20'
----------------------	-----------

Schimmel & Co. fanden für 3 verschiedene Öle:

	I	II	III
spez. Gew. . . .	0,9036	0,9068	0,9095
n_D	$-33^{\circ} 28'$	$-16^{\circ} 4'$	$-30^{\circ} 6'$
$n_D 20$	1,50092	1,50045	1,53012
S.-Z.	0,6	0,3	0,3
E.-Z.	6,4	3,7	0,9

Die Öle Nr. II und III waren löslich in 6 Volumen und mehr 95 %igen Alkohols. Die Ausbeute an ätherischem Öl betrug bei II 83,4%, bei III 79,6%.

16. Hardwickia-Balsam.

Abstammung und Heimat. *Hardwickia pinnata* Roxburgh (syn. *Legumiodendron pinnatum* Harms). Leguminosenart.

Vorderindien.

Chemische Bestandteile. (Nach Weigel.) 48,5% ätherisches Öl, 51,5% Harzkörper, davon 48,3% verseifbare (Resinolsäure), 3,2% unverseifbare Anteile (Resene).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Nach Schaer ist der Balsam sehr dickflüssig und hat im durchfallenden Lichte eine kirschrote, im auffallenden Licht schwärzlichrote Farbe. Nach Weigel ist die Farbe im durchfallenden Licht rötlichbraun bis braunrot oder himbeerrot. In dünner Schicht hat der Balsam eine ausgesprochene (Oliv-) Grünfärbung, jedoch ohne Fluorescenz. Denselben Befund stellen Schimmel & Co. fest, geben jedoch an, daß der Balsam grün fluoresciert. Der unangenehme, eigenartige Geruch von Cativobalsam erinnern (nach Weigel). Der Balsam führt wahrscheinlich einen charakteristischen roten Farbstoff, der, je nach dem Alter des Balsams, die verschiedenen Eigenschaften desselben bedingt. — Der Balsam findet in seiner Heimat sowohl technische (zum Anstrich von Holzhäusern) wie auch arzneiliche Verwendung. — Über die Gewinnung des Balsams machte Hooper Mitteilung.

Verfälschungen und Verwechslungen. Als Verschnitt- und Ersatzmittel des Copaivabalsams.

Analyse. Analytisch ist der Balsam verschiedentlich geprüft worden. Broughton gibt folgende Farbenreaktion zur Unterscheidung von Copaiva- und Gurjunbalsam an:

Mischt man 1 Tropfen Balsam mit 19 Tropfen Schwefelkohlenstoff und fügt zu dieser Lösung je einen Tropfen konz. Schwefelsäure und Salpetersäure, so entsteht unter Schütteln

- bei Hardwickiabalsam keine Färbung,
- bei Copaivabalsam eine rotbraune Färbung,
- bei Gurjunbalsam eine purpurrote Färbung.

Hooper empfiehlt zur Unterscheidung des Hardwickiabalsams vom Copaivabalsam die van Itallie-Nieuwlandsche Reaktion auf Copaivabalsam mit Eisessig und Schwefelsäure, wobei

- Copaivabalsam eine blaue Färbung,
- Hardwickiabalsam eine ziegelrote Färbung

ergibt.

Mit Farbenreaktionen dieses Balsams beschäftigte sich auch Schaer.

Er wandte die Methode des D. A.-B. 5 von Copaivabalsam an und fand, daß nach 15—30 Minuten eine dunkelolivgrüne oder blaugrüne Färbung eintritt.

Die Lösung des Balsams in Eisessig zeigt im durchfallenden Lichte grünliche, im auffallenden Lichte (über dunkler Unterlage) purpurrote Färbung bzw. Fluoreszenz der Flüssigkeit. Wird nach dem von Mauch angegebenen Verfahren zur Prüfung des Copaivabalsams der Balsam mit dem 3—5fachen Volumen 80%iger Chloralhydratlösung zusammengeschüttelt und der Ruhe überlassen, so scheidet sich auf der Harzchloralhydratlösung ätherisches Öl ab, das noch etwas Balsam und Chloralhydrat enthält. Wird eine kleine Menge (1—2 Tropfen) mit einem erkalteten Gemische von konz. Schwefelsäure und starker Salpetersäure (gleiche Teile) verrührt, so tritt nur eine bräunlichgrüne Färbung ein (bei Gurjunbalsam blau bzw. blauviolett). Läßt man etwas Hardwickiabalsam längere Zeit mit der etwa 5fachen Menge 80%iger Chloralhydratlösung zusammen, so bleibt die Lösung intensiv kirschrot, der ursprünglichen Farbe des Balsams im durchfallenden Lichte entsprechend.

Mit quantitativen Untersuchungen des Hardwickiabalsams beschäftigten sich Schimmel & Co., die auch das ätherische Öl desselben prüften. Sie fanden für den Balsam:

spez. Gew. bei 15° C	1,0021 (1914)	1,0222
S.-Z.	96,15	104,0
E.-Z.	12,31	32,6

Löslichkeit: unlöslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols, löslich in 0,4 Volumen und mehr 90%igen Alkohols.

Bei der Wasserdampfdestillation erhielten sie 44% eines farblosen, ziemlich leichtflüssigen ätherischen Öles und als Rückstand ein sprödes, grünes Harz, dessen S.-Z. 160,6 war (1914). Für das ätherische Öl fanden sie:

spez. Gew.	0,9062 (1914)	0,9080
opt. Drehung	−7° 42'	−6° 7'
S.Z.	0,85	0,3
E.-Z.	2,88	3,9
n_D^{20}	—	1,50026

löslich in etwa 5 Vol. und mehr 95%igen Alkohols.

Ferner untersuchte Weigel den Balsam und das ätherische Öl und fand für ersteren:

spez. Gew.	0,977	V.-Z. h. 1 Stde.	92,94
S.-Z. d.	73,28	E.-Z.	19,66

Löslichkeit:

Äther	} in jedem Verhältnis völlig löslich
Petroläther	
Essigäther	
Alkohol 90%	
Amylalkohol	
Aceton	
Chloroform	
Benzol	
Schwefelkohlenstoff	} keine klare Lösung, nach kurzem Stehen scheidet sich aus der trüben Lösung die Hälfte des Balsams wieder aus.
Eisessig	
Methylalkohol	

Für das ätherische Öl fand Weigel:

spez. Gew.	0,9045
opt. Drehungsvermögen 100-mm-Rohr . .	—8° 24'
Geruch	angenehm balsamisch
Farbe.	farblos

Ein zwei Jahre altes Hardwickiaöl hatte sich stark verdickt, stark gelb gefärbt und zeigte die opt. Drehung im 100-mm-Rohr — 8°.

Hooper fand für 2 Balsame:

	I	II
spez. Gew.	1,0124	1,0068
S.-Z.	97,2	99,8
E.-Z.	9,0	12,6
Ölausbeute	41,1%	39,5%

Die Unterschiede in den Zahlen dürften wohl auf das verschiedene Alter der untersuchten Balsame zurückzuführen sein.

Literatur:

Beddome, *Ferra sylvatica* for southern India, XXIV, 255. — Broughton, l. c. — Schimmel & Co., Ber. April 1905, 86. — Tschirch, Ph. C. 47, 332. 1906. — Weigel, Ph. C. 47, 773. 1906; 48, 957. 1908. — Solereder, A. d. Ph. Bd. 246, 71. 1908. — Hooper, *Pharmaceutical Journal* Bd. 78, 4. 1907. — Schaer, *Gehe Ber.* 1913, 182; *Chem. and Drugg.* Bd. 105, 2437; d. Ph. C. 69, 105. 1928.

17. Lagam-Balsam.

(Minjak-Lagam.)

Abstammung und Heimat. a) flüssiger Balsam: *Canarium cuperton* Miq. (Burseraceae); wahrscheinlich kommt aber eine *Dipterocarpus* art in Frage.

b) halbfester Balsam: *Dipterocarpus Hasseltii* Bl. und D. *trinerois* Bl. Sumatra.

Chemische Bestandteile a) flüssiger Balsam: 49% ätherisches Öl (Caryophyllen). b) halbfester Balsam: 10—22% ätherisches Öl (größtenteils Caryophyllen) und 19% eines schön krist. Phytosterol (*Dipterocarpol* C₂₇H₄₆O₂). Mit Essigsäureanhydrid und mit Phenylisocyanat wird 1 Mol. Wasser abgespalten und das Anhydrid C₂₇H₄₄O gebildet. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch wird das Keton C₂₇H₄₄O₃ erhalten. 0,7% Schmutzteile.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. a) flüssiger Balsam. Dünnflüssig, von orangegelber Farbe mit grüner Fluorescenz. Geruch nach Copaivabalsam und schwach nach Buttersäure. Erwärmt man den Balsam im Wasserbade, dann wird er bei 90° C dickflüssig und ist nach Abkühlung zu einer Gallerte erstarrt. Das durch Wasserdampfdestillation erhaltene ätherische Öl ist farblos, rektifiziert dickflüssig ebenfalls farblos.

b) halbfester Balsam. Konsistenz von weichem Elemi mit eingebetteten körnigen Teilen. Farbe schmutzig weiß. Geruch unangenehm, etwas wie Copaivabalsam. Der Balsam ist mit Holz- und Rindenteilchen durchsetzt. Unter dem Mikroskop keine Krystalle wahrnehmbar. Der geprüfte Balsam hatte emulsionsartige Beschaffenheit und enthält

wahrscheinlich Wasser. Löst man den Balsam in Petroläther, dann fällt ein weißes Pulver aus.

Verfälschungen und Verwechslungen. Nichts genaues bekannt, soll als Verfälschung und Ersatz des Copaivabalsams dienen.

Analyse. Lagambalsam ist schon früher untersucht worden. P. J. Maier erhielt 60% sprödes, gelb-hellbraunes Harz und ein ätherisches Öl von spez. Gew. 0,94. Analytische Daten gibt er keine an. G. Haubner untersuchte ebenfalls einen Lagambalsam von bernsteingelber Farbe und dicker Konsistenz den er destilliert. Das ätherische Öl ging bei 249 bis 251° C über

spez. Gew. 0,923
opt. Drehung - 9,9°

Löslichkeit des Balsams:

Alkohol	} leicht löslich
Äther	
Benzol	
Chloroform	
Schwefelkohlenstoff	

Die ersten analytischen Daten des Balsams stammen von Tromp de Haas und Dekker; der Balsam hatte elemiartige Konsistenz, enthielt 21,5% ätherisches Öl und hatte

S.-Z. 26
V.-Z. 30

Eine neuere Untersuchung stammt von van Itallie und Kerbosch, sie untersuchten 2 Balsame und fanden für:

flüssigen Balsam:

spez. Gew. (14°/15°) 0,9512
S.-Z. 10,45
V.-Z. 14,8

Löslichkeit:

Chloroform löslich
Alkohol absol. . . mit 1/2 Vol. klar, mit mehr Alkohol trüb und erst mit 5 Vol. fast klar
Alkohol 90% . . . mit der 20fachen Menge keine klare Lösung
Äther } mit gleichen Volumen Balsam und Lösungsmittel klar;
Petroläther . . . } bei weiterem Zusatz Trübung
Schwefelkohlenstoff mit 1 Vol. gelatiniert der Balsam; auf weiteren Zusatz trübe Lösung.

Das ätherische Öl des Balsams (mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet) zeigte:

spez. Gew. 15° 0,9051
 n_D^{24} 1,4972
Drehung 100-mm-Rohr - 7,5°

Das rektifizierte ätherische Öl zeigte:

S.P. (korrigiert) 261—263° C
spez. Gew. 15° 0,905
 $n_D^{16,5}$ 1,49935
Drehung 100-mm-Rohr . . . - 7° 46'

festen Balsam:

S.-Z.	20,8
V.-Z.	25

Löslichkeit:

Chloroform	völlig löslich
Alkohol	} stark trübe Lösungen
Äther	
Schwefelkohlenstoff.)	
Petroläther	Ausscheidung eines weißen Pulvers

Ätherisches Öl. Geruch nach Copaivabalsam; es zeigte:

spez. Gew. 15°	0,9132
$n_D^{16,5^\circ}$	1,50137
Drehung 100-mm-Rohr	-9° 75' (15°)

Rektifiziertes ätherisches Öl:

S.P.	261—264° C
spez. Gew. 15°	0,9065
$n_D^{16,5^\circ}$	1,50029
Drehung 100-mm-Rohr	-8° 9' (15°)

Die S.-Z. und V.-Z., welche Tromp de Haas und Dekker, ferner van Itallie und Kerbosch fanden, stimmen gut überein wenn man berücksichtigt, daß der Balsam der letztgenannten Autoren mit Holzstücken stark durchsetzt war und das Resultat hierdurch beeinträchtigt wurde.

Literatur.

P. J. Maier, *Natuurkundig Tijdschr. v. Nederl. Indië*, III, 487. 1852. — G. Haußner, *A. d. Ph.* Bd. 21, 241. 1883. — Tromp de Haas u. Dekker, *Jaarboek van het Departement van Landbouuro in Nederl. Indië*. 1909. — van Itallie u. Kerbosch, *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam* Febr. 1912. — A. d. Ph. 1912, 199. — Ph. C. 1912, 970.

18. Segura-Balsam.

Abstammung und Heimat. Nichts bekannt.**Chemische Bestandteile.** 30—40% ätherisches Öl.**Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten.** Dunkelbraun mit angenehmem Geruch.**Verfälschungen und Verwechslungen.** Der Balsam selbst kann wegen seiner dunklen Farbe nicht zum Verschneiden benutzt werden, dagegen dürfte das ätherische Öl des Balsams als Fälschungsmittel das Copaivabalsams dienen. Ein Nachweis desselben durch Farbenreaktionen ist nicht möglich.**Analyse.** Es liegen zwei Untersuchungen von Eibner und Utz vor. Eibner fand:

S.-Z.	6,36
V.-Z.	154,9
E.-Z.	148,54

Nach Ansicht von Utz war diesem Balsam bereits das ätherische Öl entzogen.

Utz fand:

spez. Gewicht	1,0337	V.-Z.	92,66
S.-Z.	14,04	E.-Z.	78,62

Für das ätherische Öl.

spez. Gew. 15° C	0,9451
Polarisation im 200-mm-Rohr	−19° 0'
n_D 15°	1,4992

Literatur.

Eibner, Ph. C. 1909, 114. — Utz, Ph. C. 50, 237. 1909. — Ch. Rev. 1907, 296.

19. Mopane-Balsam.

Abstammung und Heimat. *Copaifera Mopane*.

Chemische Bestandteile. Nicht genau ermittelt. Nach längerem Stehen schieden sich aus dem Balsam farblose Nadelchen F. 96° C aus, die nicht identifiziert werden konnten. Ebenso konnte eine aus dem Balsam durch Ausschütteln mit Natriumkarbonatlösung gewonnene Säure nicht identifiziert werden, da sie noch ein Gemisch darstellte.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Durch Extraktion mit Chloroform aus den Früchten von *Copaifera Mopane* gewonnen ist der Balsam dickflüssig und grünlichbraun.

Verfälschungen und Verwechslungen. Nichts bekannt.

Analyse. Es liegt nur eine Untersuchung von Mai und Rath vor, welche fanden:

S.-Z.	57,4
V.-Z.	212

Literatur.

Mai u. Rath, Ph. C. 47, 116. 1906. — A. d. Ph. 1905, 426.

20. Cativo-Balsam.

Abstammung und Heimat. *Prioria copaifera* Griesebach.

Venezuela, Kolumbien.

Chemische Bestandteile. 75—80% von Alkali gebundenen Harzsäuren, 13% unverseifbaren Bestandteilen, 2% ätherischem Öl, 3% Feuchtigkeit und Verunreinigungen (Weigel).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Nach Holmes ist der Balsam undurchsichtig, von schmutzig hellbrauner Farbe und schwach bitterem Geschmack, jedoch ohne besonders wahrnehmbaren Geruch. Umney fand dagegen, daß der Geruch des Balsams eigentümlich unangenehm ist, was auch Weigel bestätigt; letzterer gibt die Konsistenz als zähflüssig (nach Umney halbweich) und die Farbe als braungrünlich an. Der Balsam dürfte sich in der Hauptsache für technische Zwecke eignen (Fliegenleim-, Papier-, Harzseifenfabrikation), kommt für medizinische Zwecke nicht in Frage. Zufuhren nach 1904 nicht mehr bekannt geworden.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Nichts bekannt.

Analyse. Die analytischen Daten sind spärlich. Umney fand:

Flüchtige Substanz und Feuchtigkeit . . .	6,5%
Asche	1,54%
S.-Z. d.	126,5
E.-Z.	27,2
V.-Z. h.	153,7

Löslichkeit:

Alkohol, 90%iger . . .	83,5%
Äther	völlig löslich

Weigel fand:

S.-Z. d.	126,92—131,97
E.-Z.	25,27— 28,13
V.-Z. h.	153,58—157,24

Löslichkeit:

Äther	} völlig löslich
Essigäther	
Petroläther	
96%iger Alkohol	
Methylalkohol	
Amylalkohol	
Benzol	
Xylol	
Schwefelkohlenstoff	}
Eisessig	
Chloroform	}

In konz. Schwefelsäure löst sich der Balsam mit gelbbraunroter Farbe.

Literatur.

Holmes, *Pharmaceutical Journ.* 1902, 69, 296. — *Ph. Ztg.* 1903, Nr. 8. — Weigel, *Ph. C.* 45, 110. 1904; 44, 147. 1903.

Literatur für den Gesamtabschnitt „Copaivabalsam“
(soweit sie nicht schon aufgeführt wurde).

Beckurts und Brüche, *A. d. Ph.* 1892, 68, 70. — Caesar und Loretz, *G.-B.* 1897 u. 1898. — E. Dieterich, *I. D. d. H. A.* 30ff. — K. Dieterich, *H. A.* 1897, 56—60; *H. A.* 1897, 58—59; Die analytische Prüfung für das *D. A. III*, *Ph. C.* 1898, Nr. 19; *H. A.* 1897, 46—55; *Ph. C.* 1899, Nr. 20. — Dietze, *Ph. C.* 1897, 380. — Enell, *Ph. C.* 1895, 460; *Ph. C.* 1897, 566—567. — Flückiger, *A. d. Ph. Bd.* 185, 278; *A. d. Ph. Bd.* 208, 420. — Gehe & Co., *Ph. C.* 1897, 285; *Ph. C.* 1890, 607; *Ph. C.* 1891, 236; *Ph. C.* 1894, 531; *Ph. C.* 1892, 241; *Ph. C.* 1892, 554; *Ph. C.* 1887, 202; *H.-B. April* 1899, 10; *Ph. C.* 1883, 443. — Geißler, *Ph. C.* 1884, 496. — Gregor und Bamberger, *Ö. Ch.-Ztg.* 1898, Nr. 8 u. 9. — Hager, *Ph. C.* 1883, 108; *Ph. C.* 1883, 141. — Hirschsohn, *Ph. C.* 1895, 529. — B. Hirsch, *Ph. C.* 1892, 636. — Kebler, *Ap.-Ztg.* 1897, 855. — A. Kremel, *N. z. Pr. d. A.* 1889, 30ff. — Maisch, *A. d. Ph. Bd.* 212, 462. — Mauch, *I.-D. Straßburg* 1898. — Muter, *A. d. Ph. Bd.* 211, 273. — Mylius, *Ph. C.* 1882, 518. — *Oil Paint and Drugg Reporter*, *Ap.-Ztg.* 1897, Nr. 103, 855. — Pool, *Nederl. Tijd v. Ph.* 1898, 321. — Praël, *A. d. Ph. Bd.* 223, 735—769. — Roussin, *A. d. Ph. Bd.* 181, 259. — Thoms, *Ph. C.* 1890, 567. — Tschirch, *Ph. C.* 1887, 476; *Ph. C.* 1891, 337. — Quincke, *A. d. Ph. Bd.* 211, 247. — Ulex, *A. d. Ph. Bd.* 205, 523. — Wagner, *A. d. Ph. Bd.* 204, 85. — Th. Wimmel, *Ph. C.* 1893, 600. — Kline u. Fenwick, *American Journ. of Pharm.* 1905, 185. — v. Soden u. Elze, *Ch.-Ztg.* 1909, 428. — Schimmel & Co., *Ber. Okt.* 1908, 36. — Caesar u. Loretz, *G.-B.* 1912, 14—20. — *Chem. and Drugg. Bd.* 105, 2437; *Ph. C.* 69, 105. 1928. — Herzog, *Schweiz. Wochenschr.*

f. Chem. u. Pharm. 1909, 373; Ph. C. 50, 590. 1909. — Caesar u. Lortz, G.-B. 1924, 23; 1912, 14—20; 1913, 15. — E. Stock, F. u. L. 1912, 37—40. — v. Itallie u. Nieuwland, A. d. Ph. 1904, 539; 1906, 161. — Hollmann u. v. d. Wielen, Pharm. Weekbl. 62, 587. 1925. — Deußen, Copaivabalsame und ihre Verfälschung. Leipzig 1914; A. d. Ph. 1914, 591. — Tschirch u. Keto, A. d. Ph. 1901 548; Ap.-Ztg. 1901 716. — Caesar u. Loretz G.-B. 1925, 1926. — Dohme u. Engelhardt, Pharm. Review 1904, 376. — Utz, Ph. C. 48, 316, 769, 925, 1907. — Weigel, Ph. C. 45, 1, 110, 1904. — Walbum, Ph. C. 48, 437. 1907. — Eibner, Techn. Mitt. f. Malerei 1908, Nr. 22ff. — v. Itallie, Pharm. Weekbl. 1919, 1105. — Wallach, Ch.-Ztg. 34, 873. — Weigel, Ph. C. 49, 130. 1908. — J. D. Riedel, G.-B. 1914, 350. — Zörnig, A. d. Ph. 1925, 197 ff. — Macri, Boll. chim. farm. 1918, 41. — Panchaud, F.-Z. 1903/04, IX., 510. — Beitter, Südd. Ap.-Ztg. 1905, 109. — Vanderkleed, Amer. Journ. of Pharm. 1908, 11. — Tschirch u. Weil, A. d. Ph. 1903, 372; Ph. C. 44, 762. 1903. — Sato, Journ. of the pharm. Soc. of Japan 1905, 277. — v. Itallie, Ph. C. 61, 271. 1920. — Gardner u. Van, Journ. Soc. Chem. Ind. 44, 179. 1925. — Deußen u. Philipp, Ph. C. 1912, 44. — Weigel, Ph. C. 46, 128. 1905; Journ. de la Parfumerie et Savonnerie Français 18, 2. 1902.

21. Mekkabalsam.

Balsamum de Mecca.

Utu Balsam.

Abstammung und Heimat. Balsamodendron gileadense. Commiphora opobalsamum. Arabien.

Chemische Bestandteile. Ätherisches Öl (10%), lösliches klebendes Harz (70%), unlösliches Harz (Burserin) (12%), bitteres Extrakt (4%), saure Substanz und fremde Beimengungen (1%), (nach Bonastre) Bitterstoff, Resene (nach Baur).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Je nach dem Alter ein heller, dünnflüssiger, oder zähler, dicker, dunkelgelber bis brauner Balsam von höchst angenehm aromatischem Geruch (frisch) oder von terpeninartigem Geruch (alt).

In Bombay ist der Gilead-Balsam unter dem Namen Balsam-Kattel bekannt und wird als Duhnul-balasan aus Arabien importiert. Das Holz des Balsambaumes (Balsamodendron opobalsamum) ist in Indien unter dem Namen „Xylobalsamum“, die Früchte als „Carpobalsamum“ bekannt.

Von dem unter der Bezeichnung „Utu Balsam“ in den Handel gebrachten Produkt vermuten Mannich und Leemhuis, daß es durch Abdestillieren der Hauptmenge des ätherischen Öles aus Mekkabalsam gewonnen resp.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Terpentin, künstliche Produkte aus Harz und Terpentinöl.

Analyse. Die Angaben über diesen Balsam sind sehr spärlich gesät:

Hirschsohn fand für mehrere Balsame, für deren Echtheit er jedoch nicht einsteht, daß sie in Äther-Alkohol klar löslich waren, ebenso in Petroläther.

A. Kremel fand:

	I	II
S.-Z. d. . . .	45,1	51,8

E. Dieterich fand:

S.-Z. d. . . . 40,10—94,08 (!)

Löslichkeit in:

Äther	}	vollständig löslich
Chloroform		
Essigäther		
Benzol		
Alkohol 90%	}	fast vollständig löslich
Petroläther		
Terpentinöl		
Schwefelkohlenstoff		

Die S.-Z. d. wurden bei E. Dieterich und Kremel nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) bestimmt.

Nach Sawer ist der echte Balsam zuerst trübe und weiß, von starkem, angenehmem Geruche und bitterem, zusammenziehendem Geschmack. Nach einiger Zeit wird der Balsam dünnflüssig, grünlich schimmernd, dann goldgelb und schließlich honigfarben. Läßt man einen Tropfen auf Wasser fallen, so sinkt er zuerst unter, kommt dann wieder an die Oberfläche und breitet sich zu einer nebligen Haut aus, welche infolge der schnellen Verdunstung des ätherischen Öles bald erhärtet und herausgehoben werden kann. — Nach Guibourts Beobachtungen wird der Balsam im Alter braun und dicklich und verliert infolge der Verflüchtigung des ätherischen Öles die Fähigkeit, nach dem Untersinken in Wasser wieder aufzutauchen und sich auszubreiten. Beim Reiben in der Hand verliert der Balsam das ätherische Öl und wird fest. Auf Papier bringt er keinen Fettfleck hervor, mit gebrannter Magnesia erhärtet er nicht, 5 g Balsam geben mit 30 g 90% igem Alkohol eine milchige Flüssigkeit, welche nach 8—10 Tagen unter Abscheidung einer schleimigen Masse durchscheinend wird.

Nach Baur ist der Mekkabalsam in Äther, Äther-Alkohol, Aceton, Essigsäure löslich, in Alkohol, Petroläther, Benzol, Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff (bei letzterem scheidet sich eine braungelbe Schicht oben ab), trübe löslich.

K. Dietrich hat nach der von ihm für Maracaibocopaivabalsam (s. d.) ausgearbeiteten Methode auch mehrere Mekkabalsame untersucht und zwar einen frischen (I) und einen alten, verharzten Mekkabalsam (II). Die mit der Copaivabalsammethode erhaltenen Werte sind folgende:

	I	II
S.-Z. d.	39,84	60,77
	39,96	61,37
E.-Z.	101,10	81,90
	101,39	82,66
V.-Z. k.	140,94	142,67
	141,35	144,03

Dieser Autor hat hierbei beobachtet, daß frischer und echter Mekkabalsam von sehr heller Farbe ist, einen sehr angenehmen aromatischen Geruch und niedrigeres spez. Gew. hat wie ein älterer. Alter Mekkabalsam zeigt nach diesem Autor höheres spez. Gew., einen sehr un-

angenehmen, terpentinartigen Geruch, große Dickflüssigkeit und dunkelbraune Farbe. Mit der eintretenden Verharzung steigt — wie es K. Dieterich auch beim Copaivabalsam nachgewiesen hat — die S.-Z. d. Die von E. Dieterich erhaltenen hohen Säurezahlen (bis 90) dürften auf alte Balsame Bezug haben.

Wiesner führt an, daß beim reinen Mekkabalsam, wenn man ihn mit Kartoffelstärke verreibt und unter dem Mikroskop beobachtet, nur noch die alleräußersten Konturen der Stärke sichtbar sind. Die Stärke und Mekkabalsam zeigen somit das gleiche Lichtbrechungsvermögen. Sowie fettes Öl (von 6% ab) beigemischt ist, treten die Stärkekörner deutlich hervor, woraus diese Verfälschung nachweisbar ist.

Neuere Arbeiten über den Mekkabalsam sind nicht erschienen; die Arbeit von Hirschsohn, der sich mit der Löslichkeit alter Mekkabalsame in den verschiedensten Lösungsmitteln befaßt, hat nur historischen Wert.

Literatur:

E. Dieterich, I. D. d. H. A. 28. — K. Dieterich, Ph. C. 1899, Nr. 20. — E. Hirschsohn, A. d. Ph. 1877, 160. — A. Kremel, N. z. Pr. d. A. Wien 1889. — Sawyer, Ap.-Ztg. 1895, 845. — E. Hirschsohn, Ph. C. 44, 34. 1903. — Tschirch, H. u. H. II. Aufl., 464. — Mannich und Leemhuis, Ap.-Ztg. 1912, 394; Ph. C. 1912, 1195.

22. Perubalsam.

Balsamum de Peru (offizinell im D. A.-B. 6).

Abstammung und Heimat. Myroxylon balsamum (Linné) Harms, var. Pereirae (Royle) Baillon. Nach Tschirch ist der Perubalsambaum eine physiologische Varietät des Tolubalsambaumes. Papilionaceen.

Westliches Mittelamerika.

Chemische Bestandteile. Cinnamein, bestehend aus Benzoesäure-Benzylester und aus Zimtsäure-Benzylester in wechselnden Mengen; freie Zimtsäure, Vanillin; Zimtsäure- und Benzoesäureperuresinotannol-ester; ferner freie Benzoesäure und den aliphatischen Sesquiterpenalkohol Farnesol $C_{15}H_{26}O$ (Elze). Destilliert man den Balsam mit Wasserdampf, dann geht eine kleine Menge eines Riechstoffs über, welcher den charakteristischen Perubalsamgeruch besitzt. Das isolierte Peruresinotannol hat die Formel $C_{18}H_{20}O_5$ (nach Trog). Das Protoretin ist nicht bekannt.

Das Cinnamein oder Perubalsamöl besteht nach neusten Forschungen im wesentlichen aus Estern der Benzoesäure und Zimtsäure mit Benzylalkohol und einem neuen, honigartig riechenden Alkohol, dem Peruviol $C_{13}H_{22}O$. Zimtalkohol nicht gefunden, wahrscheinlich aber Dihydrozimtsäure. Das Verhältnis von Zimt- zur Benzoesäure ist ungefähr 40:60. Iso- und Allo-Zimtsäure nicht nachgewiesen (nach Thoms).

Die Zusammensetzung des weißen Perubalsams ist mit Sicherheit nicht ermittelt, da die noch in Sammlungen anzutreffenden Proben sehr voneinander abweichen und keine sicheren Schlüsse zulassen. Jedenfalls ist das aus den Früchten von Myroxylon Pereirae gewonnene Produkt nach Germann anders zusammengesetzt, als die von ihm

gleichzeitig untersuchten weißen Perubalsame. Im Handel unter der Bezeichnung „weißer Perubalsam“ anzutreffende Produkte sind meist Gemische von Harzbalsam mit fetten Ölen, dem etwas Cumarin beigemischt ist. Was über weißen Perubalsam bekannt geworden ist, ist weiter unten zusammengestellt. Nach Guibourt ist der weiße (indische) Perubalsam identisch mit dem amerikanischen Styrax von *Liquidambar styraciflua* (vgl. „Styrax“).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Während früher auch der weiße Perubalsam aus den Früchten von *Myroxylon Pereirae* im Handel war (vgl. oben), ist heute nur mehr der schwarze Perubalsam in den Listen. Derselbe stellt einen dickflüssigen, braunschwarzen (tiefbraunroten) in dünnen Schichten durchsichtigen Balsam von sehr angenehmem aromatischem Geruch und von kratzendem Geschmack dar. Reibt man den Balsam zwischen den Fingern, dann klebt er nicht, zieht auch keine Fäden. Seine Reaktion ist sauer. Schüttelt man gleiche Teile 80% iger Chloralhydratlösung und Perubalsam, so entsteht eine klare Mischung. Derselbe ist in Alkohol, Chloroform, Essigäther fast vollständig, in anderen indifferenten Lösungsmitteln jedoch nur teilweise löslich.

In den Erzeugungsgebieten unterscheidet man drei Arten von Balsam:

a) den Balsam, der nach dem Anschneiden des Baumes, aber ohne „Schwelung“ austritt und durch einen Lappen aufgesaugt wird: Tacuasonte- oder Taguasonte-Balsam;

b) das nach dem „Schwelen“ des Baumes erhaltene Produkt: Balsamo de panal oder Balsamo de trapo (Lappenbalsam);

c) Das aus der Rinde erhaltene Produkt: Balsamo de cascara (Rindenbalsam).

Keines dieser drei Produkte kommt einzeln in den Handel, sondern der Handelsbalsam ist ein Gemisch von Rindenbalsam und Lappenbalsam; daraus erklären sich vielleicht auch die abweichenden Analysenzahlen.

Verfälschungen, resp. Verwechslungen. Ricinusöl, Olivenöl, überhaupt fette Öle, Copaivabalsam, Gurjunbalsam, Styrax, Kolophonium, Terpentin, Tolubalsam, Benzoe, künstliche Perubalsame usw.

Analyse. Ebenso wie der Copaivabalsam hat auch der Perubalsam eine sehr eingehende und vielseitige Bearbeitung erfahren. Daß bei diesen Arbeiten sich erhebliche Widersprüche einstellen mußten, lag klar auf der Hand, denn alle Autoren hatten Balsame „des Handels“ zur Untersuchung herangezogen. Sie wußten nicht, ob der Balsam rein oder verfälscht war, wußten nicht, ob und welche Einflüsse die Gewinnungsmethode auf den Ausfall der Kennzahlen ausübte und ob der in ihren Händen befindliche Balsam eine stets gleichbleibende Zusammensetzung aufweist. Wir wissen heute, daß der Perubalsam, ebenso wie der Copaivabalsam, ein beliebtes Tummelfeld für Fälscher ist. Wir wissen aber auch, daß der Handelsperubalsam ein Gemisch von Rindenbalsam und Lappenbalsam ist. Schon dieser letztere Umstand genügt, das von K. Diete-

rich gefällte Urteil, „daß alle im Handel befindlichen Perubalsame verfälscht sind“, als zu hart erscheinen zu lassen. Es sei zugegeben, daß ein sehr großer Teil der Handelsperubalsame verfälscht vom Ursprungslande zu uns kommen; es liegt aber kein Beweis dafür vor, daß alle Balsame verfälscht sind. Ohne Zweifel hat das wechselnde Verhältnis zwischen Rindenbalsam und Lappenbalsam sehr mit dazu beigetragen, den Ruf des Perubalsams zu untergraben. Daß nach wie vor stete Kontrolle und Aufmerksamkeit notwendig ist, bedarf keiner Erwähnung und jede Methode, die uns mit Sicherheit über die Natur des zu untersuchenden Balsams Aufschluß gibt — sei sie nun qualitativ oder quantitativ — ist zu begrüßen. Diesen unhaltbaren Zuständen mußte einmal ein Ende gemacht werden; nur die Untersuchung direkt von der Stammpflanze herrührender, also garantiert reiner und echter Balsame konnte uns die Augen darüber öffnen, wie weit hier eigentlich Fälschung getrieben wird. Es ist nicht immer leicht, ja sogar nicht immer möglich, hier das notwendige Material zu erhalten und darum ist es nicht verwunderlich, daß auch heute noch Analysenzahlen reiner, direkt entnommener Balsame sehr spärlich sind.

Ohne Zweifel haben sich alle die Forscher, denen es vergönnt war, garantiert echte, direkt entnommene Balsame zu untersuchen, die größten Verdienste erworben. Tschirch ist mit seinen Schülern nach wie vor rastlos tätig, das weite Gebiet nach allen Seiten hin zu durchpflügen und seine Arbeit „Auf dem Wege zu dem Protoretinen“ zeigt uns neue, aussichtsreiche Wege. K. Dieterich untersuchte echte Perubalsame aus Honduras, Thoms solche aus San-Salvator und in der allerjüngsten Zeit van Itallie, Hollmann und van der Wielen solche aus Surinam. So sammelt sich allmählich Material an und unsere Kenntnisse weiten sich. An diesem echten Material erprobte man die eingeführten quantitativen Untersuchungsmethoden.

Es ist selbstverständlich, daß bei jeder analytischen Arbeit das Endziel in quantitativen Bestimmungen gesucht — und meist auch gefunden — wird. In früherer Zeit war die Analyse der Harze vorwiegend auf qualitativen Methoden aufgebaut, die — und das liegt in der Natur der Sache — oft in die Irre führten. Mit dem Ausbau und der Vervollkommnung dieser Methoden haben sich eine ganze Reihe Autoren beschäftigt; aber es war doch nicht alles unbrauchbar, was hier in jahrzehntelanger Arbeit geschaffen worden war! Zweifellos bedeutete die Einführung quantitativer Methoden einen wesentlichen Fortschritt; es zeigte sich aber auch hier schon sehr bald, daß die mit den neuen Methoden erhaltenen Zahlen sehr häufig derartige Schwankungen aufwiesen, daß man nicht viel mit ihnen anfangen konnte. Man kehrte daher nach wenigen Jahren wieder zu alterprobten qualitativen Methoden zurück, ohne jedoch die neuen — quantitativen — Methoden zu vernachlässigen. Und so sehen wir denn heute die Verquickung, die uns in der allgemeinen analytischen Chemie die großartigen Erfolge gebracht hat: Verbindung erprobter qualitativer und quantitativer Methoden. Auf dieser Grundlage ist auch das neue D. A.-B. 6 aufgebaut.

Beim Perubalsam ist die wichtigste Bestimmung diejenige des Cinnameins, denn dieser Bestandteil ist die wirksame Substanz. Auf die quantitative Bestimmung derselben haben Tschirch und Trog, dann Andrée und Kinzel hingewiesen. Kremel bestimmte S.-Z., E.-Z. und V.-Z. und über das spez. Gew. arbeiteten Wimmel, Vulpius und Schlickum. Musset und E. Dieterich bestimmten die benzin- und alkohollöslichen Anteile der Perubalsame und Denner beschäftigte sich, wie auch Tschirch, mit den Cholesterinreaktionen derselben. Der Mauchschen Chloralhydratarbeiten wurde weiter oben schon gedacht; die Methode ist recht gut brauchbar, wo es sich um den Nachweis von Ricinusöl handelt (letzteres ist in Chloralhydratlösung 60% schwer löslich); ein schon mit 8% Ricinusöl verfälschter Balsam gibt, so behandelt eine trübe Mischung, während reiner Perubalsam in 60% iger Chloralhydratlösung, und zwar im Verhältnis von 1:5 völlig klar löslich ist.

Gegen die Bestimmung der S.-Z., E.-Z. und V.-Z. hat schon frühzeitig Thoms Stellung genommen und das D. A.-B. 6 hat ja auch die Bestimmung der V.-Z., die im D. A.-B. 5 noch vorgeschrieben war, fallen gelassen, da sie nichts beweisend ist. Nach wie vor muß aber die E.-Z. („V.-Z.“) des Cinnameins bestimmt werden (siehe unten).

Wenn im nachstehenden weiterhin S.-Z., E.-Z. und V.-Z. aufgeführt werden, dann geschieht es, um Material zu sammeln, welches sich zu gegebener Zeit doch nach der einen oder anderen Seite hin verwerten läßt. Besonders wertvoll sind selbstverständlich die Zahlen, die von authentisch echten Balsamen erhalten wurden und hier ist auf die Angaben von K. Dieterich, Thoms, van Itallie, Hollmann und v. d. Wielen zu verweisen.

Vielleicht ist bei der analytischen Prüfung des Perubalsams die Zeit gar nicht mehr fern, wo wir diese Zahlen vom Balsam überhaupt nicht mehr bestimmen, sondern auch hier dem Vorschlage Tschirchs folgend, „nur die Menge des mit Petroläther aus der Ätherlösung Ausfallenden zu wiegen und dessen S.-Z. und V.-Z. zu bestimmen — berechnet auf wasserfreie Droge“. Nach den Angaben von Tschirch erhält man bei diesem Verfahren einen viel besseren Einblick in das Alter und die Reinheit des betreffenden Produktes. Haben wir erst umfangreicheres Material vorliegen, dann haben selbstverständlich die bisher ermittelten Kennzahlen nur noch vergleichendes resp. historisches Interesse. — Aus Untersuchungen von R. Krüll und L. E. Goester geht auch hervor, daß guter Perubalsam nur wenig freie Säure, ausziehbar mit Petroläther oder 40% igem Alkohol (S.-Z. höchstens 21), dafür aber größere Mengen leicht verseifbarer Stoffe (Verbindungen von Harzsäuren) enthält, die bei der Bestimmung nach bisherigem Verfahren mit bestimmt werden. Bestimmt man die wahre S.-Z. in dem in Petroläther löslichen Teil (A) und die S.-Z. nach dem bisherigen Verfahren (B), so ist das Verhältnis beider ein wertvolles Kennzeichen der Echtheit. Ist $B:A = 3$, so ist der Balsam gefälscht. Bei echten Balsamen wurde das Verhältnis zu 3,3—5,6 ermittelt.

Kremel hat zuerst S.-Z., E.-Z. und V.-Z., Cinnamein, Harzester und die V.-Z. von Harzester und Cinnamein festgelegt. Die Cinnameinbestimmung hat Kremel nach der Andréeschen Methode ausgeführt.

Kremel fand:

		I	II	III		
vom Balsam .	{ S.-Z. d. . . .	40,4	40,4	49,4		
	{ E.-Z.	187,8	199,2	181,1		
	{ V.-Z. h. . . .	228,2	239,6	230,5		
		I	II	III	IV	
Cinnamein % .	68,75	67,53	66,65	77,53		
Harzester % .	29,94	32,31	32,95	21,58		
vom Cinnamein .	{ S.-Z. d. . . .	20,3	23,4	37,9	28,3	
	{ E.-Z.	214,7	207,0	202,0	68,5	
	{ V.-Z. h. . . .	235,0	230,4	239,9	96,8	
		I	II	III		
vom Harzester . .	{ S.-Z. d. . . .	93,0	82,4	71,4		
	{ E.-Z.	128,8	110,4	116,4		
	{ V.-Z. h. . . .	221,8	192,8	187,8		

Weiterhin seien auch die Zahlen registriert, die E. Dieterich, und zwar nach der Kremelschen Methode fand:

E. Dieterich fand:

S.-Z. d.	30,80—61,60
E.-Z.	159,60—223,60
V.-Z. h.	221,20—254,80
spez. Gew. . . .	1,139

Löslichkeit in

Chloroform } vollständig löslich
Essigäther . }

Alkohol 90% . . .	99,74%	} löslich
Äther	93,77—97,60%	
Benzol	94,27—98,03%	
Petroläther . . .	66,04—67,93%	
Terpentinöl . . .	85,83—88,86%	
Schwefelkohlenstoff	86,16—87,66%	

K. Dieterich hat eingehende Studien über den Perubalsam angestellt und eine Methode ausgearbeitet, die vor den Resultaten ausführlich mitgeteilt sei.

a) S.-Z. d.

Man löst 1 g Balsam in 200 ccm Alkohol (96%) und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{10}$ -Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 5,616 erhält man die S.-Z. d.

b) V.-Z. k.

Man wägt 1 g Perubalsam in eine Glasstöpselflasche von 500 ccm Inhalt, setzt 50 ccm Petrolbenzin (spez. Gew. 0,700) und 50 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge zu und läßt unter öfterem Umschütteln gut verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man 300 ccm Wasser hinzu, schwenkt gut um, bis sich die am Boden ausgeschiedenen dunklen Kalisalze gelöst haben und titriert unter fort-

währendem Umschwenken mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH geben mit 28,08 multipliziert die V.-Z. k.

c) E.-Z.

Die E.-Z. erhält man durch Subtraktion der S.-Z. d. von der V.-Z. k.

d) Ätherunlöslicher Anteil.

Zur quantitativen Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils erwärmt man 1 g Balsam mit Äther in einem kleinen Bechergläschen und zieht auf einem gewogenen Filter so lange aus, als der Äther noch gefärbt erscheint und 1 Tropfen auf einem Uhrglas verdunstet, einen Rückstand hinterläßt. Den Filterrückstand trocknet man dann bei 100° C, wägt und berechnet auf Prozente.

e) Bestimmung der aromatischen und flüchtigen Bestandteile (Cinnamein usw.).

Die praktische Ausführung der Cinnameinbestimmung schließt sich direkt an diejenige des ätherunlöslichen Anteils an. Die ätherische Lösung, welche als Filtrat von der Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils resultiert, wird in einem Scheidetrichter einmal mit 20 ccm einer 2% igen Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt. Zur Lösung des Harzesters genügt es auch vollständig einmal auszuschütteln. Die ätherische gelbe Lösung überläßt man der Selbstverdunstung und stellt, wenn kein Äther mehr wahrzunehmen ist, 12 Stunden in den Exsiccator. Man wägt nun das erstmal und nach nochmaligem 12stündigem Stehen im Exsiccator zum zweitenmal und gibt das Mittel beider Zahlen, wie sie die Wägungen nach 12 und 24 Stunden ergaben, als Norm an.

f) Harzesterbestimmung.

Zur Bestimmung des Harzesters fällt man die von der ätherischen Flüssigkeit getrennte braune, alkalische Harzlösung mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert durch ein gewogenes Filter und wäscht unter Verwendung der Saugpumpe mit möglichst wenig Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion aus. Das bei 80° C bis zum konstanten Gewicht getrocknete Harz wird auf Prozente berechnet angegeben. Außerdem ist das Verhältnis vom Harzester zum Cinnamein zu berechnen.

g) Spezifisches Gewicht.

Für die Bestimmung des spez. Gew. empfehlen Caesar und Loretz in ihrem Bericht für 1925 die Anwendung des Pyknometers, weil dies die genauesten Resultate gibt. Die Anwendung der Mohr-Westphalschen Waage oder des Aräometers ist ungenau.

Nach dieser Methode erhielt K. Dieterich für zahlreiche Handelsbalsame folgende Grenzwerte:

spez. Gew.	1,135—1,145
S.-Z. d.	60,0—80,0
E.-Z.	180,0—200,0
V.-Z. k.	240,0—270,0
Harzester	20,0—28,0%
Aromat. Bestandteile (Cinnamein usw.)	65,0—77,0%
Ätherunlös. Anteil.	1,5—4,5%

Für die authentisch reinen und naturellen Hondurasbalsame fand K. Dieterich folgende Werte:

	I	II	III
S.-Z. d	77,46	76,92	77,34
E.-Z.	165,61	137,42	137,67
V.-Z. k.	243,07	214,34	215,01
Aromat. Bestandteile (Cinnamein usw.)	71,41 %	77,56 %	73,63 %
Harzester	15,70 %	13,18 %	17,32 %
Ätherunlösl. Anteil	4,38 %	4,31 %	3,57 %

Während also K. Dieterich durchweg hochwertige Balsame in Händen hatte, klagte Weigel schon wenige Jahre später (1904) darüber, daß die Qualität des Perubalsams immer schlechter wird. „Vor wenigen Jahren waren noch Balsame mit dem spez. Gew. 1,135—1,145 und einem Cinnamingehalt von 60—70% keine Seltenheit. Heute ist ein Balsam mit 60—62% Cinnamein schon sehr selten.“ Bei 70 untersuchten Balsamen schwankte der Cinnamingehalt zwischen 51—64%, wobei die Balsame mit einem Gehalt unter 56% durchweg verfälscht waren; einige ließen den Geruch nach Benzoe oder Tolubalsam erkennen. Das spez. Gew. schwankte zwischen 1,1435—1,1650; als „naturell“ bezeichnete Balsame hatten 58% Cinnamein und ein spez. Gew. meist über 1,15.

Dieselben Klagen werden auch von Gehe & Co. und von Caesar und Loretz geäußert; letztere Autoren teilen sogar in ihrem Bericht für 1926 mit, daß heute zahlreiche Balsame noch nicht einmal der Forderung des D.A.-B. 6 von 56% Cinnamein gerecht würden und Balsame von nur 50% Gehalt sehr häufig seien. Gegen solche unsauberen Machenschaften der Lieferanten im Ursprungslande kann nur eines helfen: schärfste analytische Kontrolle und Zurückweisung jeder Sendung, die auch nur im geringsten zu Zweifeln Anlaß gibt. Die nachstehenden Daten geben ein sehr interessantes Bild und die angefügte Tabelle ist besonders lehrreich.

Caesar und Loretz fanden:

(1900)	spez. Gew.	1,141—1,153
	Cinnamingehalt nach	
	Thoms-Fromme	56,66—66,07% (meist ca. 65%)
	E.-Z. des Cinnameins	220—236
(1902)	Cinnamingehalt	unter 56%
(1910)	„	58,3—62,7%
	spez. Gew.	1,152—1,157

bei gefälschten Balsamen dagegen:

spez. Gew.	1,138; 1,164—1,178
Cinnamingehalt	46,3—55,1%
E.-Z.	} normal
V.-Z.	

(1912) bei echten Balsamen:

spez. Gew.	1,155—1,1632
Cinnamingehalt	60,45—62,77%
V.-Z.	233,4—244,6
E.-Z.	243,7—252
Lösung in gleichen Teilen Alkohol	} durchweg blank
„ „ Chloralhydrat	
Salpetersäureprobe	durchweg goldgelb

ein gefälschter Balsam:

spez. Gew.	1,1571	
Cinnamingehalt	62,3%	
V.-Z.	222	
E.-Z.	245,8	
Lösung in gleichen Teilen Alkohol	} blank	
„ „ Chloralhydrat		
Salpetersäureprobe	goldgelb	

Man sieht, wie weitgehend die Fälscher sich die analytische Chemie zu Nutzen gemacht haben.

Gehe & Co. berichten 1912, daß die von ihnen geprüften Balsame zeigten:

	spez. Gew.	über 1,158
	Cinnamingehalt	„ 56%
	V.-Z.	ca. 250
(1924)	spez. Gew.	1,0599—1,1648
	V.-Z.	230—292
	Cinnamingehalt	54—65,56%

(1925) ein als „garantiert rein“ bezeichneter Balsam erwies sich künstlich mit Cinnamein versetzt, war sehr dünnflüssig und zeigte:

	spez. Gew.	1,127
	V.-Z.	246
	Cinnamingehalt	78%
	V.-Z. des Cinnamein	235
	Löslichkeit in Alkohol	} einwandfrei
	„ „ Chloralhydrat	
	Hager-Enzsche Probe	normal
	Salpetersäureprobe	} unbefriedigend
	Müllersche Probe	

van Itallie untersuchte (1920) einen Balsam, der fast allen Anforderungen genügte, aber einen ungewöhnlichen Geruch besaß. Außerdem war er dünnflüssig.

	S.-Z.	48,8
	E.-Z. des Cinnameins	382 (!)

Es lag offenbar eine Fälschung mit einem Ester vor und in der Tat wurde Phthalsäure-Dimethylester abgeschieden nach folgendem Verfahren:

Man erhitzt einen Tropfen Balsam mit etwa 100 mg Benzin und 10 Tropfen Schwefelsäure zum Sieden. Man verdünne, gieße auf Natronlauge: Fluoresciring. Ebenso läßt sich mit dieser Methode Fälschung mit Benzylbenzoat nachweisen.

H. Wiebelitz hatte (1923) einen Balsam in Händen, bei dem das Cinnamein durch Benzylbenzoat ersetzt war.

	Cinnamingehalt	69,2%
	E.-Z. des Cinnameins	236

in 60%iger Chloralhydratlösung nicht klar löslich, ebenso nicht in 90%igem Alkohol 1:1. Aus letzterer Lösung ergab sich nach 24 Stunden Abscheidung. Prüfung nach Hager-Enz mit Petroläther nur geringe Flöckchen, Salpetersäureprobe negativ.

Untersuchungsbefunde von Peru-Balsamen.

Nr.	Bezeichnung	spezifisches Gewicht	V.-Z.	Cinnamengehalt	V.-Z. des Cinnamens	Löslichkeit in Alkohol I + I	Löslichkeit in Chloralhydrat	Hager-Enzsche Probe	Salpetersäureprobe	Müllersche Probe
1	Original-Import-Balsam	1,158	256	62%	245	gut	gut	gut	längere Zeit grün bleibend, später gelbbraun werdend	—
2	Original-Import-Balsam	1,152	239	57%	237	gut	gut	gut	goldgelb	—
3	Original-Import-Balsam	1,159	243	54%	235	gut	gut	gut	nicht einwandfrei (längere Zeit rein grün)	—
4	Künstlicher Balsam (D. u. K.)	1,155	234	63%	235	gut	gut	zweifelhaft	grün	—
5	Original-Import-Balsam	1,149	225	60%	228	gut	gut	gut	schmutzig braungrün	—
6	Original-Import-Balsam	1,156	266	60%	251	—	—	—	schmutziggrün	—
7	Angeblicher Original-Import-Balsam (Hamburger Partie)	1,127	246	78%	235	gut	gut	gut	nicht befriedigend	—
8	Original-Import-Balsam	1,159	263	57%	210	gut	gut	gut	fast goldgelb	—
9	Angeblicher Original-Import-Balsam (Londoner Partie)	1,165	238	52%	235	gut	gut	gut	grün	—
10	Angeblicher Original-Import-Balsam	1,152	246	59%	227	gut	gut	gut	nicht befriedigend (grün)	—
11	Angeblicher Original-Import-Balsam	1,168	243	51%	239	gut	gut	gut	bräunlich bis grünbraun	—
12	Angeblicher Original-Import-Balsam	1,158	—	52%	260	gut	gut	nicht einwandfrei und klar	schmutzig braungrün	farblos
13	Original-Import-Balsam	1,156	—	61%	348	gut	gut	haftet braun an	hellgrün	farblos
14	Original-Import-Balsam (Londoner Partie)	1,163	—	57%	241	gut	gut	haftet hellgrau an	goldgelb	farblos
15	Original-Import-Balsam	1,158	—	56%	258	gut	gut	befriedigend	gelb mit Stich ins Grüne	farblos
16	Original-Import-Balsam	1,158	—	58%	251	gut	gut	befriedigend	gelb mit Stich ins Grüne	farblos

Die 1925 herausgegebene 10. Ausgabe des schwedischen Arzneibuches verlangt:

spez. Gew.	1,135—1,160
Cinnamingehalt	55%
V.-Z. des Cinnameins mindestens	234

ist also noch entgegenkommender wie die 6. Ausgabe des D.A.-B. welches vorschreibt

spez. Gew.	1,145—1,158
Cinnamingehalt	56%
V.-Z. des Cinnameins	235—255

Die schweizerische 4. Arzneibuchausgabe fordert sogar 60% Cinnamingehalt und diese Mindestzahl hätte man auch in das D. A.-B. 6 übernehmen sollen.

van Itallie fand für den Surinam-Perubalsam (1925):

	Der Balsam wurde erhalten durch	Konsistenz und Farbe	S.-Z.	V.-Z.	Cinnamingehalt in %	V.-Z. des Cinnameins
1	Pressung	sehr dickflüssig, hellgelbbraun mit grüner Fluorescenz	26,7	225	12,2	—
2	„	dünnflüssig; hellbraun	23,2	232	43,4	234
3	„	dickflüssig; hellgelbbraun	23,0	224	18,6	246
4	„	dickflüssig; dunkelbraun	24,0	230	35,0	233
5	„	dickflüssig; hellgelbbraun mit grünem Schimmer	20,3	222	14,9	272
6	„	dickflüssig; braun	27,1	226	24,9	—
7	„	sehr dickflüssig; gelbbraun	38,1	217	—	—
8	„	harzartig; hellbraun	27,1	252	7,9	—
9	„	dickflüssig; hellbraun, etwas grün-schimmernd	25,8	184	—	—
10	Alkohol-extraktion	dünnflüssig; hellbraun	57,0	159	10,9	—
11	„	mit Krystallen durchsetzt; braun	62,0	186	12,7	—
12	„	mit Krystallen durchsetzt; braun.	58,2	190	18,0	232
13	„	mit Krystallen durchsetzt; braun.	53,1	202	34,5	217
14	„	sehr dick; dunkelbraun	60,4	191	14,5	—

Der Autor bestimmte die Konstanten nach den üblichen Methoden, wandte aber bei der Bestimmung der S.-Z. folgendes Verfahren an, welches den Vorzug hat, nicht verseifend auf die Ester einzuwirken:

Man mische in einem Kolben mit Glasstopfen 1 g Perubalsam mit 3 ccm Alkohol und schüttele das Gemisch kräftig 5 Minuten mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Ammoniak. Dann setze man 1 g Chlornatrium zu, um die entstandene Emulsion aufzulösen, und schüttele so lange, bis sich eine klare Flüssigkeit abscheidet, verdünne mit 100 ccm Wasser und titriere den Ammoniaküberschuß mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure unter Verwendung von Methylrot als Indikator zurück.

Hollmann und v. d. Wielen fanden für einen Surinam-Perubalsam:

Verlust bei Gegenwert von P_2O_5 in 84 Std.	6,73%
„ auf siedendem Wasserbad in 5 Std.	21,5%

Wasser war nachweisbar; der Rückstand bestand aus nadelförmigen Krystallen, wahrscheinlich von Benzoesäure und Zimtsäure.

spez. Gew.	1,1285
n_D 40	1,5590
n_D 40 des Cinnameins	1,5530
S.-Z. nach v. Itallie	40,32
S.-Z. nach K. Dieterich	72,4
S.-Z. nach eigenem Verfahren	65,14
V.-Z. nach Dieterich	165,7
E.-Z.	93,3
Harzester	16,4%
in Äther löslich	3,55%
Verhältnis von Harzester: Cinnamein	1:3

Die Harzester wurden niedergeschlagen, indem durch die wässrige alkoholische Flüssigkeit Kohlensäure geleitet wurde, wobei die Säuren gelöst bleiben. Durch Ausschütteln mit Alkohol und Titration derselben ergab sich die S.-Z. nach eigenem Verfahren.

Infolge des niedrigen Cinnameingehaltes dürften Perubalsame aus Surinam keine besondere Bedeutung haben, vielleicht kommen sie als Verschnitt- und Fälschungsmittel in Frage.

Auch für zahlreiche Verfälschungen hat K. Dieterich seine Methode ausprobiert und folgende Werte gefunden.

I. S.-Z. d.:

Perubalsam, verfälscht mit	5%	10%	20%
Copaivabalsam	68,04	72,24	84,28
Styrax	91,00	76,16	84,28
Kolophonium	91,00	148,96	166,32
Benzoe	92,40	116,20	167,44
Ricinusöl	113,12	118,72	130,48
Tolubalsam	140,00	148,96	166,32
Terpentin	66,64	62,60	—

II. V.-Z. k.:

Perubalsam, verfälscht mit	5%	10%	20%
Copaivabalsam	246,0	240,0	212,8
Styrax	254,0	249,0	240,0
Kolophonium	252,0	252,0	—
Benzoe	240,8	236,6	232,0
Ricinusöl	243,6	236,6	229,6
Tolubalsam	258,0	252,0	243,0
Terpentin	252,0	235,0	212,8

III. E.-Z.:

Perubalsam, verfälscht mit	5%	10%	20%
Copaivabalsam	178,96	167,76	137,41
Styrax	183,44	172,84	155,72
Kolophonium	161,00	104,04	65,68
Benzoe	148,40	120,40	61,62
Ricinusöl	130,48	117,88	99,12
Tolubalsam	118,00	103,24	77,28
Terpentin	186,35	172,40	—

IV. Cinnamein und aromatische Bestandteile nebst Harzester:

Perubalsam, verfälscht mit:	%	%	%	%	%	%
	Harz	Cinnamein	Harz	Cinnamein	Harz	Cinnamein
Copaivabalsam	24,05	65,95	27,98	63,03	31,90	60,82
Styrax	17,28	72,35	18,06	73,02	19,06	73,70
Kolophonium	17,50	73,25	—	—	—	—
Benzoe	22,90	68,05	22,56	69,25	21,56	63,40
Ricinusöl	21,00	73,50	20,36	74,68	16,88	80,10
Tolubalsam	27,32	67,05	25,72	67,76	31,44	60,07
Terpentin	25,78	65,02	26,10	62,08	—	—
		5%		10%		20%

V. Ätherunlöslicher Anteil:

Perubalsam, verfälscht mit	5%	10%	20%
Copaivabalsam	0,96	1,06	0,98
Styrax	1,86	1,24	0,66
Kolophonium	1,70	1,62	1,05
Benzoe	1,12	0,82	0,56
Ricinusöl	0,54	0,92	0,52
Tolubalsam	0,56	0,50	0,28
Terpentin	0,94	0,92	0,61

K. Dieterich schließt hieraus:

1. Verfälschungen erhöhen die S.-Z. d. und drücken die V.-Z. k. herab, so daß demnach niedrige V.-Z. k. und hohe S.-Z. d. auf Verfälschung hindeuten.
2. Eine zu niedrige E.-Z. deutet auf eine Verfälschung, und zwar eine unter 100 auf Verfälschung mit Kolophonium, Tolubalsam oder Benzoe.

Die von K. Dieterich und Gehe & Co. aufgestellte Forderung, daß Perubalsam mindestens 65% Cinnamein enthalten solle (bestimmt nach seiner Methode) sollte man eigentlich auch heute noch aufrechterhalten, denn der reelle Handel soll sich auf keinen Fall zu Konzessionen an gewissenlose Fälscher bereiterklären. Je höher der Cinnamein-gehalt und je niedriger der Harzestergehalt, desto wertvoller ist der Balsam, denn nur das Cinnamein ist die therapeutisch wirksame Substanz.

Für die Cinnameinbestimmung sind eine ganze Reihe Methoden ausgearbeitet worden. Das K. Dieterichsche Verfahren wurde oben mitgeteilt.

Die Methode, nach der Gehe & Co. arbeiteten, war folgende:

Zur Ausführung der Probe werden ungefähr 5 g Perubalsam mit 5 g Wasser und ebensoviel officineller Natronlauge durchgeschüttelt; dem Gemisch wird durch dreimalige Ausschüttelung mit je 10 g Äther das Cinnamein entzogen. Den Äther verdunstet man im Wasserbade und wägt das zurückbleibende Cinnamein. Es bedarf längerer Zeit, bevor die letzten Anteile Äther entfernt sind, und muß man sich durch öfteres Wägen des Rückstandes überzeugen, daß keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Zu dem gewogenen Rückstande fügt man 35—40 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und etwa 20 ccm Alkohol und verseift auf dem Wasser-

bade. Die überschüssige Kalilauge titriert man mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zurück.

Sie fanden:

Cinnameingehalt	57—60%
V.-Z. h. desselben	235—238,

haben nach dieser Methode eine größere Anzahl Perubalsamsorten des Handels untersucht und berichten ein Jahr nach ihrer ersten Mitteilung, daß der Cinnameingehalt bei zuverlässig echten Balsamen zwischen 56,5 und 62,2% schwanke, die V.-Z. h. des Cinnamens betrage 236—240. Weitere Daten siehe oben.

Die Gehesche Methode wurde (1908) von Fromme vereinfacht.

In einem 100-ccm-Kolben werden genau 2,5 g Balsam abgewogen, mit 5 ccm Natronlauge, 5 ccm Wasser und 50 ccm Äther kräftig durchgeschüttelt, das Gemisch alsdann mit 3 g Traganthpulver versetzt und nochmals kräftig geschüttelt. Der Äther trennt sich von dem Traganthkleister vollkommen klar ab, so daß sich bequem 40 ccm = 2 g Balsam abgießen lassen. Es ist wichtig, daß mindestens eine Ruhezeit von 10 Minuten gewährt wird.

Auch diese Methode ist weiterhin vereinfacht und verbessert worden und fand dann im D. A.-B. 6 Aufnahme. Die Arzneibuch-Methode dürfte heute die beste sein, welche anzutreffen ist; sie lautet:

„Ein Gemisch von 2,5 g Perubalsam, 5 ccm Wasser und 5 g Natronlauge wird mit 30 g Äther 10 Minuten lang kräftig geschüttelt. Sodann setzt man 3 g Traganthpulver hinzu und schüttelt nochmals kräftig durch. 24 g der klar filtrierten Lösung (= 1,9 g Balsam) werden in einem gewogenen Kölbchen verdunstet; der Rückstand wird eine halbe Stunde lang bei 100° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Sein Gewicht muß mindestens 1,07 g betragen, was einem Mindestgehalte von 50% Cinnamens entspricht.“

Im Anschluß an die Cinnamensbestimmung wird dann die E.-Z. desselben ermittelt.

Nach dem D.A.-B. 6 wird der Rückstand in 25 ccm weingeistiger $\frac{n}{2}$ -Kalilauge gelöst und eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung wird mit mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Für 1 g Cinnamens dürfen hierzu nicht mehr als 16,6 und nicht weniger als 15,9 ccm $\frac{n}{2}$ -Salzsäure verbraucht werden.

Es ist anerkannt worden, daß diese Methode an Einfachheit nichts zu wünschen übrig läßt. Vor allen Dingen ist die Benutzung eines Schütteltrichters vollkommen überflüssig.

Weitere Vorschläge zur Cinnamensbestimmung wurden u. a. von Delphin, Lehmann und Müller gemacht.

Die Befürchtung K. Dieterichs, daß die Anwendung von Wärme ein Verdunsten des Cinnamens bewirke, trifft nicht zu.

Thoms untersuchte ganz reine San Salvador-Balsame, die dem Baume direkt von zweiter Hand entnommen waren. Er wandte bei seinen Untersuchungen die kombinierte Gehe-Dieterichsche Methode an.

Thoms fand:

Spez. Gew.	1,139	} nach K. Dieterich bestimmt
S.-Z. d.	83	
V.-Z. k.	264	

In Äther unlöslich 3,36%.

Cinnamein

a) nach K. Dieterich mit der Abänderung, daß die ätherische Cinnameinlösung zweimal mit 2% iger Natronlauge, darauf folgend zweimal mit Wasser geschüttelt, und der Rückstand nach dem Abdampfen des Äthers eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde:

1. = 60,84%, 2. = 60,88%, 3. = 61,30%.

b) nach Gehe & Co.:

4. = 60,52%, 5. = 61,036%, 6. = 60,22%, 7. = 60,768%

Die Bestimmungen von Nr. 1 und 2 wurden von Lüders, Nr. 3 von Thoms, Nr. 4 bis Nr. 7 von E. Kennert ausgeführt. Thoms ließ nach der Geheschen Methode deshalb vier Bestimmungen ausführen, um festzustellen, ob durch längeres oder kürzeres Abdampfen der ätherischen Lösung in dem Wasserbade große Unterschiede in dem Prozentgehalt an Cinnamein sich ergeben würden. Das ist, wie aus obigen Zahlen ersichtlich, nicht der Fall.

Esterzahl des Cinnameins (die sog. „Verseifungszahl“ Gehes).

a) des nach K. Dieterich abgeschiedenen Cinnameins

Nr. 3 = 239,8.

b) des nach Gehe & Co. abgeschiedenen Cinnameins

Nr. 7 = 240,9.

Harzester (nach K. Dieterich bestimmt)

1. 20,28. 2. 19,76.

Thoms zieht das Ausschüttelverfahren von K. Dieterich vor, schüttelt aber mehreremals aus und erhält so mit Gehe & Co. übereinstimmende Werte.

Die V.-Z. h. oder richtiger E.-Z. des Cinnameins bestimmt Thoms folgendermaßen:

Das Cinnamein spült man mit wenig Alkohol in einen Kolben, fügt 50 ccm alkoholischer $\frac{n}{10}$ -Kalilauge hinzu, überläßt das Gemisch eine Stunde sich selbst und erwärmt noch eine Stunde auf dem Wasserbade.

Das sich ausscheidende Kaliumsalz bringt man mit wenig Wasser wieder in Lösung. Nach dem Erkalten titriert man unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure zurück. Die Differenz zwischen dieser Zahl und 50, mit 0,005616 multipliziert, gibt die Menge Kaliumhydroxyd an, welche zur Verseifung der gefundenen Menge Cinnamein gedient hat.

K. Dieterich teilt weiterhin die Untersuchung eines verfälschten Perubalsams mit, welcher nach seiner Methode durch Hampe untersucht wurde:

Es wurde gefunden:

S.-Z. d.	72,90—74,09
E.-Z.	145,01—145,04 (!)
V.-Z. k.	218,3—219,1 (!)
Äther unlöslich	0,93% (!)
Cinnamein und aromatische Bestandteile	53,69% (!)
Harzester	24,28%

In 60% iger Chloralhydratlösung nicht ganz klar löslich, die Konsistenz sehr dünnflüssig, Farbe relativ hell und in dünnen Schichten rötlich.

K. Dieterich schließt auf Grund der mit einem (!) versehenen Zahlen, daß der Balsam verfälscht war. Da in der damaligen Zeit der Cinnameingehalt des Perubalsams durchschnittlich 65—70% betrug, war der Balsam als nicht vollwertig anzusehen.

Über weitere Daten verfälschter Balsame siehe weiter vor.

Neben den quantitativen Methoden wurden aber auch die qualitativen und Farbenreaktionen nicht vernachlässigt.

Auf einen Zusatz von Glycerin prüft das schwedische Arzneibuch 10 durch Schütteln mit warmem Wasser und Feststellung der Volumvermehrung.

Das D. A.-B. 6 wendet als Identitätsprüfung folgende Methode an:

Die Lösung von 3 Tropfen Perubalsam in 10 ccm Weingeist färbt sich nach Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung grün bis olivgrün.

Als Identitätsprüfung könnte man auch die Utzsche Zinnchlorürreaktion ansprechen:

Schüttelt man Perubalsam mit der officinellen Zinnchlorürlösung, dann färbt sich letztere beim Vorliegen von natürlichem Perubalsam karmoisinrot, während bei künstlichem Balsam eine dunkelgrüne Färbung auftritt.

Die schweizerische Pharmacopöe enthält zwei sehr brauchbare Proben; die Schwefelkohlenstoffprobe,

wonach eine Lösung von 3 Teilen Perubalsam in 1 Teil Schwefelkohlenstoff klar sein und auf weiteren Zusatz von 9 Teilen Schwefelkohlenstoff ein schmieriges Harz abscheiden soll, das sich in verdünnter Kalilauge löst und mit Salzsäure wieder ausfällt. Die von der Harzabscheidung abgeessene Schwefelkohlenstofflösung soll nicht fluorescieren und nach dem Verdünnen ein Öl liefern, das bei 150° C nicht fremdartig riecht. Fügt man zum Öle gleiche Teile eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure hinzu, so wird die Probe erst kirschrot, dann orangebraun.

Die Petrolätherprobe:

Erwärmt man 1 g Balsam mit 10 ccm Petroläther auf dem Dampfbad am Rückflußkühler 10 Minuten lang und verdampft von der abgegossenen Lösung 2 ccm, so soll der Rückstand mit 1 Tropfen Salpetersäure keine grünliche oder bläulichgrüne Färbung geben.

Sehr zweckmäßig und durchaus brauchbar ist die Frommesche Salpetersäureprobe; es ist bedauerlich, daß die neue Ausgabe des D. A.-B. sie nicht mehr enthält:

2 g Balsam schüttelt man in einem Arzneifläschchen mit 10 g Petroläther kräftig durch, filtriert letzteren in eine zuvor mit Schwefelsäure und darauf mit Wasser sehr sorgfältig gereinigte und trockene Porzellanschale, dunstet ihn im Dampfbad ab und erhitzt das zurückbleibende Cinnamin noch weitere 10 Minuten. Nach dem Erkalten setzt man ihm 5 Tropfen Salpetersäure 1,38 zu und mischt beide Flüssigkeiten rasch und innig mit einem ebenfalls sehr sorgfältig gereinigten Porzellanpistill. Reiner Perubalsam gibt dabei eine goldgelbe Färbung (siehe auch die Tabelle S. 96).

Eine Reaktion, die vornehmlich bei frisch bezogenen Balsamen angewendet werden kann, ist die Müllersche Farbenreaktion:

Wenn man einen Tropfen echten Balsam mit ungefähr 5 ccm Petroläther gründlich schüttelt, etwa die Hälfte abgießt, 5 ccm Äther zumischt und ganz vorsichtig unter jedesmaligem starken Schütteln immer einige Tropfen Schwefelsäure zusetzt (im ganzen nicht mehr als 10 bis 15 Tropfen!), so gibt der echte Perubalsam eine sehr schöne veilchen- bis kornblumblaue Farbenreaktion, die in der untenstehenden Schwefelsäure zum Ausdruck kommt und an Stärke zunimmt. Gibt man die Schwefelsäure auf einmal zu, dann ist die Reaktion zu heftig und die Farbe wird violett.

Kunstbalsame geben meist gar keine oder anders geartete Farbtöne, die nicht mit denen des echten Balsams verwechselt werden können. Auch alte echte Balsame geben die Reaktion meistens nicht.

Der Autor hat den Ursachen der Reaktion nachgeforscht und gefunden, daß das Cinnamein der Träger derselben ist. Das natürliche Cinnamein des echten Balsams gibt die Farbenreaktion in ganz hervorragend schöner Weise. Es empfiehlt sich daher stets, die Müllersche Reaktion auch mit dem nach der Dieterichschen oder D.A.-B.-Vorschrift dargestellten Cinnamein anzustellen:

Dasselbe wird in Äther gelöst, gleichviel Petroläther und dann wieder Äther so lange zugesetzt, bis die Mischung klar wird. Setzt man nun tropfenweise Schwefelsäure zu und schüttelt nach jedem Tropfen gut durch, dann erhält man die beschriebene blaue Farbenreaktion noch deutlicher als beim Balsam.

Die Ätherprobe nach Fromme sollte auch stets mit herangezogen werden:

Schüttelt man einige Tropfen Balsam mit 2—3 ccm Äther, so gibt echter Balsam ein gelbbraunes Gemisch, aus dem sich bald die Flüssigkeit durchsetzenden gelbbraunen Flocken am Boden zu einer braunen Masse zusammenballen. Perugen oder mit Perugen vermischte Balsame geben graue Mischungen, aus denen sich die Flocken nur träge abscheiden und nach vielen Stunden, ja nach Tagen wieder aufschütteln lassen. Je mehr echter Balsam in dem Gemisch enthalten, je mehr nähert sich die Farbe dem des reinen Balsam-Äthergemisches.

Es ist auch schon beobachtet worden, daß die Reaktion versagt.

Außerordentlich wichtig und in das D. A.-B. 6 aufgenommen ist die Hager-Enzsche Petrolätherprobe; sie sei, und in Ergänzung des Arzneibuches, hier wiedergegeben:

Werden in einem 10 cm langen und 1—1,5 cm breiten Reagenzglas 5 Tropfen des zu prüfenden Balsams, ohne daß sie die Wandungen berühren, auf den Boden des Gefäßes gebracht, mit 6 ccm Petroläther übergossen, alsdann 1 Minute (genau!) kräftig nur in der Längsachse des Glases geschüttelt, so geben künstliche Perubalsame ein graues Gerinnsel, während die echten Balsame an den Wandungen haften bleiben. Mischungen geben sich zu erkennen durch teilweises Haftenbleiben und teilweise Bildung von grauen Flocken. Die Temperatur des Petroläthers (und das ist sehr wichtig!) darf 10—12° C nicht überschreiten; auch ist eine Erwärmung durch die Handflächen zu vermeiden. Peyer schlägt deshalb (im Caesar und Loretzschen Bericht für 1925) sehr zweckmäßig vor, Tablettenröhrchen zu benutzen und diese zwischen Daumen und Zeigefinger zu halten.

Die Hager-Enzsche Reaktion wird von vielen Autoren (K. Dieterich, Herzog, Caesar und Loretz usw.) als ganz vorzüglich bezeichnet und sollte in jedem Fall angewendet werden, auch wenn man die eine oder andere Reaktion nicht anstellt.

Um fette Öle im Perubalsam nachzuweisen, werden folgende Verfahren angewandt; nach D. A.-B. 6:

1 g Perubalsam muß sich in einer Lösung von 3 g Chloralhydrat in 2 ccm Wasser klar lösen.

Delphin empfiehlt, nach Bestimmung der E.-Z. des Cinnameins die neutralisierte Lösung auf dem Wasserbade vom Alkohol durch Abdampfen zu befreien, den Rückstand mit wenig Wasser in einen Scheidetrichter überzuführen, die Flüssigkeit zweimal mit Äther auszuschütteln, mit Wasser auf 25 ccm zu verdünnen und mit einigen Tropfen Calciumchloridlösung zu versetzen. Reiner Perubalsam ergibt eine nur schwache Opalescenz, vorhandenes fettes Öl dagegen eine richtige Fällung von Kalkseife.

Auf Gurjunbalsam läßt das D. A.-B. 6 mit der unzuweckmäßigen Storch-Morowskischen Reaktion prüfen. Was färbt sich nicht alles hiermit? Ist sie schon bei der Prüfung auf Kolophonum unbrauchbar, wieviel eher auf Gurjunbalsam!

Beitter weist eine Verfälschung mit Gurjunbalsam auf folgende Weise nach:

Vermischt man einen Tropfen Perubalsam mit 2 ccm einer Mischung aus 80% iger Chloralhydratlösung mit 1 Teil Salzsäure spez. Gew. 1,12, so ergibt sich in der Kälte eine olivgrüne Färbung, die beim Erhitzen in tief dunkelgrün übergeht, wenn der Balsam mit 5% oder mehr Copaiva- oder Gurjunbalsam verfälscht ist. Beim reinen Perubalsam tritt in der Kälte eine hellere Grünfärbung ein, die aber beim Erhitzen in ein dunkles Laubbraun übergeht, aber absolut keine Grünfärbung mehr zeigt.

Styrax weist Beitter so nach, daß er eine Probe des Balsams mit 80% iger Chloralhydratlösung erhitzt; beim Auftreten einer rotbraunen Färbung ist die Anwesenheit von Styrax erwiesen.

Terpentinöl und Benzaldehyd wird nach dem D. A.-B. 6 wie folgt nachgewiesen:

2 g Perubalsam werden mit 10 ccm Petroläther kräftig durchgeschüttelt; dampft man 4 ccm des farblosen oder gelblichen Filtrats auf dem mäßig erwärmten Wasserbade ein, so darf der Rückstand den Geruch des Benzaldehyds oder Terpeninöls nicht zeigen.

Der Geruch nach Terpentinöl würde auch auftreten, wenn der Balsam mit Terpentinen verfälscht worden wäre; es empfiehlt sich, in diesem Falle dann noch die Kupferreaktion anzustellen, welche das D. A.-B. 6 auch zum Nachweis von Kolophonium anwendet:

Schüttelt man 4 ccm des filtrierten Petrolätherauszuges mit 10 ccm Kupferacetatlösung, so darf sich der Petroläther nicht grün färben.

Diese Reaktion ist im allgemeinen bedeutend brauchbarer wie die Storch-Morawskische Reaktion, aber Versager sind auch hier schon beobachtet worden.

Zweckmäßig erscheint es mir auch, die Bromerhitzungsprobe nach Heiduschka und Rheinberger weiterhin zu verfolgen:

20 ccm Lösung des Perubalsams in Chloroform im Verhältnis 10 g auf 100 ccm, wurden in ein sogenanntes Weinhold'sches Gefäß gebracht, welches mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war. Die eine Bohrung diente für das Thermometer, während man durch die andere eine Abmeßvorrichtung einführen konnte, ähnlich wie sie bei der Gerberschen Milchfettbestimmung zum Abmessen der Säure bzw. des Amylalkohols verwendet wird. Aus diesem Apparat,

welcher 1 ccm faßte, wurde dann das Brom, welches dieselbe Temperatur wie die Balsam-Chloroformlösung hatte, zufließen lassen und nach 1½ Minuten die Temperatur abgelesen.

Heiduschka und Rheinberger erhielten folgende Resultate:

Perubalsam mit einem Zusatz von (der reine Balsam hatte eine Temperaturerhöhung von 17° C)	Die Temperaturerhöhung betrug bei einem Zusatz von		Der Unterschied der Temperaturerhöhung von reinem Balsam und dem mit einem Zusatz von	
	5%	10%	5%	10%
	°C	°C	°C	°C
Tolubalsam	17,00	17,00	0	0
Ricinusöl	17,75	18,25	0,75	1,25
Styrax	17,85	19,00	0,85	2,00
Copaivabalsam	18,00	18,75	1,00	1,75
Benzoë	—	18,25	—	1,25
Gewöhnlicher Terpentin	18,75	21,50	1,75	4,50
Lärchenterpentin	18,75	20,25	1,75	3,25
Kolophonium	19,00	20,00	2,00	3,00
Sandelöl	19,50	21,75	2,50	4,75
Gurjumbalsam	19,75	22,75	2,75	5,75

Über den Nachweis von Zimtsäure im Perubalsam nach Tunmann siehe unter „Styrax“; dort sind auch die Abbildungen wiedergegeben.

Weiterhin dürfte es sich sehr empfehlen, die Capillaranalyse auch bei der Prüfung des Perubalsams mit heranzuziehen; sie leistet wertvollste Dienste.

Mehr und mehr gewinnen die künstlichen Perubalsame an Interesse, weil sie sich durchaus als brauchbar erwiesen haben und außerdem den Vorteil besitzen, daß die Nebenreaktionen, wie sie bei echten Balsamen auftreten, vermieden werden. Ist also gegen die Existenz dieser Produkte nicht das geringste einzuwenden, so muß entschieden dagegen Front gemacht werden, wenn Natur- mit Kunstbalsamen verschnitten in den Handel kommen oder wenn man die Kunstbalsame als Naturbalsame ausgibt.

Unter dem Namen „Peruol“ kommt eine 25%ige Lösung von Peruscabin in indifferenten Ölen in den Handel, Peruscabin ist synthetisch hergestellter Benzoessäurebenzylester.

Ein „künstlicher Perubalsam“ von Gebr. Evers, Düsseldorf-Reisholz besteht aus gereinigtem Styrax, dem Zimt- oder Benzoessäureester zugesetzt werden.

Er ist dunkelbraun, in dünner Schicht klar, nicht fadenziehend, mit der gleichen Menge Weingeist klar mischbar und von scharfem, bitterem, kratzendem Geschmack. Trocknet an der Luft nicht ein.

spez. Gew. 1,145
V.-Z. 303,26

Aufrecht berichtet über einen künstlichen Perubalsam, der unter dem Namen „Perugen“ in den Handel kommt; derselbe ist von echtem Balsam im Aussehen nicht zu unterscheiden. Nur die V.-Z. und J.-Z.

zeigen auffallende Unterschiede und betrogen bei dem Kunstprodukt

V.-Z.	206
J.-Z.	33,7

Weigel untersuchte das Erzeugnis einer Berliner Firma. Der Geruch war abweichend fruchtätherartig (nach Amyläther?). Der Balsam trübte sich bei längerem Stehen an einem kühlen Orte unter Abscheidung eines dicken Bodensatzes.

spez. Gew.	1,076
Cinnamingehalt	69,5%
V.-Z.	210,6
V.-Z. des Cinnameins.	181,1

Die Verseifungsflüssigkeit war ungleichmäßig, flockig und trennte sich nach kurzem Stehen in eine mehr wässrige und eine flockig-seifige Schicht. Die Benzin-Salpetersäurereaktion verlief abweichend — Gelbfärbung trat nicht ein. Der Benzinauszug färbte sich auf Zusatz der Salpetersäure unter Bildung olivgrüner Streifen anhaltend dunkelbraun.

Über einen künstlichen Perubalsam, der als „echter Naturperubalsam“ verkauft wurde, berichten Schimmel & Co. Der Geruch war vollkommen abweichend und die Farbe außerordentlich hell.

spez. Gew.	1,1387
Cinnamingehalt	63,6%
E.-Z. des Cinnameins	225,4
Salpetersäureprobe	blaugrüne Färbung

Noch seien die Werte erwähnt, die Gregor als „Methylzahlen“ für echten Perubalsam erhielt:

M.-Z.	16,7	21,8	22,6
-------	------	------	------

Gorodkow prüfte den Perubalsam auf Stickstoffgehalt, fand aber, daß er frei von diesem ist.

Literatur.

Anonym, Ph. C. 1879, 297, 300, 347; 1881, 231. — A. André, A. d. Ph. Bd. 223, 561. — Binz, Ph. C. 1889, 318. — Beckurts u. Brüche, A. d. Ph. 1892. — Caesar u. Loretz, Ph. C. 1894, 277; 1897, 702; G.-B. 1898. — A. Denner, Ph. C. 1887, 527. — E. Dieterich, D. d. H. A. 29. — K. Dieterich, H. A. 1896, 84—98; 1897, 63—68, 69—75; Ph. C. 1898, Nr. 19. — F. Dietze, Ph. C. 1897, 268. — Gehe & Co., Ph. C. 1883, 444; 1885, 199; 1886, 458; 1887, 202; 1888, 218; 1889, 639; 1891, 236; 1892, 554; 1894, 531; 1895, 241, 495; 1897, 268; G.-B. April 1899, 10. — P. M. Evan, A. d. Ph. Bd. 223, 553. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — C. Grote, Ph. C. 1880, 179; 1883, 179. — Hirschsohn, Ph. C. 1893, 513. — Hirsch, Ph. C. 1893, 517. — W. Kinzel, Ph. C. 1892, 180. — A. Kremel, Ph. C. 1886, 390. — Mauch, I.-D. Straßburg 1898. — Fr. Musset, Ph. C. 1893, 720, 738; 1894, 316; 1895, 5, 76. — A. Nietsch, Ph. C. 1879, 373. — Oberdörffer, A. d. Ph. Bd. 183, 84; Bd. 199, 84. — C. Schacht, Ph. C. 1895, 185. — A. Schneider, Ph. C. 1894, 32. — O. Schlickum, A. d. Ph. Bd. 220, 498. — Schweickert, A. d. Ph. Bd. 203, 53. — Schade, Ap.-Ztg. 1894, 427. — Thoms, Ph. C. 1890, 568. — G. Vulpius, Ph. C. 1885, 611; 1888, 41; 1889, 21. — Wimmel, Ph. C. 1893, 638; 1894, 111. — Schimmel & Co., G.-B. 1922, 103. — Marci, Boll. chim. farm. 1918, 102; 1921, 4. — Weigel, Ph. C. 1903, 271; 1904, 111; 1909, 807. — Aufrecht, Ph. Ztg. 1905, 337. — Sortell, Ber. d. pharm. Ges. 1914, 233. — K. Dieterich, Ber. d. pharm. Ges. 1914, 225, 376; 1913, 622. — Caesar u. Loretz, G.-B. 1904—1927. — Gehe & Co., G.-B. 1902, 19. — Tunmann, Ph. C. 1913, 133. — Heiduschka u. Rheinberger,

Ph. C. 1909, 213. — Beitter, Südd. Ap.-Ztg. 1905, 109. — Delphin, Svensk. Farm. Tidskr. 1907, 22; 1912, 3. — Herzog, Riedels Arch. 1914. — Lehmann u. Müller, A. d. Ph. 1912, 1. — Utz, Ph. C. 1907, 316; Ch. Rev. 1907, 185. — Wiebelitz, Pharm. Weekbl. 1923, 1128. — Krull u. Goester, Pharm. Weekbl. 1924, 482. — van Itallie, Ph. C. 1920, 271; Pharm. Weekbl. 1920, 1183; 1925, 510. — Tschirch u. Verdmüller, Ph. C. 1911, 753. — Tschirch, A. d. Ph. 1927, 3/4. — Fourneau u. Crespo, Soc. chim. de France (Rep. de Pharm.) 1920, 60. — Wolff, Ph. Ztg. 1921, 38. — Gorodkow, Ph. C. 1900, 456; 1902, 178. — Wirth, Journ. amer. Pharm. Assoc. 1924, 520. — Festschr. f. A. Tschirch.

23. Ouino-Ouino-Balsam.

Abstammung und Heimat. Myroxylon punctatum Klotzsch.

Peru, Bolivien und Südbrasilien.

Chemische Bestandteile. 10,1% eines neutralen esterartigen Bestandteiles von halbfester Beschaffenheit und gelbbrauner Farbe (Riedel). Nach Hartwich und Jama enthält er reichlich freie Benzoessäure, nur wenig freie Zimtsäure. Der zu 72,8% im Reinharz vorhandene Harzester besteht aus dem Benzoessäureester eines mit dem Toluresinotannol isomeren Resinotannols $C_{17}H_{18}O_5$. Daneben findet sich freies Resinotannol (5,7%). Das zu 5,83% vorhandene Cinnamin des Balsams besteht vorwiegend aus Benzoessäure-Benzylester und enthält nur Spuren Zimtsäure-Benzylester. Benzaldehyd fehlt, dagegen findet sich 0,044% Vanillin. Dem Balsam sind meist reichlich Pflanzenreste beigemischt (17,6%).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Der Balsam ist dunkelbraun und hat einen angenehmen, an Tonkabohnen erinnernden Geruch. Dick, fadenziehend, trocknet er an der Luft leicht zu einem weichen, zerreiblichen Harze ein. Krystalle sind unter dem Mikroskop nicht wahrnehmbar. Beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat konnte ein Geruch nach Benzaldehyd nicht festgestellt werden. Wasser wurde beim Erwärmen mit dem Balsam milchig mit saurer Reaktion, auf Zusatz von Ammoniak wurde die Farbe gelb und etwas klarer. Mit Natronlauge entstand eine gelbbraune, trübe Flüssigkeit. In der Wärme klar mit brauner Farbe löslich entstand beim Erkalten Trübung. In 90%igem Alkohol in jedem Verhältnis trüb löslich. In den sonstigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur gering mit gelber Färbung löslich. Essigsäure löst klar und vollständig. 60%ige Chloralhydratlösung ergab eine trübe Mischung (Riedel)¹.

Verfälschungen und Verwechslungen. Nichts bekannt.

Analyse. Es liegt eine Untersuchung von Riedel vor:

V.-Z. 184,8

S.-Z. wegen der dunklen Farbe nicht bestimmbar

V.-Z. des Esters . 99,9

Hartwich und Jama fanden:

S.-Z. 80,3

E.-Z. 53,79

V.-Z. 134,09

¹ Nach Hartwich war der aus Bolivia, von Florida am Rande der Kordillern und Pampe Grande in der Cordillere stammende Balsam fest, rotbraun, außen bestäubt. Geruch nach Tolubalsam. Geschmolzen erstarrte er krystallinisch.

Literatur.

Riedel, Bericht 1912; Ph. C. 1912. 518. — Hartwich u. Jama, Schweiz. Wochenschr. 1909, 625.

24. Cabureiba-Balsam.

(Myrocarpus Balsam).

Abstammung und Heimat. Myrocarpus fastigiatus Allem. und M. frondosus Allem. Brasilien.

Chemische Bestandteile. Benzoessäure, Vanillin, Harzester der Benzoesäure, besonders einen solchen des Caburabaresinotannols $C_{14}H_{18}O_4$. Das Protoretin ist nicht bekannt. Enthält kein Cinnamein.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Bildet meist feste, rötlichbraune Massen, doch ist er auch manchmal noch weich. Riecht angenehm nach Styrax und Tolubalsam und kommt in kleinen etwa 20 g fassenden Kalabassen in den Handel.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Nichts bekannt.

Analyse. Analytische Daten über den Balsam sind nicht bekannt; weder Tschirch noch Schaer, die den Balsam prüften, machen irgendwelche Angaben. Letztgenannter Autor schreibt: „Der Balsam zeigt in seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften, besonders seinen Löslichkeitsverhältnissen, große Analogie einerseits mit Perubalsam, andererseits mit Tolubalsam, Styrax und Benzoe.“

Literatur.

Schaer, A. d. Ph. 1909, 176. — Tschirch, H. d. Ph. III. 1045. — Tschirch u. Werdmüller, A. d. Ph. 1910, 431.

25. Tolubalsam.

Balsamum Toluatum (officinell im D.A.-B. 6).

Abstammung und Heimat. Myroxylon Toluifera, Myroxylon balsamum (Linné) Harms, var. genuinum Baillon.

Nördliches Südamerika.

Chemische Bestandteile. Säure, ölige Anteile, zum größten Teil aus Benzoessäurebenzylester und zum kleineren Teil aus Zimtsäurebenzylester bestehend (7,5%), Verunreinigungen (3%), Vanillin (0,05%), Zimt- und Benzoessäure (12—15%), Zimtsäure und Benzoessäuretoluoresinotannolester; das isolierte Toluresinotannol hat die Formel $C_{16}H_{14}O_3OCH_3OH$ (nach Oberländer).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. In frischem Zustand ist der Balsam braungelb, in dünnen Schichten vollständig durchsichtig, ohne Krystalle. Ältere Ware ist erhärtet und unter dem Mikroskop krystallinisch, ein solcher Balsam ist rötlichbraun, schmilzt bei 60—65° C und schmeckt aromatisch, kratzend. In Alkohol, Chloroform, Alkalien ist er klar oder nur schwach trübe löslich. Die alkoholische Lösung reagiert sauer; das Arzneibuch verlangt, daß dieselbe durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Schwefelkohlenstoff löst nur zum Teil. Wijnne fand, daß der Balsam zu mehr als 70—80% in Schwefelkohlenstoff löslich war; die löslichen Anteile enthielten Kolo-

phonium. Gute, kolophoniumfreie Balsamsorten waren aber immer noch bis zu 28% löslich.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Kolophonium, Styrax oder andere zimtsäurehaltige Stoffe, Copaivaharz und andere Balsame, Sand, Holz, Blätter usw.

Analyse. Die Untersuchungen des Tolubalsams haben schon früher gezeigt, daß dieses Produkt viel verfälscht wird. Caesar und Loretz klagen darüber, daß der in den Importhäfen geklärte Balsam billiger ist wie der ungeklärte Naturbalsam und auch Bennet berichtet über die stets minderwertiger werdenden importierten Balsame. Der Gehalt an balsamischen Säuren ist heute unter 15% heruntergegangen. 1923 bis 1925 war unter 17 Balsamen nur einer mit einem Gehalt von 17,8%, die Mehrzahl hatte 21—26%. 1926 dagegen hatten nur 2 Balsame 21%, dagegen die anderen meist 14,7, 14,1 und 8,2%. Es scheint also, daß in den Produktionsländern die schwersten Fälschungen vorgenommen werden. Über den Nachweis des Kolophoniums mit der Storch-Morawskischen Reaktion vgl. „Kolophonium“. Die „Schaumprobe“ nach van Itallie und van Erde ist sehr zweckmäßig; sie wird wie folgt ausgeführt:

500 mg Tolubalsam gepulvert wird mit 5 ccm NH_3 -Lösung geschüttelt und muß nach 10 Minuten wieder schaumfrei sein; sie darf nach 24 Stunden keine Gallertbildung zeigen.

Ebenso ist die Methode nach dem D. A.-B. 6 zu empfehlen:

Auflösen von 5 g Balsam in 30 g CS_2 am Rückflußkühler, Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs, Aufnehmen des Rückstandes mit 5 g Petroläther und Schütteln des Filtrats mit 10 ccm Kupferacetatlösung. Eine Grünfärbung des Petroläthers zeigt Kolophonium an.

Eine neue Prüfungsmethode für reinen Tolubalsam gibt das schwedische Arzneibuch 10 an:

Eine Probe des Balsams wird mit 10 Teilen Kalkwasser ausgekocht, es ergibt sich ein gelbes Filtrat, welches beim Ansäuern mit Salzsäure farblos bleibt und reichliche Krystallmengen ausscheidet.

Auch die Löslichkeit des Tolubalsams in Benzol (soll nur 5% an Benzol abgeben) wurde von anderer Seite als spezielles Kriterium herangezogen. Quantitative Untersuchungen, speziell durch Bestimmung der S.-Z., E.-Z. und V.-Z. — nach der meist üblichen Methode — hat zuerst Kremel, dann Beckurts und Brüche mitgeteilt.

A. Kremel fand:

	I	II
S.-Z. d.	127,2	100,6
E.-Z.	26,7	58,7
V.-Z. h.	153,9	159,3

Beckurts und Brüche fanden:

Spez. Gew.	1,092—1,101
S.-Z. d.	106—132
E.-Z.	55—71
V.-Z. h.	177—188
Asche	0,25—1,2%

Dieselben empfehlen zum Nachweis des Kolophoniums weniger die S.-Z. d., welche nur bei 20% Kolophoniumszusatz abnorm hoch ausfällt, als wie die Schmidtsche Probe, welche aber durch die oben angegebene Methode des D.A.-B. 6 überholt ist. Ebenso ist die von Braitwait angegebene Modifikation der Schmidtschen Probe gegenstandslos geworden. Nach Braitwait löst Schwefelkohlenstoff die Zimtsäure.

E. Dieterich fand:

S.-Z. d.	114,80—158,60
E.-Z.	31,20—40,50
V.-Z. h.	155,30—187,40

Löslichkeit in:

Alkohol 90% } Essigäther. . }	vollständig löslich
Chloroform	fast	vollständig löslich
Äther	53,20—87,90%	löslich
Benzol	82,27%	bis fast völlig löslich
Petroläther	2,22—10,22%	
Terpentinöl	27,82—54,55%	} löslich
Schwefelkohlenstoff.	19,60—88,18%	

Die sehr hohen Werte für die in Schwefelkohlenstoff löslichen Anteile zeigen, daß verfälschte Proben vorgelegen haben, was mit den Berichten von Bennet in Einklang steht. Jedenfalls sind die S.-Z., E.-Z. und V.-Z. weit mehr für die Beurteilung maßgebend. Reiner Tolubalsam scheint so gut wie gar nicht im Handel zu sein.

Mit den Werten von Beckurts und Brüche, Kremel, E. Dieterich stimmen auch die Werte, welche K. Dieterich erhalten hat, gut überein. Derselbe fand:

„Balsamum de Tolu depuratum“.

Die Masse war zähe, nicht trocken, braunrot.

S.-Z. d.	V.-Z. h.	E.-Z.
145,40	186,60	41,20
140,27	181,54	41,27
133,28	182,00	48,72
144,74	165,00	20,26
145,85	161,73	15,88

Spilzburg und Joyce fanden für einen Tolubalsam:

Zimtsäure	11,5—20,2%
löslich in Schwefelkohlenstoff	12,28—23,88%
V.-Z. des im Schwefelkohlenstoff löslichen Anteiles	28,66—35,72
Aschengehalt	0,27—0,33%

Das D.A.-B. 6 verlangt:

S.-Z.	112—168
V.-Z.	154—210

Für ostindischen (auf Java) gesammelten Balsam fanden van Itallie, van Eerde und Harmsma:

S.-Z.	82,4
V.-Z.	268

Löslichkeit in:

Schwefelkohlenstoff	28,6%
Äther	2,4%
siedendem Alkohol	61,6%
unlöslich	7,4%

und sagen, daß dieser Balsam dem westindischen Produkte qualitativ ebenbürtig sei.

Tusting, Cocking und Kettle geben ein Verfahren zur Wertbestimmung des Tolubalsams an, welches auf der Löslichkeit der Magnesiumsalze von aromatischen Säuren in kaltem Wasser beruht, während die Magnesiumsalze der Harzsäuren unlöslich sind. Wendet man Xylol zum Einweichen der Harzmasse an, so wird die Trennung gefördert. Die Arbeitsweise ist folgende:

1. Freie Balsamsäuren: 5 g Balsam werden in 25 ccm heißem Alkohol in einem 250-ccm-Kolben gelöst. Man setzt 5 g Magnesiumoxyd und 20 ccm Xylol zu und schüttelt, bis sich alles gelöst hat. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser wird die Mischung 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach Abkühlung filtriert man durch Filtrierpapier im Büchner-Trichter, sammelt die wässrige Schicht und bringt die Xylolschicht mit Filter und Magnesia-Balsammischung in den Kolben zurück. Man setzt zu dieser Mischung 100 ccm Wasser hinzu, siedet abermals, wie oben, wonach die Bearbeitung zum dritten Male wiederholt wird. Die wässrigen Lösungen werden mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, mit Salzsäure angesäuert und die abgeschiedenen Säuren mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird größtenteils abdestilliert, der Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

2. Gesamtmenge der Balsamsäuren: 2½ g Balsam werden mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol verdampft, der Rückstand in 100 ccm siedendem Wasser aufgelöst und mit Salzsäure angesäuert. Es werden 5 g Magnesiumoxyd und 20 ccm Xylol hinzugesetzt, die Mischung während 1 Stunde gekocht und wie unter 1. beschrieben weiter gearbeitet.

3. Feuchtigkeitsgehalt: Durch Ausbreiten des Balsams in dünner Schicht auf einer Glasplatte und Trocknen über Schwefelsäure.

4. Säurebestimmung: 5 g Balsam in etwa 50 ccm siedendem Alkohol lösen, 3—4 ccm Phenolphthaleinlösung zusetzen und die heiße Flüssigkeit titrieren bis die Farbe braun (nicht rot!) ist, dann wird 1 Minute am Rückflußkühler gekocht und zu Ende titriert mit $\frac{n}{1}$ alkoholischer Kalilauge. Es wurden folgende Werte gefunden:

S.-Z.	92,2—132,4
E.-Z.	59,3—90,9
V.-Z.	154,0—208,7
Gesamtbalsamsäuren	32,68—47,50%
Feuchtigkeit	2,0—0,6%

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Tolubalsams rührt von Delphin her. Er zieht die Bestimmung des Cinnameins (Zimtsäure und Benzoesäure-Benzylester), freie Harzsäure, freie Zimt- und Benzoesäure heran, während die Bestimmung des in das Verfahren mit einbezogenen Harzesters nach Angabe von Delphin nicht von besonderer Wichtigkeit ist. Die Ausführung findet wie folgt statt:

2 g Tolubalsam werden in einem Scheidetrichter mit 5 ccm Äther übergossen und der Trichter wagrecht hingelegt, bis der Balsam möglichst vollständig gelöst ist. Alsdann fügt man nacheinander je 20 ccm Äther und Normalkalilauge hinzu und schüttet vorsichtig um. Nach der Trennung der Flüssigkeiten läßt man die untere Schicht in einen Kolben von etwa 75 ccm ablaufen, fügt zu der

im Trichter befindlichen Ätherlösung 2 ccm Wasser, schüttelt und läßt nach Trennung beider Flüssigkeiten die wässrige in oben erwähnten Kolben abfließen. Die ätherische Lösung wird in einem gewogenen Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade abgedunstet, der Rückstand im Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde und dann 12—18 Stunden im Trockengefäß aufbewahrt und gewogen (Cinnamein).

Die im Kolben befindliche alkalische Lösung wird mit 2 g gepulvertem Natriumbicarbonat versetzt und der Kolben bis zur Abscheidung einer reichlichen gelbweißen Fällung geschwenkt. Nachdem man durch die Flüssigkeit während einer Stunde einen Kohlendioxidstrom langsam geleitet hat, filtriert man, wäscht Kolben und Fällung sorgfältig mit warmem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert, wobei Filtrat und Waschwasser in einen Kolben von 300 ccm Inhalt gesammelt werden. Zur Bestimmung des Harzesters verwendet man ein gewogenes Filter und trocknet die ausgewaschene Fällung bis zur Gewichtskonstanz.

Das vom Harzester Abfiltrierte übersättigt man vorsichtig mit 6—7 ccm 25%iger Salzsäure. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung bringt man die Fällung auf ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht Kolben und Filter mit kochendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Nach dem Trocknen werden die Harzsäuren gewogen.

Das erkaltete Filtrat und die auskristallisierte Säure bringt man in einen Scheidetrichter und schüttelt erst mit 40, darauf zweimal mit je 20 ccm Äther aus. Die vereinigten Ätherausschüttelungen versetzt man mit Phenolphthalein und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Kalilauge, bis die sich absetzende wässrige Schicht eine rote Farbe angenommen hat. Die Anzahl der verbrauchten ccm KOH mit 0,0148 vervielfältigt gibt die Menge der aromatischen Säuren, als Zimtsäure berechnet, in 2 g Balsam an.

Delphin gibt an, daß ein guter Balsam nicht unter 8% Cinnamein und 25% Zimtsäure, sowie nicht über 1% Harzsäure enthalten soll. Ein Zusatz von Kolophonium läßt sich am sichersten bei der Bestimmung der Harzsäure erkennen, weil hier die Hauptmenge wiedergefunden wird.

Delphin empfiehlt die Verwendung von weichem Balsam und ratet vom harten Balsam ab.

Zum Nachweis von Zimtsäure empfiehlt Tunmann die Mikrosublimation. Diese Methode hat den Vorteil, daß nur sehr wenig Material verbraucht wird und gleichzeitig ist man in der Lage, Identitätsreaktionen anzustellen. Vgl. unter „Styrax“, dort sind auch die Mikrobilder wiedergegeben.

Der Tolubalsam gehört zu denjenigen Drogen, bei denen Tschirch vorgeschlagen hat „nur die Menge des mit Petroläther aus der Ätherlösung Ausfallenden zu wiegen und dessen Säure- und Verseifungszahl zu bestimmen — berechnet auf die wasserfreie Droge“.

Es ist also fraglich, ob wir überhaupt noch lange die vorerwähnten Methoden anwenden können (vgl. Allgemeiner Teil, spezielle Leitsätze).

Tschirch und Wetzel schlagen jetzt für Tolubalsam folgende Untersuchungsmethode vor:

1 g gut pulverten Tolubalsam, mit trockenem gereinigtem Sand vermischt, zieht man mit ca. 120 g Äther vom Sdp. 35—36° C 7 Stunden lang im Soxhlet, auf den noch ein Steigrohr zu setzen ist, aus. Den filtrierten schwach gelblichen Ätherauszug verdunstet man bis auf 80 g und gießt ihn langsam in 200 g Petroläther (Sdp. bis 40° C), den man vorher in einem tarierten Kolben sich abwiegt. Den erhaltenen farblosen, flockigen Niederschlag, das Harz a, sammelt man sofort auf einem tarierten Filter, spült mit etwas reinem Petroläther nach und trocknet

ihn dann nach Verdunsten des anhaftenden Petroläthers im Exsiccator über Schwefelsäure. Gewogen darf der farblose Niederschlag (Harz a) nicht weniger als 0,19 g betragen. Von dem Filtrat destilliert man den Äther-Petroläther ab, löst den erhaltenen Rückstand in etwas Äther und spült ihn in ein kleines tariertes Becherglas. Nach Verdunsten des Äthers ist der Rückstand über Kalk und nicht über Schwefelsäure zu trocknen. Gewogen darf der gelbe, durch und durch kristallinische Rückstand nicht weniger als 0,29 g und nicht mehr als 0,34 g betragen. Der Verlust, der dem in Äther unlöslichen gleichzusetzen ist, darf nicht mehr als 0,52 g ausmachen.

Von der unveränderten Droge sowie von den beiden nach eben beschriebener Methode isolierten Bestandteilen ist die S.-Z. und V.-Z. genau nach derselben Vorschrift wie bei Siam-Benzoe angegeben, zu bestimmen.

Die S.-Z. betrage:

für die unveränderte Droge	100—130
für den Niederschlag (Harz a)	53—100
für den Rückstand des Filtrates (Harz R)	175—200

Die V.-Z. betrage:

für die unveränderte Droge	155—187
für den Niederschlag (Harz a)	120—180
für den Rückstand des Filtrates (Harz R)	236—246

Die E.-Z. betrage:

für den Niederschlag	67—80
--------------------------------	-------

Bezüglich der Capillarprüfung nach E. Stock vgl. Allgemeiner Teil, spezielle Leitsätze.

K. Dieterich forderte, daß der Tolubalsam möglichst aschefrei sei; das D. A.-B. 6 läßt 1% Asche zu.

Gregor fand als Methylzahlen: M.-Z. 41,6 und 41,7 und Bamberger M.-Z. 46,8.

Über die Alkoholyse von Tolubalsam siehe Fourneau und Crespo (Literatur).

Literatur.

Anonym, Ph. C. 1878, 503. — Beckurts u. Brüche, A. d. Ph. 1892. — Braitwaite, Ph. C. 1895, 596. — Cripps, A. d. Ph. Nr. 227, 142. — E. Dieterich, I. D. d. H. A. 29. — K. Dieterich, H.-A. 1897, 312; Ph. C. 1898, Nr. 19. — Gehe u. Co., Ph. C. 1891, 236; 1892, 555; 1897, 286; H.-B. April 1899, 11. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. 1877, 321. — Thoms, Ph. C. 1890, 569. — Wijnne, Ons Orgaan 1910, 104. — Caesar u. Loretz, G.-B. 1924, 25; 1925, 140. — Bennet, The chemist and Druggist 1926, 841. — v. Itallie u. v. Eerde, Pharm. Weekblad 62, 510—513. — K. Dieterich, H.-A. 1901, 43; 1903, 76; 1904, 40; 1905, 31. — Spilsburg u. Ioyce, Ap.-Ztg. 1900, Nr. 15. — v. Itallie, Festschrift für Tschirch 310, Pharm. Weekbl. 62, 893. 1925. — Tusting, Cocking u. Kettle, Pharm. Journ. 101, 40. 1918. — Delphin, Svensk Farm. Tidskr. 1907, Nr. 3—5. — Tunmann, Ph. C. 1913, 133. — Tschirch, A. d. Ph. 1927; H 3/4. — Fourneau u. Crespo, Soc. chim. de France (Rep. de Pharm. 32, 60. 1920).

B. Harze.

Vor der speziellen Abhandlung der Harze sei im allgemeinen vorausgeschickt, daß ebenso wie bei den Gummiharzen, so auch bei den Harzen weit verschiedenere Methoden zur Bestimmung der Kennzahlen angewendet wurden wie bei den Balsamen. Schon hier wurden zum Teil Extrakte gebraucht, die der Naturdroge nicht mehr entsprachen.

Es sind also die großen Schwankungen der Werte zum Teil hieraus zu erklären. Auch die sehr dunkeln Lösungen der fast stets gefärbten Harze sind an den Schwankungen der Werte zum Teil schuld. Einheitliche und praktisch ausprobierte Methoden, die solche Übelstände beseitigen, hat K. Dieterich veröffentlicht. Aber die seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches gewonnenen Kenntnisse und Erfahrungen und die neuesten Arbeiten Tschirchs lassen die Frage berechtigt werden, ob es zweckmäßig ist, heute noch bei allen Harzprodukten die an und für sich sehr brauchbaren K. Dieterichschen Verfahren anzuwenden, d. h. die unveränderte Naturdroge zur Bestimmung der einzelnen Kennzahlen herauszuziehen. Nicht immer ist es leicht, ein dem wirklichen Harze entsprechendes Durchschnittsmuster für die Analyse zu erhalten. Der größere oder geringere Gehalt desselben an Verunreinigungen (Sand, Pflanzenteile od. dgl.) muß unbedingt den Ausfall der einzelnen Kennzahlen beeinflussen und so werden wir uns sagen müssen, daß dann die Zahlen doch nur bedingten Wert besitzen. Hier greift die neueste Methode Tschirchs in wertvollster Weise ein: man löst das Harzmuster in Äther, gießt die Lösung in Petroläther und bestimmt dann von dem erhaltenen Niederschlag die Kennzahlen, in erster Linie S.-Z. und V.-Z. In derselben Weise verfährt man mit dem Rückstand des Filtrats. Es ist zweifellos, daß man auf diese Weise ein viel sichereres analytisches Material erwirbt. — Nun ist diese neue Methode zwar erst an wenigen Harzen erprobt, aber es eröffnen sich schon gute Aussichten. Wo man sie anwenden kann, ist es erwähnt. Ganz wird man hingegen die altbewährten K. Dieterichschen Verfahren noch nicht entbehren können, denn es bedarf noch umfassender Arbeiten, bis eine endgültige Entscheidung möglich ist. Zudem sind nicht alle Harze in Äther löslich und bei manchen hängt sicherlich die Ätherlöslichkeit von dem Grade der Autoxydation ab, dem das betreffende Harz ausgesetzt gewesen ist. Jedenfalls ist heute mehr denn je die Bitte K. Dieterichs berechtigt, der ich mich rückhaltslos anschließe: „Es wäre wünschenswert, wenn auch andere Autoren zur einheitlichen Beurteilung auf moderner Grundlage Beiträge liefern, oder das schon Vorhandene nachprüfen und somit das so nötige Zahlenmaterial vermehren würden“, denn es ist noch viel zu arbeiten und das Gebiet der Harze ist so groß, daß mehrere Forscher dasselbe bearbeiten können, ohne sich gegenseitig ins Gehege zu kommen.

26. Akaroidharz.

Resina Acaroides, Xanthorrhoeaharz.

I. Rotes Akaroidharz.

Abstammung und Heimat. Xanthorrhoea australis, quadrangularis, Drumondii, Preisii u. a., überhaupt verschiedene Xanthorrhoearten; Asphodeleae. Neu-Südwaies.

Chemische Bestandteile. Paracumarsäure $C_9H_8O_3$ frei (1%), Paracumarsäure (2%), Benzoesäure (Spuren) beide gebunden an Erythroresinotannol $C_{40}H_{39}O_9OH$, Paraoxybenzaldehyd (0,6%). Die Hauptmenge

des Harzes (85%) ist der Paracumarsäure-Erythroresinotannolester. Das Fehlen von Zimtsäure unterscheidet dieses Harz vom gelben Akaroid (nach Hildebrand). Simion sagt, daß bei der reduzierenden Acetylierung des Tannols zwei Körper erhalten würden.

II. Gelbes Akaroidharz.

Abstammung und Heimat. Xanthorrhoea hastilis Asphodeleae. Tasmanien.

Chemische Bestandteile. Paracumarsäure $C_9H_8O_3$ frei (4%), Zimtsäure frei (0,5%), Paracumarsäure gebunden (7%), Zimtsäure gebunden (0,6%). Beide Säuren, esterifiziert mit dem Xanthoresinotannol $C_{43}H_{45}O_9OH$ bilden in der Hauptsache als Paracumarsäure-Xanthoresinotannolester den Hauptbestandteil dieses Harzes. Außerdem noch Styracin $C_{18}H_{16}O_2$, Zimtsäurephenylpropylester (?), Paraoxybenzaldehyd (?) und Vanillin (?). Letztere Bestandteile nicht ganz sicher (nach Hildebrand). Languier behauptet, daß auch Bassorin in dem Harz enthalten sei.

Rennie, Cooke und Finlaysow untersuchten ebenfalls Xanthorrhoeaharze und kamen zu folgenden Ergebnissen: Die Harze der Känguruhinsel und aus Westaustralien enthalten ebenso wie die anderen Arten p-Cumarsäure frei oder in Form eines Esters, und p-Hydroxybenzaldehyd. Durch Wasserdampfdestillation einer stark alkalischen Lösung ließen sich folgende, bis jetzt nicht gefundene Substanzen aus Xanthorrhoeaharz erhalten.

A. Rotes Harz von der Känguruhinsel.

a) Eine kleine Menge einer Flüssigkeit mit vanillinartigem Geruch; b) Päonol (2-Oxy-4-methoxyacetophenon); c) Spuren von höher siedendem Material.

B. Gelbes Harz von X. Tateana (Känguruhinsel).

Außer den Substanzen wie unter A, Oxypanol (s. u.) in einer Menge von $\frac{2}{3}$ des Päonols.

C. Rotes Harz von H. Preissii (Westaustralien).

Neben Päonol und Oxypäonol l-Citronellol und eine Verbindung, die wahrscheinlich Methoxydiphenyläther darstellt.

Experimentelles: Nitropäonol $C_9H_9O_5N$ lange strohgelbe Nadeln, F. 153° ; Aminopäonol luftbeständige Nadeln 2-, 4-, 6-Trioxyacetophenonmonomethyläther $C_9H_{10}O_4$, F. 79° Kp.₂₀ 185° , unlöslich in Wasser. — Oxim. Aus Alkohol durchsichtige Tafeln. Enthält 1 Mol. Krystallwasser. Die lufttrockene Substanz sintert bei 100° zusammen und schmilzt bei 107° unter Zersetzung. — $C_{13}H_{12}O_2$, wahrscheinlich Methoxydiphenyläther. Beim Versuch p-Methoxydiphenyläther herzustellen, wurde eine kleine Menge eines Öles (Kp.₂₀ 170°) erhalten, das nicht damit identisch war.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Das rote Harz, Grassree-Gum, stellt rotbraune, stark bestäubte Stücke von glänzen-

dem Bruch mit vielen Verunreinigungen dar, welches in Alkohol völlig löslich ist und keine Zimtsäurereaktion gibt.

Das gelbe Harz, *Resina lutea*, Botany, Bay-Gummi, ist von gelber durchsichtiger Farbe, ebenfalls bestäubt und gibt Zimtsäurereaktion.

Die Hauptmenge der Akaroidharze wird zu Spirituslacken und Polituren verwendet. Daneben dient es in der Papier- und Lederindustrie als wichtiges Hilfsmittel und gar zur Pikrinsäureherstellung wurde es empfohlen. Die Verwendung zur Gasfabrikation und in der Parfümerie ist indes beschränkt. Die Harze der verschiedenen Xanthorrhoeaarten unterscheiden sich äußerlich und innerlich nicht unwesentlich¹.

Verfälschungen resp. Verwechslungen dürften bei dem relativ billigen Preis nur in Form von mineralischen Bestandteilen und pflanzlichen Verunreinigungen und Verwechslungen beider und verwandter Sorten bestehen. Handelsüblich sollen in beiden Akaroidharzen nicht mehr wie 10% Unlösliches und 5% mineralische Bestandteile enthalten sein.

Analyse. Eigentliche analytische Angaben über die Akaroidharze fehlen so gut wie ganz. Die sehr starke Färbung der Harzlösungen dürften manchen abgeschreckt haben, sich analytisch mit den beiden Harzen zu beschäftigen.

Das gelbe Akaroidharz erweicht nach Maiden nicht im Munde, Petroläther nimmt 1—2% daraus auf, Alkohol 91—94%.

Das rote Harz von *X. arborea* gibt an Petroläther etwa 3% ab, während es in Alkohol bis auf 5—10% Verunreinigungen völlig löslich ist. Hirschsohn fand, daß drei verschiedene Sorten in Chloroform und Äther unvollkommen, in Alkohol vollkommen löslich waren.

Über die Löslichkeit der Akaroidharze teilt E. Stock folgendes mit:

Alkohol	völlig löslich
Benzin	fast unlöslich
Petroläther	Spuren löslich
Amylalkohol	völlig löslich
Aceton	unlöslich
Benzol	fast unlöslich
Chloroform	wenig löslich
Tetrachlorkohlenstoff	wenig löslich
Terpentinöl	Spuren löslich
Äther	Spuren löslich

Charakteristisch ist die Tatsache, die auch technisch außerordentlich wertvoll ist, daß Akaroidharz sogar schon in geringprozentigem Alkohol gänzlich löslich ist.

Die Löslichkeit kann in der üblichen Art oder nach dem K. Dieterichschen Osmoseverfahren bestimmt werden.

M. Bamberger fand:

	I	II	
1. Gelbes Akaroid:	S.-Z. d. 132	133	} vom gereinigten Harz
	V.-Z. h 220	225	
	M.-Z. 27,66	28,97	vom rohen Harz
	M.-Z. 34,73	—	vom gereinigten Harz
2. Rotes Akaroid:	M.-Z. 60,3	60,9	vom rohen Harz
	M.-Z. 71,12	—	vom gereinigten Harz
	C.-Z. 0,97	—	” ” ”

¹ Vgl. K. Dieterich, H. A. 1897, S. 37 und 38.

Vom roten Harz konnten wegen der dunklen Farbe der Lösung keine S.-Z. und V.-Z. bestimmt werden. H. Wolff hat daher ein sehr brauchbares Verfahren ausgearbeitet.

a) S.-Z. d.

Genau 2 g feinst gepulvertes Akaroidharz werden in 50 ccm Alkohol in einem 100 ccm Meßkolben gelöst, dazu 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge gegeben, sofort 5 ccm neutraler Calciumchloridlösung (10% CaCl₂) zugefügt und geschüttelt. Dann wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und 50 ccm des Filtrats nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure titriert. Ein Blindversuch (also ohne Harz) wird in der gleichen Weise ausgeführt.

War der Verbrauch an Schwefelsäure bei der Bestimmung a-ccm, beim Blindversuch b-ccm, dann ist die S.-Z. = 28,08 · (b - a).

b) V.-Z. h.

Die Bestimmung wird in der gleichen Weise ausgeführt, nur wird vor der Zugabe der Chlorcalciumlösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt.

H. Wolff fand:

1. rotes Akaroidharz:	S.-Z. . . .	60—100 (meist um 75)
	V.-Z. . . .	160—200 (meist um 170)
	E.-Z. . . .	75—125 (meist um 100)
2. gelbes Akaroid	S.-Z. . . .	125—140
	V.-Z. . . .	200—220
	E.-Z. . . .	70—90

Nach derselben Methode untersuchte E. Stock neuerdings einige Akaroidharze und fand:

	I	II
1. rotes Akaroid:	S.-Z. . . . 82	74
	V.-Z. . . . 176	168
	E.-Z. . . . 94	94
2. gelbes Akaroid:	S.-Z. . . . 137	142
	V.-Z. . . . 215	224
	E.-Z. . . . 78	82

Die Zahlen von H. Wolff und E. Stock stimmen untereinander und mit den von Bamberger gut überein.

Kitt fand folgende Carbonylzahlen:

	C.-Z.
Akaroidharz gelb.	0,29—0,46
„ rot	0,84—0,98

Über den Wert dieser Zahlen vgl. K. Dieterich, Chem. Revue 1898, Nr. 10. Vgl. im übrigen: Wiesner, „Die technisch verwendeten Gummiarten, Balsame und Harze“ S. 189—195. Bei der wichtigen Rolle, welche das Akaroidharz in technischer Beziehung spielt, wäre es sehr erwünscht, wenn für beide Sorten weitere analytische Anhaltspunkte geschaffen würden.

H. Wolff fand folgende Fällungspunkte

	Niedrigster	Höchster	Mittel-Wert
1. rotes Akaroid . . .	55	67	65
2. gelbes Akaroid . .	40	48	45

E. Stock sagt bezüglich der Capillarbilder der Akaroidharze folgendes:

I. Akaroidharz rot, raffiniert.

a) Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,7. Bis 0,8 braunrot, bis 2,0 rechts und links dunkelrot, in der Mitte braune bis dunkelbraune Zone. Von 2—3 dunkelrote Lackzone, die nach unten gewölbt ist. Von 3,0—3,5 schwärzlichrote Zone. Von 3,5—4,5 etwas hellere Zone, die nach oben zackig verläuft, darüber bis 4,7 schwachgelber Auslauf. An der Eintauchgrenze bei 0,8 schwärzlicher Strich.

b) Durchsicht:

Von 2—4,0 rot durchsichtige Lackzone, die sich nach unten in schmalem Rande rechts und links bis 1,0 hinabzieht; von 2,5—3,0 ist die Zone verstärkt. Von 4—4,5 in schwarzrot auslaufend; der obere zackige Rand ist schwärzlich, darüber befindet sich ein gelbbrauner Rand.

II. Akaroidharz rot, fein pulverisiert.

a) Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,9. Bis 0,8 Eintauchgrenze braunrot, schwärzlicher Abschlußstrich. Von 0,8—2,0 braunrote Felder, in die sich zwei dunkelbraunrote Zungen hineinschieben, die nach oben dunkler werden. Von 2,0—2,5 schwarzrot, hellglänzende Zone. 2,5—3,0 dunkle Lackzone, stark glänzend. 3,0—3,5 matte schwarzrote Zone. Von 4,0 bis Ende erst rostbrauner Streifen, in rot übergehend, zackige Enden mit gelb auslaufendem Rand.

b) Durchsicht:

Bis 2,0 nur in der unteren Hälfte etwas durchscheinend, sonst undurchsichtig. In den Zungenfeldern Sternbilder. Von 2,2—3,0 rote transparente Lackzone, die bis etwa 3,6 verschwommener wird. Von 3,6—4,5 undurchsichtige schwarzrote Zone, am zackigen Rande schwarz aussehend. Über den Zacken befindet sich ein gelber Rand, der allmählich heller werdend bis 5,1 verläuft.

III. Akaroidharz gelb.

a) Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,5. Eintauchzone bis 0,8 und mit einem dunklen Strich abschließend. Die ganze untere Zone ist gelb, reicht bis 2,0 und wird links und in der Mitte durch die Ausläufer der Lackzone unterbrochen. Bis 2,5 folgt eine gesprenkelte Zone, die dann in die matte, bis 3,8 reichende Lackzone übergeht. Es kommt bis 4,2 wieder eine leicht getüpfelte Zone, die durch einen gelbbraunen Streifen unterbrochen und durch eine etwas dunklere, nach oben zackige Zone abgeschlossen wird. Gelber Randstreifen, darüber ganz schwache gräuliche Zone, deren Abschlußstrich nur schwach zu sehen ist.

b) Durchsicht:

Die untere Zone erscheint hellgelblich und schließt bei 2,0 schlangenförmig ab. Bis 2,6 kommt eine transparente, sternartige, goldgelbe Zone, hieran anschließend bis etwa 4 eine vollkommen transparente Zone, die bis 4,5 in eine nur durchscheinende Zone übergeht, oben

zackenförmig abschließt, von einem gelben Streifen eingefasst wird und dann in eine leichtgraue, bei 5,0 nach oben gewölbte Zone übergeht.

K. Schmidinger und Wolff und Toeldte haben dann noch die Analysenquarzlampe zur Untersuchung des Akaroidharzes herangezogen. Ersterer benutzte die naturellen Stücke, letztere die von E. Stock angefertigten Capillarbilder. Man muß sich schon selbst der Mühe unterziehen, die sich bei der Beleuchtung ergebenden Fluoreszenzerscheinungen in natura zu studieren; eine Beschreibung, und sei sie auch noch so schön, kann in diesem Falle niemals das selbst Gesehene ersetzen.

Über die ätherischen Öle der Akaroidharze liegen nur wenige Angaben vor. Schimmel & Co. fanden für Öl aus:

I. Rotem Akaroidharz von *Xanthorrhoea australis* R. Bz., welches in einer Gesamtmenge von 0,33% abgeschieden wurde, rotbraun und wohlriechend an Tolu- und Perubalsam erinnerte:

d_{20}°	0,9600	S.-Z.	47,6
α_D	inaktiv	E.-Z.	37,5

es enthielt Zimtsäure frei und als Ester, sowie Styrol.

II. Gelben Akaroid von *Xanthorrhoea hastilis* R. Br. Gesamtmenge 0,37%, gelbe Farbe und Styraxgeruch.

d_{15}°	0,937	S.-Z.	4,9
α_D	- 3° 14'	E.-Z.	69,4

enthält Styrol und Zimtsäure, und zwar wurden von letzterer aus 200 g Öl 40 g abgeschieden.

Die Öle unterscheiden sich analytisch sehr gut; sie finden technisch als Zusatzmittel Verwendung.

Literatur.

K. Dieterich, H. A. 1897, 37 u. 38; Ch. Rev. 1898, Nr. 10. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 213, 302. — Kitt, Ch.-Ztg. 1898, 358. — Maisch, A. d. Ph. Bd. 219, 464. — Maiden, Ap.-Ztg. 1891, R. 62. — Schimmel & Co., Ap.-Ztg. 1897, 692. — Bamberger, Sitzungsbericht d. K. Akad. d. Wissensch. Wien, Maiheft 1893. — Stock, F.-Z. 1926, H. 34—39. — Wolff, Die natürl. Harze. — Stock, Grundlagen des Lack- u. Farbenfachs, III. — Simion, Ch.-Ztg. 47, 146; Bull. Imp. Inst. London 18, 155. — Andrés, Ch. Rev. 16, 160. — Gardner u. Parks, Journ. Soc. Chem. Ind. 43, 391. 1924. — Rennie, Cooke, Finlayson, Chem. Soc. Bd. 117, 338. — Finlayson, Journ. Chem. Soc. Bd. 129, 2763. 1926. — Schimmel & Co., G.-B. 1927. — Gildemeister-Hoffmann, Die äther. Öle. 2. Aufl. II. — Schmidinger, F.-Z. 31, 2451. 1926. — Wolff u. Toelde, F.-Z. 31, 1926.

27. Anime.

Resina Anime.

Abstammung und Heimat. Die Abstammung ist sehr unsicher, da zahlreiche Übergänge und verwandte Harze speziell Elemi, Resina Kikekunemalo, Resina Tacamahaca dem Anime (s. Tacamahaca) sehr nahe zu stehen scheinen. (Vgl. hierzu vor allem „Elemi“.) In England versteht man jetzt unter dem Namen „Anime“ Kopal, und zwar bezeichnet man so speziell die weichen Kopale. Teilweise nennen die

französischen Drogenhäuser auch den Madagaskarkopal: Animé, Das Harz von Hymenea Courbaril ist ein völlig anderes Produkt als das westindische oder ostindische Anime. Daß man Anime fälschlich als identisch mit Courbarilharz¹ bezeichnet hat, resp. Hymenea Courbaril als Stammpflanze der Anime bezeichnet, kommt daher, daß das Courbarilharz als „amerikanischer Kopal“ bezeichnet wird und als weicher Kopal (s. o.) in England „Anime“ genannt wird. Schon die oberflächliche äußere Betrachtung und der Geruch von Animéharz und von Courbarilkopal und Madagaskarkopal zeigt auf das deutlichste, daß Anime und Courbarilkopal nichts gemein haben. Anime steht dem Elemi, Courbarilkopal und Madagaskarkopal dem echten Kopal nahe. Wahrscheinlich stammt Anime, wie Elemi von einer Icicaart (Bursaceen).

West- und Ostindien.

Chemische Bestandteile. In kaltem Alkohol lösliches Harz (54,30%), in kaltem Alkohol unlösliches, in heißem Alkohol aber lösliches, blaßgelbes gelatinöses Unterharz von terpentinartigem Äußeren (42,80%), ätherisches Öl (24%) (nach Paoli).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Das westindische Anime stellt weiß bestäubte, leicht zerbrechliche, innen gelblich weiße, schwach harzglänzende Stücke dar, die mehr nach Elemi, als nach Weihrauch riechen und beim Kauen wie Mastix erweichen. In kochendem Alkohol fast ganz, in kaltem und Petrolbenzin nur teilweise löslich. Diese Sorte ist dunkler als das ostindische Anime.

Das ostindische Anime stellt Massen dar, die aus kleineren, abgerundeten, unregelmäßigen Körnern von ungleich rotgelber Farbe, bröcklichem und wachsglänzendem Bruch bestehen. Es erweicht schwerer als obige Anime, und riecht mehr nach Dill und Fenchel, auch ist es heller und etwas stärker riechend.

Über orientalisches Anime findet man nur die Angabe, daß es gelblich-rötliche Stücke bilde. Die von E. Stock geprüfte Probe war rosa und roch angenehm gewürzig. Bruch schwachglänzend.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Pflanzliche und mineralische Verunreinigungen.

Analyse. Da ein echtes und wohl charakterisiertes Produkt heute nicht mehr im Handel ist, so darf es nicht Wunder nehmen, daß so gut wie gar keine analytischen Werte existieren. In den 90iger Jahren war Anime noch im Handel, heute ist es fast ganz daraus verschwunden. Williams untersuchte mehrere Sorten und fand nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) unter Verwendung des Naturproduktes folgende Zahlen:

	I	II	III
S.-Z. d.	26,6	18,2	25,2
E.-Z.	47,0	55,4	62,3
V.-Z. h.	73,6	73,6	87,5
Wassergehalt	0,1%	0,48%	0,31%
Asche	0,05%	0,11%	0,07%

¹ E. Schmidt, Organ. Chemie 1896. Kolbe, Organ. Chemie 1868.

Hirschsohn fand folgende Zahlen für die in heißem Petroläther löslichen bei 120° C getrockneten Anteile:

Anime occidentale	72,89%	} löslich
„ orientale	74,05%	
„ „	65,05%	
„ „	77,85%	

K. Dieterich hat ostindisches und westindisches Anime nach derselben Methode, wie Williams untersucht, d. h. nach der meist üblichen (Spez. T. Einl.) und folgende Werte gefunden:

	I	II	III	IV
S.-Z. d.	29,69	30,64	45,36	47,20
E.-Z.	29,77	38,67	113,93	102,39
V.-Z. h.	59,46	69,31	159,29	149,59
	ostindisch		westindisch	

Diese Zahlen von I und II entsprechen ungefähr den von Williams gefundenen Werten, so daß auch die von Williams untersuchten Sorten ostindisches Anime gewesen sein dürften. Die Zahlen für westindisches Anime scheinen bedeutend höher zu liegen als für ostindisches.

E. Stock bekam zufällig einige Gramm „orientalisches Anime“; er fand:

S.-Z. d.	54,8	Asche	0,18%
E.-Z.	128,2	Feuchtigkeit.	0,19%
V.-Z. h.	183,0		

Diese Zahlen unterscheiden sich von den für ost- und westindisches Anime gefundenen wesentlich, so daß eine analytische Unterscheidung der drei Sorten möglich wäre.

Gorodkow prüfte Anime auf Stickstoff, fand das Harz aber frei davon.

Literatur.

K. Dieterich, Ph. C. 1899, Nr. 30. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 440. — Williams, Ph. C. 1889, 150ff. — Gorodkow, Ch.-Ztg. 1900, Rep. 193; Ph. P. 41, 456. 1900; 43, 178. 1902.

28. Bernstein¹.

Succinum, Succinit.

Abstammung und Heimat. *Pinus succinifera* Conw., auch *Pinus baltica*, *Pinus silvatica* und *Pinus cembraefolia* dürften in Frage kommen. (vorweltlich) Abietineen. Preußische Ostseeküste.

Chemische Bestandteile. Über den Bernstein liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Tschirch und seine Schüler haben ihn am eingehendsten untersucht; zuletzt wurde von diesem Autor Succinit und Gedanit geprüft und gefunden, daß sie in der Zusammensetzung ziemlich übereinstimmen. Das Ergebnis ist folgendes:

¹ Mit dem Kollektivnamen „Bernstein“, der eine Anzahl fossiler Harze wie Succinit, Glessit, Stantienit, Beckerit usw. in sich schließt, bezeichne ich hier nur den eigentlichen Bernstein, den „Succinit“.

A. Löslich in Alkohol.

Unlöslich in Petroläther:

Mit 1% iger Ammoncarbonatlösung in ätherischer Lösung:

Succoxyabietinsäure $C_{20}H_{30}O_4$ 0,5%

Mit 1% iger Natriumcarbonatlösung in ätherischer Lösung:

Succiabietinolsäure $C_{40}H_{60}O_5$ 12,0%

Löslich in Petroläther:

Durch 5⁰/₁₀ige heiße Natronlauge nicht angegriffen:

Succinoabietol $C_{40}H_{60}O_2$ (neutraler Harzalkohol). . . . 6,0%

Durch 5% ige heiße Natronlauge verseift:

Ester von *d*-Borneol $C_{10}H_{18}O$ 0,2%

Succinosilvinsäure $C_{24}H_{36}O_2$ 4,2%

B. Unlöslich in Alkohol; zerfällt beim Kochen mit 1% iger Natronlauge.

In Lösung gehen:

Ester aus Bernsteinsäure $C_6H_6O_4$ 2,0%

Succinoresinol $C_{12}H_{20}O$ (neutraler Harzalkohol) 3,0%

Unangegriffen bleibt:

Succinoresen $C_{22}H_{36}O_2$ (indifferent) 65,0%

Über die Bildungsweise der einzelnen Bestandteile aus Abietinsäure durch Polymerisation, Oxydation und Ringsprengung siehe das Werk von A. Tschirch und E. Stock: „Handbuch der Harze“.

Der Succinit ist schwefelhaltig (nach Aweng), dagegen der Gedanit schwefelfrei. Helm hat diese Bernsteinsorte, weil sie geringere Härte besitzt als der Succinit, auch als mürben Bernstein beschrieben. Der Glessit scheint mit dem Succinit in der Zusammensetzung übereinzustimmen, statt Borneol enthält derselbe aber einen an Carvol erinnernden Körper. Der Allingit enthält weder Borneol, noch Bernsteinsäure, dagegen ist derselbe schwefelhaltig. Die daraus isolierte Harzsäure stimmt mit der Succinoabietinsäure nicht überein (nach Aweng).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Succinit: Gelbe oder gelbbraunliche, durchsichtige oder undurchsichtige, spröde auf dem Bruch muschelige und glänzende Stücke, Schmelzpunkt 250—300° C.

Gedanit ist von weißgelber Farbe und durchsichtig, zeigt weder Fluorescenz, noch Polarisationserscheinungen, zersplittert leicht, bei 140° C und 180° C bläht er sich auf.

Glessit zeigt unter dem Mikroskop schon bei 100facher Vergrößerung zellenartige, kugelige Gebilde mit körnigem Inhalt, der Schmelzpunkt ist derselbe wie beim Succinit.

Allingit ist weißgelb bis rötlich, Schmelzpunkt bei 300° C, spez. Gew. 1,076. Bernsteinsäure und Borneol ist (nach Aweng) in diesem Bernstein nicht enthalten; er weicht von allen anderen Sorten ab.

Das Bernstein-Guajakharz ist keine Bernsteinsorte, sondern eine gute Guajaksorte (s. Guajak). Der Ostsee-Bernstein führt den Namen „baltischer Bernstein“. Bernstein kommt in verschiedenen

Farben vor, von milchweiß angefangen bis zu dunkelbraun. Er ist klar durchsichtig, durchscheinend oder undurchsichtig. Die braune Verwitterungskruste haftet fest an den Stücken, doch ist sie beim Seebornstein vielfach abgeschliffen. Pflanzen und Tiere sind oft in den Stücken eingeschlossen. Die Härte liegt zwischen 2 und 3. Der Bruch ist glasglänzend, muscheliger oder fettglänzend. Das spez. Gew. liegt nach E. Stock zwischen 0,980—1,200. Wolff gibt 1,05 bis nahezu 1,1 an. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 300 und 350° C.

In den Handel kommen zumeist die „geschmolzenen Bernsteine“ (prima, 0 und I—6; von diesen ist prima die hellste, 6 die dunkelste Sorte). Für Rohbernsteine werden folgende Bezeichnungen gebraucht: Sortimentsteine, Tonnensteine, Grundsteine, Firnissteine, Schlick, Schluck, Korallenbruch (d. s. Abfallstücke von der Drechselei, zerbrochene Perlen usw.), sec. kleine flache Schrauben, ungesiebte Bernsteinrasura, Plattfirnis, grober Hackfirnis, Bernsteinklein.

Über die ausländischen Bernsteinsorten siehe: Tschirch-Stock, Handbuch.

Durch Einlegen von kleineren sortierten Bernsteinstückchen in Gußstahlformen bei 200—250° C und durch Anwendung sehr hohen Druckes (400 u. m. Atm.) werden Platten erzeugt, die den sogenannten „Preßbernstein“ oder „Ambroid“ darstellen.

Alle Abfallstücke werden auf Bernsteinöl, Bernsteinsäure und geschmolzenen Bernstein verarbeitet.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Kopal, Kolophonium und künstlicher Bernstein.

Analyse. Es kann hier nicht der Platz sein, auf die vielen wertvollen Abhandlungen von O. Helm¹ näher einzugehen und alle die Eigenschaften der verschiedenen Sorten Bernstein, wie sie oben aufgezählt wurden, wiederzugeben. Einzelne wichtige Daten, die dem Analytiker zur Unterscheidung der einzelnen Sorten nötig sein dürften, greife ich aus den Helmschen und Potoniéschen² Arbeiten heraus. Nach letzterem sind folgende Arten von Bernstein auseinander zu halten:

I. Gedanit rein gelb und durchsichtig, schon bei 140—180° C sich aufblähend und bei weiterem Erhitzen schmelzend; führt auch den Namen „mürber Bernstein“ und enthält weniger Bernsteinsäure als der Succinit.

II. Glessit gewöhnlich braun und undurchsichtig.

III. Stantienit auch Schwarzharz genannt, sehr spröde und leicht zerbrechlich.

IV. Beckerit oder Braunharz, undurchsichtig, von zäher Beschaffenheit.

V. Succinit eigentlicher Bernstein, spez. Gew. 1,050—1,096 bei 250—300° C schmelzend.

Bei der Verarbeitung des Bernsteins zu Lacken wird derselbe (vgl. Kopal und Dammar) geschmolzen oder destilliert. Das Bernsteinöl wird dann wieder als Lösungsmittel verwendet. Geschmolzener oder destil-

¹ Speziell A. d. Ph. Bd. 213, 215 u. 222. ² Ph. C. 1890, 744.

lierer Bernstein ist in Terpentinöl und fetten Ölen leicht löslich, ungeschmolzener schwer oder gar nicht.

Vor allem sei erwähnt, daß der Bernstein als Verwechslung des Kopal und Kopal als Verfälschung des Bernsteins gilt, und daß sich beide dadurch unterscheiden, daß Bernstein in Cajeputöl unlöslich, Kopal hingegen darin vollständig (vgl. Kopal) löslich ist.

Ebenso wie der Kopal ist der Bernstein in den Chlorhydrinen des Glycerins (Epi-Dichlorhydrin) nach Flemming löslich. (Vgl. Tabelle Allgem. Teil S. 18 u. 19.) Weiterhin ist echter Kopal (nicht solcher der Dipterocarpeen und Coniferen! siehe Kopal) in 60%iger Chloralhydratlösung so gut wie unlöslich. Außerdem kommen rein analytische Merkmale in Betracht, indem Kopal keine Esterzahl, Bernstein hingegen eine solche gibt (siehe oben chem. Bestandteile und weiter unten analytische Daten). Fernerhin ist der Kopal schon durch seine leichte Löslichkeit in Äther, Cajeputöl und noch dadurch charakterisiert, daß er beim Verbrennen feuchtes Bleizuckerpapier nicht schwärzt (Fehlen der schwefelhaltigen Körper, die sich beim Erhitzen des Bernsteins als sekundäre Schwefelverbindungen verflüchtigen). Auch kommen künstliche Nachahmungen des Bernsteins aus gefärbtem Glas, Celluloid, Cello, Kunstharzen, Kolophonium mit künstlichen Einschlüssen vor. Zur Erkennung des Kolophoniums braucht man nur Alkohol oder Schwefeläther auf das betreffende Stück zu tropfen. Echter Bernstein wird nicht angegriffen, bei unechtem bleibt ein matter Fleck. Außerdem gibt der Schmelzpunkt sofort darüber Aufschluß, ob Kunstprodukte vorliegen.

Da es auch vorkommen kann, daß ein großes Stück künstlich aus kleinen Bernsteinstückchen zusammengepreßt, und der minderwertige Abfall so zu den teuren großen Stücken verarbeitet wird, so hat O. Helm eine Methode zum Nachweis solcher Kunstprodukte angegeben. Derselbe sagt über diese „Bernsteinimitation“:

„Die durchsichtigen Preßstücke zeigen, wenn sie poliert, eine nur dem geübteren Auge kenntliche Eigenschaft. Hält man nämlich das betreffende Stück an das Licht, so erblickt man innerhalb desselben keine völlig gleichförmige Beschaffenheit, sondern das ganze Innere ist, namentlich wenn das Stück etwas gedreht wird, mit feinen wellenförmigen Schlieren durchsetzt. Das sind die Grenzungsflächen, aus denen die einzelnen Stücke zusammengesetzt sind.

Gegen das polarisierte Licht zeigt der zusammengepreßte Bernstein ein sehr charakteristisches Verhalten. Natürlich polierter Ostseebernstein zeigt, zwischen gekreuzte Nikols gelegt, schwach hervortretende, sehr selten lebhaft Interferenzfarben. Wird der Polarisator um 90° gedreht, so geht die betreffende Farbe in die komplementäre über; wird bei 180° gedreht, so tritt wieder die ursprüngliche Farbe hervor; bei einer vollen Umdrehung wechseln die Farben also zweimal. Gewöhnlich werden die Farben Rot, Grün und Orange bis Blau beobachtet. Ein aus kleinen Stücken zusammengepreßter Bernstein zeigt stets lebhaft Interferenzfarben nebeneinander und oft durcheinander gemischt, welche je nach der Größe der Stückchen, aus denen er zusammengesetzt ist, beim Wechseln des Gesichtsfeldes ebenfalls wechseln. Oft sind alle Farben im Gesichtsfelde vertreten und ändern sich bei einer Umdrehung des Polarisators um 90° in die komplementären Farben um.“

Bei dem nicht völlig durchsichtigen Bernstein läßt sich dieses Unterscheidungszeichen weniger leicht anwenden. Hier hat Klebs ein anderes

charakteristisches Merkmal angegeben. Alle trüben und undurchsichtigen Bernsteinsorten sind nämlich, wie Helm im Jahre 1877 zuerst beobachtete, durch das Mikroskop betrachtet, im Innern mit mehr oder minder feinen runden, ovalen oder länglichen Hohlräumen erfüllt. Die Größe, Lage und Dichtigkeit dieser Hohlräume ist eine sehr verschiedene und hierauf beruhen die verschiedenen im Handel vorkommenden Varietäten des trüben Bernsteins. Durch den beim Zusammenpressen des Bernsteins bei der Kunststeinfabrikation angewandten gewaltigen Druck, welcher sich bis zu 3000 Atmosphären steigert, werden diese Hohlräume nun zusammengedrückt und erscheinen unter dem Mikroskop besehen, gedrückt, oft dendritisch gestaltet. Ferner gibt Klebs an, daß man den fohlmigen gepreßten Bernstein daran erkennt, daß er ein mehr wolkiges Klar zeigt, bei welchem die Trübungen in parallelen Streifen übereinander, etwa wie bei den Cirrus- oder Federwolken angeordnet sind. An den Übergangsstellen vom Trüben zum Klaren bemerkt man bei durchfallendem Lichte die gelbrote, und bei auffallendem Lichte und dunklem Untergrunde die bläuliche Farbe, hervorgerufen durch die äußerst feinen Hohlräume, viel lebhafter und regelmäßiger, als beim echten Bernstein.

O. Rößler berichtet über die Unterscheidung von Kopal und Bernstein auf Grund von Altertumsfunden und Untersuchungen derselben wie folgt:

„Zur Entscheidung der Frage, ob echter Bernstein oder vielleicht ein aus Ostafrika stammender fossiler Kopal vorliegt, ist der Schwefelgehalt des Bernsteins zu beachten. Bringt man in ein kleines, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen einen Splitter Bernstein, und erhitzt, so entweichen schwefelhaltige Dämpfe, die ein über die Öffnung gelegtes, mit Bleiacetat getränktes Stückchen Filtrierpapier schwärzen. Die Kopale der verschiedensten Herkunft dagegen sind schwefelfrei. Die untersuchten Bernsteine aus Troja und Mykene erwiesen sich als echte Bernsteine.“

Sehr gut verwendbar zur Unterscheidung der echten Bernsteine von den Surrogaten ist die Anwendung des Brechungsindex. Hierüber hat Plonait gearbeitet und gefunden, daß derselbe bei den Bernsteinen zwischen 1,55—1,58, dagegen bei den Kunstharzen über 1,6 liegt.

Neben den Untersuchungsmerkmalen der einzelnen Sorten und der Verfälschungen sind auch eine Anzahl rein analytischer Daten vorhanden.

So fand Williams:

S.-Z. d.	15,4	Wassergehalt	1,05%
E.-Z.	71,4	Asche	0,28%
V.-Z h.	86,8		

Derselbe stellte diese Zahlen nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) fest.

A. Kremel fand:

	I	II
S.-Z. d.	34,4	33,4
E.-Z.	74,5	91,1
V.-Z. h.	108,9	124,5

Derselbe stellte diese Zahlen wie oben Williams fest; die Übereinstimmung beider ist keine sehr gute.

von Schmidt und Erban fanden:

Bernstein naturell: V.-Z. h. . . .	144,8
„ geschmolzen: V.-Z. h. . . .	36,0

Die nach derselben Methode, wie Kremel und Williams erhaltenen Zahlen stimmen ebenfalls schlecht mit denen von ersteren Autoren überein. Für die Löslichkeit stellen von Schmidt und Erban folgende Daten auf:

	geschmolzen	naturell
Alkohol	fast unlöslich	fast unlöslich
Äther	teilweise löslich	„ „
Methylalkohol	fast unlöslich	„ „
Amylalkohol	teilweise löslich	„ „
Benzol	fast ganz löslich	„ „
Petroläther	fast unlöslich	„ „
Aceton	fast unlöslich	unlöslich
Eisessig	teilweise löslich	fast unlöslich
Chloroform	„ „	„ „
Schwefelkohlenstoff	fast ganz löslich	teilweise löslich
Terpentinöl	„ „	„ „

Wolff fand:

S.-Z.	20—30	V.-Z.	95—105
	30—35		105—110
E.-Z.	70—80		

E. Stock fand:

S.-Z. d.	21,2	24,6	31,3
E.-Z.	69,4	72,5	79,6
V.-Z. h.	90,6	97,1	110,9

und stellte als Mittelwerte folgende Zahlen auf:

S.-Z. d.	20—32
E.-Z.	69—80
V.-Z. h.	90—110

Coffignier fand:

spez. Gew. 22°	1,052	S.-Z.	97
Erw.P.	175°	V.-Z.	115
Schm.P.	> 300°		

Bei zweistündiger Behandlung des Harzes mit der siedenden Flüssigkeit blieben ungelöst:

Aceton	76,70%	Amylalkohol	75,80%
Benzaldehyd	67,90%	Äther	81,20%
Anilin	69,30%	Chloroform	82,7%
Amylacetat	70,00%	Benzol	78,8%
Alkohol	85,70%	Terpentinöl	83,1%
Holzgeist	88,70%	Tetrachlorkohlenstoff	88,5%

A. Tixier fand:

spez. Gew.	1,076	S.-Z.	81,48
Erw.P.	160° C	V.-Z.	130,10

Nicolardot und Coffignier fanden für:

ambrafarbenen Bernstein:	spez. Gew. . .	1,052
	Schm.P. . .	> 300° C
	S.-Z.	97
milchfarbenen Bernstein:	spez. Gew. . .	1,052
	Schm.P. . .	> 300
	S.-Z.	115

Die S.-Z. von Coffignier, Nicolardot und Tixier stehen vollständig abseits der bisher gefundenen Werte.

Marcusson und Winterfeld fanden für:

Grubenbernstein:	S.-Z.	26,7
Strandbernstein:	S.-Z.	33,1
Preßbernstein:	S.-Z.	14,5

schlagen aber ein besonderes Verfahren zur Bestimmung vor, welches von Wolff wie folgt angegeben wird:

2 g Bernstein werden mit einem Gemisch von je 50 ccm Xylol und Alkohol am Rückflußkühler gekocht bis Lösung eingetreten bzw. kein Fortschritt der Lösung ersichtlich ist. Nach völligem Erkalten wird ohne Rücksicht auf ausfallende oder ungelöst gebliebene Harzteile unter starkem Schütteln mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein oder Thymolphthalein als Indikator titriert.

Dann wird weiter alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge zugesetzt, so daß im ganzen 20 ccm verbraucht werden, sowie ca. 20 ccm Xylol zugefügt und eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, worauf mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurücktitriert wird.

Zur Unterscheidung von Kopal und Bernstein kann folgende Methode von Marcusson und Winterfeld dienen:

2 g der fein gepulverten Probe werden 10 Minuten lang mit 75 ccm Cajeputöl am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat mit dem 2—3fachen Volumen Schwerbenzin versetzt. Ist Kopal vorhanden, tritt deutliche Fällung, bei reinem Bernstein nur leichte Trübung ein.

Ein Zusatz von Kolophonium zum Bernstein (auch geschmolzenem) erhöht die S.-Z. und V.-Z. Außerdem ist mit der Storch-Morawski'schen Reaktion zu prüfen.

Wolff fand weiter, daß echter Bernstein unter der Analysenquarzlampe eine typisch grüne, ziemlich starke Fluoreszenz aufweist und sich dadurch von Kunstprodukten und Kopalen unterscheidet.

Auch Kostka kam auf Grund seiner umfangreichen Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß sich die Analysenquarzlampe vorzüglich zur Unterscheidung echten Bernsteins von seinen Imitationen und Ersatzstoffen eignet.

E. Stock untersuchte eine Reihe geschmolzener Bernsteine und fand, daß die S.-Z. und V.-Z. auch innerhalb derselben Sorte sehr große Schwankungen zeigten. Nach Abschluß der systematischen Untersuchungen sollen die Resultate an anderer Stelle veröffentlicht werden.

K. Dieterich bestimmte den Aschengehalt und fand für:

grobe Abfälle	0,257%
feine Abfälle.	0,667%
„ „	1,155%

Wie schon oben erwähnt, gibt Bernstein als esterhaltiges Harz im Gegensatz zu Kopal Esterzahlen, was ihn analytisch genau vom Kopal unterscheidet.

Literatur.

Aweng, A. d. Ph. Bd. 233, 660. — O. Helm, Ph. C. 1892, 589; A. d. Ph. Bd. 213, 496; Bd. 215, 540; Bd. 218, 307, 447; Bd. 233, 191; Bd. 234, 860. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889, 33. — Napier u. Draper, A. d. Ph. Bd. 166, 81. — Potonié, Ph. C. 1890, 744. — O. Rößler, A. d. Ph. 1899, 237, 239. — von Schmidt u. Erban, R.-E. V, 142 u. 143. — Williams, Ph. C. 1889, 150ff. — K. Dieterich, H. A. 1904, 49; 1905, 51. — E. Stock, Grundlagen II u. III. — Marcusson u. Winterfeld, Ch. Rev. 1904, 104. — Plonait, I.-D. Königsberg 1926. — Klein, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2, 389. — Ols-hausen u. Rathgen, Ztschr. f. Ethnologie 1904, 153. — Tschirch, Helv. Chim. Acta IV, 1923, 214. — Tschirch u. de Jong, A. d. Ph. 1915, 290. — Harze u. Harzbeh., II. Aufl. — Nicolardot, Mat. Gr. 5836. — Nicolardot u. Coffignier, Chim. et Ind. 5, 150; Bull. Soc. Chim. de France 4, 5. 1101; Rev. de chim. ind. 31, 9. — Wolff, Die natürl. Harze. — Kostka, Ch.-Ztg. 1929, 117ff.

29. Siam-Benzoe.

Resina Benzoe (offizinell im D. A.-B. 6)

Abstammung und Heimat. *Styrax tonkinense* Pierre und *Styrax benzoides* Craib *Styraceen*. Siam.

Chemische Bestandteile. Ölige, neutrale Flüssigkeit, ein Benzoesäureester, dessen Alkohol wahrscheinlich Zimt- oder Benzylalkohol ist (0,3%), Vanillin (0,15%), freie Benzoesäure, Verunreinigungen 1,6—3,3%. Benzoesäurebenzoesinolester und Benzoesäuresiariosinotannolester. Benzoesinolester hat die Formel $C_{16}H_{26}O_2$, Siariosinotannol die Formel $C_{12}H_{14}O_3$. Die Hauptmasse der Siambenzoe macht das Estergemisch aus Benzoesäurebenzoesinolester und Benzoesäuresiariosinotannolester aus, und zwar:

38,2% Benzoesäure,
56,7% Siariosinotannol,
5,1% Benzoesinolester (nach Fr. Lüdy).

Zu vollständig anderen Ergebnissen kam Friedr. Reinitzer; derselbe fand folgende Zusammensetzung für frisches Harz:

Kryst. Coniferylbenzoat.	77,8%
freie Benzoesäure	11,7%
freie <i>d</i> -Siariosinolsäure	6,0%
Cinnamylbenzoat	2,3%
Wasser	2,2%
	<hr/>
	100,0%

Der Autor sagt, daß die von den verschiedenen Untersuchern gefundenen wechselnden Mengen von freier Benzoesäure ihre Ursache haben in den angewandten Verfahren und der schwankenden Zusammensetzung der Handelsware.

Nach Reinitzer genügt die angenommene Menge des Benzoats des Zimtalkohols, um dem Ganzen eine zähflüssige Beschaffenheit zu geben. Das Lösungsmittel verdunstet nun allmählich aus dem ausgeflossenen Harz und es bleiben dann noch ca. 0,3%, wie Ludy gefunden hat. Gleichzeitig bildet sich eine amorphe und gefärbte Kruste und durch Oxydation eine geringe Menge Vanillin. Das erhärtete, nunmehr auch Gewebsreste und Rindenteile enthaltende Harz hat dann folgende Zusammensetzung:

kryst. Coniferylbenzoat	67,8%
amorphes Coniferylbenzoat	10,0%
freie Benzoesäure	11,7%
freie <i>d</i> -Siaresinolsäure	6,0%
Cinnamylbenzoat und Vanillin	0,3%
Wasser	2,2%
Gewebereste	2,0%
	100,0%

Diese Zahlen haben auch heute noch keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit und es bedarf weiterer eingehender Studien, um festliegende Zahlen zu ermitteln.

Die Angaben über den Benzoesäuregehalt schwanken sehr; nach Hager ist derselbe 30,5—36,6%. Caesar und Loretz haben sorgfältige Bestimmungen ausgeführt und sagen, daß bei besten Tränen dieser Gehalt nicht ganz erreicht wird. Sie fanden für:

extragroße ausgesuchte Mandeln	34,34%
feine mittelgroße Mandeln	29,16%
gute kleinstückige Mandeln	30,68%
ganz kleine Splitterchen	34,65%
gute Pulverabfälle und feiner ganz heller Grus	19,52—24,00%
feine mittelgroße und kleine Mandeln unsortiert	23,55%
gute kleinstückige Mandeln mit etwas Grus	25,44%

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Während die Siambenzoe flache, gerundete, bräunliche, innen weiße, jedenfalls relativ helle und reine Stücke darstellt, sind die anderen Sorten, wie Sumatra-, Padang-, Penang-, Palembangbenzoe unreiner und stellen Blöcke oder Massen von rötlichgrauer Farbe mit einzelnen eingebetteten hellen Tränen dar. Während die Siam-, Padang- und Palembangbenzoe keine Zimtsäure enthält, ist in der Sumatra- und Penangbenzoe Zimtsäure vorhanden. Siambenzoe ist die beste Sorte, während Palembang und Sumatrabenzoe auf der nächsten gleichen Stufe stehen.

Die Saigonbenzoe, die seit einigen Jahren in den englischen Handel kommt, besitzt den Vanillegeruch wie die Siambenzoe und keine Zimtsäure; sie scheint von *Styrax tonkinense* zu stammen. Die rauhe Oberfläche und das Aussehen erinnert an Sumatrabenzoe. Aus Indochina ist nur eine Benzoeart, *Styrax agreste*, bekannt. Ob von ihr aber eine Benzoe in den Handel kommt, ist nicht bekannt.

Neben den hier aufgeführten Handelsbezeichnungen findet man noch nach der Form: Tränenbenzoe, Mandelbenzoe und Blockbenzoe.

An dieser Stelle sei über die Untersuchungen berichtet, die Hartwich und Wichmann an zwei bolivianischen Harzen ausführten. Das erstere Harz Estoraque oder Benjui (Styrax oder Benzoe) genannt, stammt von *Styrax Pearcei* Perk. var. *bolivianus* Perk. aus der Gegend von Buena Vesta in Ostbolivien. Die Untersuchung nach der von Lüdy bei Benzoe angewandten Arbeitsweise ergab vollständige Übereinstimmung der beiden Harze bis auf das Resinotannol. Das Produkt des bolivianischen Harzes von Hartwich Boliresinotannol genannt, zeigte die Zusammensetzung $C_{15}H_{17}O_4$, war in Essigester völlig löslich, gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelbraune, mit Kaliumbichromat eine orangegelbe Fällung, begann bei $168^{\circ}C$ zusammenzusintern und bei $210^{\circ}C$ sich zu zersetzen. Im Gegensatz zu dem ersten Harz (das zweite Harz, gleichfalls Estoraque genannt, stammte von *Styrax camporum* Pohl) entwickelte das zweite Harz bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat keinen Benzaldehydgeruch, war also frei von Zimtsäure.

Heckel berichtet über die wohlriechenden Harze afrikanischer Geraniaceen. Nach diesem Autor führen *Sarcocaulon Burmanni*, *Sarcoc. Heretieri Patersoni*, *Sarcoc. Marlothi* und *rigidum* sowie die auf Madagaskar entdeckte *Sarcoc. Curali* in der Rinde mehrere wohlriechende Harze. Die trockne Rinde entzündet sich leicht und entwickelt ohne Rauch einen ausgesprochenen Weihrauchduft, trotzdem die Harze die Zusammensetzung des Weihrauchs nicht haben. Diesen Geruch verbreitet die Rinde von *Sarcoc. Curali* auch ohne Verbrennung. Aus ihr erhält man durch Behandlung mit Alkohol bei $92^{\circ}C$ etwa 16—18% eines gelben Harzes von feinem, mildem angenehmen Geruch, der an Siambenzoe, aber nicht an Weihrauch, erinnert. Die durch Alkohol erschöpfte Rinde liefert, mit Tetrachlorkohlenstoff behandelt, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 8—10% eines hellgelben Harzes, welches denselben Duft verbreitet. Zuletzt werden mittels Schwefelkohlenstoff 2—3% eines noch helleren, wenig oder nichtduftenden Harzes gewonnen. Im ganzen erhält man 28—30% dieser verschiedenen Harze. Am harzreichsten ist die Rinde von *Sarcoc. rigidum* aus Deutsch-Südwestafrika, welche mehr als 50% enthält und ihrem Bau nach ganz von Harz erfüllt zu sein scheint. Für den Handel und die Industrie dürften die Rinden noch eine größere Bedeutung erlangen. Auch dürften die *Sarcocaulon*-arten angebaut werden, besonders dann, wenn man die Harze durch Einschnitte in die Rinde gewinnen kann, die in der Parfümerie einen Ersatz für Siam- und Sumatrabenzoe bilden.

Verfälschungen resp. Verfälschungen. Siambenzoe mit Padang-Palembangbenzoe und mit mechanischen Verunreinigungen, Sumatrabenzoe mit Palembangbenzoe und mechanischen Verunreinigungen, Kolophonium, Dammar, *Styrax* und Terpentin.

Analyse. Mit der Wertbestimmung der Benzoesorten, speziell der Löslichkeit, Asche, Verfälschungen usw. haben sich eine große Anzahl Autoren beschäftigt, von denen Stoltze, Graßmann, Helmstädt, Frémy, v. d. Pliet, Wach, Unverdorben, Kopp, Hirschsohn, Kremel, von Schmidt u. Erben, Beckurts u. Brüche, Hel-

bing, Lüdy, E. Dieterich, Evans, Dunlop, K. Dieterich, Bohrisch, Rosenthaler, Mayrhofer, Zinke, Reinitzer, Caesar und Loretz, Wetzel, Tschirch, Cocking und Kettle u. a. m. genannt seien. Von diesen Autoren wurden nicht nur qualitative, sondern auch wertvollste quantitative Bestimmungen ausgeführt und die Literatur über Benzoe ist schon weitgehend ausgebaut. In der allerletzten Zeit wurden der Untersuchung der Benzoe durch Tschirch und Wetzel neue Wege gewiesen und es ergaben sich aus diesen Arbeiten erfolgversprechende Aussichten.

Für die meisten Pharmacopöen ist als offizinelle Ware die Siambenzoe vorgeschrieben. Nach Lüdy unterscheiden sich Siam- und Palembangbenzoe von der Sumatra- und Penangbenzoe dadurch, daß erstere Benzoesäure, letztere Zimtsäure enthalten; jedoch berichtet K. Dieterich über eine Siambenzoe, die er vom Londoner Markt mitgebracht hatte, welche Zimtsäurereaktion gab. Es scheinen also — wenn auch sehr selten — zimtsäurehaltige Siambenzoesorten vorzukommen.

Zinke und Lieb haben für die Unterscheidung von Siam- und Sumatrabenzoe (es sind dies die Sorten, welche verhältnismäßig am meisten in den Handel kommen) folgende Methode ausgearbeitet:

„Wird Siambenzoe mit der zehnfachen Menge 6% iger Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich die Natriumverbindung des Siarésinols aus. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt diese, in Nadeln krystallisierende Verbindung bei 335—336° C. Das aus ihr mit Säure in Freiheit gesetzte Siarésinol ($C_{15}H_{24}O_2$)₂ schmilzt bei 260—270° C, löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen mit rötlicher Farbe und gelbgrüner Fluorescenz.

Sumatrabenzoe löst sich bei der gleichen Behandlung mit Natronlauge im Gegensatz zu Siambenzoe. Bei längerem Kochen scheidet sich die Natriumverbindung des l-Benzoresinols aus; aus der Mutterlauge, beim Schütteln mit Äther die des d-Sumaresinols in Nadeln. Die aus wässrigem Alkohol umkrystallisierte Natriumverbindung des l-Benzoresinols enthält 10 Moleküle Krystallwasser und hat in absolutem Alkohol α_D —9,3. Das Resinol selbst hat α_D —12,9 und Schmelzpunkt 339—341° C. Das Sumaresinolnatrium hat Schmelzpunkt 298 bis 299° C. Es löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot, Benzoresinol dagegen gelb, beim Erwärmen braunrot, dann blutrot.“

Das D.A.-B. 6 stellt an Siambenzoe folgende Anforderungen:

„Erwärmt man Benzoe mit Weingeist, filtriert und vermischt das Filtrat mit Wasser, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die Lackmuspapier rötet. 1 g Benzoe erweicht beim Erwärmen mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff; aus der farblosen Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten Benzoesäure aus.

Erwärmt man 1 g zerriebene Benzoe mit 0,1 g Kaliumpermanganat und 10 ccm Wasser, so darf sich kein Geruch nach Benzaldehyd entwickeln (zimtsäurehaltige Benzoe).

Der beim vollkommenen Ausziehen von 1 g Benzoe mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 0,02 g wiegen.

1 g Benzoe darf nach dem Verbrennen höchstens 0,01 Rückstand hinterlassen.“

Von weiteren Identitätsreaktionen sei die von van Eyk erwähnt:

Benzoe gibt infolge ihres Gehaltes an Spuren Vanillin beim Bestreichen mit Benzidinlösung in Eisessig dunkelorange-rote Färbung.

Rosenthaler verwendet als Reagenz ätherische Phloroglucinlösung.

Gibt man zur Lösung eines Splitters Benzoe in 2 ccm ätherischer Phloroglucinlösung (1 : 1000) 2 ccm Salzsäure (1,19), so färbt sich die Flüssigkeit sofort kirschrot. Das Spektrum zeigt je ein Band in gelb (— 0,610 bis 0,560) und an der Grenze zwischen blau und grün (— 0,490 bis 0,525); das erstere ist dunkler als das letztere. Phloroglucinsalzsäure wurde deshalb als Reagens benutzt, weil nach Reinitzer der Coniferylalkohol (als Benzoessäureester) sehr wahrscheinlich ein Bestandteil der Benzoe ist. Da nun das Coniferin eine Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure gibt, so war anzunehmen, daß diese dem Aglykon, dem Coniferylalkohol, zukommt. In der Tat gibt Coniferylalkohol (gewonnen aus Coniferin durch Spaltung mit Salzsäure) dieselbe Farbenreaktion wie Benzoe. Sumatrabenzoe verhält sich wie Siambenzoe.

Bohrisch schlägt folgende Reaktionen vor:

a) 0,1 g gepulverte Benzoe wird vorsichtig in kalter, konzentrierter Schwefelsäure gelöst: Siambenzoe zeigt karminrote, Sumatra- und Palembangbenzoe braunrote Farbe.

b) Vermischt man 1,5 ccm dieser Lösung mit 3 g Alkohol 96%ig, so ergibt Siam- und Palembangbenzoe dunkelviolette, Sumatrabenzoe dunkelbordeauxrote Färbung.

c) Verdünnt man weiter mit 5 ccm Alkohol, so gibt Sumatrabenzoe eine gelbe Lösung, die beiden anderen Arten rotbraune Lösungen.

Löst man nach dem schwed. Arzneibuch 10 Benzoe in starker Schwefelsäure, so entsteht eine karminrote Färbung.

Alle diese Farbenreaktionen sollte man indessen nur als allgemeinen Behelf verwenden, ohne ihnen bei Benzoe ausschlaggebende Bedeutung zuzusprechen.

Jedenfalls ist der sicherste Nachweis stets der der Zimtsäure, welche in der Siambenzoe nicht vorhanden ist (oder nur äußerst selten vorkommt; siehe die Mitteilung von K. Dieterich w. o.).

Die vom D.A.-B. vorgeschriebene diesbezügliche Vorschrift wird von Bohrisch in zweckmäßiger Weise wie folgt durchgeführt:

1 g feinst gepulverte Benzoe wird mit 0,1 g gepulvertem Kaliumpermanganat und 10 ccm Wasser in einem Glasstöpselzylinder geschüttelt. Wenn nicht sofort der Geruch nach Benzaldehyd eintritt, läßt man $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde gut verschlossen stehen. Ist auch dann Benzaldehydgeruch nicht wahrzunehmen, so ist Zimtsäure und somit Sumatrabenzoe nicht zugegen. Es ist eine Erwärmung zu vermeiden, da nach den Befunden von Bohrisch die Empfindlichkeit der Reaktion hierdurch herabgesetzt wird.

Für die Prüfung auf Kolophonium ist verschiedentlich die bekannte Storch-Morawskische Reaktion empfohlen worden. Diese ist aber gerade für Benzoe vollkommen wertlos. Vermutet man einen Kolophoniumverschnitt, dann sollte man stets die Abietinsäure isolieren, und zwar könnte hier die Wolffsche Arbeitsweise zugrunde gelegt werden.

Etwa 20—25 g Benzoe werden mit Petroläther extrahiert und die petrolätherische Lösung wiederholt mit 3% iger Sodalösung ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden im Vakuum etwas eingedampft, übersättigt kalt mit einem geringen Überschuß an Salzsäure und filtriert die ausgeschiedenen Harzsäuren, welche bei Zimmertemperatur im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden. Es wird dann in möglichst wenig Aceton gelöst und für langsame Verdunsten des Lösungsmittels Sorge getragen. Ist Kolophonium zugegen, kristallisiert sehr rasch ein Teil der Abietinsäure aus, welche aus Essigäther um-

krystallisiert wird. Falls keine spontane Krystallisation eintritt, versucht man mit Essigäther zum Ziele zu kommen.

Die ausgeschiedene und mehrfach umkrystallisierte Säure wird auf Schmelzpunkt geprüft und mit Abietinsäure, die man in gleicher Weise erhalten hat, verglichen (Schmelzpunkt 160—165° C). Eine mikroskopische Prüfung und Anstellung der Ammoniakreaktion (siehe unter Kolophonium) ist weiterhin erforderlich.

Nach dem D.A.-B. soll sich aus der Schwefelkohlenstofflösung Benzoesäure ausscheiden. Diese Reaktion ist verschiedentlich nachgeprüft worden. Bohrisch hat schon darauf hingewiesen, daß sie nicht zuverlässig ist. Er konnte ein Auskrystallisieren weder bei Siam- noch Sumatrabenzoe feststellen. H. Wolff stimmt den Einwendungen Bohrischs insofern zu, als er nicht immer das Auskrystallisieren beobachtete, trotzdem die geprüften Benzoesorten einwandfrei waren. E. Stock hat sich ebenfalls in der letzten Zeit mit dieser Reaktion beschäftigt und kann die Beobachtungen von Wolff und Bohrisch durchweg bestätigen. Die von Bohrisch angegebene Abänderung der Vorschrift ist jedenfalls viel zweckmäßiger als diejenige des D.A.-B. Der genannte Autor verfährt folgendermaßen:

1 g gepulverte Benzoe wird mit 10 g Schwefelkohlenstoff im Wasserbade vorsichtig erwärmt. Siambenzoe wird dabei fast vollständig zu einer gelben Lösung gelöst, auf der nach dem Erkalten eine dünne bräunliche dickflüssige bis zähe Schicht schwimmt. Bei Sumatrabenzoe und Palembangbenzoe ballt sich das Pulver zusammen und bildet eine schmierige, am Boden und an den Wänden haftende Masse.

Ebenso wie die vorher beschriebenen Einwendungen sind auch in bezug auf die Alkohollöslichkeit solche erhoben worden. Das D.A.-B. verlangt, daß als Höchstzahl für das Alkoholunlösliche 2% gelte. Caesar und Loretz haben schon darauf hingewiesen, daß diese Forderung nur für reine Mandeln erfüllbar sei, dagegen nicht für Blockware. E. Stock kann auf Grund seiner Untersuchungen nur zustimmen. Man müßte die Arzneibuchvorschrift auch hier auf Grund umfangreicheren Materials unbedingt ergänzen. E. Stock schlug 5% Alkoholunlösliches vor.

Für den Aschengehalt sind die Forderungen verschieden. Es fordern:

D. A.-B. 6	1%
Pharm. Helv. IV	1,5%
„ Austr. VIII	2,0%
„ Nederl. IV	2,0%
„ Brit. V	5,0%
„ Gallica V.	2,0%
„ Ital. III.	2,0%
„ U.S.A. IX.	2—2,5%
„ Japan. III.	2,0%

K. Dieterich hatte als Grenzwerte 0,03—1,5% festgelegt. E. Stock schlug 2% vor. In den letzten Jahren ist weiteres umfangreiches Material von Caesar und Loretz beigebracht worden. Dieselben bestimmten auch das in 10% iger Salzsäure Unlösliche (Sand) und fanden:

		Asche %	In 10%iger Salzsäure Unlösliches (Sand) %
(1924)	Benzoe Siam pulv. groß	1,9	1,0
	„ „ „ sublt. I	1,4	0,94
	„ „ „ sublt. II	2,6	1,76
	„ „ contus.	0,2	0,06
	„ „ konz.	0,2	0,02
	„ „ kleinstückig	Spuren	0
	„ „ mittelstückig	0,12	0
	„ „ großstückig	0,033	0
(1925)	„ „ geblockter Grus	0,9	0,6
	„ „ grob bis kl. Granen	0,8	—
	„ „ kl. Granen, geklebt	1,4	—
	„ „ massiert, natur	0,4	—
	„ „ „	0,7	—
	„ „ pulv. groß	1,0	0,4
	„ „ „ „	1,2	1,0
	„ „ „ „ Ia	1,4	0,9
	„ „ „ „ sublt.	1,4	0,7
	„ „ geblockter Grus	0,5	0,2
	„ „ grober Grus	0,4	0,1
	„ „ feiner Grus	0,8	0,4
(1926)	„ „	0,84	5,42
	„ „	0,36	1,40
	„ „ pulv. groß I	1,02	0,92
	„ „ „ sublt.	0,98	0,90
	„ „ „ „ I	1,18	Spuren
(1927)	„ „ in lacrim.	0,60	0,20
	„ „ „ „	0,56	0,12
	„ „ in massa	0,70	0,24
	„ „ „ „	0,70	0,24
	„ „ geblockt	1,18	0,40
	„ „ „ „	0,74	0,40
	„ „ pulv. groß	0,26—1,04	0,2—0,7
	„ „ „ sublt.	0,84—1,20	0,0—0,6
	„ „ Grus	0,06	Spuren
(1928)	„ „ in lacrim.	0,42	0,34
	„ „ „ „	0,50	0,10
	„ „ „ „	0,68	0,08
	„ „ geblockt	3,65	3,40
	„ „ „ „	4,10	3,80
	„ „ „ „	0,80	0,04
	„ „ geflossen	3,90	4,82
	„ „ kl. Granen	1,80	1,00
	„ „ gr. Granen	1,16	0,24
	„ „ pulv. groß I	0,70	0,24
	„ „ „ „ II	0,60	0,20
	„ „ „ „ sublt. I	1,40	0,70
	„ „ „ „ „ I	1,20	0,90
	„ „ „ „ „ I	0,40	0,05
	„ „ „ „ „ I u. II	1,30	1,12
	„ „ „ „ „ II	0,80	0,70

K. Dieterich fand für Siambenzoe folgenden Aschengehalt: 0,38%; 0,27%; 0,31%.

Auf Grund dieser Zahlen wäre zu sagen, daß für großstückige Benzoe die Forderung des D.A.-B. zu erfüllen ist. Dagegen könnte für Pulver-

ware die von K. Dieterich vorgeschlagene Grenzzahl von 1,5% angesetzt werden, falls man nicht der Pharm. Helv. entsprechend allgemein 1,5% zulassen würde.

Daß Benzoe vielfach in der raffiniertesten Weise verfälscht wird, ist bekannt; in der Literatur sind derartige Fälle verschiedentlich beschrieben worden. So berichtet Rosenthaler über eine Benzoe-Fälschung, die vor einigen Jahren im russischen Handel auftauchte. Die Fälschung hatte einige Ähnlichkeit mit Sumatrabenzoe. In einer bräunlichroten Masse liegen hellgelbe Mandeln verteilt. Der Geruch war aber moschusähnlich; erwärmte man ein wenig Masse mit Wasser, so trat ein terpeninartiger Geruch auf. Erhitzte man kleine Mengen im Reagensglas, so trat ein ähnlicher Geruch auf, beim Erkalten setzten sich an den Wänden des Reagensglases keine Krystalle ab. Mit Kaliumpermanganat trat kein Geruch nach Benzaldehyd auf. Kochte man mit Wasser, so färbte sich dieses rötlich; der Farbstoff konnte auf Wolle niedergeschlagen werden. Die Färbung war also durch einen Teerfarbstoff, wahrscheinlich Fuchsin, vorgetäuscht. Beim Auskochen mit Natronlauge wurde fast alles gelöst; Krystalle schieden sich nicht aus. In der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff löste sich fast alles. Der Verdampfungsrückstand löste sich nur teilweise in Petroläther. Löste man ein wenig der „Mandeln“ in Essigsäureanhydrid und gab zu der Lösung einige Tropfen konz. Schwefelsäure, so trat eine tiefviolette Färbung auf, ebenso mit der „Masse“. Die Asche betrug 8,8%. S.-Z. des Harzes 116, der Mandeln 162. Es handelte sich bei der fraglichen „Benzoe“ um eine grobe Fälschung, deren Masse aus einem mit rotem Teerfarbstoff versetzten Coniferenharze bestand, während als „Mandeln“ ein helles Kolophonium verwendet wurde.

Mayrhofer beschreibt eine Benzoe, die dem Wiener pharmakognostischen Institute als „Benzoe“ angeboten wurde. In Weingeist waren 52—68% Unlösliches und die Asche betrug 2,47%. Die Prüfung auf Zimtsäure verlief negativ. Die Ausbeute an reiner Benzoesäure betrug 3,1%. Zu der Bestimmung der Konstanten wurde das alkoholische Extrakt verwendet; die deshalb gefundenen Zahlen haben nur relativen Wert und betrogen: S.-Z. ind. 99,9, V.-Z. k. 198,1; E.-Z. 98,2. Die mikroskopische Untersuchung des Rückstandes (alles Rindenstücke) bestätigte das Vorhandensein einer Styracee. Nach den Untersuchungen des Autors handelt es sich um ein Produkt, welches vorwiegend aus Rindenteilen bestand.

Helbing prüfte eine „Benzoe“, die aus Sand, Harz und Talkum bestand; er hatte sie in den London Docks erhalten.

Hirschsohn fand:

	% in Petroläther löslich:	
	bei 17° C	120° C getrocknet
Siambenzoe	27,53	16,49
„	26,66	21,19
„ i. granis	28,73	17,49

Außer den Aschebestimmungen und Löslichkeitsverhältnissen wurden S.-Z., E.-Z., V.-Z. und M.-Z. bestimmt. Die von Williams wie

auch von v. Schmidt und Erban angegebenen Werte müssen unberücksichtigt bleiben, da nicht angegeben ist, welche Benzoe gemeint ist. Letztere Autoren berichten auch über die Löslichkeit der Benzoe.

A. Kremel fand:

vom Extrakt	{ S.-Z. d.	141,1
	{ E.-Z.	55,4
	{ V.-Z. h.	196,5

Da Kremel nicht die Benzoe selbst, sondern ein alkoholisches Extrakt verwendete (siehe Allgemeiner Teil, Leitsätze Nr. 1), so ist obigen Zahlen ebenfalls nur relativer Wert beizumessen.

Beckurts und Brüche fanden:

vom Extrakt	{ Spez. Gew.	1,150—1,171
	{ Asche	0,27—1,04 %
	{ in Alkohol unlöslich	2,1—4,0 %
	{ S.-Z. d.	119—167
	{ E.-Z.	39—60
	{ V.-Z. h.	172—211

Von dem Wert dieser 3 letzten Zahlen ist dasselbe zu sagen wie oben von den Kremelschen.

E. Dieterich fand:

vom Extrakt	{ S.-Z. d.	140,0
	{ E.-Z.	35,0
	{ V.-Z. h.	175,0

Von diesen Zahlen ist dasselbe zu sagen, wie von den Kremelschen. Alle diese Autoren bestimmten die registrierten Werte vom Extrakt, und zwar nach der meist üblichen (Spez. T. Einl.) Methode.

Evans fand 1,30—2,48 % in Alkohol unlösliche Anteile.

K. Dieterich hat die Benzoesorten einer eingehenden Untersuchung unterzogen und vor allem Methoden geschaffen, die nicht das Extrakt, sondern die unveränderte Droge, so wie sie ist, zur Untersuchung verwenden lassen.

Die Methode K. Dieterichs ist folgende:

I. Bestimmung der Asche.

II. Bestimmung der S.-Z. ind.:

„1 g Siambenzoe, die einer größeren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in ein Kölbchen und fügt 10 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 50 ccm 96%igen Alkohol hinzu. Man läßt genau 5 Minuten — nicht länger — stehen und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein bis zur Gelbfärbung, d. h. so lange zurück, bis ein einfallender Tropfen Indikator nicht mehr rot gefärbt wird, und bis sich die ausgeschiedenen Salze schnell und vollständig absetzen. Die überstehende Flüssigkeit muß rein gelb gefärbt sein. Durch Multiplikation der gebundenen ccm Lauge mit 28,08 erhält man die S.-Z. ind.“

III. Bestimmung der V.-Z. k.

1 g Siambenzoe, die einer größeren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in eine Glasstöpselflasche, übergießt mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und mit 50 ccm Petrolbenzin (0,700 spez. Gew.). Man läßt wohlverschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert nach dem Verdünnen mit Alkohol mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert, ergibt die V.-Z. k.

IV. E.-Z. erhält man durch Subtraktion der S.-Z. ind. von der V.-Z. k.

Für die Wertbestimmung der Siambenzoe stellte K. Dieterich folgende Punkte und Anforderungen bei Anwendung seiner Methode als maßgebend auf.

I. Asche 0,03—1,50%.

II. Löslichkeit in Alkohol: Soll bis auf geringe pflanzliche Rückstände löslich sein, im höchsten Fall sind 5% unlöslicher Rückstand zulässig.

III. S.-Z. ind.	140—170	} nach obiger Methode bestimmt
IV. E.-Z.	50—75	
V. V.-Z. k.	220—240	

Gegen die vorstehend beschriebene K. Dieterichsche Methode sind vielfach Einwendungen erhoben worden, so von Salvaterra, Bohrisch, Wolff, und zuletzt von Wetzel. Vor allen Dingen wird darauf hingewiesen, daß bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator der Umschlag nicht deutlich zu erkennen sei. Es ist zweifellos Tatsache, daß gerade bei der Benzoetitation die meisten Fehlwerte durch Übertitrieren entstehen, und darum ist es richtiger, man verwendet einen anderen Indikator. Als solchen schlug Bohrisch eine alkoholische 2%ige Alkaliblaulösung vor; dieser Indikator bewährt sich ausgezeichnet. Der Umschlag ist sehr gut zu sehen. Wolff verwendet eine Mischung von Alkaliblau und Phenolphthalein, was aber nach den Erfahrungen von E. Stock nicht notwendig ist. Auch Tschirch benutzt für die Benzoetitation Alkaliblau.

Bohrisch hatte das Dieterichsche Verfahren in zweckmäßiger Weise modifiziert, aber der Nachteil des Verfahrens ist der, daß ungewöhnlich große Mengen Alkohol gebraucht werden. Es wird daher nur in den seltensten Fällen von der Bohrischschen Modifikation Gebrauch gemacht werden können.

Im übrigen stimmen aber die von Bohrisch erhaltenen Werte mit den von K. Dieterich ermittelten gut überein.

H. Wolff bestimmt die S.-Z. direkt und die V.-Z. auf heißem Wege in folgender Weise:

a) S.-Z. d.

1—1,5 g Benzoe werden in ca. 25 ccm Alkohol gelöst und mit etwa 25 ccm Benzol versetzt. Dann wird reichlich Alkaliblau und Phenolphthalein zugegeben und mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. Führt man die

Titration in einer flachen weißen Porzellanschale aus, so ist der Umschlag schon bei geringer Übung gut zu sehen. Gegebenenfalls titriert man bis zur deutlichen Rotfärbung und sofort mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück.

b) V.-Z. h.

Ca. 1 g Benzoe wird mit 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und ca. 25 ccm Benzol gelöst und eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann verdünnt man mit 50 ccm Benzol-Alkohol (1:1) und titriert nach Zugabe von Phenolphthalein und Alkaliblauf mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zurück. Auch hier kann man ein wenig übertitrieren, wenn der Umschlag nicht deutlich erkannt werden sollte, und dann zurücktitrieren, wobei man den Umschlag stets scharf wahrnimmt.

Auf diese Weise erhielt Wolff folgende Werte:

S.-Z. d. . . .	120—170 (meist über 140)
V.-Z. h. . . .	170—230 (meist um 210)
E.-Z.	50—75 (selten 30—50).

Die von Bohrisch ermittelten Werte sind aus der Tabelle Seite 144 und 145 Benzoe zu ersehen.

Tschirch und Wetzel schlugen neuerdings vor, wie sie dies auch für Tolubalsam, Styrax, Asa foetida, Galbanum und Elemi getan haben, die Benzoe in Äther zu lösen, die Lösung in Petroläther einzugießen und sowohl vom Niederschlag als auch vom Rückstand die Konstanten zu bestimmen. Es ergibt sich dann folgende Arbeitsweise:

1 g fein gepulverte Siambenzoe vermischt man mit gereinigtem trockenem Sand und zieht dieses Gemisch mit ca. 50 g Äther vom Sdp. 35—36° C eine Stunde lang in einem kleinen Soxleth, auf den noch ein Steigrohr zu setzen ist, aus. Den filtrierten, schwach gelblich gefärbten Ätherauszug dampft man auf 50 g ein und gießt ihn langsam in 150 g Petroläther vom Sdp. bis 40° C. Der Petroläther ist vorher in einem tarierten Kolben abzuwiegen. Der entstandene farblose, flockige Niederschlag, das Harz a, wird sofort auf einen tarierten Filter gesammelt, mit etwas reinem Petroläther nachgespült und nach Verdunsten des anhaftenden Petroläthers im Exsiccator über Schwefelsäure einige Stunden getrocknet. Gewogen darf der farblose Niederschlag nicht weniger als 0,21 und nicht mehr als 0,30 g betragen. Von dem Filtrat destilliert man den Äther-Petroläther ab, löst den erhaltenen Rückstand in etwas Äther auf und spült ihn in einem kleinen tarierten Kolben. Nach Verdunsten des Äthers trocknet man den gelben bis braungelben balsamartigen Rückstand erst nur höchstens $\frac{1}{4}$ Stunde bei niedriger Temperatur im Trockenschrank und dann im Exsiccator. Der Rückstand darf gewogen nicht weniger als 0,62 und nicht mehr als 0,76 g betragen. Der Verlust, also das im Äther Unlösliche, darf höchstens 0,08 g ausmachen.

Von der unveränderten Droge sowie von dem Äther-Petrolätherniederschlag und dem Rückstand des Filtrats ist die S.-Z. und V.-Z. nach folgender Vorschrift zu bestimmen:

Zur Bestimmung der S.-Z. löst man 0,1 g in 10 ccm säurefreiem starken Alkohol, setzt 4 Tropfen Alkaliblauf und dann erst 1 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und titriert nach gutem Umschütteln mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure. Der Umschlag ist von braunrot in grün bis grünschwarz. 1 Tropfen vorher ist die Mischung braun.

Die Anzahl der verbrauchten ccm KOH, mit 10 (auf 1 g bezogen) und dann mit 28,08 multipliziert, ergibt die S.-Z. Diese betrage:

für die unveränderte Droge	140—160
für den Niederschlag (Harz a)	78—87
für den Rückstand des Filtrates (Harz r)	156—187

Zur Bestimmung der V.-Z. löst man 0,1 g in 10 ccm säurefreiem starken Alkohol, fügt 2 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und erhitzt eine halbe Stunde am Steigrohr im Wasserbade. Dann setzt man noch 10 ccm Alkohol hinzu und titriert unter Zusatz von 4 Tropfen Alkaliblauf mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure. Der Umschlag ist genau derselbe wie bei der S.-Z.

Die Anzahl der verbrauchten ccm, mit 10 und dann mit 28,08 multipliziert, ergibt die V.-Z. Diese betrage:

für die unveränderte Droge	175—205
für den Niederschlag (Harz a)	159—183
für den Rückstand des Filtrates (Harz r)	189—214
für den Niederschlag (Harz a) betrage die E.-Z.	81—96

Alle Titrationsen sind mit der Mikrobürette auszuführen.

Die von Tschirch und Wetzel gefundenen S.-Z. stimmen mit denen der meisten Autoren überein; dagegen sind die V.-Z. abweichend, stimmen dagegen mit denen von Kremel, Beckurts und Brüche und E. Dieterich. Man wird weitere diesbezügliche Untersuchungen nach den Wetzelschen Angaben ausführen müssen.

Ebenso wie bei den anderen Sorten Benzoe, hat K. Dieterich auch bei Siambenzoe die Veränderungen festgestellt, welche die gewöhnlichen Verfälschungen der Benzoe: Kolophonium, Dammar, Styra und Terpentin auf die Normalzahlen hervorbringen.

Die diesbezüglichen Studien, die hier nicht in extenso wiedergegeben werden können, haben ergeben (s. Literatur), daß die Normalzahlen bei Benzoe von Dammar, Styra und Terpentin wohl beeinflußt werden. Dammar drückt die S.-Z. ind. herab, Terpentin die E.-Z. und V.-Z. k., Styra drückt ebenfalls die S.-Z. ind. herab, während Kolophonium sich nur sehr schwer und nur dann zu erkennen gibt, wenn größere Mengen zugesetzt sind. Schmelzpunkt und Löslichkeit in Alkohol werden außerdem noch überall gute Anhaltspunkte geben.

Endlich seien noch die von Gregor und Bamberger bestimmten M.-Z. erwähnt. Es wurden für Siambenzoe gefunden:

	Gregor	Bamberger
M.-Z.	43,4	30,0
M.-Z.	43,0	28,5

Über den Wert dieser Zahlen vgl. Chemische Revue 1898, Heft 10. Gorodkow fand die Siambenzoe stickstofffrei.

Über die Prüfung der Benzoe unter der Analysenquarzlampe siehe die Arbeiten von Schmiedinger, Wolff und Toeldte.
(Gesamtliteratur am Ende der Abteilung Benzoe.)

30. Sumatra-Benzoe.

Abstammung und Heimat. Styrax Benzoin, Styraceen.

Sumatra.

Chemische Bestandteile. Asche (0,01%) freie Benzoessäure, Styrol, Spuren von Benzaldehyd C_6H_5COH , Benzol C_6H_6 , Vanillin $C_8H_8O_3$ (1%), Zimtsäurephenylpropylester $C_{18}H_{18}O_2$ (ca. 1%), Zimtsäurezintester = Styracin. $C_{18}H_{19}O_4C_9H_7O$ (ca. 2—3%), Zimtsäurebenzoesinolester $C_{16}H_{25}O_2C_9H_7O$ und Zimtsäurebenzoesinotannolester; dieses Estergemisch ist der Hauptbestandteil der Sumatrabenzoe. Die isolierten Alkohole haben die Formel: Benzoesinol (krystallinisch) $C_{16}H_{26}O_2$ und Benzoesinotannol (amorph) $C_{18}H_{20}O_4$, Verunreinigungen (14—17%) (nach Fr. Lüdy).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Siehe Siambenzoe.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Siehe Siambenzoe.

Analyse.

Hirschsohn fand:

	% in Petroläther löslich	
	bei 17° C	120° C getrocknet
Sumatra-Benzoe . . .	12,06	4,48
„ . . .	7,70	2,06
„ . . .	4,90	3,64
„ . . .	9,83	2,98

A. Kremel fand:

vom Extrakt	{ S.-Z. d.	96,0
	{ E.-Z.	60,9
	{ V.-Z. h.	156,9

Wie bei der Siambenzoe, so hat auch hier Kremel Extrakt verwendet und Zahlen von nur relativem Wert erhalten (vgl. Siambenzoe).

Beckurts und Brüche fanden:

	Spez. Gew.	1,120—1,154
	Asche	0,15—0,60%
	in Alkohol unlöslich . . .	6—7%
vom Extrakt	{ S.-Z. d.	97—132
	{ E.-Z.	48—65
	{ V.-Z. h.	160—188

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. sind ebenfalls, wie bei Kremel, aus dem Extrakt gewonnen und für einen Schluß auf das Rohprodukt nicht einwandfrei.

E. Dieterich fand:

vom Extrakt	{ S.-Z. d.	93,76—186,60
	{ E.-Z.	29,40—170,80
	{ V.-Z. h.	160,64—265,05
	Wassergehalt	4,00—8,20%
	Asche	0,57—1,23%
	Löslich in 96% Alkohol . .	68,09—85,80%

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. sind, wie bei Kremel, aus dem Extrakt gewonnen und für einen Schluß auf das Rohprodukt nicht einwandfrei. Die Zahlen wurden von den oben genannten Autoren vom Extrakt, und zwar nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) festgestellt.

K. Dieterich hat, wie für Siambonzoe, so auch für Sumatrabenzoe eine neue Methode ausgearbeitet; dieselbe ist folgende:

a) S.-Z. ind.

1 g Benzoe, die einer größeren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wird, bringt man in ein Kölbchen und fügt 10 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 50 ccm 96%igen Alkohol zu. Man läßt genau 5 Minuten — nicht länger — stehen und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein bis zur Gelbfärbung, d. h. so lange zurück, bis ein einfallender Tropfen Indikator nicht mehr rotgefärbt wird und bis sich die ausgeschiedenen Salze schnell und vollständig absetzen. Die überstehende Flüssigkeit muß rein gelb gefärbt sein.

Durch Multiplikation der gebundenen ccm KOH mit 28,08 erhält man die S.-Z. ind.

b) V.-Z. k.

1 g Benzoe, wie oben als Durchschnittsmuster entnommen, bringt man in eine Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt und übergießt mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 50 ccm Petrolbenzin (0,700 spez. Gew.). Man läßt verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert nach dem Verdünnen mit Alkohol mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert, gibt die V.-Z. k.

c) E.-Z.

Erhält man durch Subtraktion der S.-Z. ind. von der V.-Z. k.

d) Alkohollöslicher Anteil.

Man erschöpft 10 g Benzoe mit heißem 96%igem Alkohol und bestimmt den nach dem Verdunsten des Alkohols bei 100° C getrockneten Rückstand. Ebenso sammelt man den unlöslichen Rückstand auf einem Filter und bestimmt diesen nach dem Trocknen bei 100° C.

e) Aschebestimmung.

1 g verascht man und glüht bis konstantes Gewicht eingetreten ist.

Nach dieser Methode fand K. Dieterich:

S.-Z. ind.	100—130
E.-Z.	65—125
V.-Z. k.	180—230
in Alkohol 96% löslich	70—80%
Asche	0,0—1,5%

Diese Werte sind alle aus der Naturdroge gewonnen und nicht, wie die von Kremel, Beckurts und Brüche und E. Dieterich, aus einem der Naturdroge nicht entsprechenden Extrakt.

Bezüglich der Bestimmungen dieser Zahlen ist auf das unter Siambenzoe Gesagte hinzuweisen.

Über die „Harzbestimmung“ in der Benzoe nach der von Caesar und Loretz angegebenen Methode siehe unter „Galbanum“.

K. Dieterich hat später mehrmals Aschenbestimmungen ausgeführt; die Werte lagen in den von ihm angegebenen Grenzen. Er fand aber auch höhere Zahlen und zwar:

1,97%, 2,45%, 1,92%, 2,78%, 1,60%, 2,00%.

Caesar und Loretz führten in den letzten Jahren sorgfältige Aschenbestimmungen und Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes aus und fanden:

	Asche %	In 10 % Unlösliches (Sand) %
(1924) Benzoe Sumatra tot.	1,84	0,7
„ „ contus.	1,98	0,82
„ „ pulv. groß	1,4	0,4
„ „ „ subtt.	1,96	0,86
(1926) „ „	1,50	Spuren
(1927) „ „ pulv. subtt.	1,20	0,50
„ „ „ „	1,72	0,15

Man wird also auch hier die K. Dieterichsche Grenzzahl etwas erweitern müssen.

K. Dieterich hat auch die Einflüsse studiert, welche Verfälschungen auf die Normalwerte hervorbringen und ist zu demselben Schluß, wie bei Siambenzoe gekommen (vgl. Siambenzoe).

Evans fand 10,10—10,67% in Alkohol unlösliche Anteile.

Gregor und Bamberger fanden folgende M.-Z.:

Gregor: M.-Z. 20,0—25,5
 Bamberger: M.-Z. 13,0—16,5

Über den Nachweis von Kolophonium siehe „Siambenzoe“.

Über die Prüfung der Sumatrabenzoe unter der Analysen-Quarzlampe siehe die Arbeiten von Schmiedinger und Wolff und Toeldte.

Mit der Capillaranalyse derselben beschäftigte sich E. Stock; derselbe fand bei Tp. 21,5, 22, 22,5° C und r. F. 70, 68, 69%.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,7. Eintauchzone bis 1,0, dort deutlich brauner Streifen. Die Zone bis etwa 2,2 ist graurötlich, heller wie bei Palembangbenzoe. Lackzone bis 3,2 und gerade abschließend, transparent, nach unten wellig. Von 3,2—3,5 matte Zone. Von 3,5—4,6 eigenartig rötlich, gesprenkelt, nach oben gerade abschließend und links eine äußere Buchtung. Auslaufzone vorhanden, aber sehr undeutlich.

Durchsicht:

Bis 2,2 graurötlich. Lackzone hellgelb, nach oben heller werdend und in die hellbraune Zone übergehend. Darüber graurote Auslaufzone bis 5,5, bogenförmiger Abschluß.

31. Palembangbenzoe.

Abstammung und Heimat. Nicht von *Styrax Benzoin*, sondern von anderen, noch nicht näher bekannten *Styraceen*. Hinterindien.

Chemische Bestandteile. Verunreinigungen (7,5%), keine Zimtsäure, aber Benzoesäure und Harz (90—95%) (nach Fr. Lüdy).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten siehe Siambenzoe.

Verfälschungen resp. Verwechslungen siehe Siambenzoe.

Analyse.

Beckurts und Brüche fanden:

	Spez. Gew.	1,131
	Asche	2,38 %
	in Alkohol unlöslich	9,0 %
vom Extrakt	{ S.-Z. d.	97
	{ E.-Z.	71
	{ V.-Z. h.	168

Auch hier sind die drei letzten Bestimmungen mit dem Extrakt nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) festgestellt worden und von nur relativem Wert.

K. Dieterich hat die Palembangbenzoe genau nach seiner bei Siam- und Sumatrabenzoe angegebenen Methode untersucht und unter Verwendung der Naturdroge gefunden:

S.-Z. ind.	113,40—130,90	V.-Z. k.	198,0—219,80
E.-Z.	84,0—91,00	Asche	1,101—4,023 %

E. Stock fand nach der K. Dieterichschen Methode für drei Muster

	I	II	III
S.-Z. ind.	128,4	119,5	120,6
E.-Z.	86,5	83,8	79,5
V.-Z. k.	214,9	203,3	200,1
Asche	1,40 %	3,5 %	3,3 %

Derselbe Autor prüfte Palembangbenzoe capillaranalytisch und fand bei Tp. 21,5, 22, 22,5° C; r. F. 70, 68, 69 %

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,1. Eintauchzone rötlichgräulich bei 1,0; dort bräunlicher Strich, die Zone von 0,0—1,8 ist gleichmäßig gefärbt, es folgt dann die hochglänzende, oben und unten matt eingefärbte Lackzone, die rötlichbraun ist. Die Lackzone schließt oben bogenförmig, nach unten gewellt ab und ist transparent. Von 3,1—4,4 bräunlichrote Zone, nach oben zackig abschließend. Schwachrosa Auslaufzone, nach oben bogenförmig.

Durchsicht:

Bis 1,8 rötlichbraun undurchsichtig. Letztere hellgelb, in der Mitte kräftiger, an den Rändern schwächer. Von 3,0—4,3 rötlichbraun, dann rötlichviolette Auslaufzone, nach oben bogenförmig.

Über die Prüfung der Benzoe unter der Analysen-Quarzlampe siehe die Arbeiten von Schmiedinger und von Wolff und Toeldte.

Bezeichnung	Äußeres Aussehen		Geruch	Alkohol- extrakt %	Alkohol- Unlös- liches %	Asche %	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.	Perman- ganat- probe
	a) direkt	b) nach dem Zer- reiben								
1. Benzoe Siam pulv.	braungelbes Pulver	—	kräftig va- nilleartig	76,9	15,0	1,20	123,6	101,0	224,6	kein Bitter- mandel- ölgeruch
2. Benzoe Siam in massa	große Klumpen, be- stehend aus zu- sammengebacke- nen Tränen, außen bräunlichrot, in- nen weiß	hellbräunlich- gelb mit röt- lichem Stich	„	99,8	Spur	0,10	146,0	88,5	234,5	„
3. Benzoe Siam in lacrymis Ia. Ph. G. V	flache, runde Stücke, außen rotbraun, innen weiß	„	„	100,9	„	0,06	154,4	70,2	224,6	„
4. Benzoe Siam Ph. G. V	„	„	„	100,4	„	0,04	151,6	89,8	241,4	„
5. Benzoe Siam in lacrymis elect. I. Ph. G. V	„	weißlich mit röt- lichgelbem Stich	„	100,2	„	0,04	160,0	85,5	245,5	„
1. Benzoe Su- matra pulv. subt.	Farbe wie Schoko- ladenmehl	—	kräftig an Styrax er- innernd	78,4	22,0	1,20	115,1	87,1	202,2	starker Geruch nach Bitter- mandel- öl
2. Benzoe Su- matra, pulv. grossus	„	—	sehr schwach	67,5	29,0	2,00	105,3	101,1	206,4	kein Bitter- mandel- ölgeruch
3. Benzoe Su- matra, pulv. subt.	„	—	sehr kräftig an Styrax erinnernd	78,2	18,0	1,00	111,8	84,8	196,6	starker Geruch n. Bit- terman- delöl
4. Benzoe Su- matra, op- tim.	matte schokoladen- braune Stücke, mit Mandeln durch- setzt, auch Holz- fasern enthaltend	hellbraun wie Schokoladen- mehl	schwach styrax- artig	72,3	26,0	1,60	101,7	101,9	203,6	„
5. Benzoe Su- matra, con- tus.	kleine Stückchen mit Pulver vermischt, teils von schoko- ladenbrauner, teils von gelber Farbe	„	aromatisch, an Zimt erinnernd	76,8	20,5	2,20	112,9	106,1	219,0	„
6. Benzoe Su- matra I	glänzende walnuß- große, schokola- denbraune Stücke mit weißen Mand- eln u. Fasern	„	nicht beson- ders stark an Styrax erinnernd	81,5	19,5	1,20	108,1	81,4	189,5	„
7. Benzoe Su- matra, op- tima.	ebenso, aber nicht glänzend	„	„	74,8	25,0	2,60	103,9	92,7	196,6	„
8. Benzoe Su- matra O	große eckige, hellrot- braune Stücke mit kleinen, rosa- gelben Mandeln	nicht schokola- denbraun, son- dern gelb- braun mit röt- lichem Stich	schwach, kaum an Styrax er- innernd	90,4	6,5	0,40	132,5	76,7	209,2	„
1. Benzoe Pa- lembang	große viereckige Stücke, sehr glän- zend, schokoladen- braun, ohne Man- deln	nicht schoko- ladenbraun, sondern braun- gelb	schwach, nicht sty- raxartig	82,1	15,0	0,80	112,3	94,1	206,4	kein Bitter- mandel- ölge- ruch

Schwefelsäureprobe		Storch-Morawski- sche Reaktion (Extrakte, 2 mg Substanz)	Salpetersäureprobe	Petrol- benzin- rückstand	Ätherrückstand	Beurteilung
a) direkt	b) nach dem Ver- setzen mit Alkohol					
rot- braun	braunrot mit vio- lettem Stich	sofort rosarot, dann bräunlichrot, nach 1 Minute bräun- lichrosa, nach 30 Minuten gelblich- rosarot	nach 5 Stunden noch klar	weiß, amorph	braune, schmierige, am Boden haf- tende Masse	ist keine Siam- Benzoe, sondern Palembang- benzoe
karmin- rot	"	"	"	gelblich, amorph	geringe Menge eines gelben, klebrigen Pulvers	ist eine sehr gute Benzoe amygda- loides
"	"	sofort ziegelrot, dann bräunlichrot, nach 1 Minute bräun- lichrosa, nach 30 Min. gelblichrosa	"	"	geringe Menge eines gelben, nicht kle- brigen Pulvers	entspricht dem D. A.-B. 5
"	"	"	"	"	"	"
"	"	sofort gelbrot, dann rosarot, nach 1 Mi- nute bräunlich- rosa, nach 30 Mi- nuten gelblichrosa	"	"	"	"
braun- rot	bräun- lichrot	sofort gelb, dann himbeerrot, nach 1 Minute trüb, bräunlichrosa, nach 30 Minuten grüngelb	nach 1 Stunde trüb, nach 5 Stunden beträchtlicher Bod- densatz	gelblich, krystal- linisch	braune, schmierige, am Boden haf- tende Masse	gute Sumatra- benzoe
"	"	sofort himbeerrot m. violettem Stich, dann trüb-bräun- lichrosa, nach 1 Mi- nute ebenso, nach 30 Min. grüngelb mit rötlichem Stich	nach 5 Stunden noch klar	gelblich amorph	beträchtliche Menge eines braunen, nicht klebrigen Pulvers	ist keine Sumatra- Benzoe, sondern Kalkutta- oder Padangbenzoe
"	"	sofort gelbrot, dann himbeerrot, nach 1 Minute bräun- lichrosa, nach 30 Minuten grüngelb	nach 1 Stunde trüb, nach 5 Stunden geringer Bodensatz	weiß, kry- stallinisch	braune, schmierige, am Boden haf- tende Masse.	gute Sumatra- benzoe
"	"	"	nach 1 Stunde trüb, nach 5 Stunden beträchtlicher Bod- densatz	"	beträchtliche Menge brauner, nicht am Boden haftender Krimel	ziemlich unreine Sumatrabenzoe
"	"	"	"	"	braune, schmierige, am Boden haf- tende Masse	gute Sumatra- benzoe
"	"	sofort rosarot, dann rosarot mit vio- lettem Stich, nach 1 Min. trübbräun- lichrosa, nach 30 Minuten grüngelb	nach 1 Std. schwach trüb, nach 5 Stun- den geringer Bod- densatz	"	"	"
"	"	"	"	"	beträchtliche Menge brauner, nicht am Boden haftender Krimel	ziemlich unreine Sumatrabenzoe
rot- braun	grau- bräun- lich mit violettem Stich	sofort gelb, dann himbeerrot, nach 1 Minute trüb- bräunlichrosa, nach 30 Minuten grüngelb	nach 1 Std. schwach trüb, nach 5 Stun- den starker Bod- densatz	"	braune, schmierige, am Boden haf- tende Masse	sehr reine Sumatra- benzoe
"	braunrot mit vio- lettem Stich	sofort himbeerrot m. violettem Stich, dann weinrot, nach 1 Minute bräun- lichrosa, nach 30 Minuten grüngelb m. rötlichem Stich	nach 5 Stunden noch klar	weiß, amorph	"	gute Palembang- benzoe

32. Padangbenzoe.

Über **Abstammung und Chem. Bestandteile** nichts Sicheres bekannt, jedenfalls enthält dieselbe, wie die Siam- und Palembangbenzoe, keine Zimtsäure (nach K. Dieterich).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten siehe Siambenzoe.

Verfälschungen resp. Verwechslungen siehe Siambenzoe.

Analyse. K. Dieterich hat auch diese Sorte untersucht, und zwar nach derselben Methode — unter Verwendung der Naturdroge — wie bei Siam-, Sumatra- und Palembangbenzoe angegeben.

K. Dieterich fand:

S.-Z. ind.	121,80—124,60
E.-Z.	79,80—81,20
V.-Z. k.	201,60—205,80
Asche.	1,070 %

Weiteres Analysenmaterial ist in der Literatur nicht veröffentlicht worden.

33. Penangbenzoe.

Abstammung und Heimat. Wahrscheinlich von *Storax subdentulata* Mic. Styraceen. Hinterindien.

Chemische Bestandteile. Benzoessäure, Zimtsäure und Harzester (nach Fr. Lüdy).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten siehe Siambenzoe.

Verfälschungen resp. Verwechslungen siehe Siambenzoe.

Analyse.

A. Kremel fand folgende Werte:

vom Extrakt	{ S.-Z. d.	122,2
	{ E.-Z.	57,9
	{ V.-Z. h.	180,1

Kremel verwendete zur Bestimmung dieser Werte die Extrakte und verfuhr nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.); aus diesem Grund ist über diese Werte dasselbe zu sagen, wie oben unter den anderen Benzoesorten über die auf gleichem Wege erhaltenen Zahlen.

Evans fand bis 6,17 % in Alkohol unlösliche Anteile.

K. Dieterich hat auch diese Sorte nach demselben Verfahren (siehe Siambenzoe) untersucht, welches er auf die anderen Benzoesorten anwendete.

K. Dieterich fand:

S.-Z. ind.	121,80—137,20
E.-Z.	87,50—91,70
V.-Z. k.	210,00—296,80
Asche.	0,380—0,773 %

Auch von dieser Sorte sind weitere Analysenzahlen nicht bekannt.

Literatur.

Bamberger u. Gregor, Methylzahlen der Harze, Ö Ch.-Ztg. 1893, Nr. 8 u. 9. — Beckurts u. Brüche, A. d. Ph. Bd. 230, 85—87. — E. Dieterich, I.-D. d. H. A. 30. — K. Dieterich, H. A. 1897, 76—86, 87—93; 1900—05; Ph. C.

1898, Nr. 20. — Dunlop, Beschreibung aller Benzoesorten (Preisarbeit), A. d. Ph. Bd. 200, 205. — Evans, Ph.-Ztg. 1898, Nr. 65, 576. — Gehe & Co., Ph. C. 1880, 146. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 317. — Helbing, Ph. C. 1891, 298. — A. Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Mauch, I.-D., Straßburg 1898. — Mills u. Muter, Ph. C. 1889, 151ff. — F. Lüdy, A. d. Ph. Bd. 231, 43—95, 461—504, 509, 511. — v. Schmidt u. Erban, Sitzungsbericht (Novemberheft) der Wiener Akademie der Wissenschaften 1886. — Sallfeld, Ph. C. 1880, 193. — Williams, Ph. C. 1889, 152. — F. Woody, A. d. Ph. Bd. 227, 186. — Caesar u. Loretz, G.-B. 1924—27, 1900, 1912, 1913. — Wolff, Die natürlichen Harze. — Stock, Grundlagen 3; F.-Z. 1926, H. 34—39. — Schmiedinger, F.-Z. 1926, 2451. — Adler, I.-D., Basel 1921. — Wetzels, I.-D., Bern 1927. — Tschirch, H. u. H. — Handb. d. Pharmakognosie III, 2; Auf d. Wege z. d. Protoretinen. — Tschirch u. Strueff, A. d. Ph. 1911, 10. — Reinitzer, Ph. C. 1910, 414; A. d. Ph. 1914, 347; 1921, 1, 60; 1925, 347; 1926, 131, 368. — Zinke u. Lieb, Ch. U. 1918, 138. — Monatsh. f. Chem. 39, 219; 40, 277; 39, 627—633; Ch. U. 1919, 58. — Zinke u. Dzrimal, M. f. Ch. 1921, 423; 1922, 447. — W. Herzog, Öl u. Fettind. 1922, 511, 718. — Mackeboeuf, Comp. r. soc. de biologie 84, 778. — Kossowitz, Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14, 59. — Fourneau u. Crespo, Soc. chim. de France 1920, 60. — Gorodkow, Ch.-Ztg. 1900, Rep. 193. — Weinland u. Herget, A. d. Ph. 1924, 163. — Remy, Ap.-Ztg. 1911, 835. — Rordorf, Schw. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1910, 549. — Chevalier, La Parfumerie med. 1924, 75—78. — Baldi, Giorn. Farm. Chim. 70, 225. — Holmes, Pharm. Journ. 1913, 804. — Hartwich, Ap.-Ztg. 1913, Nr. 69—71; Schw. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 50, 237. — Heckel, Schw. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1909, 380. — Mayrhofer, Ap.-Ztg. 1921, 321. — van Eyk, Pharm. Weekbl. 60, 604. — Rosenthaler, Schw. Ap.-Ztg. 1925, 280—279. — Bohrisch, Ph. C. 1922, 283. — Cocking u. Kettle, Pharm. Journ. 4, 35, 125. 1914.

34. Carannaharz.

Resina Caranna.

Abstammung und Heimat. *Icica* und *Amyris Caranna* und *Bursera acuminata*; Burseraceen. Antillen.

Chemische Bestandteile. Nicht näher untersucht, jedenfalls elemiähnliche Zusammensetzung.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Meist in Blättern eingeschlagene, dichte, glänzende, braungrünliche Harzmassen, leicht erweichend, von balsamischem Geruch. In Alkohol und Äther zum größten Teil löslich. Wird als Verfälschung von Elemi benützt (vgl. Elemi), manchmal auch als dem Elemi, resp. den Elemisorten nahe stehend, zu letzteren gezählt. Jetzt ist es nur noch vereinzelt im Handel.

Auch *Protium Caranna* (Burseraceen). Brasilien liefert einen *Balsamo de Caranná*, welcher, wie andere *Protiumelemis* (*Almessega* usw.) den Elemisorten nahesteht.

Das Carannaharz der Antillen wird auch verschiedentlich als identisch mit dem Bourbon-Tacamahak von *Calophyllum Tacamahaca* (s. d. und Elemi) bezeichnet. Jedenfalls muß das Carannaharz als ein elemiähnliches Harz betrachtet werden.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Pflanzliche Verunreinigungen.

Analyse. Das heute kaum mehr im Handel anzutreffende Carannaharz — das was man heute als solches erhält macht mehr den Eindruck eines Kunstproduktes — hat an dieser Stelle nur deshalb Aufnahme finden müssen, weil es als Verfälschung resp. Verwechslung der Elemi gebraucht wird und wurde.

Hirschsohn hat 11 Sorten von Carannaharz untersucht und gefunden, daß fast alle, mit Ausnahme von 2 Sorten, in Alkohol, Äther, Äther-Alkohol vollständig löslich waren. Nach Hirschsohn ist das Carannaharz identisch mit Bourbon-Tacamahak (siehe Tacamahaca), was jedoch K. Dieterich für die von ihm untersuchten Produkte nicht bestätigen konnte.

K. Dieterich hat ebenfalls Carannaharz, und zwar Antillen-Caranna nach der meist üblichen Methode (siehe Spec. T. Einl.) untersucht und folgende Werte gefunden:

	I	II
S.-Z. d.	79,37	79,37
E.-Z.	110,48	111,84
V.-Z. h.	189,85	191,21

E. Stock untersuchte zwei Proben Antillen-Carannaharz und fand:

	I	II
S.-Z. d.	82,16	78,55
E.-Z.	112,06	110,45
V.-Z. h.	194,22	189,00

Diese Zahlen stimmen mit den K. Dieterichschen Zahlen gut überein.

Nach dem Ausfall dieser Zahlen scheint das Antillen-Carannaharz dem Elemi nicht sehr nahe zu stehen, da Elemi (s. d.) viel niedrigere Zahlen gibt. Weitere Analysenzahlen sind in der Literatur nicht zu finden und wenn von Carannaharz die Rede ist, beziehen sich die Angaben ausschließlich auf Caranna-Elemi.

Literatur.

K. Dieterich, Ph. C. 1899, Nr. 30. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 253. — Ch. U. 1925, 77.

35. Dammar.

Resina Dammar (offizinell im D. A. - B. 6).

Abstammung und Heimat. Die Dammarharze stammen von Bäumen ab, die zu den Dipterocarpeen, Burseraceen und Coniferen gehören.

Südindien.

Chemische Bestandteile. Die chemische Zusammensetzung des Dammars ist trotz eifriger Arbeiten im vollen Umfange noch nicht bekannt. Tschirch und Glimmann fanden: Dammarolsäure $C_{54}H_{77}O_3$ $(COOH)_2$ (23%), α -Dammarresen (40% alkohollöslich), β -Dammarresen (22,5% alkoholunlöslich, löslich in Chloroform), ätherisches Öl und Bitterstoff (0,5%), Wasser (2,5%), Asche (3,5%), Verunreinigungen (8%). Zinke und Unterkreuter zerlegten das Tschirchsche β -Resen durch Äther in einen löslichen und einen unlöslichen Teil.

Tschirch und Gottlieb untersuchten das unter der Bezeichnung „Dammar Daging“ im Handel anzutreffende Produkt und fanden: Dagingolsäure $C_{24}H_{44}O_4$ (35%), Daginginolsäure $C_{13}H_{26}O_3$ (30%), Dagingoresen $C_{22}H_{28}O$ (16%), ätherisches Öl (15%), Verunreinigungen (3%).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Nicht alle bekannten Dammarharze haben auch wirklich handelsübliche Bedeutung. Für industrielle und pharmazeutisch-medizinische Zwecke werden heute benutzt: Batavia-, Padang-, Batjan-, Indragiri- und Sumatradammar; zweifellos ist hiervon das ostindische Batavia-Dammarharz am wertvollsten. Es kommt in den Handel in unregelmäßigen, tropfsteinartigen, birnförmigen oder klumpigen Stücken, die außen weiß bestäubt, innen farblos oder schwach gelblich sind. Der Bruch ist glasig, muscheliger und der Geruch balsamisch, terpeninartig. In der Handwärme klebend, erweicht es bei 75°, wird bei 100° dick- und bei 150° C dünnflüssig. Es kommt in den Sortierungen A bis E in den Handel. Über die Löslichkeitsverhältnisse siehe später.

Es seien an dieser Stelle auch die anderen bekanntgewordenen Dammarsorten beschrieben. Nach Coffignier:

Padangdammar aus Sumatra: Ziemlich regelmäßige gelblich-weiße sehr saubere Stücke, die ein weißes Pulver liefern.

Borneodammar: kleine gelbe, durchscheinende oder opake sehr unsaubere Stücke, die ein rötlichgraues Pulver liefern.

Singaporedammar: weiße bis gelbliche, saubere Stücke, die ein weißes Pulver liefern.

Pontianakdammar aus Borneo: gleicht dem Singaporedammar, ist aber noch heller.

Sumatradammar: gelbliche ausgehöhlte und matte bzw. rötliche schwarze und braune, harte und glänzende Stücke, die ein unsauberes hellbraunes Pulver liefern.

Batjandammar: ziemlich große, weiße, gelbliche und rötliche ziemlich saubere Stücke, die ein rötliches Pulver liefern.

Über die Konstanten und Löslichkeitsverhältnisse siehe später.

Über Molukendammar berichteten E. H. Worlée & Co. erstmalig Ende März 1912. Seitdem ist über diese Sorte nichts mehr bekannt geworden. Nach der gleichen Firma (Ber. Juli 1910) ist der Amboinadammar geeignet, Bataviadammar zu ersetzen. Das Harz ist ganz weiß, kommt ohne die 18% schmutzigen Granen in den Handel und ergibt tadellose Lacke. Auch über dieses Produkt hörte man seither nichts mehr.

Penakdammar stammt von Babanocarpus Heimii und steht den ostindischen Dammarsorten nicht nach. Aufstriche einer Lösung von 1 Teil Harz in 2 Teilen Terpentinöl geben einen harten, farblosen Lack von gutem Glanz (siehe auch später).

Papuadammar ist ebenfalls ein brauchbares Handelsprodukt. Es ist das Erzeugnis einer Vateriaart, die auf der Südostinsel von Papua gedeiht. Das Harz ist transparent, hellgelb bis dunkelbraun und zuweilen mit einer opaken, oxydierten Kruste bedeckt (siehe später).

Kambodjadammar ist hellgelb mit glänzender Oberfläche und Cochinchinadammar ist hellbraun, leicht zerreiblich und hat schwach glänzende Oberfläche.

Das Imperial Institute untersuchte eine ganze Reihe von Dammar-

harzen aus den vereinigten Malayenstaaten und berichtete darüber wie folgt:

Dammar Penak (siehe auch oben) bestand aus Tränen, zu lichtgelber durchscheinender Masse zusammengeballt, war brüchig, leicht zu pulvern und fast frei von Fremdstoffen. Die Terpentinöllösung zeigte leichten Schleier und lieferte, auf Holz aufgestrichen, schöne durchsichtige, harte, fast farblose Überzüge.

Dammar Kunus von einer Shorea sp. vielleicht Shorea glauca, bildete rötlichbraune, in dünnen Stücken durchscheinende Harzmassen. Die Terpentinöllösung war sehr dunkel, wurde auf Holz ziemlich fest, doch wenig glänzend.

Dammar Mata Kuching von Port Dickson; kleine ovale, lichtgelbe durchscheinende Harztränen, hart und frei von Verunreinigungen. Die klare Terpentinöllösung lieferte auf Holz einen festen Überzug.

Dammar Soongyi, unregelmäßige Stücke, dunkelbraun, in dünnen Schichten durchsichtig, hart. Die Terpentinöllösung war braun und lieferte hellbraune weiche matte Überzüge auf Holz.

Dammar Maranti, von verschiedenen Shoreas stammend, war eine schlechte Sorte. Klumpen undurchsichtigen, gelblichweißen Harzes, zerreiblich und schon beim Rollen zwischen den Händen erweichend. Die Terpentinöllösung ergab auf Holz einen matten, klebrigen Aufstrich.

Dammar Mata Kuching von Jempol, harte, durchsichtige blaß bernsteinfarbige Harzklumpen, frei von Fremdstoffen. Die Terpentinöllösung bildete auf Holz aufgestrichen einen festen, farblosen Überzug.

Dammar Rengkong kleine, hellgelbe, harte, durchsichtige Harztränen; die auf Holz aufgestrichene Terpentinöllösung ergab einen harten, hellen, glänzenden Überzug.

Dammar Meravan von einer Shorea, große, durchscheinende, gelblichweiße Harztränen. Die Terpentinöllösung war farblos und trocknete auf Holz zu einem harten, hellen, glänzenden Überzug.

Dammar Strayah, matte, gelblichbraune Harzklumpen von blättriger Beschaffenheit. Die Terpentinöllösung trocknete auf Holz zu einem harten, glanzlosen Überzug.

Über die Löslichkeiten und Konstanten dieser Dammarsorten siehe später.

Stammpflanzen des schwarzen (Sumatra-)Dammar sind *Canarium strictum* (Ostindien) und *Canarium rostratum* (Molukken). Dieses Harz ist heute ein beehrter Handelsartikel geworden und wird in der Lackindustrie vielfach verwendet.

Über die Stammpflanzen von Padang-, Batjan- und Indragiridammar weiß man nichts bestimmtes.

Die Übergänge der verschiedenen Dammarsorten zu den Kopalen sind sehr zahlreich; es ist nicht immer leicht, mit bloßem Auge eine Unterscheidung zu bewerkstelligen. Chemische und physikalische Methoden müssen oft zu Hilfe gezogen werden. Oft bezeichnet man echte Kopale als „Dammar“ und andererseits typische Dammararten als „Kopal“.

Dazu kommt noch, daß viele Harze, die dammarähnlich sind, einfach zu den „Dammaren“ gezählt werden, so z. B. das Saul-(Sal-)

Harz von *Shorea robusta* (einer Dipterocarpeenart von Sumatra und Java).

Als Ersatz für Dammar wurde vor wenigen Jahren das Nauliharz empfohlen (der Destillationsrückstand des Nauligummi, welches ein hellgelbes, teilweise mit schwarzen Streifen durchsetztes Ölharz von *Canarium commune* L. einer auf den Salomoineln wachsenden Burseracee ist):

Über die Abstammung der Dammarsorten berichtete auch C. Müller, Ber. d. pharm. Ges. 1891, 365.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Kolophonium, Kopale und andere Harze.

Analyse. Bekanntlich existieren unter dem „Sammelnamen“ Dammar eine Anzahl Harze der Dipterocarpeen, Burseraceen und Coniferen; wir finden gleichzeitig zahlreiche Übergänge zum Kopal.

Zur Unterscheidung der Kopale von Dammarsorten und zur Unterscheidung dieser wieder von den Coniferenharzen — die auch teilweise als Dammarharze im Handel kursieren — ist die Prüfung mit Chloralhydrat nach Mauch zu empfehlen. Echte Kopale (vgl. Kopal) geben an 80%ige Chloralhydratlösung nichts ab, echte Dammarsorten von Dipterocarpeen hingegen gewisse Mengen unter speziellen Quellungserscheinungen; Coniferenharze — wie Kaurikopal = australisches Dammar — zeigen eine völlige Löslichkeit in obiger Flüssigkeit. Über die Löslichkeit in Epi- und Dichlorhydrin nach Valenta vgl. Allgem. Teil: Löslichkeit S. 18 und 19. Auch die Untersuchungen von Hirschsohn, welcher 23 Sorten untersuchte, seien, soweit es die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, erwähnt.

Derselbe fand für:

	in Petroläther löslich	in 85%igem Alkohol löslich
	%	%
Dammar ostind. . .	88,03	87,97
„ americ. . .	83,42	83,90
„ in massis . .	77,18	77,60
„ ostind. . .	84,09	84,89
„ viridis . .	73,13	57,65
„ „ . .	75,46	57,77
„ nigra . . .	83,81	—
„ marmorata	54,12	53,98
„ „	30,20	29,99

Die löslichen Anteile wurden bei 120° C getrocknet.

Bei der Verarbeitung des Dammars zu Lacken wird auch hier, wie bei Kopal und Bernstein ein Schmelzen vorgenommen, welches das Dammar löslich macht; vielfach wird auch eine Veresterung mit Glycerin vorgenommen. Ein gutes Lösungsmittel ist eine Mischung von Alkohol und Terpentinöl. Über die Sauerstoffaufnahme des Dammars beim Liegen an der Luft in dünner Schicht vgl. Weger, „Die Sauerstoffaufnahme der Öle und Harze“.

Mit der Analyse und Prüfung des pharmazeutisch und technisch vielfach gebrauchten Dammars haben sich schon früher Brandes, Thomson, Dalk, Labillardiere, Giesecke, Müller, Mäusel

u. a. m. beschäftigt. Später haben Mills und Muter, v. Schmidt, Erban, Kremel, Schweissinger, Williams, E. Dieterich, K. Dieterich, Gregor, Bamberger, Mauch und andere Beiträge geliefert. Über den Nachweis des Kolophoniums im Dammar an der Hand der Storch-Morawskischen Reaktion vgl. „Kolophonium“.

Williams fand:

Asche . . .	0,01—0,07 %
Wasser . . .	0,33—0,85 %
S.-Z. d. . . .	21,00—26,00

Die S.-Z. d. wurde nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T. Einl.) bestimmt. Da Dammar esterfrei ist, so haben die V.-Z. h. dieses Autors nur relativen Wert.

v. Schmidt und Erban fanden folgende Löslichkeit:

Alkohol	teilweise löslich
Äther	„ „
Methylalkohol	„ „
Benzol	löslich
Petroläther	fast ganz löslich
Aceton	teilweise löslich
Eisessig	„ „
Chloroform	löslich
Schwefelkohlenstoff	„
Terpentinöl	„

S.-Z. d. 31,8 nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T. Einl.) bestimmt.

Für die Löslichkeit fand Glimmann:

Petroläther	teilweise löslich
Benzol	völlig löslich
Aceton	teilweise löslich
Eisessig	„ „
Chloroform	völlig löslich
Schwefelkohlenstoff	„ „

H. Wolff fand:

Petroläther	75—90 % löslich
Alkohol	70—80 % „
Äther	über 90 % „
Methylalkohol	50—80 % „
Benzol	fast völlig bis völlig löslich
Aceton	ca. 80 % löslich
Chloroform	fast völlig bis völlig löslich
Schwefelkohlenstoff	völlig löslich
Terpentinöl	fast völlig bis völlig löslich
Tetrachlorkohlenstoff	„ „ „ „ „ „
Benzin	teilweise bis fast völlig löslich

E. Stock fand:

Petroläther	fast löslich
Benzol	teilweise löslich
Schwefelkohlenstoff	löslich
Terpentinöl	fast löslich
Tetralin	„ „
Dekalin	„ „
Sangajol oder Krystallöl	„ „
Tetrachlorkohlenstoff	teilweise löslich
Benzin	„ „

K. Dieterich hat die Löslichkeit von geschmolzenem und ungeschmolzenem Dammar nach seinem „Osmoseverfahren“ bestimmt und fand für:

Dammar ungeschmolzen.

Es blieben % unlösliche Anteile	Bemerkungen				
Benzol	1,00	Lösg.	beim	Stehen	milchig getrübt
Benzin.	2,39	„	„	„	„
Petroläther	8,71	„	„	„	„
Petroleum	25,28	„	„	„	„
Terpentinöl	1,57	„	„	„	„
Spiritus 96%	16,47	„	„	„	„
Äther	2,00	„	„	„	„
Chloroform	0,00	„	„	„	„
Spiritus 90%	20,88	„	„	„	„
Aceton	14,29	„	„	„	„
Amylalkohol	29,38	„	„	„	„
Methylalkohol	21,20	„	„	„	„
Schwefelkohlenstoff	0,00	„	„	„	„
Benzin-Terpentinöl aa	1,20	„	„	„	„
Petroläther-Spiritus 96% aa	4,01	„	„	„	„
Äther-Spiritus 96% aa	7,79	„	„	„	„
Äther-Chloroform aa	0,00	„	„	„	„
Spiritus 90%-Äther-Benzin aa	2,06	„	„	„	„

Dammar geschmolzen. Schmelzverlust 4%.

Es blieben % unlösliche Anteile	Bemerkungen				
Benzol	0,00				
Benzin.	0,00	Flockige	Ausscheidung	in der	Lösung
Petroläther	13,46				
Petroleum	27,36	„	„	„	„
Terpentinöl	0,00	„	„	„	„
Spiritus 96%	17,56				
Äther	0,00	Lösung	milchig	getrübt, sehr	leicht löslich
Chloroform	0,00	sehr	leicht	löslich	
Spiritus 96%	21,77	„	„	„	
Aceton	11,45	Lösung	milchig	getrübt	
Amylalkohol	9,01				
Methylalkohol	21,39	Flockige	Ausscheidung	in der	Lösung
Schwefelkohlenstoff	0,00	sehr	leicht	löslich	
Benzin-Terpentinöl aa	0,00	Flockige	Ausscheidung	in der	Lösung
Petroläther-Spiritus 96% aa	1,11	sehr	leicht	löslich	
Äther-Spiritus 96% aa	6,76	„	„	„	
Äther-Chloroform aa	0,00	„	„	„	
Spiritus 90%-Äther-Benzin aa	2,76	„	„	„	

E. Dieterich fand:

Wassergehalt 0,85%

A. Kremel bestimmte nur die S.-Z. d. nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T. Einl.) und fand:

S.-Z. d.
 Dammar 31,0
 „ 34,3
 „ orient. 34,2

Nach Glimmann ist das Dammar in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff völlig, teilweise in verdünntem Alkohol, Toluol, Aceton, Anilin, Petroläther und Essigsäure löslich.

Nachdem durch die Untersuchungen von Graf und Tschirch und Glimmann das Dammarharz als esterfrei befunden wurde, sind die von fast allen obigen Autoren mit Ausnahme von K. Dieterich erhaltenen V.-Z. h. und E.-Z. auszuschließen. E. Dieterich sagte sehr richtig, daß die E.-Z. bisher so schwankend befunden wurden, daß sie besser von der Berichterstattung ausgeschlossen bleiben.

K. Dieterich hat darauf hingewiesen, daß bei der Bestimmung der S.-Z. des Dammar die direkte Titration oft zu niedrige Werte liefert, weil sich die Harzsäure — besonders neben den indifferenten Bestandteilen und bei der geringen Acidität der Dammarolsäure — nicht immer quantitativ bindet. Die direkt titrierten Werte liegen nach diesem Autor unter den durch Rücktitration erhaltenen. Zahlreiche im Laufe der Jahre ausgeführte Bestimmungen der S.-Z. d. von E. Stock, H. Wolff und anderer Autoren zeigten jedoch, daß die Werte sehr gut übereinstimmen. K. Dieterich verfährt durch Rücktitration, und zwar folgendermaßen:

a) S.-Z. ind.

1 g Dammar übergießt man mit 50 ccm Benzin (spez. Gew. 0,700), fügt 20 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge hinzu und läßt 24 Stunden verschlossen stehen. Man titriert dann unter Vermeidung eines Wasserzusatzes mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert gibt die S.-Z. ind.

b) Aschebestimmung.

2 g der Droge verascht man vorsichtig und glüht bis zum konstanten Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man.

K. Dieterich verwendete früher zur Bestimmung der S.-Z. ind. alkoholische und wässerige Lauge, fand aber später, daß alkoholische Lauge allein dieselben Dienste tut, ja ein Weglassen der wässerigen Lauge bei eventuellen Verfälschungen mit Kolophonium nur zu empfehlen ist, weil jeder Zusatz oder Vorhandensein von Wasser die Kolophoniumharzseife zersetzt und dann unzuverlässige Werte erhalten werden. Es ist also besser, nur alkoholische Lauge zu verwenden.

K. Dieterich erhielt bei der Untersuchung zahlreicher Sorten nach obiger Methode für die S.-Z. ind. Grenzwerte von 20—30, für die Asche bis 0,1%.

Die von K. Dieterich aufgestellten Grenzzahlen sind nach den Erfahrungen der letzten Jahrzehnte zu eng bemessen. Dieser Autor fand selbst in späteren Jahren zahlreiche reine Dammarsorten, die S.-Z. über 30 zeigten und auch E. Stock und H. Wolff fanden bei zahlreichen Untersuchungen Werte weit über 30. Wenn auch die meisten S.-Z. um 35 liegen, so steigen die Zahlen doch teilweise sogar bis 50 und darüber; man wird daher die Grenze von etwa 20—50 festlegen müssen.

Nach den Untersuchungen von K. Dieterich, Caesar und Loretz und E. Stock beträgt der Aschengehalt durchweg 0,1% ; diese Autoren fanden zwar auch reine Sorten mit etwas höherem Gehalt (0,2%), doch liegt kein Grund vor, die zulässige Grenze deshalb zu erhöhen. Die schon von K. Dieterich aufgestellte Grenzzahl (0,1%) ist also durchaus noch maßgebend.

Bekanntlich wird Dammar oft mit Kolophonium verfälscht. Zum Nachweis hierfür hat zuerst Schweißinger die Kremelsche S.-Z. d. empfohlen. K. Dieterich hat nach seiner oben angegebenen Methode ebenfalls Kolophonium an der dann abnorm hohen S.-Z. ind. nachgewiesen und hat gezeigt, daß auch die Dammar-Pulver des Handels unrein sind und zu hohe S.-Z. ind. zeigen. K. Dieterich fand für Dammar mit 25% Kolophonium die S.-Z. ind. 56,33—58,00 und mit 50% Kolophonium 96,49—97,68. Die S.-Z.-Bestimmung ist also vorzüglich zum Nachweis von Kolophonium geeignet. Ebenfalls zum Nachweis — qualitativ — von Kolophonium im Dammar ist die Hirschsohnsche Probe zu empfehlen, mit welcher E. Dieterich gute Erfahrungen gemacht hat. Man verfährt so, daß man Dammar mit Ammoniakflüssigkeit übergießt, filtriert und mit Essigsäure übersättigt. Bei Abwesenheit von Kolophonium bleibt das Filtrat klar ohne Ausscheidungen, ist Kolophonium anwesend, so löst es sich in Ammoniak und fällt dann auf Zusatz von Säure aus; bei großen Mengen von Kolophonium erstarrt die ganze saure Flüssigkeit gallertartig.

Nach H. Wolff soll der Kolophoniumnachweis durch folgende Methode sicherer sein:

Das Harz wird mit Petroläther extrahiert und der Petroläther mit wenig Ammoniak geschüttelt. Bei Anwesenheit einigermaßen beträchtlicher Kolophoniummengen (etwa 10%) scheidet sich das gelatinöse Ammoniumabietinat aus. Dieses saugt man ab und zersetzt es mit Salzsäure. Die in Freiheit gesetzte Abietinsäure äthert man aus, den Äther verdampft man. Die zurückbleibende Abietinsäure wird durch wenig Aceton umkrystallisiert und durch Bestimmung der S.-Z. (180—185) und des Schm.P. (ca. 165°) identifiziert.

Derselbe Autor gründet die Bewertung des Dammars noch auf die Bestimmung des in Benzol Unlöslichen:

5 g Dammar werden mit 50 ccm Benzol übergossen und evtl. durch schwaches Erwärmen gelöst. Nach Auflösen der Harzteilechen filtriert man durch ein gewogenes Filter, wäscht mehrmals mit Benzol nach, trocknet bei 80—90° oder im Vakuum und wägt.

Dammar enthält etwa 5—10%, gelegentlich auch weniger als 5% Unlösliches. Dammar A, B und C löst sich vollständig oder bis auf wenige Zehntelprozente Unlösliches auf.

Eine Verfälschung des Dammars mit Kaurikopal läßt sich nach Stewart durch die Chloroformprobe nachweisen.

Das Harz wird in Chloroform gelöst und der Lösung absoluter Alkohol zugegeben. Liegt nur Kaurikopal vor, bleibt die Lösung klar, während sich ein reichlicher weißer Niederschlag bei Gegenwart von Dammar ergibt. Letzteres kann quantitativ durch Ausziehen im Soxhletapparat, Fällen des Niederschlags mit absolutem Alkohol, Abfiltrieren, Trocknen, und Wägen des weißen Niederschlags bestimmt werden.

K. Dieterich fand für Singapore-Dammar:

Asche.	0,04%
S.-Z. ind.	33,60

Nicolardot und Coffignier untersuchten eine Anzahl Dammar-sorten, bestimmten die S.-Z. in der üblichen Weise und das Unlösliche wie folgt:

1 g des gepulverten Harzes wird mit 25 ccm $\frac{2}{n}$ alkoholischer Kalilauge 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann werden 50 ccm dest. Wasser allmählich hinzugefügt, worauf man filtriert und das Unlösliche zur Wägung bringt.

Sie fanden:

	S.-Z.	Unlösliches %
Batavia-Dammar	35,5	72,5
Singapore-Dammar	30,1	90,0
Batjan-Dammar	18,5	81,7
Pontianak-Dammar. . . .	19,8	85,2
Padang-Dammar	31,4	70,0

A. Tixier fand:

	Spezifisch. Gewicht	Schmelzpunkt			Drehung	S.-Z.	V.-Z.
		1	2	3			
Dammar	1,0217	70	86	97	+ 73° 50'	30,03	31,41
„ grob	1,0470	70	87	97	+ 80° 36'	20,12	21,31
„ halbgrob	1,0439	70	87	97	+ 78° 59'	19,63	20,75
„ mittel	1,0378	70	87	97	+ 79° 33'	18,40	21,87
„ fein	1,0245	70	87	97	+ 77° 10'	20,79	23,56
„ pulverförm.	1,0550	72	91	100	+ 75° 48'	29,90	37,53

In der Spalte „Schmelzpunkt“ bedeutet 1. Erweichungspunkt, 2. Punkt des Durchsichtigerwerdens, 3. Schäumungspunkt. — S.-Z. und V.-Z. wurden nach der üblichen Methode bestimmt. Es handelte sich um Batavia-Dammar.

Nicolardot und Coffignier fanden für:

	Kambodja-Dammar	Cochinchina-Dammar
spez. Gew. 20°	1,072	1,071
Schm.P.	98°	187°
S.-Z.	28	39
V.-Z.	50	89

Im Imperial-Institute wurde für Papua-Dammar gefunden:

S.-Z.	21,4—22,6
V.-Z.	32,6—40,0
Erw.P.	115—120°
Schm.P.	160—170°

und für die Löslichkeit

Terpentinöl	} leicht löslich
Benzin	
Chloroform	
Alkohol	} wenig löslich
Äther	
Petroleum	

Tschirch und Gottlieb fanden für Dammar Dagieng oder „Rose Dammar von Borneo“ (dem Harze von Dipterocarpee Retinodendron Rassak [Vatica Rassak Bl.]):

S.-Z. d	140,0—142,0
S.-Z. ind.	148,4—151,2
V.-Z. k. nach 1—3 Tagen .	159,6—162,4
V.-Z. h. nach 1—2 Std. .	163,5—165,2
unterer Schm.P.	130 ^o
oberer Schm.P.	150 ^o
Stickstoffgehalt	0

Löslichkeit:

Alkohol	ca. 82%
Petroläther	„ 30%
Schwefelkohlenstoff.	„ 45%
Benzol	„ 25%
Chloroform	„ 18%
Aceton	„ 60%
Methylalkohol	„ 70%
Amylalkohol.	„ 50%
Äther	vollständig
Äther-Alkohol aa	„
Chloralhydratlösung 80% .	fast unlöslich

E. Cubitt untersuchte Penak-Dammar eingehend. Nach diesem Autor werden 5 Sorten exportiert: I. sehr rein, hellfarbig großstückig (etwa 23% der Gesamtausbeute); II. gelbe Sorte, etwas gelblich, sonst wie I (48%); III. dunkelgelbe Sorte, gelagert (etwa 15%); IV. und V. Staub, grob bzw. fein. Die drei ersten Sorten werden in Kisten versandt, die mit Papier ausgeschlagen sind und etwa 1 cwt. Inhalt haben. Jeder Sendung wird ein amtliches Zeugnis über Qualität und Abstammung beigegeben. Es wurden gefunden:

Erw.P.	60—80 ^o
Schm.P.	80—93 ^o
Feuchtigkeit	0,6—1,2%
Asche	0,01—1,61%
S.-Z.	34,6—38,3
V.-Z.	38,1—47,8
Fremdstoffe	0,1—2,8%

Löslichkeit:

Terpentinöl	} vollständig löslich
Benzol	
Chloroform	
Äther	fast vollständig löslich
Alkohol	} unlöslich
Petroleum	
Petroläther	
	teilweise löslich

T. H. Barry fand:

S.-Z.	34,0—37,1
Schm.P.	80—100 ^o
in Chloroform unlöslich. .	0,20—3,64%

Das Imperial-Institute fand:

Schm.P.	90° C	V.-Z.	46,7
Asche.	0,26%	S.-Z.	45,3

Löslichkeit:

Alkohol	teilweise löslich
Äther	völlig löslich
Terpentinöl	fast ganz löslich

Später gefundene Werte stimmen mit denen von E. Cubitt sehr gut überein.

Coffignier fand:

Padang-Dammar:

spez. Gew. 18°	1,036
Erw.P.	55°
Schm.P.	95°
S.-Z.	31,4
V.-Z.	33,7
Löslichkeit	siehe Tabelle

Borneo-Dammar:

spez. Gew. 18°	1,048
Erw.P.	70°
Schm.P.	120°
S.-Z.	35,1
V.-Z.	64,5
Löslichkeit	siehe Tabelle

Singapore-Dammar:

spez. Gew. 18°	1,057
Erw.P.	55°
Schm.P.	95°
S.-Z.	30,1
V.-Z.	39,3
Löslichkeit	siehe Tabelle

Pontianak-Dammar:

spez. Gew. 18°	1,025
Erw.P.	65°
Schm.P.	110°
S.-Z.	19,9
V.-Z.	30,9
Löslichkeit	siehe Tabelle

Batjan-Dammar:

spez. Gew. 18°	1,032
Erw.P.	60°
Schm.P.	105°
S.-Z.	18,5
V.-Z.	19,6
Löslichkeit	siehe Tabelle

Von diesen Dammmaren sind in den siedenden Lösungsmitteln unlöslich %.

	Dammarsorte				
	Padang	Borneo	Singapore	Pontianak	Batjan
Alkohol	20,30	23,60	19,10	22,40	32,80
Methylalkohol	53,00	31,90	24,60	29,40	40,00
Amylalkohol	7,60	12,20	5,80	3,70	10,90
Äther	4,50	9,60	1,00	4,10	3,20
Chloroform	löslich	7,40	löslich	löslich	3,60
Benzol	"	7,50	"	"	3,10
Aceton	14,70	20,40	14,00	16,40	21,30
Terpentinöl	löslich	4,60	löslich	löslich	2,70
Benzaldehyd	"	8,00	"	"	löslich
Anilin	"	16,00	"	"	"
Amylacetat	6,20	10,10	4,10	4,60	7,30
Tetrachlorkohlenstoff	löslich	8,40	2,50	löslich	11,40

T. H. Barry fand für Dammar Mata:

S.-Z. 21,5—23,8
 Schm.P. 80—100°
 in Chloroform unlöslich . . 0,05—0,47%

Das Imperial-Institut fand für folgende Dammararten:

Dammar-Kumus (schwarz):

Schm.P. . . . 94° C
 Asche 0,08%
 V.-Z. 72,0
 S.-Z. 72,0

Löslichkeit:

Alkohol teilweise löslich
 Äther fast völlig löslich
 Terpentinöl . . löslich

Dammar Mata Kuching:

Schm.P. . . . 87° C
 Asche 0,05%
 S.-Z. 38,5
 V.-Z. 38,5

Löslichkeit:

Alkohol teilweise löslich
 Äther } löslich
 Terpentinöl . . }

Dammar Soongyi (schwarz):

Schm.P. . . . 180° C
 Asche 0,52%
 S.-Z. 33,0
 V.-Z. 34,3

Löslichkeit:

Alkohol } teilweise löslich
 Äther }
 Terpentinöl . . löslich

Dammar Meranti:

Schm.P. . . .	185° C
Asche	0,03 %
S.-Z.	72,0
V.-Z.	72,0

Löslichkeit:

Alkohol	} teilweise löslich
Äther	
Terpentinöl . .	löslich

Dammar Mata Kuching (von Jempol):

Schm.P. . . .	92° C
Asche	0,06 %
S.-Z.	33,0
V.-Z.	33,0

Löslichkeit:

Alkohol	} teilweise löslich
Äther	
Terpentinöl . .	löslich

Dammar Rengkong:

Schm.P. . . .	200° C
Asche	0,04 %
S.-Z.	46,5
V.-Z.	46,7

Löslichkeit:

Alkohol	} teilweise löslich
Äther	
Terpentinöl . .	löslich

Dammar Meravan:

Schm.P. . . .	97° C
Asche	0,25 %
S.-Z.	38,5
V.-Z.	38,5

Löslichkeit:

Alkohol	} teilweise löslich
Äther	
Terpentinöl . .	löslich

Dammar Strayah:

Schm.P. . . .	190° C
Asche	0,09 %
S.-Z.	55,0
V.-Z.	55,0

Löslichkeit:

Alkohol	} teilweise löslich
Äther	
Terpentinöl . .	löslich

T. H. Barry sagt, daß die unter den Namen Batu-, Senggi-, Hitan-, Saraya-, Daging- und Repong-Dammar in den Handel kommenden Produkte:

Schm.P. von	120—180° C
S.-Z. von	10,1—26,3
in Chloroform Unlösliches von . . .	0,7—3,8%

hätten. Der Aschengehalt dieser Dammarsorten läge unter 0,07% mit Ausnahme von Batu-Dammar, welcher 2,74% aufweist.

Schwarzes Dammarharz ist vielfach untersucht worden. K. Dieterich fand:

von <i>Canarium rostratum</i> (?) S.-Z. ind. . .	49,14—53,53
von <i>Canarium strictum</i>	73,01—74,41

K. L. Moudgill fand:

Schm.P.	110° C
zersetzt sich bei	125° C
S.-Z.	28—30

Löslichkeit:

Benzol	} löslich
Terpentinöl	
Alkohol	} teilweise löslich
Aceton	

Coffignier fand:

spez. Gew. 18° C	1,004	S.-Z.	59,6
Erw.P.	115° C	V.-Z.	64,5
Schm.P.	190° C		

Löslichkeit:

im siedenden Lösungsmittel sind unlöslich %

Alkohol	45,50	Aceton	45,30
Methylalkohol	52,70	Terpentinöl	12,60
Amylalkohol	34,20	Benzaldehyd	24,70
Äther	37,90	Anilin	32,80
Chloroform	13,10	Amylacetat	30,00
Benzol	18,30	Tetrachlorkohlenstoff . . .	31,60

H. Wolff fand:

Löslichkeit:

Petroläther	teilweise löslich
Alkohol	50—60% löslich
Äther	ca. 60% löslich
Methylalkohol	unter 60% löslich
Benzol	fast völlig bis völlig löslich
Aceton	ca. 80% löslich
Chloroform	fast völlig bis völlig löslich
Schwefelkohlenstoff.	fast völlig löslich
Terpentinöl	fast völlig bis völlig löslich
Benzin	teilweise bis fast völlig löslich

Über ein schwarzes Dammarharz aus Cachar in Assam teilt das Imperiale Institute folgendes mit:

Schm.P.	125° C	S.-Z.	8,15
Asche	0,78%	V.-Z.	9,43

Löslichkeit:

Terpentinöl	} völlig löslich
Benzin	
Chloroform	
Essigsäureanhydrid	} teilweise löslich
Alkohol	
Äther	

Fügt man zu der Lösung des Harzes in Essigsäureanhydrid einen Tropfen Schwefelsäure, so entsteht eine tiefe Purpurfärbung, während Schwefelsäure in der Chloroform-Harzlösung eine Gelbfärbung, die schnell in Rubinrot übergeht, verursacht. Von dem üblichen schwarzen Dammar des Handels unterscheidet sich das Assamharz durch die niedrige S.-Z. und V.-Z. Angestellte Versuche ergaben, daß sich aus dem Harz wertvolle Lacke herstellen lassen.

Nicolardot und Coffignier untersuchten noch dammarartige Harze und fanden:

Harz von *Hopea ricopei*:

spez. Gew. 20°	. 1,038
Schm.P. 102°
S.-Z. 18
V.-Z. 34
dasselbe war milchweiß, hellgelb bis dunkelbraun	

Harz von *Hopea odorata*:

spez. Gew. 15°	. 0,990
Schm.P. 110°
S.-Z. 38
V.-Z. 53
das Harz war vollständig farblos	

Harz von *Hopea dealbata*:

spez. Gew. 15°	. 1,061
Schm.P. 142°
S.-Z. 51
V.-Z. 82
war gelb bis braun matt	

Harz von *Aucumea Klaineana*:

spez. Gew. 0,996
Schm.P. 77°
S.-Z. 28
V.-Z. 77

Aramyharz aus Madagaskar:

spez. Gew. 20°	. 1,030
Schm.P. 75°
S.-Z. 33
V.-Z. 62

Vom Batavia-Dammar bestimmte K. Dieterich Acetylzahlen und fand:

A.-S.-Z. 50,52—51,80
A.-E.-Z. 81,56—83,06
A.-V.-Z. 132,08—134,86

Gregor und Bamberger fanden für M.-Z. die Werte:

M.-Z. 0
-------	-------------

Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1898, Heft 10. Nach Gorodkow ist Batavia-Dammar stickstofffrei.

Bei der Destillation des Dammarharzes erhielt H. Haensel 1,06% eines goldgelben, optisch inaktiven ätherischen Öles; α_{21}^D 0,9352.

Es begann bei 205° zu sieden, bis 240° gingen 60% über, bis 265° weitere 30%, der Rest verharzte.

Beim Erhitzen des Harzes in Gegenwart von aktivem, auf Bimsstein verteiltem Nickel auf etwa 400° C erhielt Vesterberg ein Sesquiterpen mit den Konstanten: Sdp. 97—98° (2 mm), $\alpha_{\frac{180}{40}} 0,9120$, $n_D^{21,0} 1,5100$.

Destillation mit Schwefel führte zu einem Naphthalin-Kohlenwasserstoff, aber nicht zu Cadolin.

Mit der mikroskopischen Untersuchung der handelsüblichen Dammarharze hat sich E. Stock beschäftigt. Derselbe teilt folgendes mit:

Batavia-Dammar, Abb. 4:

Grundfarbe weißlich bis leicht gelblich. Unzählige Sprungteile und über das ganze Stück verteilte feine Sprunglinien umschließen verschiedentlich bohrlöchartige Vertiefungen und farbige Krystalleinschlüsse, wobei braune und grüne Kryställchen überwiegend sind. Dazwischen befinden sich rauhrefartige Gebilde und die feinen Sprunglinien sind oft mit feinsten Kryställchen dicht an dicht besetzt. Es ist ein schönes Bild, das man hier zu sehen bekommt.

Padang-Dammar, Abb. 5:

Grundfarbe weiß mit gelben Streifen durchsetzt. Das Auge sieht das Bild einer prächtigen Winterlandschaft mit unzähligen rauhrefartigen Gebilden. Es glitzert und blitzt in den verschiedenartigsten Krystallformen. Daneben sind viele braune, gelbgrüne und rote Krystallkörner eingeschlossen, die sich oft raupenartig zusammenziehen. Schmutzteile in bedeutender Masse.

Batjan-Dammar, Abb. 6:

Grundfarbe gelb. Viele Rinden- und Schmutzteilchen. Über das ganze Stück Sprunglinien, die sich zu teilweise viereckigen, rechteckigen und sechseckigen Figuren zusammenschließen. Ganz vereinzelt Bohrlöcher. Reichlich Krystalleinschlüsse, von denen violettfarbige vorwiegend sind. Die Sprunglinien sind mit feinsten Kryställchen stellenweise dicht besetzt und die erhöhten Ränder tragen hellviolettfarbige Säume. Auch hier bietet sich ein sehr schönes und farbenprächtiges Bild.

Indragiri-Dammar, Abb. 7:

Grundfarbe weiß mit gelblichem Durchschlag. Zahlreiche Schmutzteile. Ein Bild, als ob große Eisblöcke, die mit Krystallen der verschiedensten Farben bestreut sind, von denen braun vorwiegend ist, wahllos durcheinander geworfen sind. Die dazwischen befindlichen Vertiefungen (Spalten) zeigen ein oft wunderbares Farbenspiel, und wenn man künstliche Lichtstrahlen seitwärts auffallen läßt, bietet sich dem entzückten Auge eine geradezu wunderbare Ansicht.

Über die Prüfung des Dammars in der Analysenquarzlampe siehe die Arbeit von Schmidinger¹.

Literatur.

K. Dieterich, H. A. 1896, 77ff.; 1897, 39ff., 97ff.; Ph. C. 1898, Nr. 20; 1899, Nr. 30; H. A. 1900—1905. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 54—59; Ap.-Ztg. 1893, Rep. 23. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Mills, Ph. C. 1889, 150ff. — Mauch, I.-D. Straßburg 1898. — v. Schmidt u. Erban, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 1886, Novemberheft. — Schweißinger, Ph. C. 1887, 459. — Williams, Ph. C. 1889, 150ff. — Vesterberg, Svensk. kem. Tidskr. 37, 219. 1925. — Gorod-

¹ F.-Z. 31, 2451. 1926.

kow, Ch.-Ztg. 1900, Rep. 193. — Coffignier, Bull. Soc. Chim. de France (4), 7, 1049; (4), 7, 549; (3), 27, 549. — Barry, Journ. Oil and Colour Chem.

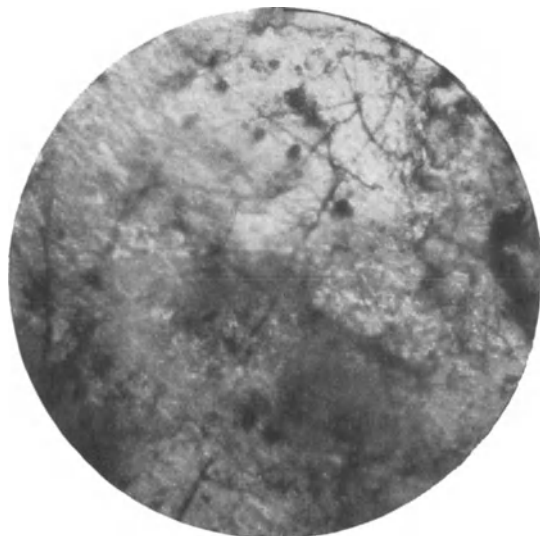


Abb. 4. Batavia-Dammar.

Assoc. 8, 204. 1925. — Cubitt, Journ. Oil and Col. 1924, 186. — Moudgill, Chem. Ind. Travancore 44, 7, 169—172; Bull. Imp. Inst. 1906, Nr. 2; Nr. 4;



Abb. 5. Padang-Dammar.

1924, 26—28; 28—31. — Tixier, F.-Z. 1903/04, 947. — Worlée & Co., H.-B. 1910, 1912. — Nicolardot u. Coffignier, Bull. Soc. Chim. de France (4) 25, 579; Ch. U. 28, 154. 1921; 155, 330, 1922. — Zinke u. Unterkreuter,

M. 39, 865; Sitz.-Ber. Iib 1919, 21. — Williams, The Analyst 23, 254; Soc. Chem. 1888, 1600; Chem. News 58, 224. — Engler u. Tausz, Ch. U. 1921,



Abb. 6. Batjan-Dammar.

177. — Busse u. Fränkel, Arb. Kais. Ges. Amt, 19, 328. — Caesar u. Loretz, G.-B. 1925, 126. — Stewart, Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 348. 1909. — Tschirch

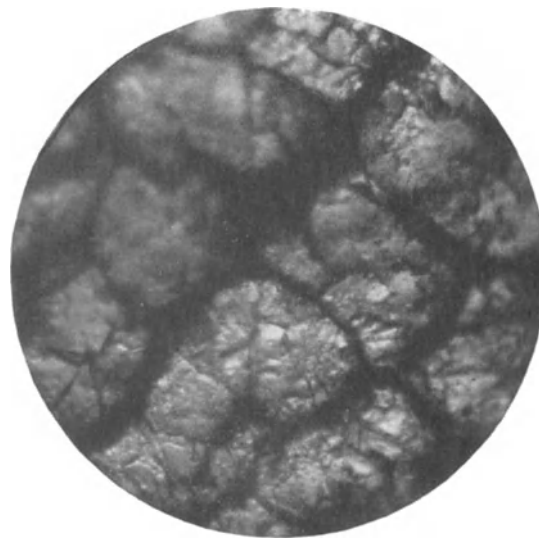


Abb. 7. Indragiri-Dammar.

u. Gottlieb, A. d. Ph. 1911, 701. — Tschirch, H. u. H.; H. d. Pha. III, 2. —
Gildemeister u. Hoffmann, Die äther. Öle, II. Aufl., 3. — Wolff, Die natürl.
Harze. — Stock, F.-Z. 1927, Nr. 35; Grundlagen, Bd. II u. III.

36. Drachenblut.

Resina Draconis.

Abstammung und Heimat. I. Palmendrachenblut von *Daemonorops Draco* Bl. Palmae. II. Socotradrachenbut von *Dracaena Cinnabari* B. f. *Dracaenen*. III. Kanarisches Drachenblut von *Dracaena Draco*.

Südostasien, Socotra, Kanarische Inseln, Westindien, Amerika.

Chemische Bestandteile. I. Palmendrachenblut, Dracoalban $C_{20}H_{40}O_4$ (2,5%), Dracoresen $C_{20}H_{44}O_2$ (13,58%), Benzoesäuredracoresinotannoester $C_6H_5COOC_8H_9O$ und Benzoylessigsäuredracoresinotannoester $C_6H_5COCH_2COOC_8H_9O$, zusammen als reines rotes Harz bzw. Phenyl- β -Monooxyacrylsäuredracoresinotannoester (?) (56,86%), ätherunlösliches Harz (0,33%), Phlobaphene (0,03%), pflanzliche Rückstände (18,40%), Asche (8,3%) (nach K. Dieterich).

II. Socotrinisches Drachenblut. Reines Harz $C_{18}H_{18}O_4$ (dasselbe ist jedoch nach neueren Mitteilungen von K. Dieterich ein Gemisch „mehrerer“ Harze und kein einheitlicher Körper (83,35%), Gummi (0,7%) in Schwefelkohlenstoff löslich (0,48%), Pflanzenreste (12%), Mineralstoffe (3,5%) (nach Lojander).

Die Drachenblutsorten: Socotrinisches Dr. sogenannt „vera“ von *Dracaena Ombet* Kotschy und Socotrinisches Dr. „sicut dicta“ von *Dracaena Chizantha* B. und das Palmendrachenblut von *Banerjmasin* (Borneo) enthalten Benzoesäure, jedoch keine Zimtsäure. Auch sind erstere *Dracaena*-Drachenblute frei von Dracoalban, das Palmendrachenblut von Borneo hingegen enthält Dracoalban (nach K. Dieterich).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Das Palmendrachenblut (Sumatra) in Bast stellt in Ligulablätter eingewickelte Stangen von ca. 20 cm Länge und 1—2 cm Durchmesser dar. Außen dunkelbraun, zeigt es innen einen glänzend roten Bruch und gibt ein hellrotes Pulver. Auf Papier gibt das Harz einen roten Strich, in Alkohol und Äther ist es fast ganz löslich. Die Sorte „in massa“ ist schlecht und meist verfälscht. Das Palmendrachenblut gibt allein die K. Dieterichsche Dracoalbanprobe und unterscheidet sich so von den *Dracaena*-Drachenblutsorten. Die mikroskopische Untersuchung nach Wiesner ergab folgendes: Im durchfallenden Licht erscheinen größere Splitter der guten Sorten deutlich rot und selbst die kleinsten bei 200facher (lin.) Vergrößerung noch eben sichtbaren Teilchen sind noch gelb gefärbt. In Wasser suspendiert zeigen sie lebhaftige „Molekularbewegung“. Selbst in den besten Drachenblutsorten sind, nach Behandeln des Präparats mit Alkohol, Gewebsreste zu erkennen, teils völlig deformiert, teils wohl erkennbare Netz- und Spiralgefäße. Bei 300facher Vergrößerung haben größere Teilchen geringerer Sorten eine gelbbraune Farbe. Die bei dieser Vergrößerung eben noch deutlich wahrnehmbaren Körnchen erscheinen aber farblos. Nach Behandlung mit Alkohol und verdünnter Chromsäure sind Fragmente von Ring-, Netz- und Spiralgefäßen sowie Oberhautzellen, bastartige und Streuzellen stets zu erkennen (alle Pflanzenteile stammen von den Früchten).

Im Polarisationsmikroskop zeigt die Harzsubstanz einfache, die Gewebsreste Doppelbrechung (nach Wiesner).

Das Socotrinische Drachenblut stellt unregelmäßige Stückchen von muschelartigem Äußeren, etwas löcherig, von dunkelbraunroter glänzender Farbe dar. Der Bruch ist hell und glänzend rot, das Pulver ebenfalls hellrot. In Alkohol und Äther ist es nur teilweise löslich und enthält kein Dracoalban. Unter dem Mikroskop findet man hier und da Zellgewebsreste der Stammpflanze und Krystalle (Benzoessäure und spärliche Nadeln von oxalsaurem Kalk). Sehr kleine Splitter in der Größe von Reisstärkekörnern erscheinen im durchfallenden Lichte rot. Noch kleinere, die bereits schwache Molekularerscheinungen erkennen lassen, sind deutlich gelbbraunlich gefärbt. Kleinste, in starker Molekularbewegung befindliche Körnchen erscheinen allerdings (bei 300facher Vergrößerung) bereits farblos (Wiesner).

Das kanarische Drachenblut quillt (nach K. Dieterich) in roten Körnern aus dem Baum und ist völlig durchsichtig. Erst weich, wird es später spröde und glasig. Schmutz und äußere Einflüsse machen es blind und äußerlich grau. Frei von Säure enthält es ebenfalls kein Dracoalban.

Über die Löslichkeit und Konstanten siehe später.

Das amerikanische (mexikanische) und westindische Drachenblut von *Pterocarpus* (*Croton*) *Draco*, das Drachenblut von Venezuela und Kolumbia und einige andere ähnliche Harze stehen dem Kino näher als dem Drachenblut (vgl. „Kino“) oder sind vollkommen obsolet. Nach neueren Mitteilungen sollen in Mexiko bedeutende Mengen Drachenblut vorkommen.

Im Handel ist heute nur das sumatranische Palmendrachenblut.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Eisenoxyd, Bolus, Kunstprodukte aus Harz, Sandelholz, Gummi und Kolophonium.

Analyse. Gegen früher sind heute die Drachenblutsorten nur mehr sehr vereinzelt im Handel. In der Hauptsache ist nur das sumatranische Palmendrachenblut „in Bast“ und „in Masse“ zu finden; ebenso ist die technische Verwertung — speziell zu Lacken — nur noch eine beschränkte. Analytische Daten sind noch sehr selten, wenn auch auf Verfälschungen mit Coniferenharzen und Eisenoxyd mehrfach hingewiesen wurde. So berichtet Bretet über ein künstliches Produkt aus Harz und Sandelholzpulver.

Hirschsohn gibt an, daß verfälschte Sorten an Petroläther mehr abgeben als unverfälschte.

Hilger und Wittstein berichten über verfälschte Produkte, die sie aber auf den ersten Blick schon äußerlich zu erkennen vermögen; v. Schmidt u. Erban und E. Dieterich bestimmten Jodzahlen, die allerdings derartige Differenzen zeigen, daß sie der Erwähnung nicht bedürfen. Über den Nachweis des Kolophoniums an der Hand der Storch-Morawskischen Reaktion vgl. Kolophonium.

v. Schmidt und Erban fanden weiterhin, daß die Löslichkeit des Drachenbluts in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Amylalkohol, Benzol,

Petroläther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpen-
tinöl eine nur teilweise ist.

K. Dieterich fand für sumatranisches Drachenblut folgende Lös-
lichkeit:

Alkohol	}	leicht löslich
Äther		
Benzol	}	teilweise löslich
Chloroform		
Essigäther		
Petroläther		
Schwefelkohlenstoff.		

v. Schmidt und Erban bezeichnen die Löslichkeit in Äther und
Alkohol wohl nur deshalb als eine teilweise, weil natürlich hierbei
pflanzliche Rückstände zurückbleiben mußten.

Nach H. Wolff ist die Löslichkeit folgende:

Alkohol	vollkommen löslich	
Äther	löslich	
Benzol	}	teilweise löslich
Chloroform		
Petroläther		
Schwefelkohlenstoff.		
Benzin		
Amylalkohol.	}	löslich
Terpeninöl		
Eisessig		

Über die Löslichkeit des Drachenbluts in Epi- und Dichlorhydrin
nach Valenta vgl. Allg. Teil Löslichkeit S. 18 und 19.

Die von Hirschsohn angegebene Tabelle zur Unterscheidung ver-
schiedener Drachenblutsorten ist heute nicht mehr maßgebend. Williams
fand 9,34% Wasser und 3,58% Asche und bestimmte Säurezahlen und
Esterzahlen. Da Drachenblut freie Säure überhaupt nicht enthält, so
ist die erhaltene Säurezahl von nur relativem Wert.

Für die V.-Z. h. — nach der meist üblichen Methode (s. Spez. Teil
Einl.) bestimmt — fand derselbe:

V.-Z. h. 153,4

Gregor und Bamberger bestimmten Methylzahlen und fanden die
Werte:

	I	II	III
M.-Z.	27,6	25,3	33,8

Kitt bestimmte Carbonylzahlen und fand:

C.-Z. 0,92

K. Dieterich fand als Acetylsäurezahlen folgende Werte: Palmen-
drachenblut 139,07—139,79. A.-E.-Z. und A.-V.-Z. ließen sich wegen
der dunklen Farbe der Lösung nicht feststellen¹.

K. Dieterich hat nach seiner fraktionierten Verseifungsmethode
eine Anzahl Drachenblutsorten untersucht.

¹ Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

Zur Bestimmung der H.-Z. und G.-V.-Z. bei Drachenblut verfährt man nach diesem Autor folgendermaßen:

a) H.-Z.

1 g Drachenblut übergießt man mit 50 ccm Äther, 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und läßt in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden wohl verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit titriert man unter Zusatz von 250 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert gibt die H.-Z.

b) G.-V.-Z.

1 g Drachenblut übergießt man mit 50 ccm Äther, 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und läßt 24 Stunden verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man noch 25 ccm wässrige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge hinzu und titriert nach abermaligem Verlauf von 24 Stunden mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure, unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator, 250 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert, gibt die G.-V.-Z.

c) Dracoalbanachweis.

10 g Drachenblut pulvert man und zieht mit 50 ccm Äther heiß aus. Die konzentrierte auf ca. 30 ccm eingeengte ätherische Lösung gießt man in 50 ccm absolutem Alkohol ein und stellt beiseite. Nach Verlauf einer Stunde zeigt sich ein weißer flockiger Niederschlag. (Nur für Palmen-drachenblut charakteristisch!)

Die von K. Dieterich erhaltenen Grenzwerte sind folgende:

A.	H.-Z.	79,80—119,00	} Palmen-Drachenblut
	G.-V.-Z.	86,80—173,20	
	Dracoalbanprobe	positiv	
B.	H.-Z.	81,20—87,40	} Socotra-Drachenblut
	G.-V.-Z.	92,40—95,40	
	Dracoalbanprobe	negativ	

K. Dieterich untersuchte ein selbst gesammeltes kanarisches Drachenblut und fand:

H.-Z.	115,67
G.-V.-Z.	126,25
G.-Z.	10,58
Dracoalbanprobe . . .	negativ

Löslichkeit:

Wasser heiß	Spuren löslich; das wässrige Filtrat wird mit Natronlauge rot
Alkohol verdünnt	} leicht löslich
„ 90%	
„ 96%	
„ absol.	

Äther	}	geringe Mengen löslich
Chloroform		
Schwefelkohlenstoff		
Benzin		
Petroläther		
Benzol	}	leicht löslich
Essigäther		
Aceton		
Amylalkohol		
Methylalkohol		
Dichlorhydrin	}	mit gelbbrauner Farbe löslich
Epichlorhydrin		
Essigsäure		
Essigsäureanhydrid		
Ammoniak		
Kalilauge	}	mit rotbrauner Farbe löslich
Salzsäure		
Salpetersäure		
Schwefelsäure konz. mit		
Schwefelsäure konz. mit		
Schwefelsäure konz. mit		dunkelrotbrauner Farbe löslich

Nach K. Dieterich ist das Dracoalban nur für Palmendrachenblutsorten charakteristisch, nicht für die Sorten, welche von Dracaenen stammen.

Ein Zusatz von Kolophonium, wie er bei der Sorte in massa regelmäßig vorzukommen scheint, gibt sich durch eine abnorm hohe H.-Z. und G.-V.-Z. zu erkennen, auch tritt die Dracoalbanprobe dann beim Palmendrachenblut nur spärlich und sehr langsam ein.

Ein derart verfälschtes „Palmendrachenblut“ des Handels zeigte nach K. Dieterich folgende Konstanten:

H.-Z.	188,14	G.-Z.	22,46
G.-V.-Z.	210,60	Dracoalbanprobe .	positiv

Sowohl Palmen- wie Liliaceen-Drachenblut ist nach Mauch in 80%iger Chloralhydratlösung löslich.

Mit der Aschebestimmung haben sich verschiedene Forscher beschäftigt. Es fanden:

Tschirch	bis	8,3%
Lojander	„	6%
K. Dieterich	„	3—8%
E. Stock	„	5%

Caesar und Loretz bestimmten die Asche und die in 10%iger Salzsäure unlöslichen Teile (Sand) und fanden für:

	Asche %	Sand %
(1925) in massa Ia	5,5	2,9
in Bast	4,9	3,0
pulv. gross.	4,5	3,1
„ subt.	7,0	5,5
(1927) in massa	5,32	1,9
„ „	3,46	2,1

Nach E. Stock sollte man als Höchstgrenze für reines Drachenblut 5% Asche festlegen, da nach den Untersuchungen dieses Autors diese Forderung unbedingt zu erfüllen ist.

Gorodkow bestimmte den Stickstoffgehalt in Drachenblut und fand nach Kjeldahl und Will-Varrentrapp:

0,70% N. 0,41% N.

Mit der capillaranalytischen Untersuchung des Drachenblutes beschäftigte sich E. Stock; derselbe fand:

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 6,0. Eintauchzone, die rotbraun ist, bis 0,6 wird dort durch einen schwarzen Strich abgeschlossen. Dann folgt eine 1 mm breite rotbraune und eine etwas stärkere braunrote Zone. Es kommt dann bis 0,8 wieder eine rotbraune Zone, die dann allmählich in eine schwarze, stellenweise lackartige und von rotbraunen Stellen unterbrochene Zone übergeht, die sich bis 3,3 erstreckt. Von 3,3 bis etwa 4,3 kommt eine braunrote Zone, die bis 4,8 in hellweinrot ausläuft. Von 4,8 bis 4,9 eine rosa Zone und daran anschließend die hellrosa Schlußzone.

Durchsicht:

Untere Zone bis 1,0 weinrötlich und wenig durchscheinend. Von 1—2 undurchsichtige, fast schwarze Zone. Von 2—4 und darüber laufend blutrote, etwas stärker durchscheinende Zone, die bis etwa 4,7 dunkler und wenig durchscheinend wird. Von 4,7—4,9 hellrötliche, nach oben scharf abgeschnittene Zone. Von 4,9—5,9 rötlichbräunliche, am oberen Ende fast farblose Zone, die bei ca. 6,0 nach oben bogenförmig und mit einem gelbbraunen Strich eingefast, abschließt.

Das Drachblutharz ist von K. Dieterich für analytische Zwecke benutzt worden; er zieht das Harz mit Alkohol aus und tränkt mit dem Auszug Filtrierpapier. Mit diesem Papier (Dracorubinpapier) lassen sich Benzolkohlenwasserstoffe von Benzinen dadurch unterscheiden, daß erstere von dem Papier blutrot gefärbt werden, während Benzine ungefärbt bleiben. Aber auch andere Lösungsmittel lassen sich mit dem Reagenspapier gut unterscheiden. Von größerem Wert ist noch die Dracorubin-Capillarprobe, da sich aus der gebildeten Capillarzone wertvolle Schlüsse ziehen lassen. Näheres hierüber muß in der Spezialliteratur nachgesehen werden.

Literatur.

Bretet, A. d. Ph. Bd. 206, 560. — E. Dieterich, I.-D. d. H. A. 32. — K. Dieterich, I.-D. Bern 1896; H. A. 1896, 67; 1897, 44; 1900, 59; 1903, 85 — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hilger, Wittstein l. c. 174. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 213, 296. — Kitt, Ch.-Ztg. 1898, 358. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889, 33. — Mauch, I.-D. Straßburg 1898. — v. Schmidt u. Erban, R.-E., V, 143. — Williams, Ph. C. 1898, 150ff.; Ch. U. 1920, 20. — Hillier, Kew Bull. 1906, 197. — Caesar u. Loretz, G.-B. 1925, 127; 1927, 120. — Tschirch, H. u. H., 2. Aufl.; H. d. Pha. III, 2. — Stock, Grundl. III. F.-Z. 1926, H. 34—39. — Wolff, Die natürl. Harze. — Gorodkow, Ch.-Ztg. 1900, Rep. 153.

37. Elemi.

Resina Elemi.

Abstammung und Heimat. Verschiedene Burseraceen wie *Icica Icariba*, *Amyris Plumieri* und verschiedene *Canarium*-Arten, wie *C. commune*. Nach Tschirch stammt das Manila-Elemi von *Canarium commune*. Merrill hat auf den Philippinen gesammeltes authentisch echtes botanisches Material eingehend geprüft und konnte feststellen, daß *Canarium luzonicum* Gray, eine mit *Can. commune* verwandte, aber nicht mit ihr identische Art, die Stammpflanze ist. Andere auf der Inselgruppe vorkommende *Canarium*-Arten lieferten zwar ebenfalls Elemi, aber es gelte als sicher, daß hiervon nichts ausgeführt würde. Elemi gilt als Sammelname für eine große Anzahl Harze.

Philippinen, Mittel- und Südamerika, Ost- u. Westindien, Afrika.

Chemische Bestandteile. Durch die Untersuchungen von Tschirch und seinen Schülern sind wir weitgehend über die Zusammensetzung der Elemis unterrichtet. Sie bestehen im allgemeinen aus Amyrin, Harzsäure, Resenen und ätherischem Öl. Einige enthalten noch Bryoidin. Über die Zusammensetzung gibt folgende Tabelle Aufschluß.

Die einzelnen Bestandteile des Elemis sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, so durch Lieb und Schwarzl, Rollet und Bratke, Rollet und Schmidt, Zinke und Mitarbeiter. Über die Resultate ist eingehend Mitteilung gemacht in Tschirch und Stock, Handbuch der Harze.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. In frischem Zustand ist das Elemi eine klare, wenig gefärbte Auflösung von Harzen in ätherischem Öl, aus der das Harz zum Teil auskristallisiert. Das Manila-Elemi — gewöhnlich „weich“ im Handel — stellt bald eine durch kristallinische Ausscheidungen getrübe, zähflüssige Masse, bald ein weiches, halbkristallinisches, gelbliches Harz dar, das völlig hart werden kann und dann als „harte“ Sorte, die minderwertig ist, gehandelt wird. Der Geruch erinnert frisch an Limonen, Fenchel, Macis oder gutes Terpentinöl.

Das amerikanische oder westindische Yukatan-Elemi ist gewöhnlich als sogenanntes „hartes“ Elemi im Handel. Früher, jetzt nur noch selten, waren auch „weiche“ Yukatan-Elemis im Handel¹. Das mexikanische oder Veracruz-Elemi stammt von *Amyris elemifera* und *Amyris Plumiera*; es steht dem Carannaharz (von *Amyris Caranna* s. Carannaharz) sehr nahe. Eine Art Elemi soll auch der Gum-Kopal (*Gummi Opal*) von *Dacryodis hexandra* sein (ein Baum, der wegen seines zu Booten verwendeten Harzes als „Comier á canots“ von St. Lucia bezeichnet wird). Der Cayenne-Weihrauch von *Icica heptaphylla* zählt ebenfalls zu den Elemisorten. Das brasilianische Rio-Elemi ist ein Gemisch verschiedener Harze von *Protium*-Arten;

¹ Für gewöhnlich versteht man jetzt unter „weichem Elemi“ das Manila-, unter „hartem Elemi“ das Yukatan-Elemi. Es ist das nicht korrekt, erklärt sich aber daraus, daß ersteres Elemi jetzt meist nur weich, letzteres meist nur hart im Handel anzutreffen ist.

Zusammensetzung der Elemis.

Name	Amyrin	Harzsäuren		Bryoidin	Resen	Äther. Ol
Manila-Elemi weich	Manamyryn $C_{30}H_{50}O$ 20-25%	α -Manelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 5-6%	β -Manelemisäure $C_{44}H_{80}O_4$ 8-10%	Bryoidin $C_{21}H_{42}O_3$ 0,8-1%	Maneleresen $C_{15}H_{30}O$ 30-35%	20-25%
Manila-Elemi hart	Manamyryn $C_{30}H_{50}O$ 20-25%	α -Manelemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 8-9%	β -Manelemisäure 6-8%	Bryoidin $C_{21}H_{42}O_3$ 1-1,5%	Maneleresen $C_{15}H_{30}O$ 30-35%	7-8%
Yukatan-Elemi	Yucamyryn $C_{30}H_{50}O$ 10-15%	—	—	—	Yuceleresen $C_{23}H_{44}O$ 60-70%	8-10%
Afrik. Elemi	Afamyryn $C_{30}H_{50}O$ 20-25%	—	Afelemisäure $C_{44}H_{80}O_4$ 8-10%	—	Afeleseren $C_{15}H_{24}O$ 40-50%	15-20%
Protium- (Almes- sega-) Elemi	Protamyryn $C_{30}H_{50}O$ 30%	—	—	—	Proteleseren 35-40%	—
Caricari-Elemi	Cariamyryn $C_{30}H_{50}O$ 3%	Isocarielemisäure $C_{39}H_{56}O_4$ 5%	Carielemisäure $C_{39}H_{56}O_4$ 12%	—	Carieleseren $C_{24}H_{46}O_2$ 40%	3%
Carana-Elemi	Caramyryn $C_{30}H_{50}O$ 20-25%	Isocarielemisäure $C_{39}H_{56}O_4$ 2%	Carielemisäure $C_{39}H_{56}O_4$ 8%	—	Carieleseren $C_{15}H_{24}O$ 30-35%	10%
Mauritius- oder Colophonia- Elemi	Colamyryn $C_{30}H_{50}O$ 25-30%	α -Isocolelemi- säure $C_{37}H_{56}O_4$ 10%	Colelemisäure $C_{39}H_{56}O_4$ 3%	Bryoidin $C_{21}H_{42}O_3$ ½%	Coleleseren $C_{15}H_{24}O$ 30-35%	3%
Tacamahaca- Elemi	Tacamyryn $C_{30}H_{50}O$ 30-35%	α -Isotacaclemi- säure $C_{37}H_{56}O_4$ 2%	Tacaclemisäure $C_{37}H_{56}O_4$ 2%	—	Tacaceleresen $C_{15}H_{24}O$ 30-35%	2%
		β -Isocolelemi- säure $C_{37}H_{56}O_4$ 7%	β -Isotacaclemi- säure $C_{37}H_{56}O_4$ 3%			

ein Protiumelemi führt in Brasilien nach Peckolt den Namen „Almes-sega“ und stammt wahrscheinlich von *Protium heptaphyllum* M. var. *brasiliense* Engl. Außer letzterer Stammpflanze ist in Rio noch *P. h. var. venenosum* u. *P. brasiliense* Engl. aufgefunden worden. *Protium Icicariba* soll der Hauptlieferant sein. Auf Jamaika und anderen Inseln wird Elemi von *Bursera gummifera* gewonnen. Gewisse, dem Elemi ähnliche Sorten werden auch als *Res. Tacamahaca*, *Kikekunemalo*, *Resina Caranna*, *Resina Anime* bezeichnet, was daher kommt, daß Elemi Sammelname ist. Das ostindische Elemi soll von *Canarium zephyrinum* (Molukken) stammen.

Afrikanisches Elemi (in Bast ähnlich dem Drachenblut verpackt) stammt von *Boswellia Freriana* und heißt *Luban Matti*; dasselbe kommt aus dem Somaliland über Kap Gardafui. Dasselbe wurde früher als eine Sorte Weihrauch (s. d.) bezeichnet. Hartes Kamerun Elemi stammt von *Canarium Schweinfurthii*. Eine Elemiart ist auch der Gomartgummi von *Bursera gummifera*, der auch teilweise als Mastixersatz (s. d.) empfohlen wurde; auch wird der Gommartgummi als von *Bursera gummifera* abstammend, zu den Weihrauch (s. Weihrauch) gezählt, da *Bursera gummifera*, genannt „Gommier“ zu den sogenannten Weihrauchbäumen, den „Incense-Trees“ Westindiens rechnet. Richtiger ist dasselbe zu den Elemisorten zu zählen, ebenso wie das Harz von *Occumé*, welches auch von einer westafrikanischen (Gabunfluß) *Burseraceae* stammt. Zahlreiche *Icicaarten* liefern noch andere Elemiarten, die aber nicht mehr im Handel sind. Auch rechnen *Resina Hedwigiae*¹ (*H. balsamifera*, *Burseraceen*) und *Resina Hyowae* zu den Elemi ähnlichen Harzen. Letzteres speziell steht wieder dem Carannaharz nahe². Auch sind weitere Übergänge zu den „Weihrauchsorten“ nicht eben selten. (Vgl. hierzu „Weihrauch, Carannaharz, Tacamahak und Anime“.)

Außer dem Manila- und Yukatan-Elemi sind alle anderen Sorten nur als „harte“ bekannt.

K. Dieterich gibt über die Elemisorten folgende Austellung; hierzu ist zu bemerken, daß damit die Reihe der Elemis und der dem Elemi ähnlichen Harze noch nicht erschöpft ist, wenn auch die Aufstellung die wichtigsten Harze enthält. (Tschirch rechnet die Elemis zu den „Resenharzen“.)

I. Eigentliche Elemisorten:

„weich“ und „hart“	{	Manila-Elemi, gewöhnlich „weich“, aber auch „hart“ im Handel von <i>Canarium commune</i> bzw. <i>Can. luzonicum</i> Gray.
		Amerikanisches oder westindisches Yukatan-Elemi gewöhnlich „hart“ im Handel, früher auch „weich“ im Handel, wahrscheinlich von <i>Amyris Plumieri</i> u. a. m.

¹ Der „Balsam“ von *H. balsamifera*, der „Baume à Cochon“ wirkt wie *Copaivabalsam* (s. d. S. 46ff.); sein Harz ist obiges *Res. Hedwigiae* und wird von Hirschsohn zu den dem Elemi verwandten Sorten gezählt; vgl. die „Elemi“-Tabelle.

² Vgl. Flückiger, *Pharmakognosie*, S. 88.

- nur „hart“ { Mexikanisches oder Verakruz-Elemi, wahrscheinlich von *Amyris elemifera*.
 Rio-Elemi, wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener *Protium*-Elemi-Sorten.
 Brasilianisches Almessega-Elemi, wahrscheinlich von *Protium heptaphyllum* M. var. *brasiliense* Engl.
 Afrikanisches Elemi (Luban Matti), wahrscheinlich von *Boswellia Freriana*.
 Ostindisches Elemi, wahrscheinlich von *Canarium zephyrinum*.

II. Dem Elemi ähnliche Sorten:

- nur „hart“ { a) mit Elemi ähnlichem Geruche; dem Elemi nächstehend:
 Ostindisches Tacamahak, wahrscheinlich von *Calophyllum Inophyllum*.
 Bourbon-Tacamahak, wahrscheinlich von *Calophyllum Tacamahaca*.
 Resina Anime¹, westindisch und ostindisch, ebenfalls von *Burseraceen* stammend.
 b) mit Weihrauch ähnlichem Geruche, dem Weihrauch nächstehend:
 Cayenne-Weihrauch, wahrscheinlich von *Icica heptaphylla* u. a. m.
 Gommart-Gummi (auch als dem Mastix ähnlich bezeichnet) von *Bursera gummifera*.
 Harz von Occumé von einer westafrikanischen (Gabunfluß) *Burseracee*.
 Westindisches Tacamahak, wahrscheinlich von *Icica heptaphylla* u. a. m.

III. Dem eigentlichen Elemi sowohl äußerlich wie dem Geruche nach ferner stehende Sorten:

- nur „hart“ { Resina Caranna, wahrscheinlich von *Icica Caranna*.
 „ Kikekunemalo } Abstammung von noch unbekanntem
 „ Hyowae } *Burseraceen*.
 „ Hedwigiae von *Hedwigia balsamifera*².
 Gum-Kopal von *Dacryodis hexandra*.

Der Farbe nach reiht K. Dieterich das Manila- und Yukatan-Elemi in die weißfarbigen Sorten ein, Resina Anime und Verakruz-Elemi zählt derselbe zu den gelb-gelbroten Sorten, während die afrikanischen Elemis, *Protiumelemis* und Tacamahake zu den grau-grauschwarzen Sorten mit weißgesprenkelter Bruchfläche rechnen. Die dem echten Elemi ganz ferne stehenden Res. Caranna, Res. Kikekunemalo, Res. Hyowae und Hedwigiae usw. haben eine dunkle bis schwarze Farbe.

Weiterhin bemerkt K. Dieterich, daß Resina Hyowae dem Carannaharz und letzteres wieder dem Verakruz-Elemi nahe steht. Während weiterhin das westindische Tacamahak entschieden dem Weihrauch — schon dem Geruch nach — nahe steht, ist das Bourbon- und ostindische Tacamahak mehr dem Elemi ähnlich.

Eine scharfe Abgrenzung der Elemis ist bei der Unsicherheit der Abstammung kaum möglich und das um so weniger, als auch ein- und

¹ Über Anime vgl. auch Kopal. Hier ist natürlich unter Anime das elemiähnliche *Burseraceen*harz, nicht etwa Courbaril- und andere weiche Kopal zu verstehen, welche in England „Anime“ heißen. Die vielfach in Lehrbüchern vorzufindende Identifizierung des Animeharzes mit Courbarilkopal und die Nennung von *Hymenea Courbaril* als Stamm pflanze von Anime ist natürlich unzutreffend.

² Vgl. die Bemerkung S. 174.

dieselbe Sorte trotz derselben Stamm-pflanze oft nach der geographischen Herkunft mit verschiedenen Namen belegt worden sind. So leitet man z. B. gewisse Sorten von Tacamahakarharz und Cayenne-Weihrauch, trotz ihrer verschiedenen Namen von *Icica heptaphylla* ab. Derartige Zweideutigkeiten können natürlich nur durch ein genaues Studium der Stamm-pflanzen an Ort und Stelle — soweit dies überhaupt möglich sein wird — geklärt werden. Wenn mit diesen Sorten auch die Elemis noch nicht erschöpft sind — weitere Übergänge zu den Weihrauchsorten und noch anderen Harzen sind vorhanden — so liegen dieselben doch zu fern, als daß sie noch unter der Rubrik der Elemis hier abgehandelt und mit eingereicht zu werden verdienten. Über die Identifizierung von Bourbon-Tacamahak mit Carannaharz und von westindischem Anime mit Tacamahak vgl. die Zusammenfassung der analytischen Daten und weiterhin Carannaharz und Tacamahaca.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Andere Elemisorten.

Analyse. Unter dem Namen Elemi sind nicht nur weiches und hartes Elemi im Handel, sondern auch elemiähnliche Harze (s. o.). In der Hauptsache sind die harten Sorten von den weichen Sorten nur durch ein Minus an ätherischem Öl — letzteres verleiht den weichen Sorten eine balsamische Konsistenz — unterschieden. Hartes und weiches Elemi findet auch in der Lackfabrikation Verwendung. Hirschsohn hat allgemeine Farbenreaktionen angegeben, die jedoch von Buri als nicht zuverlässig bezeichnet werden. Hirschsohn stellte auch die Löslichkeit in Petroläther fest und fand für zahlreiche Sorten 30—90% (abgerundet) in Petroläther lösliche, bei 120° C getrocknete Anteile.

v. Schmidt und Erban fanden:

S.-Z. d.	22,1
E.-Z.	2,4
V.-Z. h.	24,5

Löslichkeit:

Alkohol	} löslich	Aceton	} löslich
Äther		Eisessig	
Methylalkohol		Chloroform	
Amylalkohol		Schwefelkohlenstoff	
Benzol		Terpentinöl	
Petroläther	fast ganz löslich		

A. Kremel fand:

	Manila-Elemi	Elemi
S.-Z. d.	3,0	17,5
E.-Z.	24,2	7,8
V.-Z. h.	27,2	25,3

Die von Kremel für Elemi, wohl im Gegensatz zu Manila-Elemi für hartes Elemi aufzufassenden Zahlen stimmen mit denen von v. Schmidt und Erban und K. Dieterich (s. w. u.) gut überein. Hiernach scheinen letztere auch hartes Yukatan-Elemi unter den Händen gehabt zu haben.

Demgegenüber stimmen die Zahlen von E. Dieterich und Williams schlecht mit denen obiger Autoren überein: Betreffende Autoren haben entweder verfälschte Produkte unter ihren Händen gehabt, oder

verdanken vielleicht ihre zu hohen Zahlen der Verwendung eines Extraktes an Stelle des Elemis selbst. Die Zahlen von K. Dieterich bestätigen weiter unten diejenigen von v. Schmidt und Erban und Kremel und zeigen, daß die Zahlen letzterer Autoren brauchbarer sind.

Williams fand:

S.-Z. d.	28,6	Asche	0,04%
E.-Z.	129,0	Wasser	3,50%
V.-Z. h.	157,6		

Auch hier ist keine Angabe zu finden, welches Elemi gemeint ist. E. Dieterich fand für weiches Elemi:

vom Extrakt	{	S.-Z. d.	26,30
		E.-Z.	103,60
		V.-Z. h.	129,90

Löslichkeit in:

Chloroform fast völlig löslich	} löslich	
Terpentinöl		98,32%
90%igem Alkohol		98,26%
Essigäther		97,79%
Äther		91,76%
Benzol		86,94%
Schwefelkohlenstoff.		63,78%
Petroläther	44,86%	

Während Kremel kalt löste und dann mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Lauge titrierte, löste Williams heiß und bestimmte so die S.-Z. d.

Zur Bestimmung der V.-Z. h. erhitzen beide Autoren eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler und titrierten mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure resp. $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zurück. E. Dieterich verseifte ebenso, verdampfte aber dann die Verseifungsflüssigkeit soweit, bis der Alkohol verdunstet war und nahm wieder auf. Auch verwendete E. Dieterich ein alkoholisches Extrakt. Über die Löslichkeit in Epi- und Dichlorhydrin nach Valenta vgl. Allgem. T., Löslichkeit.

Gregor und Bamberger fanden folgende M.-Z.:

	Gregor	Bamberger
M.-Z.	{ 0,0	0,0
	{ 2,5	0,0

Über den Wert dieser Zahlen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

K. Dieterich hat für die verschiedenen Elemisorten ein großes analytisches Zahlenmaterial herbeigeschafft (vgl. hierzu oben die K. Dieterichsche Tabelle „Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten“) und hat auch für seltenere Sorten Zahlen festgelegt.

Aus einer großen Menge von Vorversuchen des genannten Autors ergab sich, daß sich die Elemisorten nicht, wie zahlreiche andere Harze kalt verseifen ließen, sondern daß die kalte Verseifung immer, wenn auch nur etwas niedrigere Werte ergab. Derselbe bestimmte deshalb die S.-Z. d. so, daß er in Alkohol löste und bis zur Rotfärbung mit Phenol-

phthalein titrierte. Die V.-Z. h. bestimmte K. Dieterich heiß durch halbstündiges Kochen der Harze mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (übereinstimmend mit der meist üblichen Methode, Spez. T. Einl.). Überall wurde — im Gegensatz zu einem Teil der früheren Autoren — kein Extrakt, sondern das Naturprodukt als solches unverändert zur Analyse verwendet.

Panchaud hat die Methoden der S.-Z. und V.-Z.-Bestimmung bei Elemi nachgeprüft und fand, daß genauere Angaben bezüglich Mengenverhältnis von Lösungs- und Verdünnungsmitteln, Indikator- menge usw. wünschenswert sei. Er verfährt so:

S.-Z. d.

In ein mit einem Glasstab genau tariertes Becherglas wiegt man 2 g Elemi ab, übergießt mit 30 ccm Alkohol, gibt 1 Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge bis zur schwachen Rosafärbung. Verbrauchte ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge $\times 28,08:2$ ist S.-Z. d.

V.-Z. h.

Ein Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt nebst Glasstab wird genau tariert, darin 2 g Elemi abgewogen, mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge übergossen und am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man 30 ccm Alkohol und 5 Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure auf farblos. Verbrauchte ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge $\times 28,08:2$ ist V.-Z. h.

Es sei nochmals erwähnt, daß die von K. Dieterich ermittelten Werte für Manila-Elemi sehr gut mit denen von v. Schmidt, Erban und Kremel, nicht aber mit denen von E. Dieterich und Williams stimmen. Beide letzteren dürften Extrakte oder verfälschte Sorten von Manila-Elemi unter den Händen gehabt haben, da ihre Zahlen fast um das Zehnfache höher liegen. Für alle anderen Sorten liegen Vergleichszahlen bisher nicht vor.

Zu den Löslichkeitsbestimmungen und ihren unten verzeichneten Resultaten sei bemerkt, daß stets zwei Resultate, und zwar „von — bis“ angegeben werden. Es bedeutet dies stets die Unterschiede, welche sich bei der Einwirkung des betreffenden Lösungsmittels „kalt“ und „warm“ ergaben. Wo sich kalt und warm keine Unterschiede konstatieren ließen, wurde nur eine Angabe gemacht.

K. Dieterich fand:

Manila-Elemi.

1. weich:

a) Verlust bei 100° C	16,64 %
Asche	0,052 %
S.-Z. d. 18,08	17,77
E.-Z. 7,64	9,91
V.-Z. h. 25,72	27,68

Löslichkeit in:

Wasser	unlöslich
Alkohol	fast vollständig bis vollständig löslich
Äther	vollständig löslich
Essigäther	fast vollständig bis vollständig löslich
Petroläther	wenig löslich
Benzin	teilweise bis fast vollständig löslich
Benzol	} vollständig löslich
Schwefelkohlenstoff	
Chloroform	} teilweise löslich bis vollständig löslich
Aceton	
Methylalkohol	wenig bis teilweise löslich
Amylalkohol	vollständig löslich
Terpentinöl	fast vollständig bis vollständig löslich
Methylal	teilweise bis vollständig löslich
Essigsäureanhydrid	ganz wenig löslich
Chloralhydrat 60%	wenig löslich
„ 80%	teilweise bis vollständig löslich
Essigsäure	teilweise bis vollständig löslich
Salzsäure	wenig löslich (rosa)
Schwefelsäure	fast vollständig löslich (rotbraun)
Ammoniak	unlöslich
Kalilauge	unlöslich

b) Verlust bei 100° C	11,71 %
Asche	0,023 %
S.-Z. d.	24,48 24,14
E.-Z.	25,45 25,84
V.-Z. h.	49,93 49,98

Löslichkeit wie bei 1 a

c) Verlust bei 100° C	17,71 %
Asche	0,14 %
S.-Z. d.	17,81 17,97
E.-Z.	8,11 7,72
V.-Z. h.	25,92 25,69

Löslichkeit wie bei 1 a

d) Verlust bei 100° C	15,14 %
Asche	0,10 %
S.-Z. d.	19,05 19,46
E.-Z.	6,15 6,03
V.-Z. h.	25,20 25,49

Löslichkeit wie bei 1 a

e) Verlust bei 100° C	19,29 %
Asche	0,03 %
S.-Z. d.	18,68 18,73
E.-Z.	6,70 7,71
V.-Z. h.	25,38 26,44

Löslichkeit wie bei 1 a

Tschirch fand:

S.-Z. d.	19,6	V.-Z. k.	29,4
S.-Z. ind.	22,4	V.-Z. h.	33,6

Löslichkeit in:

Äther	} löslich
Essigäther	
Chloroform	
Schwefelkohlenstoff	
Benzol	
Toluol	} teilweise löslich
heißer Alkohol	
kalter Alkohol	
Petroläther	
Methylalkohol	
Tetrachlorkohlenstoff	
Chloralhydrat 80%	

Die Zahlen stimmen mit denen von K. Dieterich gut überein.

Wetzel¹ fand:

S.-Z. ind. 17—22

K. Dieterich fand später:

	I	II
Verlust bei 100° C	14,48 %	20,90 %
Asche	0,04 %	0,00 %
S.-Z. d.	21,52	16,38
E.-Z.	4,10	4,06
V.-Z. h.	25,62	20,44

K. Dieterich fand:

2. hart:

	I	II
a) Verlust bei 100° C		8,46 %
Asche		0,93 %
S.-Z. d.	18,02	18,07
E.-Z.	26,99	24,40
V.-Z. h.	45,01	42,47

Löslichkeit in:

Wasser	unlöslich
Alkohol 96%	fast vollständig löslich
Äther	teilweise löslich
Essigäther	fast bis vollständig löslich
Petroläther	wenig löslich
Benzin	teilweise löslich
Benzol	fast vollständig löslich
Schwefelkohlenstoff	teilweise bis fast vollständig löslich
Chloroform	fast vollständig löslich
Aceton	teilweise löslich
Methylalkohol	fast vollständig löslich
Amylalkohol	teilweise bis fast vollständig löslich
Terpentinöl	
Essigsäureanhydrid	} teilweise löslich
Methylal	
Chloralhydrat 60%	
„ 80%	
Essigsäure	wenig löslich
Salzsäure	unlöslich
Schwefelsäure	fast vollständig löslich (rotbraun)
Ammoniak	} etwas löslich
Kalilauge	

¹ Diss. Bern 1927.

b) Verlust bei 100° C	6,74%	
Asche	3,43%	
S.-Z. d.	21,84	24,33
E.-Z.	45,80	45,72
V.-Z. h.	67,64	70,05

Löslichkeit wie bei 2a

c) Verlust bei 100° C	10,25%	
Asche	0,06%	
S.-Z. d.	5,71	4,49
E.-Z.	34,96	27,05
V.-Z. h.	40,67	31,54

Löslichkeit wie bei 2a

Tschirch fand:

S.-Z. d.	22,4	V.-Z. k.	30,8
S.-Z. ind.	25,2	V.-Z. h.	37,8

Löslichkeit wie beim weichen Manila-Elemi

Das von Tschirch untersuchte

Tacamahac-Elemi

gehört zu den echten Elemiarten. Der Autor fand:

S.-Z. d.	35,0	V.-Z. k.	64,9
S.-Z. ind.	36,1	V.-Z. h.	65,5

Löslichkeit in:

Äther	}	löslich
Alkohol warm		
Essigäther		
Chloroform		
Schwefelkohlenstoff		
Benzol	}	teilweise löslich
Toluol		
Petroläther		
Ligroin		
Methylalkohol	}	vollständig löslich
Tetrachlorkohlenstoff		

Yukatan-Elemi.

K. Dieterich fand:

l. weich.

Verlust bei 100° C	17,07%	
Asche	0,03%	
S.-Z. d.	22,50	22,29
E.-Z.	5,68	9,81
V.-Z. h.	28,18	32,10

Löslichkeit in:

Wasser	unlöslich
Alkohol 96 %	} fast vollständig löslich
Äther	
Essigäther	vollständig löslich
Petroläther	wenig löslich
Benzin	wenig löslich bis fast vollständig löslich
Benzol	} vollständig löslich
Schwefelkohlenstoff	
Chloroform	
Aceton	

Methylalkohol	teilweise bis vollständig löslich
Amylalkohol	} fast vollständig löslich
Terpentinöl	
Essigsäureanhydrid	teilweise bis vollständig löslich
Methylal	fast vollständig löslich
Chloralhydrat 60%	} unvollständig löslich
„ 80%	
Essigsäure	teilweise löslich
Salzsäure	fast unlöslich
Schwefelsäure	vollständig löslich (dunkelrot)
Ammoniak	} unlöslich
Kalilauge	

2. hart.

Verlust bei 100° C	17,86%
Asche	0,39%
S.-Z. d.	1,16 1,70
E.-Z.	35,42 36,36
V.-Z. h.	36,58 38,06

Löslichkeit wie weich

Tschirch fand:

S.-Z. d.	14,0	V.-Z. k.	30,8
S.-Z. ind.	16,8	V.-Z. h.	36,4

Löslichkeit: Es löste sich vollständig in den meisten Harzlösungsmitteln, zum Teil in kaltem Alkohol, Petroläther, Methylalkohol und 80%igem Chloralhydrat. Beim Behandeln mit Alkohol unter dem Deckglase bleiben Krystallnadeln zurück. Die S.-Z. stimmen mit den K. Dieterichschen nicht überein.

Verakruz-Elemi.

K. Dieterich fand:

a) Verlust bei 100° C	5,02%
Asche	0,24%
S.-Z. d.	5,98 5,64 11,72
E.-Z.	40,29 28,34 37,32
V.-Z. d.	46,27 33,98 49,04

Löslichkeit in:

Wasser	unlöslich
Alkohol 90%	teilweise bis fast vollständig löslich
Äther	vollständig löslich
Essigäther	teilweise bis fast vollständig löslich
Petroläther	} unlöslich bis ganz wenig löslich
Benzin	
Benzol	} fast vollständig löslich
Schwefelkohlenstoff	
Chloroform	} teilweise bis fast vollständig löslich
Aceton	
Methylalkohol	wenig löslich
Amylalkohol	fast vollständig löslich
Terpentinöl	} wenig bis teilweise löslich
Essigsäureanhydrid	
Methylal	
Chloralhydrat 60%	} teilweise löslich
„ 80%	
Essigsäure	

Salzsäure	fast unlöslich		
Schwefelsäure	fast vollständig löslich		
Ammoniak	} wenig löslich		
Kalilauge			
b) Verlust bei 100° C			4,90%
Asche			0,06%
S.-Z. d.	36,47	34,85	36,79
E.-Z.	49,78	38,15	42,10
V.-Z. h.	86,25	73,00	78,89

Löslichkeit wie bei a

Mauritius Elemi

(von *Can. paniculatum* [Lam.] Benth.)

wurde von Tschirch untersucht, welcher fand:

S.-Z. d.	35,0	V.-Z. k.	61,6
S.-Z. ind.	36,4	V.-Z. h.	64,4

Löslichkeit in:

Wasser	unlöslich
Äther	} löslich
Alkohol warm	
Essigäther	
Aceton	
Chloroform	
Toluol	} teilweise löslich
Petroläther	
Schwefelkohlenstoff.	
Methylalkohol	
Tetrachlorkohlenstoff	

Afrikanisches Elemi (Luban Matti).

K. Dieterich fand:

a) Verlust bei 100° C		6,06%
Asche		3,52%
S.-Z. d.	13,29	14,23
E.-Z.	47,87	45,18
V.-Z. h.	61,16	59,41

Löslichkeit in:

Wasser	unlöslich
Alkohol	} fast vollständig löslich
Äther	
Essigäther	etwas löslich bis fast vollständig löslich
Petroläther	} wenig löslich
Benzin	
Benzol	fast vollständig löslich
Schwefelkohlenstoff.	etwas löslich bis fast vollständig löslich
Chloroform	fast vollständig löslich
Aceton	wenig löslich bis teilweise löslich
Methylalkohol	etwas bis teilweise löslich
Amylalkohol	teilweise löslich
Terpentinöl	fast vollständig löslich
Essigsäureanhydrid	} teilweise bis fast vollständig löslich
Methylal	
Chloralhydrat 60%	etwas löslich
„ 80%	teilweise löslich
Essigsäure	etwas löslich

Salzsäure	ganz wenig löslich	
Schwefelsäure	fast vollständig löslich	
Ammoniak	} etwas löslich	
Kalilauge		
b) Verlust bei 100° C		1,86 %
Asche		0,63 %
S.-Z. d.	14,59	15,09
E.-Z.	15,74	15,56
V.-Z. h.	30,33	30,65
Löslichkeit wie bei a		
c) Verlust bei 100° C		5,89 %
Asche		1,19 %
S.-Z. d.	35,80	37,33
E.-Z.	54,14	55,71
V.-Z. h.	89,94	93,04
Löslichkeit wie bei a		

Für Kamerun-Elemi fand Tschirch (1901):

l. weich:

S.-Z. d.	22,4	V.-Z. k.	33,6
S.-Z. ind.	25,2	V.-Z. h.	42,0

Löslichkeit in:

Alkohol warm	} völlig löslich
Äther	
Essigäther	
Chloroform	
Benzol	
Toluol	
Aceton	} teilweise löslich
Schwefelkohlenstoff	
Tetrachlorkohlenstoff	
Petroläther	
Alkohol kalt	
Chloralhydrat	

K. Dieterich untersuchte (1913) ebenfalls zwei Kamerun-Elemis und fand:

hart:

Verlust bei 100° C	8,83 %
Asche	1,92—2,46 %
S.-Z. d.	27,45—24,48
V.-Z. h.	76,62—76,75
Erw.P.	84—85° C
Schm.P.	110—112° C

vom Reinharz:

S.-Z. d.	26,04—26,14
V.-Z. h.	49,18—50,28

Löslichkeit: wie von Tschirch angegeben.

weich:

Verlust bei 100° C	16,11 %
Asche	3,73—6,37 %
S.-Z. d.	20,6—27,77
V.-Z. h.	54,63
Erw.P.	82° C
Schm.P.	108° C

vom Reinharz:

S.-Z. d.	23,63—23,82
V.-Z. h.	51,55—52,66

Dieses Elemi war im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen „amyrinfrei“, also ein unechtes Elemi. Löslichkeit wie vorher angegeben.

Ein Uganda-Elemi von Can. Schweinfurtii zeigte (1908) folgende Konstanten:

Asche.	0,3%
S.-Z.	29,4
V.-Z.	44,8

Löslichkeit in:

Alkohol kalt	wenig löslich
Terpentinöl	langsam und nicht vollständig löslich
Benzin	} völlig löslich
Terpentinöl-Alkohol	
Benzin-Alkohol	

Die Werte gleichen denen von Tschirch.

Zwei Elemis aus Südnigeria ergaben:

Asche.	0,6%	0,53%
Äth. Öl	8,1%	4,4%
S.-Z.	55,3	37,8
V.-Z.	71,9	46,2

Die Löslichkeit war bei beiden Proben gleich:

Benzin	löslich
Terpentinöl	langsam löslich mit Rückstand
Terpentinöl-Alkohol	löslich
Alkohol warm	löslich
Alkohol kalt	wenig löslich

Indisches Elemi.

K. Dieterich fand:

Verlust bei 100° C	3,38%	
Asche	0,16%	
S.-Z. d.	32,46	35,77
E.-Z.	54,48	64,40
V.-Z. h.	86,94	100,17

Wegen Mangel an Material konnte die Löslichkeit nicht näher festgestellt werden.

Protium-(Allmessega-)Elemi.

K. Dieterich fand:

Verlust bei 100° C	2,87%	1,66%
Asche	0,32%	0,44%
in 96%igem Alkohol unlöslich		3,65%
S.-Z. d.	38,45	39,41
E.-Z.	35,82	34,23
V.-Z. h.	74,27	73,64

Löslichkeit in:

Wasser	unlöslich
Alkohol 96%	fast vollständig bis vollständig löslich
Äther	vollständig löslich
Essigäther	teilweise bis fast vollständig löslich
Petroläther	wenig bis teilweise löslich
Benzin	ganz wenig löslich
Benzol	} fast vollständig löslich
Schwefelkohlenstoff	
Chloroform	vollständig löslich
Aceton	teilweise löslich bis vollständig löslich
Methylalkohol	teilweise löslich
Amylalkohol	fast vollständig löslich
Terpentinöl	teilweise löslich
Essigsäureanhydrid	teilweise bis fast vollständig löslich
Methylal	wenig bis teilweise löslich
Chloralhydrat 60%	teilweise löslich
„ 80%	größtenteils löslich
Essigsäure	teilweise bis fast vollständig löslich
Salzsäure	fast unlöslich
Schwefelsäure	fast vollständig löslich
Ammoniak	} etwas löslich
Kalilauge	

Tschirch fand:

S.-Z. d. 30,8	V.-Z. k. 50,4
S.-Z. ind. 33,6	V.-Z. h. 58,8

Löslichkeit in:

Alkohol warm	} völlig löslich
Äther	
Essigäther	
Aceton	
Chloroform	
Toluol	} teilweise löslich
Petroläther	
Schwefelkohlenstoff	
Methylalkohol	
Tetrachlorkohlenstoff	
Chloralhydratlösung	

Die S.-Z. stimmen mit denen von K. Dieterich überein, dagegen nicht die V.-Z.

An dieser Stelle sei auch das von Tschirch untersuchte Caricari-Elemi

erwähnt:

S.-Z. d. 27,0	V.-Z. k. 57,5
S.-Z. ind. 27,5	V.-Z. h. 61,3

Löslichkeit in:

Äther	} völlig löslich
Schwefelkohlenstoff	
Chloroform	
Toluol	
Essigäther	
Benzol	} fast völlig löslich
Aceton	
Chloralhydrat 80%	
Petroläther	} teilweise löslich
Methylalkohol	
Alkohol	

Resina Gommart.

K. Dieterich fand:

Verlust bei 100° C	1,69%
Asche	0,14
S.-Z. d.	46,41
E.-Z.	53,76
V.-Z. h.	100,17

Anime.

K. Dieterich fand:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
A. ostindisch	29,69	29,77	59,46
	30,64	38,67	69,31
A. westindisch	45,36	113,93	159,29
	47,20	102,39	149,59

Carannaharz.

K. Dieterich fand:

	I	II
S.-Z. d.	79,37	79,37
E.-Z.	110,48	111,84
V.-Z. h.	189,85	191,21

Tacamahacharze.

K. Dieterich fand:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Bourbon-Tacamahac	{ 38,10	{ 68,22	{ 106,32
	{ 39,56	{ 78,47	{ 118,03
	{ 28,40	{ 68,43	{ 96,83
Westindisches Tacamahac	{ 22,71	{ 75,88	{ 98,59
	{ 20,39	{ 77,33	{ 97,72
	{ 27,75	{ 95,15	{ 122,90
	{ 32,99	{ 38,81	{ 71,80
Ostindisches Tacamahac	{ 34,43	{ 36,57	{ 71,00
	{ 21,41	{ 32,67	{ 54,08
	{ 21,37	{ 37,58	{ 58,95
	{ 22,20	{ 60,90	{ 83,10
	{ 22,60	{ 66,31	{ 88,91

Zum Schlusse möge noch die Analyse eines elemiähnlichen Harzes angeführt sein, welches K. Dieterich unter dem Namen „Almiscar“ als aus Brasilien stammend von befreundeter Hand erhalten hatte. Das Almiscar gab folgende Zahlen:

Verlust bei 100° C	6,74%
Asche	0,54%
S.-Z. d.	25,35
E.-Z.	51,38
V.-Z. h.	76,73

Nach diesen Zahlen steht auch Almiscar dem Elemi nahe, was sich übrigens schon dem äußeren Ansehen und dem sehr starken Elemigeruch nach von vornherein vermuten ließ.

Aus vorstehenden analytischen Resultaten ergibt sich erstens, daß die weichen Sorten von den harten schon durch die ersteren zu-

kommende höhere Verlustzahl bei 100° C unterschieden sind. Gegen diese Bestimmungsmethode sind Einwendungen gemacht worden dahingehend, daß bei der Trocknung bei 100° C sicherlich ätherische Öle mit verloren gehen. Also hätte die „Verlustzahl“, wie bisher ausgeführt, nur bedingten Wert. Die Berechtigung des Einwandes kann nicht abgestritten werden und darum sollte man die Trocknung bei 100° C ganz unterlassen. Andererseits ist es aber sehr wahrscheinlich, daß sich in den Elemisorten gewisse Mengen an Feuchtigkeit befinden, deren Erfassung wünschenswert ist. Eine Trocknung bei erhöhter Temperatur kommt nicht in Frage, bleibt also eine Trocknung im Vakuumapparat oder im Exsiccator über Schwefelsäure. Die Trocknung im Vakuum könnte evtl. Verluste bedingen — bleibt also die Exsiccatorbestimmung übrig. Wetzel hat sie zuerst angewandt so, daß er 2 g Elemi auf dem Uhrglas feinst verteilte, genau wog und bis zur Gewichtskonstanz trocknete. Dazu waren 24 Stunden notwendig. Auf diese Weise fand er Wassergehalt für Manila-Elemi weich 1,43—2,31%, wirft aber auch die Frage auf, ob nicht schon leichtflüchtiges Öl mit weggegangen sei. Hier müßten noch vergleichende Untersuchungen angestellt werden, zumal die einwandfreie Lösung dieser Frage ein schwieriges Problem darstellt.

Die Asche ist bei allen Sorten sehr niedrig; die einigemal relativ hoch gefundenen Zahlen von über 3% Asche dürften mehr zufällig und auf mechanische Unreinigkeiten zurückzuführen sein. Mehr als 1% Asche ist für ein gutes Elemi nicht zulässig.

Was die Löslichkeit der einzelnen Sorten betrifft, so kann man alle als relativ gut lösliche Körper bezeichnen. Besonders gut löst durchweg Äther, dann Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und 80%ige Chloralhydratlösung. Am wenigsten löst Benzin und Petroläther.

Das Urteil über die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. muß dahin zusammengefaßt werden, daß dem eigentlichen Elemi überhaupt relativ niedrige S.-Z. d. und V.-Z. h. zukommen. Vor allem gilt dies für die Manila-Elemisorten. Im allgemeinen scheinen alle S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. progressiv zu steigen, je mehr sich die Sorten von dem Elemi *κατ' ἐξοχήν*: dem Manila-Elemi nach der oben angegebenen K. Dieterichschen Aufstellung der Elemisorten entfernen. Man sieht dies am deutlichsten am Anime- und Carannaharz, und noch mehr am Gommartgummi. Das Protium-(Almessega-)Elemi steht dem Manila-Elemi in bezug auf seine Werte ferner, nähert sich dafür mehr dem afrikanischen und indischen Elemi. Daß — wie Hirschsohn annimmt — Bourbon-Takamahac und Carannaharz identisch seien, konnte K. Dieterich auf Grund der Analyse beider Harze (vgl. auch Carannaharz) nicht bestätigen.

Ebenso wie bei einigen anderen Harzen (Benzoe, Styrax, Galbanum, Asa foetida, Tolubalsam) ist Tschirch von der bisherigen Arbeitsweise abgewichen und bestimmt nicht mehr die Konstanten von der naturellen Droge allein, sondern auch vom Petrolätherrückstand usw. Er schaltet dadurch Beeinflussung der Werte durch etwaige Verunreinigungen aus. Folgende Arbeitsweise wird vorgeschlagen:

2 g Manila-Elemi wiegt man in einem tarierten Kolben ab und schüttelt so lange tüchtig mit 10 ccm Petroläther vom S.-P. bis 40° C, bis das Harz vollständig unter Ausflockung eines farblosen Pulvers zerfallen ist. Den weißen Rückstand läßt man gut absetzen und gießt dann die Petrolätherlösung vorsichtig durch ein tariertes Filter in einen tarierten Kolben ab. Das Filter spült man mit 10 ccm reinem Petroläther nach, mit dem man dann sogleich den Petrolätherrückstand zum zweiten Male kräftig durchschüttelt und jetzt beim Abfiltrieren den gesamten Rückstand auf das tarierte Filter bringt. Der Rückstand ist nur mit wenig Petroläther gut nachzuwaschen und dann bei 60—70° C zu trocknen. Gewogen betrage er 0,5—0,54 g. Das 2. Filtrat wird, wenn es etwas trübe durchgelaufen ist, nach kurzem Stehenlassen noch einmal filtriert und erst dann mit dem 1. Filtrat vereinigt. Von den vereinigten Filtraten verdunstet man den Petroläther, trocknet den ölartigen, gelben Rückstand einige Stunden im Exsiccator und wägt ihn. Der Rückstand betrage 1,4—1,45 g.

Von der unveränderten Droge, dem Petrolätherrückstand und dem Rückstand der Petrolätherlösung ist die S.-Z. zu bestimmen.

Zur Bestimmung der S.-Z. löst man 0,1 g in 10 ccm säurefreiem starken Alkohol, fügt 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n alkoholische Kalilauge hinzu und titriert unter Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein mit 10/n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm Lauge mit 10 und dann mit 5,611 multipliziert ergibt die S.-Z. Diese betrage:

für die unveränderte Droge	17—22
für den Petrolätherrückstand . . .	33—34
für den Rückstand der Lösung . .	15—17

An einem umfangreicheren Material ist zu erproben, welche Resultate mit dieser neuen Methode erzielt werden.

Beim Elemi ist eine Verfälschung mit Terpentin oder Kolophonium verhältnismäßig selten beobachtet worden. Und doch kann eine solche vorkommen. Erhöhung der S.-Z. würde einen solchen Zusatz anzeigen. Außerdem könnten folgende Reaktionen angewendet werden, die Stöpel mitgeteilt hat:

Im Wasserbade schmilzt Elemi zu einer klaren, gelblichgrünen Flüssigkeit, welche durch verdünnte Schwefelsäure (1:4) schön eosinrot gefärbt wird. Elemi in absolutem Alkohol im Verhältnis 1:10 gelöst, reagiert neutral. Ist Terpentin oder Kolophonium zugegen, wird blaues Lackmuspapier gerötet. Versetzt man diese Lösung mit dest. Wasser, dann entsteht bei reinem Elemi eine reinweiße, milchige Trübung (Emulsion), während bei Gegenwart von Terpentin sich harzige, bräunlichgelbe Flocken abscheiden.

Sicherer ist die Isolierung des Amyrins. Hierzu wendet man zweckmäßig folgende Methode an:

Das Harz wird im Extraktionsapparat oder durch Schütteln mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung schüttelt man so lange mit 2% iger Kalilauge aus, bis diese beim Ansäuern mit Salzsäure keine Ausscheidungen mehr gibt. Spuren von Ausscheidungen können unberücksichtigt bleiben. Nun dampft man den Äther ab und reibt den Rückstand in der Kälte mit ganz wenig Äther an, wobei er meistens sofort krystallinisch erstarrt, wenn viel Amyrin zugegen ist. Man fügt dann soviel Äther zu, daß man gut absaugen kann und krystallisiert aus Alkohol um.

Tritt keine spontane Krystallisation ein, dann löst man den Rückstand in wenig Äther, fügt Alkohol hinzu, bis eben eine Trübung entsteht. Nun gibt man noch etwas Äther zu bis eben Lösung eintritt und läßt in einem Vakuumexsiccator mit geöffnetem Hahn stehen, um langsame Verdunstung zu erzielen. Das Amyrin krystallisiert dann in langen Nadeln vom Schm.-P. ca. 170° C. In Benzollösung ist $[\alpha]_D = +50$ bis $+90$, je nach dem Gehalt an α - und β -Amyrin.

E. Stock prüfte Manila-Elemi capillaranalytisch und fand:

Manila-Elemi hart: Tp. 23/22/23° C; r. F. 60/65/69%.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,4. Die Eintauchzone bis 0,7 ist weißgelblich schaumig. Dann folgt bis 1,7 weißgelbe Zone, nach oben etwas wellig. Die hochglänzende transparente Lackzone geht bis 2,7, wird dann bis 3,4 matt und geht allmählich in eine glasige gelbe Zone über, die in verschiedenen gelben Auslaufzonen endet.

Durchsicht:

Eintauchzone schwach durchscheinend, bei 0,8 heller Strich. Bis 1,7 durchscheinend weißlich. Lackzone von 1,7—3,3 klar durchsichtig, dann Sternenmuster, wird bis ca. 4,5 durchscheinend und hat bis 4,7 gelbabgeschlossene Zone. Die Schlußzone ist graugelb und hat bei 5,4 gelben Bogenschlußstrich.

Manila-Elemi weich: Tp. 23/22/23° C; r. F. 60/65/69%.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,5. Eintauchzone bis 0,8 schaumig-weißgrau. Dann folgt eine nach oben hin bogenartig bei 1,7 abschließende etwas grauere, jedoch nicht schaumige Zone und dann eine matte nur bis 2,5 glänzende Lackzone, die transparent gelblich ist. Bei 3,3 beginnt eine weißlich-glasige Zone, die bei ca. 4,5 gewellt abschließt. Die Auslaufzone ist weißlichgelbgrau und endet bogenförmig.

Durchsicht:

Untere Zone durchscheinend gelbweiß. Lackzone vollkommen transparent und daran anschließend gelbliche Zone, die bei etwa 4,5 mit vielen Bogen abschließt. Die Schlußzone ist grauweiß und schließt mit starkem gelblichen Strich ab.

Über die Prüfung des Elemis und der Capillarstreifen im Ultraviolett der Analysenquarzlampe siehe die Arbeit von Wolff und Toeldte.

Das Manila-Elemiöl ist eingehend untersucht worden. Über den Gehalt der einzelnen Elemiarten an ätherischem Öl siehe die vorherige Tabelle.

Elemiöl ist farblos oder hellgelb, hat ausgesprochenen Phellandrengeruch und gibt mit Natriumnitrit und Eisessig starke Phellandrenreaktion.

Spez. Gew. 15°	0,870—0,914
α_D	+ 35° bis + 53°
n_D 20°	1,479—1,489
S.-Z.	bis 1,5
E.-Z.	4—8

Löslich in 0,5—5 Vol. 90%igen Alkohols, meist auch schon löslich in 5—10 Vol. 80%igen Alkohols.

Literatur.

Dieterich, E., I.-D.d.H.A.30—31. — Dieterich, K., Ch.Rev.1898, H.10; Ph.-Ztg.1899, Nr.77; Ph.C.1913,982; H.A.1903,81. — Gregor u. Bamberger, Ö.Ch.-Ztg.1898, Nr.8 u.9. — Hirschsohn, A.d.Ph.1877, 434ff., Bd.211, 474. —

Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — v. Schmidt u. Erban, R.-E. V, 142. — Williams, Ph.-C. 1898, 151. — Stöpel, Ap.-Ztg. 1908, 440. — Wetzell, I.-D. Bern, 1927. — Stock, Grundlagen III.; Fabr. d. Spirituslacke, 3. Aufl. 47; F.-Z. 1926, H. 34—39. — Gildemeister u. Hoffmann, Die äth. Öle, III. — Harrison u. Self, Pharm. Journ. 1912, 146; Bull. Imp. Inst. 1908, Nr. 3. — Panchaud, F.-Z. 1903, 510. — Grasser, Collegium 1911, 148. — Rollet u. Schmidt, Monatsh. f. Chem. 1923, 685. — Rollet u. Bratke, Sitzungsber. d. Ak. d. Wiss. Wien Bd. 131, 637 (1922, Abt. b). — Lieb u. Schwarzl, Monatsh. f. Chem. 1924, 51. — Zinke, Friedrich u. Rollet, Monatsh. f. Chem. 1921, 253; 1922, 439. — Merrill, The Chemist and Druggist 1906, 678. — Bacon, The Philippinen Journ. of Sc. 1909, 93. — Tschirch, H. u. H. 2. Aufl.; H. d. Pha. III, 2. — Tschirch u. Cremer, A. d. Ph. 1902, 293. — Tschirch u. Reutter, A. d. Ph. 1904, 117. — Tschirch u. Saal, A. d. Ph. 1903, 149; 1904, 348, 395, 352, 366.

38. Euphorbium.

Resina Euphorbium (offizinell im D.A.-B. 6).

Abstammung und Heimat. *Euphorbia resinifera* Euphorbiaceen.
Marokko.

Auch andere Euphorbiaarten, wie *E. Cattimandoo*, *E. evemocorpus*, *E. pilulifera*, *helioscopia*, *E. geniculata*, *E. latyris*, *E. Tirncalli* liefern euphorbonhaltige, dem Euphorbium ähnliche Milchsäfte, die auch zum großen Teil Verwendung finden.

Nach Gehe & Co. (1909) soll auch *Euphorbia peplus* L. (Gartenwolfsmilch) zur Gewinnung zugelassen sein.

G. Henkel¹ hat zahlreiche Euphorbiumsarten untersucht; es sei auf diese wertvolle Arbeit besonders hingewiesen. Henkel untersuchte die *Euphorbia* von *E. resinifera*, *E. tetragona*, *E. Myrsinitis* L., *E. orientalis* L., *E. virgata* W., *E. Lagascae* Spr., *E. humifusa* W., *E. splendens* B., *canariensis*, *E. friogona*, *E. neriifolia*, *E. virosa*, *E. palustris*, *E. Gerardiana*, *E. verrucosa* L., *E. exigua* L., *E. Cyparissias* L.

Chemische Bestandteile. Euphorbon 40%, Resene 21%, Harzsäure (Euphorbinsäure) 0,7%, Apfelsäure 24,73%, kohlehydratartige Substanz 2%, etwas Kautschuk, wenig Bitterstoff, kein ätherisches Öl; knochenförmige Stärkekörner. Asche ca. 10%.

Bisher ist Euphorbium stets zu den Gummiharzen gerechnet worden, weil das saure Calciumsalz, welches in Wasser leicht löslich ist und mit Bleiacetat ausfällt, stets mit Gummi verwechselt wurde. Tschirch und Paul haben aber einwandfrei nachgewiesen, daß im Euphorbium kein Gummi vorhanden ist. Alle Analysen also, welche Gummi angeben, sind daher nur bedingt richtig.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Leicht zerreibliche, mattgelbe Stücke, welche die zweistacheligen Blattpolster, die Blütengabeln und die dreiknöpfigen Früchte umhüllen. Der Geschmack ist brennend scharf, das Pulver reizt zum Niesen. Das Harz ist geruchlos oder schwach riechend. Im Handel findet man zwei Sorten: *electum* und *pulvis*.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Anorganische und pflanzliche Verunreinigungen. Nach Rusby auch Maisstärke.

¹ A. d. Ph. Bd. 224, 279.

Analyse. Hirschsohn beschreibt eine Sorte Euphorbium von *E. resinifera*, welche an Petroläther 20% lösliche, bei 120° C getrocknete Anteile abgab.

Euphorbium von *E. Tirncalli* ergab 66,71% in Petroläther lösliche, bei 120° C getrocknete Anteile.

Nach Hirschsohn ist dieses Gummiharz von gewöhnlichem Euphorbium noch dadurch unterschieden, daß das erstere fast vollkommen in Chloroform löslich ist.

Betreffs der übrigen Euphorbiumsorten und ihren Eigenschaften vgl. G. Henkel¹.

Beckurts und Brüche fanden:

	I	II	III
vom Extrakt			
{ S.-Z. d.	18	25	21
{ E.-Z.	63	68	49
{ V.-Z. h.	81	93	70
{ Asche %	2,0	1,8	1,3

Die Zahlen wurden vom Extrakt nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt; Verfasser bemerken, daß die geringe Menge dieser untersuchten Handelssorten nicht zu Schlüssen berechtigt.

Kremel fand:

S.-Z. d.	13,4
E.-Z.	64,6
V.-Z. h.	78,0

Die Zahlen wurden nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt.

K. Dieterich hatte unter Verwendung des Rohproduktes, nicht eines Extraktes, eine Methode ausgearbeitet, welche die Verseifung, wie bei den Gummiharzen, auf kaltem fraktionierten Weg vornimmt.

K. Dieterich verfuhr folgendermaßen:

a) S.-Z. d.

ca. 1 g des fein zerriebenen Euphorbiums übergießt man mit 100 g Alkohol, erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler und titriert nach dem Erkalten mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm auf 1 g Substanz berechnet gibt die S.-Z. d.

b) H.-Z. und G.-V.-Z.

Zweimal je 1 g Euphorbium zerreibt man und übergießt mit je 50 ccm Petrolbenzin (0,700 spez. Gew. bei 15° C), dann fügt man je 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge zu und läßt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei Glasstöpselflaschen von je 1 l Inhalt 24 Stunden verschlossen stehen. Die eine Probe titriert man nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken nach Verlauf dieser Zeit mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Diese Zahl ist die „H.-Z.“

¹ A. d. Ph. 224, 729 ff.

Die zweite Probe behandelt man weiter, und zwar setzt man noch 25 ccm wässerige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 75 ccm Wasser zu und läßt unter häufigem Umschütteln noch 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm Wasser und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein unter Umschwenken zurück. Diese Zahl ist die „G.-V.-Z.“

Die betreffenden Mengen an gebundenen ccm KOH lassen die entsprechenden Zahlen durch Multiplikation mit 28,08 berechnen.

Die Differenz von H.-Z. und G.-V.-Z. ist die „G.-Z.“

K. Dieterich fand folgende Werte:

	S.-Z. d.	H.-Z.	G.-V.-Z.	G.-Z.
1. Euphorbium electum.	13,4	71,40	85,40	14,00
		71,40	88,20	16,80
2. „ pulvis .	25,0	77,00	86,80	9,80
		72,80	85,40	12,60
3. „ „ .	21,00	72,10	82,60	10,50
		72,80	85,40	12,60
4. „ „ .	19,60	77,00	89,60	12,60
		78,40	91,00	12,60

Nachdem durch die neuesten Untersuchungen festgestellt wurde, daß im Euphorbium Gummi nicht enthalten ist erscheint es fraglich, ob es zweckmäßig ist H.-Z., G.-V.-Z. und G.-Z. zu bestimmen. Denn wo kein Gummi ist, kann auch keines ermittelt werden.

Man sollte daher richtiger S.-Z. d., V.-Z. h. und D.-S. ermitteln; es ergibt sich dann, daß die Werte für die H.-Z. und G.-V.-Z. innerhalb derjenigen der V.-Z. h. liegen, wie an den Befunden von H. Wolff ersichtlich ist:

S.-Z. d.	12—24
V.-Z. h.	70—80
D.-Z.	52—65

Die Zahlen stimmen mit denen von K. Dieterich und Kremel gut überein.

Tschirch und Paul fanden:

S.-Z. d.	35,0	V.-Z. k.	83,5—86,3
S.-Z. ind.	38,7	V.-Z. h.	98—108,7

E. Stock fand (1928) für drei Proben:

S.-Z. d.	13,7	18,6	20,9
V.-Z. h.	74,9	80,5	81,2
D.-Z.	61,2	61,9	60,3

Auch diese Zahlen stimmen mit den obigen überein.

Über die Löslichkeit sagt das D.A.-B. 6, daß beim vollkommenen Ausziehen mit siedendem Alkohol der Rückstand nicht mehr wie 50% betragen darf. Tschirch und Paul fanden folgende Löslichkeit:

Alkohol 90%	62,0%
Alkohol 96%	74—75,0%
Äther	56,0%
Aceton	80,0%
Chloroform	60,0%
Essigäther	62,0%
Toluol	62,0%
Amylalkohol	74,0%
Schwefelkohlenstoff	88,0%
Petroläther	36,0%
Eisessig	96,0%
Wasser	32,5%

Sowohl die Pharm. Helv. IV, wie auch die Pharm. Austr. VIII, wie auch das D.A.-B. 6 schreiben einen Aschengehalt von höchstens 10% vor. Aus zahlreichen Angaben in der Literatur ist aber zu entnehmen, daß diese Forderung nur sehr schwer zu erfüllen ist. Schon 1911 schrieben Caesar und Loretz darüber in bezug auf das D.A.-B. 5. „Diese letzte Forderung ist bei dem Pulver kaum zu erfüllen, und es hätte die Zulassung eines Verbrennungsrückstandes von 13—14% den Verhältnissen der Praxis besser entsprochen.“ Die genannten Autoren fanden zu verschiedenen Zeiten:

(1912) pulvis	12,95 — 13,2 — 11,9 — 12,5 — 8,7%
(1913) „	13,1%
(1915) „	9,63—10,8%
(1924) pulv. subt.	7,8%
(1925) „ „	11,0—14,8%
(1927) pulv.	11,7—12,9%
pulv. subt.	10,62—14,20%
(1928) pulv.	11,10 + 11,80%

In 10%iger Salzsäure Unlösliches fanden dieselben Autoren:

(1924) pulv. subt.	0,72%
(1927) „ „	0,40%
pulv.	1,90 + 2,12%
(1928) pulv.	1,40 + 1,40%

Wichtig ist die von Tschirch angegebene Identitätsreaktion:

Man verwendet einen Petrolätherauszug (1:100), unterschichtet mit konz. Schwefelsäure, der man einen Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat und bemerkt an der Berührungsstelle eine blutrote Zone. Beim Umschütteln färbt sich die ganze Schwefelsäure rot.

Diese Reaktion ist offiziell für das schwedische Arzneibuch vorgeschrieben.

Über die Mikrosublimation sagt Tunmann:

„In den Sublimaten gelangen nach 24 Stunden Krystalle von Maleinsäure (prismatische Krystalle mit schiefen Endflächen, die Gipskrystallen ähneln) und von Maleinsäureanhydrid (rhombische Täfelchen) zur Abscheidung. Bei Benutzung von einigen Zentigramm Euphorbium sind die Krystalle mit bloßem Auge sichtbar als filzartiger, dichter Rasen, der wie eingetrocknetes Chloralhydrat aussieht. Die Maleinsäure gelangt hierbei auch in Sphärokrystallen zur Abscheidung.“

Tschirch und Leuchtenberger untersuchten ein falsches Euphorbium¹.

¹ A. d. Ph. 1907, 690.

Schließlich seien noch die bis heute ermittelten M.-Z. erwähnt.
Gregor und Bamberger erhielten folgende Werte:

	M.-Z.	
	I.	II.
Gregor	0,0	2,8
Bamberger	0,0	0,0

Tschirch und Paul fanden:

M.-Z.	1,68
---------------	------

Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.
Eigentliche analytische Daten über die selteneren Sorten fehlen gänzlich.

Literatur.

Beckurts u. Brüche, A. d. Ph. Bd. 230, 91. — Dieterich, K., H. A. 1896, 68; Ch. Rev. 1898, H. 10. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 448. — G. Henkel, A. d. Ph. Bd. 224, 729. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Rusby, Proc. amer. pharm. assoc. 1908. — Tschirch u. Paul, A. d. Ph. 1905, 249. — Ottow, A. d. Ph. 1903, 223. — Tschirch u. Leuchtenberger, A. d. Ph. 1907, 690. — Caesar u. Loretz, G.-B. u. H.-B. 1905, 1911, 1912, 1913, 1915, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928. — Gehe & Co., G.-B. u. H.-B. 1909, 65. — Tunmann, Ap.-Ztg. 1912, Nr. 99 u. 100. — Wolff, Die natürl. Harze 241. — Tschirch, H. u. H.; Handb. d. Pharm. III, 2.

39. Guajakharz.

Resina Guajaci.

Abstammung und Heimat. Guajacum officinale, Zygophyllen,
Tropisches Amerika.

Chemische Bestandteile. Guajakharzsäure $C_{20}H_{23}O_3OH$, Guajakonsäure $C_{20}H_{22}O_3(OH)_2$, Guajacinsäure $C_{21}H_{19}O_4(OH)_3$ (= β -Harz nach Hadelich), Guajaköl und Guajakgelb $C_{20}H_{20}O_7$ (nach Döbner und Lücker). P. Richter ist es gelungen, die alte Guajakonsäure in zwei Säuren zu zerlegen: die amorphe α -Guajakonsäure ($C_{22}H_{24}O_6$ oder $C_{22}H_{26}O_6$) und die in Rhomboedern krystallisierende β -Guajakonsäure ($C_{21}H_{26}O_5$). Nur die α -Säure gibt mit Bleisuperoxyd Guajakblau, eine tiefblaue metallisch glänzende Substanz, die mit schwefliger Säure reduziert wieder in die α -Säure übergeht.

Paetzold gibt die Zusammensetzung wie folgt an: β -Harz 15%, Guajakonsäure 70,5%, Guajakharzsäure 11,25%, ätherisches Öl und Resen 1%, Guajakgelb, Guajaksäure, Vanillin und Verlust 2,25%.

Über die wirksamen Stoffe des Guajakholzes und -harzes hat Paetzold gearbeitet; er wies nach, daß am reichlichsten in der Guajakrinde, weniger im Guajakholze und spurenweise auch im Harze ein Saponin enthalten ist. Der Autor sieht in diesem Saponingehalte die Ursache der früher so häufigen therapeutischen Verwendung der Guajakpräparate.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Die Sorte in massa ist eine dunkelgrüne bis braunschwarze, oberflächlich bestäubte, amorphe, am Bruch muschelige und glasglänzende, in kleinen Splintern durchsichtige Masse, welche oft mit Holz und Rindenstückchen verunreinigt ist. Beim Kauen erweicht die Masse und schmeckt scharf kratzend.

Das Harz schmilzt bei ca. 85° C und riecht ähnlich wie Benzoe. Die alkoholische Lösung wird durch Oxydationsmittel schön blau oder grün gefärbt. Das Bernstein-Guajakharz hat mit Bernstein nichts gemein, sondern ist nur eine sehr reine Sorte. Die Sorte „alcohole depuratum“ und „in lacrymis“ ist als bedeutend reiner der „in massa“ vorzuziehen. Das genannte Tränenharz ist im Handel selten.

Über die Empfindlichkeit verschiedener Guajakharzvarietäten bzw. ihre alkoholischen Lösungen bei Verwendung als Reagens hat Schaefer Versuche angestellt. Er führte dieselben aus 1. mit naturrelem, aus dem Inneren größerer Stücke ausgebrochenem Harz; 2. mit durch Alkohol gereinigtem Harz; 3. mit aus Kernholz durch Alkohol und 4. durch Chloroform extrahiertem Harz. Aus seinen Versuchen zieht der Autor folgenden Schluß: ein gutes naturreles Harz ist einem mit Alkohol gereinigtem oder durch Alkohol aus Holz extrahiertem Harz entschieden vorzuziehen. Das durch Chloroform extrahierte Harz gibt die empfindlichsten und haltbarsten Reaktionen und ist somit als die zu analytischen Zwecken geeignetste Form des Harzes anzusprechen.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Kolophonium und das sehr ähnliche, nur gelbbraune Harz *Guajacum peruvianum odoriferum*.

Analyse. Vom Guajacharz sind in der Hauptsache zwei Handelsorten auf dem Markt: das naturrele, ungereinigte und das gereinigte Harz. Die Sorte in Tränen ist sehr selten.

Ward fand:

	I	II	III
Asche	2,99	3,34	6,85%
in Alkohol löslich	96,2	92,9	87,28%
in Wasser löslich .		3,0—4,66%	

Für die Prüfung des Guajakharzes kommen nach Hager in Betracht:

physikalische Eigenschaften
Löslichkeit in Chloroform und Weingeist.

Um Kolophonium nachzuweisen, setzt man nach Hager zur weingeistigen Lösung Kalilauge im Überschuß; Kolophonium scheidet sich dann als unlösliche Harzseife ab.

Über den Nachweis des Kolophoniums an Hand der Storch-Morawskischen Reaktion vgl. „Kolophonium“.

Hirschsohn fand:

	in Petroläther löslich		
	bei 17° C	120° C getrocknet	
G. in granis	2,35	2,00	} % löslich
G. in lacrymis. . . .	2,92	2,01	
G. in massis.	2,10	1,80	
G. in massis.	3,03	2,40	
G. in massis.	4,03	3,97	

Kremel fand:

	I	II
S.-Z. d.	23—28	44

Kremel titrierte direkt und bestimmte sehr richtig nur S.-Z. d., da nach den oben erwähnten Befunden von Döbner und Lücker das Guajakharz esterfrei ist und nur phenolartige Harzsäuren enthält.

Evans fand:

	Unlösliches	Asche des Unlöslichen
Harz in Blöcken prima	2,99%	56,2%
	7,66%	18,0%
	7,89%	23,1%
	10,00%	18,7%
Harz in Tränen prima .	1,54%	11,5%
Harz in Tränen secunda .	9,00%	20,2%

Rabenau fand:

	I	II	III
	%	%	%
Löslich in Petroläther . . .	0,06	0,02	0,01
Löslich in Äther	57,80	73,90	66,90
Unlöslich in Äther u. Alkohol	9,90	6,10	12,20
Asche	6,45	4,75	9,75

E. Dieterich fand:

Löslich in	in massa	depuratum	naturale	pulveratum	
Alkohol 90%	75,99	vollst. lösl.	52,28—79,24	95,18	} löslich
Essigäther	75,70	„ „	49,17—97,22	94,62	
Chloroform	64,23	„ „	33,91—89,18	96,72	
Äther	69,91	90,66	22,93—80,56	87,08	
Benzol	68,40	89,09	19,39—89,72	69,66	
Terpentinöl	47,77	59,96	12,23—55,89	41,89	
Schwefelkohlenstoff. . .	27,81	34,33	12,41—23,69	36,46	
Petroläther	6,69	6,16	1,93—10,06	6,31	

K. Dieterich arbeitete für Resina Guajaci eine neue Methode zur Bestimmung der S.-Z. aus und hat, um die Harzsäuren vollständig zu binden und eine besser zu titrierende Flüssigkeit zu erzielen, die Rücktitration an Stelle der direkten Titration empfohlen.

K. Dieterich verfährt folgendermaßen:

a) S.-Z. ind.

1 g Harz übergießt man mit 10 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ und 10 ccm wässriger $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und läßt 24 Stunden wohl verschlossen im Glasstöpselglas stehen. Nun fügt man 500 ccm Wasser hinzu und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück.

b) Asche

2 g Droge verascht man vorsichtig.

K. Dieterich fand nach dieser Methode:

Guajacum: in massa	
S.-Z. ind.	89,60—92,50
Guajacum: depuratum	
S.-Z. ind.	89,60—97,50
Guajacum: in lacrymis	
S.-Z. ind.	72,00—75,60

Die Handelsmarke in „massa“ darf nicht über 10% Asche haben, diejenige „gereinigt“ und in „Tränen“ soll möglichst aschefrei sein. Sowohl das „gereinigte“, wie das in „Tränen“ soll in starkem Alkohol fast gänzlich löslich sein.

Über den Aschengehalt sind die Angaben auseinandergehend. Es verlangen:

Erg.-Buch 4 zum D.A.-B.	1%
Pharm. Helv. IV	1,5%
„ Austr. VIII	1%
„ Brit. V	4%
„ Ital. III	1,5%
„ U. S. A. IX	4%
„ Soccia X	2%

Caesar und Loretz fanden (1925) für verschiedene Handelssorten:

	Asche %	in 10% HCl Unlösliches (Sand)
alchole dep. — extrafein	0,1	—
in massa	6,8	2,5
contus	3,0	1,8
pulv. subt.	5,4	2,0
(e ligni) pulv. subt.	6,0	1,9

Diese Befunde stimmen mit der K. Dieterichschen Forderung überein, dagegen sind die Forderungen der Arzneibücher nur mit den besseren Qualitäten erfüllbar.

Verfälschungen mit Kolophonium sind an der sehr hohen S.-Z. ind. erkenntlich, die ein solches Harz dann gibt.

Hirschsohn gibt zum Nachweis von Kolophonium und zum Nachweis des peruvianischen Guajaks (*Guajacum peruvianum odoriferum*) Bromlösung an. Echtes Harz, in Chloroform gelöst, soll mit obigem Reagens blaue Färbung und mit verfälschtem rote Färbung geben. Petroläther entzieht dem echten Harz nur 2—3% (s. o.), den verfälschten Sorten bis 42%. (Richtiger gesagt, zeigen die verfälschten Sorten einen sehr hohen Gehalt an petrolätherlöslichen Anteilen; echte Sorten geben nach E. Dieterich über 3%, und zwar bis 10% an Petroläther ab).

Mauch gibt an, daß Guajakharz in 60%iger und 80%iger Chloralhydratlösung löslich sei.

K. Dieterich bestimmte auch Acetylzahlen und fand:

	Acetyl		
	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
Guaj. depurat.	13,57—14,89	149,33—149,75	163,22—164,22
Guaj. in massa	45,84—53,15	121,75—139,16	167,59—192,44

Gregor und Bamberger fanden folgende Methylzahlen:

		I.	II.
Gregor	M.-Z.	73,8	74,2
Bamberger	M.-Z.	83,8	84,0

Man ersieht aus allen diesen Daten, daß die Sorte „in massa“ die schlechteste, die „in Tränen“ die beste Sorte ist, während das „Gereinigte“

in der Mitte steht. Alle drei Sorten sind durch die S.-Z. ind., die alkohol-löslichen Anteile und den Aschegehalt unterschieden.

Guignes bestimmte das Drehungsvermögen des Guajakharzes und fand:

$$-17^{\circ}.$$

Über einige Reaktionen des Guajakharzes arbeiteten Petit und Mayer und mit der katalytischen Oxydation von Guajakharz durch metallisches Kupfer beschäftigte sich Colwell.

Das ätherische Öl des Guajakharzes ist nach Doebner und Lücker farblos, allmählich fest werdend. Nach Haensel ist es dunkelbraun, aromatisch riechend und setzt beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel ab. In 96%igem Alkohol ist es nicht völlig löslich. Er fand:

$\alpha_{15^{\circ}}$	0,9417
S.-Z.	77
E.-Z.	12,8

Paetzold sagt, daß das Öl lediglich ein Bestandteil der Rinde sei.

Literatur.

Dieterich E., I.-D. d. H. A. 31. — Dieterich K., H. A. 1896, 78; 1897, 44, 317. — Evans, Ap.-Ztg. 1898, 639. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 286. — Hager, Kommentar zur Pharmacopoea 1874, I, 616. — Mauch, I.-D. Straßburg 1898. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — J. Rabenau, A. d. Ph. Bd. 277, 234. — Doebner u. Lücker, A. d. Ph. Bd. 234, 608 (1896). — Haensel, Ap.-Ztg. 23, 279 (1908). — Paetzold, I.-D. Straßburg 1901. — Colwell, Journ. of Physiol. 39, 358. — Petit u. Mayer, Compt. rend. Bd. 141, 193. — Guignes, Journ. de Pharm. de Anvers, 1907, 384. — Caesar u. Loretz, G.-B. u. H.-B. 1925. — Adler, I.-D. Basel 1921. — Schaer, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 51, 429. — Gehes Ber. 1913, 183—84. — Schaer u. Paetzold, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 47, 128. — Richter, A. d. Ph. 1906, 92.; Ph. C. 48, 380 (1907). — Wolff, Die natürl. Harze. — Tschirch, H. u. H. 2. Aufl.

40. Jalapenharz.

Resina Jalapae (offizinell im D.A.-B. 6).

Abstammung und Heimat. Ipomoea Purga Hayne, Exogonium purga Benth., Convolvulaceen. Mexiko.

Chemische Bestandteile. Das Harz enthält einen fettartigen, in Petroläther löslichen, 5—10% eines in Petroläther unlöslichen, in Äther löslichen und einen in Äther und Petroläther unlöslichen Körper. Letzterer bildet den Hauptbestandteil — Convolvulin $C_{54}H_{96}O_{27}$ — (nach Hoehnel), welcher auch die purgierende Wirkung bedingt. Nach Power und Rogerson enthält das Harz im Petrolätherauszug (1,9%): Palmitin- und Sterarinsäure frei, gebunden: Buttersäure, höhere flüchtigere Säuren und ein Gemisch ungesättigter Säuren, ein Phytosterin, Cetylalkohol; — im Ätherauszug (9,7%) neben Phytosterin und Cetylalkohol auch Ipurganol; — im Chloroformauszug (24,1%). β -Methyläsculetin $C_9H_5(CH_3)O_4$ und nach dem Behandeln mit Alkali und verd. Schwefelsäure: Ameisen-, Butter-, *d*-Methyläthyllessigsäure, Convolvulinolsäure $C_{15}H_{30}O_3$ und eine mit dieser homologen Säure; — der

alkoholische Auszug (38,8%) ist nach Behandlung mit Tierkohle als weißes Pulver erhältlich. Beim Verschmelzen mit Alkali erhält man Ameisen-, Essig-, Butter-, Baldrian-, Azelain- und Sebacinsäure; beim Behandeln mit Baryt neben Zucker-, Ameisen-, Butter-, *d*-Methyläthyl-essigsäure, Convolvulinsäure und Ipuolsäure $C_{13}H_{25}(OH)_2COOH$.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Lange, runde, dunkle oder schwarze Stangen von glänzendem Bruch und matter Außenfläche, in Wasser so gut wie unlöslich, löslich in Alkohol, teilweise löslich in Äther. Nach Georgidas liefert auch *Convolvulus althaeoides* ein Harz, welches als Ersatz des officinellen Harzes brauchbar sein soll. Dasselbe ist zu 6—7% in genannter Convolvulacee enthalten (Beirut und Umgegend) und enthält 2,5% ätherlösliche Anteile. Über „brasilianisches Jalapenharz“ berichtete Weigel. Nach genanntem Autor besaß das Harz zwar die kaffeebraune Farbe des echten Harzes, aber in keiner Weise den charakteristischen süßen Geruch und Geschmack. Asche 0,6%, ätherlösliche Bestandteile 9,64%. Kolophonium und Guajakharz nicht nachweisbar. Nach den physiologischen Untersuchungen lag kein purgierendes Convolvulaceenharz vor.

Hoooper fand in den Wurzelknollen von *Ipomoea hederacea* 8,2% reines Harzes, welches dem Convolvulin der Jalapenknollen ähnlich ist.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Harz von *Fungus Laricis*, Kolophonium, Guajakharz, Aloe, Myrrha, Harz der stengeligen Jalape, Tolubalsam.

Analyse. Über das Jalapenharz, speziell über die Knollen, aus denen das Harz auf künstlichem Wege durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen wird, ist eine ausgedehnte Literatur vorhanden. Vor allem haben sich zahlreiche Forscher mit dem Gehalt der Jalapen an Harz beschäftigt. Da dies für das Jalapenharz selbst von großer Bedeutung ist, so mögen die diesbezüglichen Arbeiten registriert sein.

Bei der Bestimmung des Harzgehaltes der Knollen ist vor allen Dingen genau die Methode zu beachten, nach der dieser Gehalt ermittelt wird. Man findet in der Literatur sehr häufig die Mitteilung, daß die vielfach widersprechenden Resultate lediglich der mehr oder weniger geeigneten Methode zu verdanken sind.

Schweißinger wandte folgendes Verfahren an:

„10g der fein gepulverten Knollen werden in einem Schüttelzylinder mit 100 ccm Weingeist übergossen, 24 Stunden unter mehrfachem Schütteln bei ca. 30° C ausgezogen, darauf 50 ccm abpipettiert, der Weingeist verdunstet, das Harz nach Vorschrift (der Pharmacopöe) mit Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen.“

Nach dieser Methode erhielt der Autor 12% Harz, während nach der Vorschrift der Pharmacopöe nur 9,6% gefunden wurden.

Fromme erhielt bei Anwendung der Vorschrift des D. A. -B (IV) aus grobem Pulver im Mittel 6,63%, aus feinem Pulver 7,69%, während der wirkliche Gesamtharzgehalt der Droge im Mittel 8,47% betrug. Er arbeitete folgendermaßen:

„5g des ohne Rückstand erhaltenen feinen und bei 100° C getrockneten Pulvers wurden in einem mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschenen Leinwandbeutel in einen Standzylinder eingehängt, der mit 30 g 90%igem Weingeist von

35—40° C angefüllt war. Täglich wurde der Weingeist durch neuen ersetzt, bis er nach dreimaliger Erneuerung kaum noch eine Trübung annahm. Die Auszüge wurden vereinigt, filtriert und in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Verdunstung des Alkohols erwärmt. Der Harzrückstand wurde viermal hintereinander mit je 5 ccm siedenden Wassers gewaschen, um die wasserlöslichen Anteile zu entfernen, und schließlich unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.“

Weigel wandte folgende von ihm modifizierte Hagersche Methode an:

„5 g Jalapenwurzelpulver wurde mit der vierfachen Gewichtsmenge gewaschenen und grob abgeseihten Flußsandes vermischt und das Gemenge — in eine Extraktionshülse gebracht — im Soxhletschen Apparat mit etwa 60 g 96%igem Weingeist auf dem Wasserbade 1—3 Stunden behandelt. Der alkoholische, dunkelgelb gefärbte Auszug wurde in ein gewogenes Becherglas filtriert, Kolben und Filter mit Weingeist nachgespült und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne eingedampft. Der Harzrückstand wurde zwei- bis dreimal nacheinander mit etwa 30 ccm heißem, destilliertem Wasser unter Umschwenken digeriert, wobei sich das erste Waschwasser dunkelgelb, das zweite hellgelb und das dritte nicht mehr färbte. Das Waschwasser wurde immer erst nach dem Erkalten abgegossen, was den Vorteil mit sich bringt, daß sich beim Abkühlen unter einigem Schwenken das Harz zusammenballt, völlig am Boden und an den Wandungen des Gefäßes absetzt, und somit beim Abgießen des Waschwassers kein Verlust an Harz eintritt. Schließlich wurde das Harz im Wasserbadtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.“

Weigel erhielt nach dieser Methode als Mittelwerte aus
feinem Pulver 10,40% grobem Pulver 10,36%

Caesar und Loretz gaben (1903) eine weitere Methode von Fromme an, die sich speziell für das Apothekenlaboratorium eignen soll:

„7 g gepulverte Jalapenknollen werden mit 70 g absolutem Alkohol in einem Erlenmeyerkolben gemischt, nach Feststellung des Bruttogewichtes 2 Stunden lang am Rückflußkühler im Dampfbad erhitzt und nach dem Erkalten mit absol. Alkohol auf das ermittelte Bruttogewicht gebracht. Nach gutem Durchmischen werden 50 g (= 5 g Pulver) in eine mit Glasstäbchen zusammen genau tarierte Porzellanschale von etwa 9 cm Durchmesser filtriert. Der Alkohol wird alsdann nach Zusatz von einigen Gramm Wasser im Dampfbad abgedunstet, der Rückstand mit 20—25 g heißem Wasser vermischt, stark gerührt und zum Erkalten beiseite gestellt.

Das Harz wird alsdann mit dem Glasstäbchen möglichst gesammelt und das Wasser durch ein glattes, genäßtes Filter von 5 cm Durchmesser abfiltriert, darauf das Harz in gleicher Weise noch zweimal mit heißem Wasser behandelt. Falls auf dem Filter Harzteile zu bemerken sind, werden diese mit heißem Alkohol in das Schälchen zurückgespült. Der Inhalt desselben wird nun mit dem Glasstäbchen zunächst im Wasserbade, dann im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.“

Moore extrahiert 6—8 g Pulver, das durch Anbohren der Wurzel erhalten wird, im Soxhletschen Apparat mit 98%igem Alkohol, verdampft das Extrakt fast zur Trockne und nimmt mehrmals mit Wasser auf. Dann wird wieder mit Alkohol aufgenommen und die klare Lösung zur Trockne verdampft.

Der Autor hat gut übereinstimmende Werte erhalten.

North durchfeuchtet 10 g fein gepulverte Jalapenknollen mit 3 ccm Wasser und erhitzt im 300 ccm Erlenmeyerkolben 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Anwendung des Rückflußkühlers mit 51 ccm 95%igem Alkohol. Abfiltrieren und nun noch so oft mit 10 ccm Alkohol ausziehen, bis auf Zusatz von Wasser nur noch geringe Opaleszenz eintritt. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden auf 10 ccm konzentriert und das Harz durch tropfenweises Zugeben von Wasser

unter beständigem Rühren ausgefällt. Unter Wasser bis zum Verschwinden des Alkoholgeruchs erwärmen, nach dem Erkalten dekantieren und noch einigemal mit Wasser waschen. Rückstand in Alkohol lösen und nach dem Abdestillieren bei 100° C trocknen.

Siedler hat die Methoden von Fromme und North nachgeprüft und gute Übereinstimmung gefunden.

Das D. A. -B. 6 bestimmt den Harzgehalt wie folgt:

„3 g fein gepulverte Jalapenwurzel werden in einem Arzneiglase mit 30 g Weingeist übergossen und nach dem Verschließen des Glases 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. 20 g des Filtrats (= 2 g Jalapenwurzel) werden in einer gewogenen Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser auf dem Wasserbade verdampft; der Rückstand wird so lange mit Wasser von etwa 50° C gewaschen, bis dieses sich nicht mehr gelblich färbt. Hierzu sind drei- bis viermal je etwa 20 ccm Wasser erforderlich. Die Waschwässer werden durch ein kleines, glattes Filter gegossen, um etwa mitgerissene Harzteilchen zurückzuhalten. Diese werden nach dem Auswaschen mit Wasser in heißem Weingeist gelöst, die Lösung wird in die Porzellanschale zurückgegeben. Nach dem Verdampfen des Weingeistes auf dem Wasserbade und etwa 2stündigem Trocknen bei 100° C muß das Gewicht des Harzes mindestens 0,3 g betragen, was einem Mindestgehalt von 10% Harz entspricht.“

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die angewandte Methode auf den Ausfall der Werte von bedeutendem Einfluß ist. Andererseits muß wieder unterschieden werden zwischen solchen Methoden, die der Großhandel und die Fabrikation anwenden muß und solchen, die im Apothekenlaboratorium brauchbar sind. Für die ersteren genügt in diesem Fall die lange Zeit beanspruchende Arzneibuchvorschrift nicht. Der Handelswert der Jalapenknollen richtet sich nach dem Harzgehalt; gesetzt der Fall, in irgendeinem Seehafen lagert eine Partie Jalapenknollen, welche rasch verkauft werden sollen — es handelt sich in diesem Falle um „Partien aus erster Hand“ — dann ist die Anwendung einer Harzbestimmungsmethode, welche erst nach mehreren Tagen ein Ergebnis zeitigt, vollkommen ausgeschlossen. Hier müssen sogenannte „Schnellmethoden“ Platz greifen und diese findet man nur bei Anwendung der Soxhletextraktion. Die Weigelsche oder verbesserte Frommesche Methode wird hier wertvolle Dienste leisten und das D. A. -B. hätte, unter Berücksichtigung des eben geschilderten Beispiels, eine der beiden Methoden vorschreiben sollen.

Weigel sagt aber auch, daß man schon am Äußeren der Ware meist erkennen kann, um welche Qualitäten es sich handelt. Die kleinen, runden bis birnförmigen Knollen bilden die harzarme, die großen, gefurchten, vielfach auch gespaltenen Knollen die harzreiche Ware. Nach diesem Autor nimmt die Harzbildung und damit der Harzgehalt mit dem Alter der Wurzel zu, eine Erscheinung, die sich durch die allmähliche, physiologische Umbildung von Stärke im Harz in den Knollen von selbst erkläre. Auch Tschirch sagt, daß die kleinen, mehligten Knollen harzärmer seien.

In der Praxis wird es in der Regel so gemacht, daß die harzreichen Knollen zu höheren Preisen in die Fabriken zur Darstellung des Jalapenharzes wandern, während die harzärmeren Knollen für pharmazeutische Zwecke den Apotheken zugeleitet werden. Dies mag auch ein Grund

sein, warum in der Literatur so oft die Meinung vertreten wurde, der Harzgehalt der Jalapenknollen sei in den letzten Jahren zurückgegangen.

Trommsdorf fand 10—11,25% Harz, Dulk 12,5%, Baudimont 14%, Bernatzik 9—12% Harz. Schwabe fand früher 14%, später nur etwa 7% Harz. Schacht fand 10,00—12,5% Harz.

Guibourt fand:

	I		II	III	
	offic. Jalape		Orizabajalape	Fingerjalape	
% Harz	mittlere	junge		mittlere	junge
	17,65	14,68	8,00	7,38	3,91

Im allgemeinen sind hiernach die jungen Knollen an Harz ärmer als die älteren. Vulpius und Flückiger wiesen daraufhin, daß die handelsüblichen Knollen an Harzgehalt abgenommen hätten und van Ledden-Hulsebosch fand den Gehalt des käuflichen Jalapenpulvers zwischen 7,0 und 9,6% schwankend; er führte aus, daß 10% kaum mehr erreichbar seien. Hierzu sind die weiter oben stehenden Ausführungen zu beachten. Sage untersuchte 28 Jahre lang gelagerte Knollen und fand einen Gesamtharzgehalt von 11,34%, wovon nur 7,5% ätherlöslich waren (0,85% ätherlöslich und 10,49% im Äther unlöslich).

Hooper glaubt den verschiedenen Harzgehalt der Knollen auf die Bodenbeschaffenheit (speziell Phosphate) zurückführen zu sollen.

E. Dieterich gibt in seinem pharmazeutischen Manual eine Ausbeute von 12—14% an. Bellingrodt gibt für den Harzgehalt 11,58%, später 11,60% an und sagt, daß man 10% ruhig fordern könne. Waage fand 12% Harz, Turner und Squibb fanden unter 10%, und zwar 7,32, 9,10, 8,72, 7,82, 6,51, 8,79 und 6,19% Harz. Alcook erschöpfte die Jalape mit Amylalkohol und fand auch unter 10% Harz. Grippe fand in 14 Sorten mehr als 10% Harz und ferner in 7 Sorten mehr als 12% Harz; als niedrigste Grenze gibt er 5% und als höchste 15% an. Weigel untersuchte zahlreiche Sorten und fand den Harzgehalt zwischen 4,6 und 23,2%; bei minderwertiger Ware meist zwischen 8—10%, bei hochwertiger 14—15%. Aus 276 Analysen erhielt Moore einen Durchschnittsgehalt von 5,95% bei einem Maximum von 15,63% und einem Minimum von 2,10%.

Caesar und Loretz bestimmten zu verschiedenen Zeiten den Harzgehalt und fanden:

(1906) zwischen 5½—7½%, jedoch auch 11—13%
(1910) zwischen 12—14%, eine Partie sogar 23%
(1914) 17,87, 29,71, 17,77, 20,75, 16,41, 15,3, 22,34, 1,57, 5,13, 4,02, im Durchschnitt 14,2%

Auch neuere Berichte teilen mit, daß Jalapknollen mit ausreichendem Harzgehalt zu beschaffen seien. Die Forderung des D. A.-B. und anderer Pharmacopöen läßt sich also unbedingt erfüllen.

Was nun die Prüfung der Jalape betrifft, so ist dieselbe infolge des immerhin kostbaren Materials vielfach befürwortet und versucht worden.

Als Hauptverfälschungen gelten Kolophonium, Extrakte und falsche Jalapenharze. Laneau beschreibt ein verfälschtes Harz, welches 90% an Äther abgab, während ganz reines Harz nur 2% in Äther lösliche Anteile zeigte. Über den Nachweis des Kolophoniums an der Hand der Storch-Morawskischen Reaktion vgl. „Kolophonium“. Bernatzik hat in seiner eingehenden Abhandlung über die Jalape ein Verfahren zum Nachweis von falschem Harz angegeben, welches auf der verschiedenen Löslichkeit beider Harze in Chloroform beruht. Kohlmann bezeichnet allerdings dieses Verfahren als umständlich und schlägt vor, an der Hand des spez. Gew. den Nachweis zu führen. Für Reinharz fand Kohlmann das spez. Gew. 1,146, für Stengelharz 1,047. Aus diesen Unterschieden hat Kohlmann sogar quantitativ berechnet, wieviel Stengelharz dem reinen Harz beigemischt sei. Aber dieses Verfahren erscheint noch viel gewagter wie die Bernatzikische Chloroformprobe, welche ja im D.A.-B. 4 aufgenommen war. Aber schon das D.A.-B. 5 hat sie wieder fallen lassen und Gehe & Co. schrieben dieserhalb in ihrem Handelsbericht für 1911:

„Das D.A.-B. 5 hat Prüfungsvorschriften auf Verfälschungen aufgenommen und die Probe der Löslichkeit in Chloroform durch die Ätherprobe ersetzt. Hierdurch sind zahlreiche Schwierigkeiten beseitigt worden. In Chloroform sind etwa 80% löslich.“

Auch die oft gerühmte Ammoniakprobe ist als unbrauchbar fallen gelassen worden.

Das D.A.-B. 6 schreibt folgende Prüfungen vor:

„Wird 1 g gepulvertes Jalapenharz mit 10 g Äther etwa 6 Stunden lang in einer verschlossenen Flasche häufig geschüttelt, die Lösung filtriert und Rückstand nebst Filter mit 5 ccm Äther nachgewaschen, so dürfen die vereinigten Filtrate beim Eindunsten und Trocknen höchstens 0,1 g Rückstand hinterlassen (Orizabharz, Kolophonium, andere Harze). Löst man diesen Rückstand in einigen Kubikzentimetern Weingeist und trinkt mit der Lösung einen Streifen Filtrierpapier, so darf dieser nach dem Trocknen durch 1 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (1 + 9) nicht blau gefärbt werden (Guajakharz). Eine Anreibung von 1 g Jalapenharz mit 10 g Wasser von 80° C muß ein farbloses Filtrat geben (unvorschriftsmäßige Herstellung, Aloe). Kocht man die Anreibung mit Wasser, so darf sie nach dem Abkühlen durch Jodlösung nicht blau gefärbt werden (Stärke).“

Nach Deér kann ein Zusatz von Kolophonium und Guajakharz auch durch die Liebermannsche Cholesterinreaktion nachgewiesen werden:

Jalapenharz verhält sich negativ gegen dieselbe und ein 5%iger Kolophoniumzusatz ist hierdurch nachweisbar.

Wenn auch die qualitativen Proben nicht allein ausschlaggebend sind, so kann man sie in vielen Fällen doch nicht ganz entbehren; nach Möglichkeit sollen sie aber durch quantitative Verfahren ersetzt oder mit ihnen kombiniert werden. Es sind dann im Laufe der Jahre eine ganze Reihe quantitativer Bestimmungen ausgeführt worden.

Über die quantitative Bestimmung von Jalapenharz und Scammonium in einem Gemisch von ihnen hat Pagniello berichtet. Er sagt, daß die mikroskopische Prüfung wertvolle Anhaltspunkte gäbe. Außerdem sei Jalapenharz unlöslich in siedendem Glycerin, in Benzol und in Petroläther, schwerlöslich in Äther, während Scammoniaharz sehr

leichtlöslich in Äther sei, so daß man schon dieses Verhalten zur Trennung und Bestimmung der beiden Harze benutzen könne. Seine Untersuchungen und Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Analysierte Probe	Feuchtigkeit %	Asche		Harzextrakt mit Alkohol		Harzextrakt mit Äther		Jalapenharz		Scammoniumharz	
		natürlich	getrocknet	natürlich	getrocknet	natürlich	getrocknet	natürlich	getrocknet	natürlich	getrocknet
Jalapenharz . .	16,22	3,87	4,62	7,22	8,62	0,28	0,33	7,22	8,62	—	—
Scammonium . .	8,35	4,27	4,66	67,27	73,88	67,76	74,42	—	—	67,57	74,15
Gemisch $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	11,78	4,13	4,68	36,42	41,38	32,24	33,24	3,51	4,37	32,91	36,91
Fremde Probe .	11,65	4,67	5,17	36,32	41,11	33,32	37,71	3,93	4,45	32,39	36,66

Die ersten analytischen Zahlen verdanken wir Kremel.

Derselbe fand:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Jalapin . . .	14,7	172,9	187,6
Jalapenharz .	12,9	119,8	132,7
„ . . .	12,1	120,7	132,8

Kremel sagt, daß die eine Sorte Jalapenharz selbst hergestellt sei, die andere dagegen sei Handelsprodukt. Bei der guten Übereinstimmung der Werte von zwei Harzen vollkommen verschiedener Provenienz ist der eingeschlagene Weg zur Prüfung — wie Kremel ausführt — der richtige. Ein Zusatz von Kolophonium dürfte vor allem die S.-Z. d. bedeutend erhöhen.

Beckurts und Brüche kommen an der Hand eines zahlreichen Untersuchungsmaterials zu dem Schlusse, daß das spez. Gew., die Löslichkeit in Alkohol, die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. zur Wertbestimmung des Jalapenharzes und zum Nachweis von Verfälschungen wohl brauchbar sind. Leider haben die Verfasser derartig verfälschte Harze nicht auf diese Weise untersucht, wenigstens hierüber nichts mitgeteilt.

Genannte Autoren fanden:

	Spez. Gew.	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
1.	1,143	15,0	110	125
2.	1,147	13,0	121	134
3.	1,150	18,0	111	129
4.	1,151	27,0	109	136
5.	1,149	11,0	118	129
6.	1,149	20,0	113	133
7.	1,149	14,0	126	140

Diese Zahlen stimmen mit denen von Kremel gut überein.

Über die quantitative Untersuchung von reinen selbsthergestellten und verfälschten Jalapenharzen berichtet K. Dieterich; derselbe teilt mit, daß W. Hampe im Helfenberger Laboratorium mehrere diesbezügliche Versuche angestellt hat, welche zu interessanten Resultaten insofern geführt haben, als sie die Einflüsse zeigen, welche zugesetzte Verfälschungen, wie Kolophonium, Guajakharz und Galipot auf die normalen Zahlen hervorbringen.

Es wurde zur Bestimmung der S.-Z. d. und V.-Z. h. folgendermaßen verfahren:

a) S.-Z. d. Man löst 0,5 g *Resina Jalapae* in 50 ccm Weingeist und titriert am besten in einem hohen Meßzylinder mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein.

b) V.-Z. h. Man löst 0,5 g in 50 ccm Weingeist, setzt 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge hinzu und erhitzt eine Stunde lang auf dem Wasserdampfbade. Nach dem Erkalten im lose verschlossenen Gefäß titriert man unter Beihilfe von Phenolphthalein mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück. Die auf 1 g Harz bezogene Anzahl Kubikzentimeter alkoholischer Kalilauge liefert mit 28,08 multipliziert die V.-Z. h.

Es ist dies dieselbe Methode (meist übliche, Spez. T. Einl.), nach welcher auch Kremel seine bedeutend tiefer liegenden Zahlen (s. w. o.) erhielt.

Auf diese Weise untersucht gaben zwei, aus verschiedenen *Tubera Jalapae* selbst hergestellte Harze sehr gut übereinstimmende Werte.

	I. <i>Resina Jalapae</i> ipse parat.	II. <i>Resina Jalapae</i> ipse parat.	Auf Trockensubstanz bezogen	
			I. <i>Resina Jalapae</i> mit 3,40 % Trockenverlust	II. <i>Resina Jalapae</i> mit 4,96 % Trockenverlust
S.-Z. d.	{ 26,58 27,13	27,30	27,52 28,09	28,72 28,72
V.-Z. h.	{ 244,72 —	234,04 234,04	253,32 —	246,30 246,30

Die Übereinstimmung dieser Zahlen mit denen von Kremel und Beckurts und Brüche ist keine gute; nur die S.-Z. zeigen annähernde Anlehnung. K. Dieterich hat der Ursache nicht nachgeforscht, worauf die Abweichungen begründet seien; lediglich in H.-A. 1900 gibt er der Vermutung Raum, die Handelsprodukte enthalten vielleicht Fremdkörper. Möglich ist aber auch, daß die Art der Darstellungs- und Behandlungsweise die Zahlen beeinflußt — vielleicht ist auch eine wechselnde Zusammensetzung des Harzes die Ursache. Jedenfalls sind auch in späteren Jahren von K. Dieterich selbst so hohe V.-Z. nicht mehr gefunden worden. Das ist aber im übrigen ohne Belang, denn die V.-Z. hat gerade beim Jalapenharz infolge der enormen Schwankungen vollständig an Bedeutung verloren. Cowie fand sogar V.-Z. bei:

Res. Jalap. fusc. von 333,338
Res. Jalap. alba von 417

und auch das D.A.-B. 6 läßt nur noch die S.-Z. bestimmen, für welche es 28 als Höchstgrenze zuläßt.

K. Dieterich fand später:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z.
(1900)	17,92—19,37	135,68—143,92	154,5—161,84
(1901)	24,56—28,10	134,4—140,55	162,4—165,11
(1902)	11,20	134,4	145,6
(1903)	11,2—14,0	130,0—154,0	141,2—168,00
(1904)	10,4—28,0	132,8—162,4	143,2—190,4
(1905)	11,2	137,2	148,4

Um den Wert der beschriebenen Prüfungsmethode zu ergründen, wurden von K. Dieterich Untersuchungen von absichtlich verfälschten Jalapenharzen angestellt. Es wurden drei der gebräuchlichsten Verfälschungen in nicht zu hohem Prozentsatze der als II angegebenen Resina Jalapae zugesetzt und folgende Resultate erhalten:

	Resina Jalapae ipse parat.	dieselbe mit 10% Kolophonium	dieselbe mit 20% Kolophonium	dieselbe mit 10% Resina Guajaci	dieselbe mit 20% Resina Guajaci	dieselbe mit 10% Gallipot	dieselbe mit 20% Gallipot
S.-Z. d.	{ 27,30	39,08	54,07	32,13	39,62	42,29	56,75
	{ 27,30	39,08	53,54	29,45	39,08	41,76	56,21
V.-Z. h.	{ 234,04	231,84	221,76	221,76	202,16	221,76	221,12
	{ 234,04	231,84	223,44	221,20	204,96	221,76	221,12

Kolophonium erhöht also schon in geringen Mengen die S.-Z. d. bedeutend; Resina Guajaci drückt die V.-Z. h. erheblich herab, und Gallipot wirkt wieder wie Kolophonium auf die S.-Z. d. erhöhend ein. Die Einflüsse sind bei kleinen Mengen von Verfälschungen schon augenscheinlich; dieselben werden, wenn es sich um höhere Prozentsätze derselben handelt, natürlich noch schärfer.

Weiterhin möge hier noch das Resultat der Untersuchung eines durch den Handel bezogenen Jalapenharzpulvers, welches absichtlich mit Gummipulver und nachträglich noch mit Kolophonium versetzt wurde, beigefügt sein.

	Resina Jalapae pulv. mit Gummi verfälscht	dieselbe mit 25% Kolophonium	dieselbe mit 50% Kolophonium
S.-Z. d.	{ 18,82	53,15	97,27
	{ 19,37	53,70	97,27
V.-Z. h.	{ 154,50	164,60	180,30
	{ 155,20	164,60	—

Auch hier sieht man die starke Erhöhung der S.-Z. beim Kolophoniumzusatz, während sich der Zusatz von Gummipulver in den Werten nicht ausdrückt.

Wert wird auch auf die Aschenbestimmung gelegt. Das D. A.-B. 6 schreibt als Höchstgehalt 1% und die Pharm. Nederl. IV 0,3% vor.

Es fanden:

K. Dieterich:

0,25 0,15 0,36 0,00%

Caesar und Loretz für:

Res. Jalap. tot.	0,10	0,16%
Res. Jalap. pulv. subt.	0,06%	

Feuchtigkeitsbestimmungen sind verhältnismäßig selten ausgeführt worden. Man könnte bei einem guten Jalapenharz 6% als oberste Grenze festlegen.

K. Dieterich fand:

6,70 und 7,09%

Cowie beschäftigte sich eingehend mit der Prüfung und Wertbestimmung von Jalapenharz; er schlug folgendes vor: Bestimmung der Feuchtigkeit, Asche, Löslichkeit in Äther, S.-Z., V.-Z., Prüfung auf Kolophonium mittels der Storch-Morawskischen Reaktion, auf Guajakharz mittels FeCl_3 und auf in Wasser lösliche Verunreinigungen. Er fand für:

I. Res. Jalapae alba: (2 Proben)	Feuchtigkeit.	3,0	3,1%
	Asche.	0,02	0,02%
	löslich in Äther	0,3	0,3%
	S.-Z.	2,8	2,8%
	V.-Z.	417	417
II. Jalapin:	S.-Z.	2,8	
	V.-Z.	408	
III. Res. Jalapae fusc.:	Feuchtigkeit.	5,0	5,6%
	Asche.	0,3	0,3%
	löslich in Äther	10,0	10,0%
	S.-Z.	14,0	11,2
	V.-Z.	333	338

Jalapin begann bei 140°C zu schmelzen und war bei 152°C vollständig geschmolzen; weißes Jalapenharz bei $145\text{--}150^\circ \text{C}$. Die optische Aktivität des ersteren war $[\alpha]_{\text{D}} = -39,5^\circ$, des letzteren $[\alpha]_{\text{D}} = -37,5^\circ$.

Guignes fand das optische Drehungsvermögen für Jalapenharz mit

$$[\alpha]_{\text{D}} = -23,3^\circ \text{ bis } -25^\circ$$

Auch Carbonylzahlen wurden bestimmt, und zwar von Kitt.

Kitt fand:

$$\text{C.-Z. } 1,02$$

Gregor und Bamberger bestimmten auch Methylzahlen vom Jalapenharz und fanden die Werte M.-Z. = 0.

Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

Über das Harz von *Conv. althaeoides* und brasilianisches Jalapenharz vgl. „Allgem. Eigenschaften“.

Die Untersuchung der Wurzelknollen von *Ipomeea hederacea* nahm Hooper vor; diejenige von *Ipomeea orizabensis* und von *Ipomeea horsfalliae* Power und Rogerson. Diese Autoren destillierten auch das alkoholische Extrakt der Wurzel von *Exogonium purga* Benth. mit Wasserdampf und erzielten 0,0033% eines hellgelben, beim Stehen

bald braun werdenden Öles von unangenehm, anhaftendem, rauchigem Geruch.

d_{20}°	0,8868
α_D^{20}	inaktiv
S.P.	80—160° (60 mm)

Die verdünnte alkoholische Lösung des Öles gab mit Eisenchlorid eine tief bräunlichrote Färbung.

Literatur.

Alcock, Ph. C. 1893, 196. — Beckurts u. Brüche, A. d. Ph. Bd. 230, 89. — Cripps, Ap.-Ztg. 1889, 453. — Dieterich, E., Ph. C. 1886, 395. — Flückiger, Ph. C. 1889, 679. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Guibourt, A. d. Ph. Bd. 164, 124. — Hager, Ph. C. 1882, 307. — Hirsch, Ph. C. 1893, 624. — Kitt, Ch.-Ztg. 1898, 358. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889, 33. — Kohlmann, A. d. Ph. Bd. 178, 67. — v. Ledden-Hulsebosch, Ph. C. 1891, 616. — Laneau, A. d. Ph. Bd. 160, 269. — Mylius, Ph. C. 1883, 51. — Pharmakopöe-Kommission, Ph. C. 1890, 377; A. d. Ph. Bd. 223, 145; Bd. 226, 1116. — Schwabe, A. d. Ph. Bd. 192, 161. — Schacht, A. d. Ph. Bd. 164, 124. — Thoms, Ph. C. 1890, 739, 767. — Turner u. Squibb, A. d. Ph. Bd. 226, 758. — Vulpius, Ph. C. 1883, 103. — Waage, Ap.-Ztg. 1891, 79. — Dieterich, K., H. A. 1900—05. — Adler, I.-D. Basel 1921. — North, Amer. Journ. 83, 515; Ph. Ztg. 57, 15. — Caesar u. Loretz, G.-B. u. H.-B. 1906, 1910, 1914, 1925. — Gehe & Co., G.-B. u. H.-B. 1905, 1908, 1911. — Moore, Ch.-Ztg. 1904, 363; Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 627. — Pagnello, Giorn. Farm. Chim. 55, 289. — Deér, Ap.-Ztg. 22, 862. — Cowie, Pharm. Journ. 4, 27, 363. — Guignes, Journ. de Pharm. d'Anvers, 1907, 384. — Power u. Rogerson, Journ. Chem. Soc. 101, 1—26; Amer. Journ. of Pharm. 82, 355 (1910). — Hooper, Pharm. Journ. 1906, 258. — Schweifinger, Ph. C. 41, 1, (1901); Ap.-Ztg. 1900, 860, 868; Ph. C. 42, 6 (1901). — Weigel, Ph. C. 43, 103 (1902); 44, 789 (1903); 45, 171 (1904); 45, 554 (1904); 51, 721 (1910). — Tschirch, H. u. H., 2. Aufl.; H. d. Pha., 2. Aufl., 2. — Wolff, Die natürl. Harze. — Gildemeister-Hoffmann, Die äther. Öle, 2. Aufl., 3.

41. Kino.

Abstammung und Heimat. Das gewöhnliche Amboina-Malabarkino stammt von *Pterocarpus Marsupium* (Papilionaceen). Das bengalische Kino von Buteaarten (Leguminosen), die australischen Kinosorten von Eucalyptusarten (Myrrtaceen) und Angophoraarten; die Stamm-pflanze des australischen Kino, der den einheimischen Namen „Culabah“ führt, ist ein 40—50 Fuß hoher Baum mit glatten oder feinflaumig behaarten Zweigen und großen, lanzettlichen, zwei Zoll langen, einhalb Zoll breiten Blättern: *Angophora Melanoxyloa*. Der Baum scheint im Habitus dem Eucalyptus zu ähneln; sein Tannin gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung; das Jamaicakino oder westindische Kino von *Coccoloba uvifera* (Polygoneen). Das afrikanische Kino stammt von *Pterocarpus erinaceus*. Kinoähnliche Pflanzensäfte liefern noch zahlreiche andere Bäume, wie Angophoraarten, *Ceratopetalum avetalum* und *gummiferum*, weiterhin *Millatia*arten (Leguminosen). Das Mexikanische Drachenblut von *Croton Draco* und das Drachenblut von Kolumbia und Venezuela stimmen mit dem Malabarkino (nach Schaer) überein. Kât-Jadikai ist ein Kino von *Myrristica malabaricum* und stimmt ebenfalls mit dem Malabarkino überein.

Flüssiges Kino stammt von *Angophora intermedia* (Queensland). Südfranzösisches, kultiviertes Kino stammt von *Eucalyptus leucoxylo* und *E. viminalis*. Kino von Kolombo, Bangley-Cruk, Eastwood kommen von *Angophora cordifolia*, *subvelutina*, *woodsiana*, *lanceolata* und *intermedia*. Kino von Botang und Blue Mountains kommen von *A. lanceolata*, jedoch nicht, wie fälschlich angenommen wird, von *Eucalyptus maculata* (nach Maiden). Fast scheint es, als ob Kino, je weniger es in der Medizin Verwendung findet, desto mehr in Pflanzen, die bisher noch nicht als dieses Sekret liefernd bekannt sind, aufgefunden wird. Nach Hickel, Cordemoy und Schlagdenhauffen führt auch *Dipterix odorata* Willd., welche bekanntlich die kumarinreichen Tonkabohnen liefert, in seiner primären und sekundären Stamm- und Zweigrinde gerbstoffhaltige Zellen, welche beim Verwunden (durch Einschnitten) ein Sekret ausfließen lassen, das sich mit kaum einer Ausnahme von dem bekannten Kino des Handels unterscheidet. Übrigens sollen auch andere *Dipterix*-arten ein kinoähnliches Produkt liefern. Die Gattung *Dipterix* gehört, ebenso wie die das gewöhnliche Kino des Handels liefernden Gattungen zur Familie der *Papilionaceen*.

Malabar, Afrika, Australien, Jamaika, Südfrankreich.

Chemische Bestandteile. Malabarkino enthält Kinogerbsäure (85%), Asche (13%), Kinorot, Protocatechusäure. Die von *Pterocarpus erinaceus* kommenden Sorten enthalten nach Flückiger Brenzcatechin. Das Kät-Jadikai von *Myristica malabaricum* enthält kleine Mengen von krystallinischem Calciumtartrat, sonst ist es wie Malabarkino zusammengesetzt. Während Kino von *Pterocarpus*-arten Protocatechusäure enthalten, haben die *Eucalyptus*-kinoarten außer diesem einen geringen Gehalt an Gallussäure (nach Kremel). Die Kinoarten von *Eucalyptus*-arten sind fast alle gummihaltig, es gibt sogar solche, welche nur Gummi enthalten, wie das Kino von *E. gigantea*.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Sowohl das Malabarkino (die gewöhnliche Handelssorte), wie die australischen Kinoarten von *Eucalyptus*- und *Angophora*-arten, ebenso die Kino anderer Abstammung stellen fast alle mehr oder weniger hell- oder dunkelrote Massen resp. Körner dar, die sehr adstringierend schmecken, den Speichel rot färben, in heißem Wasser, Alkalien, zum Teil auch in Alkohol löslich und mehr oder minder mit Pflanzenresten verunreinigt sind. Das australische Kino von *Eucalyptus*-arten bildet fast schwarze, glasharte Tränen, die in Wasser und Alkohol gallertartig aufquellen. Der Creek-Cum von *Eucalyptus rostrata* soll die beste Sorte darstellen.

Das bengalische Kino von *Butea*-arten bildet schwarze zerbrechliche Tränen, die in Wasser fast völlig löslich sind. Dieses Kino aus der Rinde von *Butea frondosa* ist nicht zu verwechseln mit dem gleichfalls von *B. fr.* stammenden Stocklack (s. Schellack).

Das Jamaikakino bildet schwarzbraune, spröde, kleine, am Bruch glänzende, sehr zerbrechliche Tränen oder Massen. Das afrikanische Kino, die KinSorten von *Angophora*-arten, wie das Kino von Kolombo, Bangley-Cruk, Eastwood, Botang, Blue Mountains,

weiterhin die Kinosorten von Ceratopetalumarten, das flüssige Kino von Queensland sind so gut wie nicht im Handel und haben nur an Ort und Stelle gewisse Bedeutung. Die dem Kino nahestehenden Drachenblute von Mexiko, Kolumbia, Venezuela sind ebenfalls nicht im Handel.

Über die Unterscheidung der Kinosorten von Eucalyptusarten nach Hartwich siehe Analyse.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Andere Kinosorten.

Analyse.

I. Malabarkino.

Eigentliche analytische Daten fehlen fast vollständig, so daß man auf die Löslichkeit und die sonstigen Eigenschaften angewiesen ist. Der Wert einer guten Kinosorte liegt im Tanningehalt, der Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Das Kino ist wenig in kaltem Wasser, mehr in heißem Wasser, Alkalien und Alkohol löslich. Die weingeistige Lösung gelatiniert leicht. Eisensulfatlösung gibt nach einiger Zeit grüne Färbung, auf Zusatz von essig- und kohlen-sauren Alkalien wird die Farbe violett. Eisenchlorid gibt einen grünen Niederschlag, der mit Alkalien purpurrot wird. Verdünnte Mineralsäuren erzeugen einen flockigen Niederschlag.

Will und Brauch studierten die Einflüsse, welche verschiedene Trockenprozesse auf das Malabarkino hervorbringen.

Die Verfasser ließen den Saft von Pterocarpus Marsupium verschiedenen Zubereitungsmethoden unterwerfen, nämlich:

Nr. 1. aufkochen und dann trocknen lassen, was mehrere Wochen dauerte;

Nr. 2. aufkochen und auf dem Dampfbade trocknen lassen, was nur vier Stunden in Anspruch nahm;

Nr. 3. in dünner Schicht ausbreiten und an der Sonne trocknen, was 12 Stunden dauerte;

Nr. 4. in dünner Schicht ausbreiten und 24 Stunden im Schatten trocknen;

Muster Nr. 5 war ein aus ungekochtem Saft bereitetes Malabarkino, Muster Nr. 6 ein aus aufgekochtem Saft bereitetes Malabarkino. Die einzelnen Muster, nach Nr. 1—4, resp. 6 erhalten, gaben folgende Resultate.

Nach Nr. 1 bestand aus kleinen, eckigen, rotbraunen Stücken, die ein terrakottafarbenes Pulver gaben und sich zu 57% in Wasser, zu 78% in rektifiziertem, zu 78,5% in reinem Alkohol lösten und 39,33% Gerbstoff und 1,13% Asche enthielten.

Nach Nr. 2. Kleine eckige, sehr zerbrechliche, rotbraune Stückchen mit klarer Oberfläche und durchscheinenden Ecken. Wasser löste 77,4%, rektifizierter Alkohol 85%, reiner Alkohol 84%, Gerbstoff 49,17%, Asche 1,1%.

Nach Nr. 3. Kleine regelmäßige, rötlich-schwarze Stücke zu 79,6% in Wasser, 81% in rektifiziertem Alkohol, 86,5% in reinem Alkohol löslich, 49,76% Gerbstoff und 1,0% Asche enthaltend.

Nach Nr. 4. Dünne, durchsichtige Lamellen von brillant roter Farbe, zu 77,6% in Wasser, 84% in rektifiziertem, 83,5% in reinem Alkohol löslich, 45,3% Gerbstoff und 1,3% Asche enthaltend.

Nr. 5. Kleine eckige Stückchen und dünne rubinrote, durchsichtige Lamellen, zu 77% in Wasser, 83% in rektifiziertem, 85% in reinem Alkohol löslich, 55,13% Gerbstoff und 0,8% Asche enthaltend.

Nr. 6. Eckige Stücke von sehr verschiedener Größe und schwarzbrauner Farbe, in Wasser zu 58%, rektifiziertem Alkohol zu 77%, reinem Alkohol 79,5% löslich, 41,12% Gerbstoff und 0,7% Asche enthaltend.

Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß die an der Sonne oder durch künstliche Wärme getrockneten Sorten miteinander gut übereinstimmen und daß es nicht vorteilhaft ist, den Saft vor dem Trocknen aufzukochen. Das von den Verfassern ebenfalls untersuchte Sambesikino erwies sich als ein minderwertiges Produkt und war jedenfalls unrationell zubereitet.

C. B. Breidenbach fand bei der Untersuchung verschiedener Kinosorten als Höchstgehalt 2,8% und als niedrigste Grenze 1,2% Asche.

In Äther löslich	0,29— 0,81 %
„ Alkohol absolut löslich	94,00—99,00 %
„ „ 95% löslich	90,00—97,40 %
„ Wasser löslich	10,00—17,90 %

Das echte Malabarkino war nach Christy & Co. während einer Reihe von Jahren vom europäischen Markte fast ganz verschwunden, ist jetzt aber wieder in genügenden Mengen zu haben. Die Verfasser untersuchten eine Reihe von Handelsmustern, unter denen sich nur ein einziges echtes (Nr. 6) befand mit folgenden Ergebnissen:

Aussehen	Aschen- gehalt	Löslichkeit in Wasser	Löslich in Spir. vini rect.	Tanninge- halt (nach Löwen- thal)
1. Schwarz, zerrieben rotbraun	4,0 % grau	zum größten Teil, Lösung dunkelrot	weniger als halb	34,4 %
2. Violettschwarz	2,8 % weiß	fast vollständig hell- rote Lösung	drei Viertel	39,9 %
3. Granatrote Tropfen, an der Rinde hängend	6,0 % grau	zum größten Teil, Portwein-Farbe	gelatiniert	28,0 %
4. Schwarz, zerrieben rot	3,4 % weiß	fast vollständig, dunkle Portw.-Farbe	—	26,2 %
5. Intensiv schwarz, zerrieben braun	7,0 % grau	weniger als halb, Portwein-Farbe	—	14,2 %
6. Echter Kino, granatrot	1,75 % weiß	ca. drei Viertel, hell- rote Lösung	fast voll- ständig	52,0 %

Das Malabar-Amboinakino ist augenblicklich die einzige Sorte, welche z. B. als Tinktur medizinische Verwendung verwendet. Die übrigen Kinosorten finden fast alle technische Verwendung zum Färben und Gerben. Mit Malabarkino stimmen auch gewisse Drachenblutsorten (s. o.) und südfranzösische Kulturkinos von Eucalyptusarten überein.

Caesar und Loretz fassen ihre diesbezüglichen Untersuchungen folgendermaßen zusammen:

Wir haben uns in den letzten Jahren etwas eingehender mit der Prüfung dieser Droge befaßt und sind dabei zunächst zu dem Resultat gekommen, daß die verschiedenen Handelssorten außerordentlich starke Abweichungen untereinander zeigen und die dafür angegebenen Preise oft in absolut keinem richtigen Verhältnis mit den tatsächlichen Wertverhältnissen derselben und ihrer qualitativen Beschaffenheit nach stehen. Für die allgemeine Wertbeurteilung eines Kino kommt sein Tanningehalt, seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie sein Verbrennungsrückstand in Betracht, weniger dagegen die vielfach oft ganz willkürlichen Klassifizierungen nach den verschiedenen Produktionsgebieten.

Der besseren Übersicht halber lassen wir nachstehend die Resultate unserer diesjährigen Kinoprüfungen folgen:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Löslichkeit in Alkohol 90%	97,94	97,60	97,24	96,67	96,74	97,70	93,54	97,43	89,67
Löslichkeit in Wasser . . .	86,00	97,07	96,48	97,57	95,86	91,43	89,07	96,99	90,89
Tannin . . .	60,38	59,31	53,17	47,60	58,51	58,32	55,20	52,73	43,82
Asche . . .	2,79	1,26	0,77	1,11	1,58	0,53	0,91	0,80	6,23
Wassergehalt .	12,24	17,57	17,11	16,91	17,24	17,72	8,51	10,87	12,18

Nr. 1—8 sind beste Handelssorten von *Pterocarpus Marsupium* und *erinaceus*, Nr. 9 ein zweifelhaftes afrikanisches Kino, wobei sich die wässerigen und alkoholischen Lösungen auffallend hell, trübe und fast unfiltrierbar erwiesen. Die Tanninbestimmungen wurden in der bekannten Weise mittels Bleiessig ausgeführt.

Dieselben Autoren teilen 1900 folgende Befunde mit:

	1	2	3	4	5	6
	%	%	%	%	%	%
Löslichkeit in Alkohol 90% .	99,39	98,30	98,75	98,57	96,13	99,00
Löslichkeit in Wasser . . .	99,12	98,19	98,65	97,88	97,20	98,00
Tannin	78,95	46,73	55,90	75,35	57,98	50,30
Asche	0,976	1,20	1,57	1,32	1,21	0,97
Wassergehalt	14,70	14,14	14,54	15,99	14,80	15,81

Nach dem Erg.-Buch 4 zum D.A.-B. darf der Aschengehalt des Kino höchstens 2% betragen. Caesar und Loretz haben in den letzten Jahren systematische Aschenbestimmungen durchgeführt und dabei gleichzeitig auch das in 10%iger Salzsäure Unlösliche ermittelt. Sie fanden:

	Asche %	in 10%iger HCl Unlösliches (Sand) %
Kino ver. pulv. subt.	11,0	9,4
Kino	4,06	2,8
Kino natur.	2,00	0,6
Kino pulv. gröss.	2,20	0,52
Kino pulv. subt.	2,10	0,70

Von den Pharmakopöen verlangt:

Pharm. Helv. IV	2%
„ Brit. V	2,5%
„ U. S. A. IX	3,0%
„ Japan. III	5,0% Asche

Hooper fand in 9 Mustern Malabarkino:

Wasser	12,2—15,7%
Gerbstoff	70,0—83,4%
Nichtgerbstoff	1,1—11,5%
Unlösliches	0—5,1%
Asche	2—2,3%
Der Gerbstoff der getrockneten Substanz betrug	80,2—96,5%

II. Australische Kinosorten.

Maiden gibt für neues australisches Kino von *Milletia megasperma* (das erste Vorkommen von Kino in einer australischen Leguminose!) folgende Daten an:

Gerbsäure	78,0%	Asche	0,8%
Wasser	20,0%	unlöslich	0,9%

Nach Maiden geben fast alle Kinosorten mit Wasser eine trübe Lösung. Fast alle Eucalyptuskinosorten sind in Alkohol teilweise löslich, nur das Kino von *E. gigantea* enthält soviel Gummi, daß es in Alkohol ganz unlöslich ist. Maiden fand für flüssiges Kino von *Angophora intermedia* (Queensland):

Spez. Gew.	1,022
Gerbsäure	3,048%
in Äther löslich	0,150%

Das ätherische Extrakt bestand aus Catechin und Harz.

Nach Kremel enthalten alle Eucalyptuskinosorten neben Protocatechusäure auch Gallussäure.

Wiesner fand im Eucalyptuskino 15—17% Wasser, Spuren Asche, fast überall Gummi (das von *E. gigantea* besteht nur aus Gummi), Catechin, Brenzcatechin. Spez. Gew. 1,11—1,14; in Wasser sinken diese Kinosorten unter, die Lösungen schäumen. Diese wässerigen Lösungen geben mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag, mit verdünnter Schwefelsäure eine blaßrote Fällung.

Heckel und Schlagdenhauffen konstatierten, daß das südfranzösische Kino von *Eucalyptus leucoxylo*n und *E. viminalis* mit dem Malabarkino übereinstimmt; folgende Tabelle geben Verf. als Beleg:

Kino von <i>Eucalyptus leucoxylo</i> n		Kino von <i>Eucalyptus viminalis</i>	
Feuchtigkeit	18,94		7,083
Salze	1,32		—
Tannin u. Catechin	74,95		92,667
Gummi	2,74	Asche	0,250
Holzreste	1,51		100,000
Verlust	0,54		
	<u>100,00</u>		

Zur Unterscheidung der Eucalyptus-, überhaupt der wichtigsten australischen Kinosorten gibt Hartwich folgende Übersicht:

a) Die Kino folgender Arten sind in Wasser und Alkohol völlig löslich (Rubinkino):

E. amygdalina Lab., *E. eugenioides* Sieber, *E. haemastoma* Smith, *E. macrorhyncha* F. v. M., *E. pilularis* Smith, *E. piperita* Smith, *E. sieberiana* F. v. M., *E. stellulata* Sieber, *E. melliodora* E. Cuom., *E. obliqua* L'Hérit.

b) die Kino folgender Arten sind nur zum Teil in Alkohol löslich, der aus Gummi bestehende Rückstand löst sich in Wasser fast vollständig auf:

*E. leucoxylo*n F. v. M., *E. paniculata* Sm., *E. resinifera* Sm., *E. robusta* Sm., *E. saligna*, Sm., *E. siderophloia* Benth.

c) die Kino folgender Arten lösen sich in Alkohol trübe mit gelber bis orangebrauner Farbe:

E. gonioalyx F. v. M., *E. hemiphloia* F. v. M., *E. rostrata* Schl., *E. punctata* DC., *E. odorata* Behr, *E. Gunii* Hook, *E. Stuartiana* F. v. M., *E. viminalis* Labill., *E. terminalis* F. v. M., *C. corymbosa* Sm., *E. microcorys* F. v. M., *E. maculata* Hook.

III. Afrikanisches Kino und westindisches Jamaicakino.

Nach Francis gibt das Kino von *Pterocarpus erinaceus* ebenso westindisches Jamaicakino Tinkturen, die wenig haltbar sind und schneller gelatinieren als diejenigen aus Malabarkino. Thoms untersuchte ebenfalls ein Kino von *Pt. erinaceus* und berichtet folgendes:

„Dasselbe stammte von *Pterocarpus erinaceus* Poir, einem Baume, der in der Suahelisprache bald ‚Mninga‘ bald ‚Mninga‘ genannt wird.

Die Probe bildet kleine, leicht zerbröckelnde, eckige Stücke von dunkelroter Farbe. Die dünnen Splitter sind klar durchsichtig. In vier Teilen heißen Wassers ist das Kino völlig löslich; die wässrige Lösung schmeckt herbe und reagiert sauer. Die kalt bereitete wässrige Lösung wird durch Ferrosulfat unter Zusatz von Brunnenwasser violett, durch Hinzufügen von Natronlauge rot. Kalkwasser bewirkt einen braunen Niederschlag, die Kinogersäure geht bei längerem Kochen in das charakteristische Kinorot über. Viele Metallsalze rufen in der wässrigen Lösung starke Fällungen hervor. In Weingeist ist das Kino mit roter Farbe mäßig löslich. Beim Veraschen des Kinos hinterblieben 0,78% einer rein weißen Asche. Versuche, aus der kleinen Probe das krystallisierte Kinoin herzustellen, schlugen fehl. Aus der Untersuchung ergibt sich, daß das Kino aus Kilossa sowohl hinsichtlich seines physikalischen wie chemischen Verhaltens alle charakteristischen Eigenschaften eines echten Kinos zeigt. Der geringe Aschengehalt von 0,78% (Flückiger gibt für Kino gegen 6% Asche an) stempelt es überhaupt zu einer sehr guten Handelsmarke.“

IV. Bengalisches (Butea-)¹ Kino.

Dasselbe ist in zwei Sorten an Ort und Stelle im Gebrauch.

Flückiger unterscheidet: Eine aus flachen Stückchen oder gerundeten Körnern von dunkelroter, fast schwarzer Farbe und eine zweite, weit heller rote, aus kleinen stalaktitenförmigen Stücken gebildet. Die erstere enthält ungefähr zur Hälfte eine in Alkohol lösliche Substanz und ebensoviel Schleim, der bei der zweiten so vorwaltet, daß sie in kaltem Wasser fast völlig löslich ist. Mit Kalilauge verwandelt sich das Kino in eine carminrote gefärbte Gelatine, mit Eisenchlorid wird es grün.

Nach A. Schmidt ist das Buteakino in Alkohol weniger löslich als das Malabarkino.

Der Kât-Jadikai, Kino von *Myristica Malabarica* zeigt nach Schaer nur geringe Unterschiede zum Malabarkino; es unterscheidet sich jedoch von diesem und wohl auch anderen Kinosorten dadurch, daß es kleine Mengen von krystallinischem Calciumtartrat enthält.

Hooper untersuchte ein Buteakino und fand:

Wasser	12,70%	Unlösliches . .	31,54%
Tannin	32,60%	Asche	15,40%
Nichttannin . .	8,80%		

Dieses Harz kann als Ersatz der echten Droge nicht in Frage kommen.

Literatur.

Breidenbach, C.H., A.d.Ph. Bd. 227, 523. — Caesaru. Loretz, G.-B.u.H.-B. 1899, 1900, 1925, 1926, 1927, 1928. — Francis, Ap.-Ztg. 1896, 783. — Heckel u. Schlagdenhaufen, Ap.-Ztg. 1890, 500. — Kremel, A. d. Ph. Bd. 221, 542. — Maiden, Ap.-Ztg. 1891, R. 6; 1893, R. 5, 40, 63. — Schmidt, A., Ap.-Ztg. 1896, 274. — Schaer, Ap.-Ztg. 1896, 757; 1897, 660. — Thoms, Ap.-Ztg. 1899, Nr. 19. — Wiesner, A. d. Ph. Bd. 199, 76. — Güth, Ph. C. 1912. 1057. — Weigel, Ph. C. 46, 166 (1905); Ber. D. pharm. Ges. 1903, 10. — Tschirch, H. d. Pha. III, 1; E.-B. z. D. A.-B. — Hooper, Pharm. Journ. 64, 664.

42. Kolophonium.

Kolophonium, officinell im D. A.-B. 6.

Abstammung und Heimat. Verschiedene Pinusarten; Kolophonium ist der wasserfreie Destillationsrückstand der aus verschiedenen Pinusarten gewonnenen Terpentine, besonders von *P. Laricio*, *P. Pinaster*, *P. australis*, *P. Taeda* u. a. m.

Amerika, Europa.

Chemische Bestandteile. Trotz zahlreicher wertvoller Arbeiten ist die chemische Zusammensetzung des Kolophoniums noch sehr umstritten. Sicher erwiesen ist, daß es ein Gemisch verschiedener Harzsäuren ist. Im französischen, spanischen und portugiesischen Harz findet man vorwiegend Pimarsäure, im amerikanischen Abietinsäure. Außerdem findet man in den dunklen Sorten steigende Mengen von Oxysäuren und Kolophonsäuren (petrolätherunlösliche Harzsäuren)

¹ Kino von *Butea frondosa* darf nicht mit dem Stocklack (s. Schellack) von *Butea frondosa* verwechselt werden.

und unverseifbare Stoffe von resenartigem Charakter. Daß Kolophonium das Anhydrid der Abietinsäure sei, ist unrichtig. Weiter wurden im Kolophonium gefunden Protocatechusäure, Bitterstoff und Äther und Laktone (letztere nach Henriques). Mineralbestandteile finden sich ebenfalls. Über die Chemie des Kolophoniums ist eingehend berichtet in Tschirch und Stock, Handbuch der Harze.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Die Kolophoniumsorten stellen helle, fast weiße bis dunkelbraunrote, in jedem Fall feste durchsichtige Massen dar, die spröde glasglänzend sind, ein fast weißes Pulver geben, in der Hand erweichen und sich in heißem Alkohol vollständig lösen. Die einzelnen Sorten entstehen dadurch, daß eine kurze und geringe, oder eine längere und intensivere Hitze angewandt wird.

Während die hellen Sorten für wertvoller gelten und beispielsweise für pharmazeutische Zwecke als brauchbarer, ziehen andere Konsumenten die dunkleren Sorten vor; die Farbe ist für die Brauchbarkeit also nicht entscheidend, wengleich die helleren Sorten teurer bezahlt werden. Im Handel unterscheidet man das Kolophonium nach der Herkunft (amerikanisches, französisches, spanisches, portugiesisches, griechisches usw.) und der Farbe. Die Farbe bezeichnet man mit Buchstaben:

Französisches Harz: Exselsior, AAAAA, AAAA, AAA, AA, AB, WW, WG, N, M, K, J, H, G, F, E.

Amerikanisches Harz: WW, WG, N, M, K, J, H, G, F, E, D, B.

Spanisches Harz (die in Klammer beigefügten Bezeichnungen sind die entsprechenden französischen Marken): Exselsior, Ie (AAAA), Is (AAA), Ic (AA), II (AB), III (WW), IV (WG), V (N), VI (K), VII (J), VIII (G), IX (F), X, XI (CD), XII (AB).

Portugiesisches Harz: entspricht der Type FGHJ.

Griechisches Harz: entspricht der Type F.

Die amerikanischen Bezeichnungen für Harz und Terpentinöl sind durch Gesetz vom 11. 2. 24 geregelt und es bedeutet:

1. Naval Stores, Terpentinöl und Harz.
2. Terpentinöl, sowohl Balsam- wie Holzterpentinöl.
3. Gum spirits of turpentine, Terpentinöl vom Balsam lebender Bäume.
4. Wood turpentine, Holzterpentinöl, das durch trockene oder durch Dampfdestillation gewonnen ist.
5. Dampfdestilliertes Holzterpentinöl, solches, das durch Dampf aus dem im Holz befindlichen Balsam gewonnen wurde oder aus extrahiertem dampfdestilliert wurde.
6. Trockendestilliertes Holzterpentinöl, solches Terpentinöl, das durch trockene Destillation erzeugt ist.
7. „Rosin“ bedeutet Balsamharz und Holzharz.
8. Balsamharz „gum rosin“ das Harz, das nach Destillation der Balsame zurückbleibt.
9. Wood rosin (Holzharz), das Harz, welches nach der Dampfdestillation von Holzterpentinöl zurückbleibt.

Die Standardsorten sollen je nachdem als „gum rosin“ oder „wood rosin“ und mit den Buchstaben: X, WW, WG, N, M, K, J, H, G, F, E, D, B und OP bezeichnet werden.

Wenn ein Harz sichtbare Abietinsäurekristalle enthält, so erfolgt der Zusatz „Cr“ hinter den die Helligkeit kennzeichnenden Buchstaben. Auch diese Harze sind als „gum“ oder „wood“ rosin zu bezeichnen.

Die Farbtiefen der Harze sind nicht absolut gleichmäßig und Standard aus früheren Jahren stimmen nicht immer mit denen aus späteren Jahren überein. Es ist aber im Harzhandel unbedingt erforderlich, ein unveränderliches Maß für die Farben zu haben, damit nicht nur die bestimmten Nuancen bei Wiederholung von Aufträgen, sondern

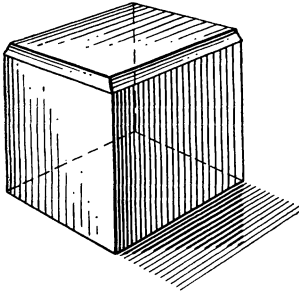


Abb. 8. Unveränderlicher Harzfarbwürfel.

auch bei Differenzen über Lieferungen einwandfrei festgelegt sind. Ein derart absolut zuverlässiges Mittel bilden die Harzfarbsätze¹; sie bestehen aus optisch bearbeiteten Glaswürfeln, auf deren Oberseite eine ebenfalls optisch bearbeitete unveränderliche Farbplatte aus Massivglas aufgekittet ist. Mit diesen Farbsätzen können jederzeit die Farben auf einfachste Weise bestimmt und nachgeprüft werden. Die Würfel (Abb. 8) haben die Größe 22 × 22 mm; die Bezeichnungen sind eingraviert.

Fonrobert und Pallauf haben für eine Anzahl französischer und amerikanischer Harze die Farbzahlen festgelegt; die Werte sind in nachstehender Tabelle verzeichnet. Diese Autoren verstehen unter der „Farbzahl“ die Konzentration einer Jodjodkaliumlösung (ausgedrückt in mg freiem Jod in 100 ccm), bei der die Jodlösung gleiche Färbung wie das Harz aufweist, wenn in einer 10 mm dicken Schicht beobachtet wird:

französ. Harz	Farbzahl	amerik. Harz	Farbzahl
AAAAAA	7,5	X	12,5
AAAAA	8,0	WW	19,0
AAAA	8,5	WG	24,0
AAA	10,0	N	29,0
AA	12,5	M	36,0
AB	16,0	L	44,0
WW	18,0	J	65,0
WG	22,0	H	87,0
N	23,5	G	136,0
M	42,0	F	240,0
K	59,0	E	400,0
J	67,0	D	800,0
H	84,0		
E	1000,0		
D	1400,0		

¹ Die Harzfarbsätze werden von der Firma F. Hellige & Co., Fabrik wissenschaftlicher Apparate, in Freiburg i. Br. hergestellt und in den Handel gebracht.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Bei dem billigen Preis des Kolophoniums kommen nur mechanische Verunreinigungen in Frage und das um so mehr, als das Kolophonium selbst ein beliebtes Verfälschungsmittel z. B. für Dammar, Guajakharz, Drachenblut, Styrax, Benzoe usw. darstellt.

Analyse. Zum Nachweis des Kolophoniums und Fichtenharzes in hellgefärbten Harzen kann die Storch-Morawskische Reaktion angewendet werden; einen völlig sicheren Schluß auf Grund dieser Farbenreaktion ist jedoch deshalb gewagt, weil eine Anzahl Harze auch in Essigsäure gelöst, auf Zusatz von Schwefelsäure eine rote Farbe geben, und die rote Farbe auf Zusatz von Schwefelsäure eine so allgemeine und wenig spezifische Reaktion ist, daß sie einen besonderen Wert kaum beanspruchen kann. Für dunkelgefärbte Harze kann die Reaktion selbstredend überhaupt nicht in Betracht kommen.

Hickes und Foerster empfehlen zum Kolophoniumnachweis Halphens Reagens.

Sans gibt folgende Reaktion an:

Erhitzt man Kolophonium oder eine Kolophonium enthaltende Substanz vorsichtig mit etwas Methylsulfat, so erhält man eine rote Färbung, die in tiefviolett übergeht. Bei Erhöhung der Temperatur geht die Farbe in hellbraun über.

Die Reaktion, die auch Spuren von Kolophonium anzeigt, ist charakteristischer als die Storch-Morawskische und einfacher als die Halphensche Reaktion.

Anstatt Methylsulfat kann man auch Äthylsulfat nehmen. Aber auch diese Reaktion bedarf eingehender Nachprüfung.

Für Kolophonium liegen eine ganze Anzahl von Untersuchungen vor. Die einzelnen Autoren bestimmten spez. Gew., Löslichkeit, Asche, S.-Z., V.-Z. und Ä.-Z. Da Ester im Kolophonium nicht vorhanden sind, ist eine E.-Z. unmöglich; dieselben sind einfach in Ä.-Z. umzubenennen, wie dies auch in den folgenden Zahlen schon geschehen ist. K. Dieterich bestimmte spez. Gew., S.-Z. ind., Petroläther-unlösliches, Asche und Löslichkeitsverhältnisse. Goldschmidt und Weiß schlagen ferner vor, die seifensiederisch verwertbaren Anteile der Harze zu bestimmen und geben hierfür eine besondere Methode an (siehe später).

Die einzelnen Autoren erhielten folgende Werte:

A. Kremel fand:

	licht	dunkel	amerik.	englisch
S.-Z. d. . . .	163,2	151,1	173,0	169,1

Kremel bestimmte nur die S.-Z. d., und zwar so, daß er Kolophonium in Alkohol löste und mit Alkali direkt titrierte.

Williams erwähnte, daß mit der Reinheit der Sorte die S.-Z. d. zunehme; er fand:

0,13—0,34% Wasser
0,02—1,20% Asche

von Schmidt und Erban fanden folgende Löslichkeit:

Alkohol	vollständig löslich
Äther	„ „
Methylalkohol	„ „
Amylalkohol	„ „
Benzol	„ „
Petroläther	fast ganz löslich
Aceton	vollständig löslich
Eisessig	„ „
Chloroform	„ „
Schwefelkohlenstoff	„ „
Terpentinöl	„ „

Als S.-Z. d. fanden diese Autoren	146,0
V.-Z. h.	167,1
Ä.-Z.	21,1

E. Dieterich fand:

S.-Z. d.	151,70—176,70
Spez. Gew.	1,071—1,083

Derselbe bestimmte nur S.-Z. d., und zwar durch direkte Titration, wie Kremel.

Beckurts und Brüche fanden:

	rot	weiß	gelb	braun
Spez. Gew.	1,071—1,080	1,068	1,067	1,081
S.-Z. d.	173—186	180	185	181
Ä.-Z.	0—12	0	0	0
V.-Z. h.	179—193	180	185	181

Diese Autoren titrierten ebenfalls direkt.

K. Dieterich hat für Kolophonium folgende einheitliche Methode vorgeschlagen:

a) *Bestimmung des spez. Gewichtes.*

Man stellt sich Kochsalzlösungen von 1,070—1,085 spez. Gew. bei 15° C her. In diese Lösungen bringt man bei derselben Temperatur der Reihe nach einige Stückchen Kolophonium. Dieselben haben das spez. Gew. derjenigen Lösung, in welcher sie in der Schwebe bleiben. Bei der Auswahl der Stückchen hat man sorgfältig darauf zu achten, daß dieselben keine Risse, Luftblasen oder Verunreinigungen enthalten.

Auch kann man sich zur Bestimmung des spez. Gew. beim Kolophonium mit Vorteil der Mohr-Westphalschen Waage bedienen, und zwar nach der bei Bienenwachs üblichen Methode: Man läßt die Wägeschälchen außerhalb des in einem Becherglas befindlichen Wassers von 15° C hängen, so daß nur der unterhalb des Schälchens befestigte Bügel eintaucht, bringt den Wachskegel auf das Schälchen und stellt durch Reiter das Gleichgewicht her. Ersetzt man nun den Wachskegel durch Gewichte, so erhält man das Gewicht desselben in der Luft (= p), klemmt man hierauf den Wachskegel in dem im Wasser befindlichen Bügel und bestimmt den Auftrieb (= v), so erhält man das spez. Gew. direkt durch Division nach der bekannten Formel

$$S = \frac{p}{v}.$$

b) S.-Z. ind.

1 g fein zerriebenes Kolophonium übergießt man mit 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge, läßt zwei Stunden — jedenfalls bis alles gelöst ist — verschlossen stehen und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der ccm Kalilauge, welche gebunden wurden, gibt mit 28,08 multipliziert die S.-Z. ind. Wasserzusatz ist unter allen Umständen zu vermeiden. Ein nebenhergehender blinder Versuch — ohne Kolophonium — kontrolliert den Wirkungswert der Lauge.

Die Verwendung alkoholischer Lauge ist unter allen Umständen erforderlich, weil mit wässriger Lauge durchaus unrichtige Zahlen erhalten werden, d. h. solche, die weit unter den tatsächlichen Zahlen liegen. Ein Wasserzusatz soll deshalb vermieden werden, weil hierdurch die Harzseife zersetzt wird.

Während K. Dieterich fand, daß die direkte Titration niedrigere Werte gibt als die indirekte Bestimmung, zeigte es sich an umfangreichem Zahlenmaterial, daß beide Werte gut übereinstimmen.

K. Dieterich stellt an ein Kolophonium zur Prüfung der Reinheit auf einheitlichem Wege folgende Anforderungen, wobei zu bemerken ist, daß für technische und pharmazeutische Zwecke noch einige andere Punkte maßgebend sind, die dem speziellen Betrieb anheimgegeben werden müssen, da sie zu verschieden sind, um in einer einheitlichen Methode abgehandelt zu werden.

Während z. B. für pharmazeutische Zwecke ein sehr helles Kolophonium den Vorzug verdient, wird die Färbung für gewisse technische Zwecke keine hervorragende Rolle spielen.

„Das Kolophonium sei möglichst hell und gebe mit Wasser ausgekocht beim Versetzen des wässrigen Filtrates mit Eisenchlorid eine möglichst schwache Farbenreaktion.

Das Kolophonium sei fast aschefrei (ohne wägbare Rückstände) und sei völlig löslich in Alkohol, ätherischen Ölen, Aceton, Äther, Chloroform, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, teilweise löslich in Benzin, Petroleum und Petroläther.

Die S.-Z. — wie oben durch Rücktitration bestimmt — schwanke zwischen rund 145—185, das spezifische Gewicht schwanke zwischen 1,045—1,085.“

Die Bestimmung der Ä.-Z. oder der Henriquesschen k. Ä.-Z. kann man so ausführen, daß man das Kolophonium heiß nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T. Einl.) verseift und von dieser V.-Z. h. die S.-Z. d. abzieht. Die Differenz ist die k. Ä.-Z.

Die von K. Dieterich aufgestellte Forderung, daß das Kolophonium nur 7% petrolätherunlösliche Anteile haben soll, ist nicht haltbar, da — wenn auch selten — gute Sorten von Kolophonium im Handel sind, die mehr als obige Menge unlöslichen Rückstand zeigen. Die Forderung K. Dieterichs, daß sich Kolophonium nur „teilweise“ in Benzin

lösen soll, stimmt mit dem D. A.-B. 6 überein; sie sollte zweckmäßig in „fast löslich“ geändert werden, denn das Petrolätherlösliche ist doch meist sehr hoch. Ebenso unverständlich ist die D. A.-B. 6-Forderung der „fast völligen“ Löslichkeit im Benzol; hierin löst sich Kolophonium stets vollständig.

Die Begrenzung der S.-Z. auf 145—185 kann im allgemeinen bestehen bleiben; es sind jedoch auch niedrigere Zahlen wie 145 beobachtet worden. Das D. A.-B. 6 begrenzt sogar die S.-Z. auf 151,5—172,6. Daß sich Kolophonium beim Lagern an der Luft verändert, ist von Weger, Fahrion, Goldschmidt und Weiß u. a. festgestellt worden; hierdurch werden Zahlenänderungen hervorgerufen. Daß sich Kolophonium auch beim Lagern in geschlossenen Gefäßen verändert, zeigten Veitch und Sterling. Sie bewahrten Kolophonium in geschlossenen Gläsern bei diffusem Licht und fanden:

Zeit	Sorte	S.-Z.	V.-Z.	J.-Z. nach Wijs	Schmelzpunkt °C		Unver- seif- bares %
					erweicht	flüssig	
sofort.	WW	163,1	173,2	228,1	50,9	63,8	7,5
nach 2 Wochen	WW	156,0	180,2	205,5	57,7	71,8	7,5
nach 6 Wochen	WW	155,0	181,6	175,9	62,8	75,1	—
ges. Änderung .	—	- 8,1	+ 8,4	- 52,2	+ 11,9	+ 11,3	—
sofort.	M 1	164,2	174,1	224,1	53,6	65,2	7,2
nach 3 Wochen	M 1	155,4	182,7	197,1	61,7	74,7	7,2
nach 6 Wochen	M 1	154,9	183,0	175,5	63,6	76,1	—
ges. Änderung .	—	- 9,3	+ 8,9	- 48,6	+ 10,0	+ 10,9	—
sofort.	M 2	164,9	176,0	224,7	53,9	65,0	7,8
nach 2 Wochen	M 2	158,0	182,5	200,5	60,8	71,8	7,8
nach 6 Wochen	M 2	156,7	183,5	174,2	63,7	76,0	—
ges. Änderung .	—	- 9,2	+ 7,5	- 50,5	+ 9,8	+ 11,0	—
sofort.	H 1	164,3	176,2	215,7	59,3	70,7	8,3
nach 1 Woche .	H 1	161,4	179,0	198,8	62,2	74,4	8,4
nach 6 Wochen	H 1	156,9	183,1	167,2	69,4	80,1	—
ges. Änderung .	—	- 7,4	+ 6,9	- 48,5	+ 10,1	+ 9,4	—
sofort.	H 2	168,3	179,0	220,6	59,8	70,8	8,0
nach 2 Wochen	H 2	164,1	182,8	201,1	64,8	77,9	8,0
nach 6 Wochen	H 2	163,0	184,1	173,3	68,7	80,3	—
ges. Änderung .	—	- 5,3	+ 5,1	- 47,3	- 8,9	+ 9,5	—
sofort.	E	161,7	172,8	214,0	61,2	71,9	9,5
nach 3 Wochen	E	155,1	179,8	181,5	67,5	78,4	9,4
nach 6 Wochen	E	154,9	180,0	163,3	70,1	81,2	—
ges. Änderung .	—	+ 6,8	+ 7,2	- 2,7	+ 8,9	+ 9,3	—

Aus dieser Tabelle ersieht man deutlich die Änderungen: Abnahme S.-Z. und J.-Z.; Steigen der V.-Z. und des Schm.P. bei gleichbleibendem Gehalt an Unverseifbarem.

Auch beim Erhitzen des Kolophoniums geben sich außerordentliche Einwirkungen auf die Konstanten zu erkennen. L. Gerstacker stellte darüber Versuche an. Er trieb durch direkte Feuerdestillation die Harzöle ab und erhielt nach Abgang des leichten Harzöles Harz I und des schweren Harzöles Harz II. Die gefundenen Zahlen zeigt folgende Tabelle:

Nr.	ursprüngliches Harz		dest. Harz I		dest. Harz II		leichtes Harzöl		schweres Harzöl	
	S.-Z.	V.-Z.	S.-Z.	V.-Z.	S.-Z.	V.-Z.	S.-Z.	V.-Z.	S.-Z.	V.-Z.
1	165,7	183,7	83,9	128,3	83,5	116,9	55,2	69,1	124,4	132,5
2	168,0	184,7	107,1	137,9	94,5	126,2	67,7	74,0	119,4	126,9
3	166,7	188,3	102,5	126,4	93,5	119,1	68,9	70,7	109,7	118,1
4	144,9	161,2	77,6	105,0	73,2	102,8	52,6	63,1	100,3	107,6
5	169,5	185,7	91,3	121,8	72,1	92,0	65,4	73,9	66,8	69,4
6	165,1	185,9	138,2	157,0	70,2	90,9	64,1	68,6	47,5	52,0

Wie die Tabelle zeigt, ist durch die Erhitzung ein starkes Abfallen der S.-Z. und V.-Z. bewirkt worden.

Bei einer analytischen Prüfung des Kolophoniums ist also vor allem darüber Aufschluß zu suchen ob das Harz frisch oder alt ist, ob es im geschlossenen Behälter gelagert hatte oder dem Einflusse der Luft ausgesetzt war (Oxydation!) oder ob es erhitzt wurde. Erst dann ist es möglich, wirklich einwandfreie Zahlen zu erhalten.

Seifert prüfte einige spezielle Kolophoniumsorten, fand den Schm.P. 121°, Verlust bei 100° 0,13% und spez. Gew. 15° = 1,077 für amerikanisches Harz WG und weiter:

Marke	Herkunft	S.-Z.	V.-Z.	Ä.-Z.	J.-Z.	Unverseifbares %
WG	Amerika	162,0	167,0	5,0	120	7,4
WG	Frankreich	167,0	169,0	2,0	138	7,5
WG	„	175,0	177,0	2,0	115	3,9
WG	„	171,5	173,0	1,5	125	7,5
WG	Spanien	168,0	172,0	4,0	135	9,8
WW	Frankreich	167,0	170,0	3,0	131	6,8
N	Amerika	168,0	178,0	10,0	110	10,1
J	„	167,0	176,0	9,0	111	7,8
J	„	163,0	175,0	12,0	121	7,9
J	„	160,0	170,0	10,0	112	10,1

Die S.-Z. und V.-Z. liegen in den üblichen Grenzen, dagegen sind die J.-Z. durchaus widersprechend mit denen von Veitch und Sterling. Noch in letzter Zeit haben Grün und Janko darauf hingewiesen, daß J.-Z. beim Kolophonium sehr unzuverlässig seien.

Goldschmidt prüfte amerikanisches Wood rosin (aus Wurzelstöcken, Holzabfällen u. dgl. gewonnen); dasselbe war rotbraun, klar, hatte aber weniger Glanz als Kolophonium. Er fand:

S.-Z.	151,0
V.-Z.	160,8
Unverseifbares	10,0%

Derselbe Autor untersuchte in Gemeinschaft mit Weiß deutsches Kiefernharz von Königsberg, aus Bayern und von Halle und fand für:

	K.	B.	H.
Rohbalsam:			
V.-Z.	148,8	118,3	136,1
Reinharz:			
S.-Z.	160,0	156,2	—
V.-Z.	180,7	178,2	168,8
Unverseifbares%	5,6	5,4	5,7
Harzsäuren%	94,5	93,1	95,3
Harzsäuren:			
V.-Z.	188,5	182,8	183,1

Salvaterra fand für Extraktionsharze aus Fichtenscharrharz folgende Zahlen:

	Fichtenkolophonium	Extraktionsharz
Schm.P.	69—71 ⁰	61—63 ⁰
S.-Z.	121,2	87,7
V.-Z.	149,7	125,8
Unverseifbares%	14,7	12,6
J.-Z.	128,5	108

Die vom Unverseifbaren befreiten Harze zeigten:

Schm.P.	105—107 ⁰	112—114 ⁰
S.-Z.	149,3	108,2
V.-Z.	178,7	144,8

Das Fichtenkolophonium war glasklar, dunkelbraun, spröde; das Extraktionsharz opak, braun, von muscheligen Bruch, etwas klebrig. Die Löslichkeit war folgende:

	Fichtenkolophonium	Extraktionsharz
Alkohol	völlig löslich	völlig löslich
Äther	„ „	„ „
Chloroform	„ „	„ „
Aceton	„ „	„ „
Petroläther	31,1% löslich	26,6% löslich

Über die Untersuchung von Fichtenkolophonium berichtete in „Farbe und Lack“ 1921, 47 ein ungenannter Autor. Das Kolophonium wurde aus dem Balsam durch Extraktion mit Äther bzw. Alkohol gewonnen und gefunden:

	Ätherextraktion	Alkoholextraktion
Lösliches	85,0%	72,8%
Unl. Rückstand	9,3%	23,0%
Asche	0,4%	0,9%
Wasser u. flüchtige Substanzen	5,3%	3,2%
Kolophonium:		
Tropfpunkt	50 ⁰	61 ⁰
S.-Z.	107	112
V.-Z.	126	133
Unverseifbares	41%	44%
Harzsäuren (vom Unverseifb. befreit):		
S.-Z.	135	141
V.-Z.	166	173

Bei der technischen Extraktion kommt es sehr darauf an, mit welchen Lösungsmitteln gearbeitet wird; folgende Zahlen zeigen dies:

	S.-Z.	V.-Z.
Benzinextraktion	128	131
Benzolextraktion	113	126
Spiritusextraktion	110	123
Trichloräthylenextraktion	116	189

In der Qualität war das mit Tri extrahierte Harz am schlechtesten; es war sehr dunkel und die Ausbeute betrug nur 50%; die hohe V.-Z. rührt von einem Gehalt an Salzsäure her, welche bei Gegenwart von Eisen und Wasser aus dem Tri abgespalten wird.

K. Dieterich forderte von einem guten Kolophonium fast völlige Aschefreiheit. Diese Forderung sollte unter allen Umständen durchgedrückt werden. Das D. A.-B. 6 sagt nichts über einen Aschengehalt; die Pharm. U. S. A. IX läßt 0,05% zu. Wenn K. Dieterich auch bei seinen zahlreichen Untersuchungen das Kolophonium frei von Asche oder nur Spuren fand, so stellte er andererseits doch auch Aschengehalte von 0,05—1,02% fest. E. Stock prüfte ebenfalls zahlreiche Kolophoniumsorten und fand sogar bis zu 3% Asche. Derartige Rückstände sind unter allen Umständen nicht erlaubt; der Autor schlug dann vor, einen Aschengehalt von 0,25% zuzulassen. In der letzten Zeit vorgenommene Prüfungen ergaben in den meisten Fällen, daß der Gehalt von 0,25% nicht erreicht wird, was darauf schließen läßt, daß die Destillieren sorgfältiger arbeiten. Es ist also möglich, ein aschefreies Kolophonium im Handel zu erhalten.

Kitt fand als C.-Z. 0,54—0,56.

Gregor und Bamberger bestimmten die M.-Z. mit 0,00.

K. Dieterich stellte die A.-Z. fest und fand

Acetyl-	{ S.-Z.	155,82—155,84
	{ E.-Z.	92,12—95,37
	{ V.-Z.	251,21—274,94

Über den Wert dieser Zahlen vgl. Chem. Rev. 1898, Heft 10.

H. Wolff fand folgende Fällungspunkte für Kolophonium:

	Niedrigster Wert	Höchster Wert	Mittlerer Wert
Helle Sorten.	15	19	17
Dunkle Sorten.	15	20	18

Jungkunz und Pritzker bestimmten durch Messungen von Fett-säure-Harzsäuremischungen mit steigendem Harzsäuregehalt für zwei verschiedene Harzsäuren die

Refraktometerzahl 159,9 bzw. 152,0.

Guignes bestimmte das Drehungsvermögen für Kolophonium und fand:

+ 6° bis + 7°.

Da viele Kolophoniumsorten derselben geographischen Herkunft verschiedene Harzsäuren enthalten, empfehlen O. Aschan und H. Karström als Kennzeichen der Handelsmarken ebenfalls die Bestimmung

der Drehung $[\alpha]_D$. Sie bestimmten die Konstanten von 24 Kolophoniummarken in Benzol bzw. absolutem Alkohol. Die Drehung, die bei den meisten Sorten in Benzol stark und in Alkohol weniger rechtsdrehend ist, wird bei der Destillation verändert. Die Einzelwerte zeigt folgende Tabelle:

Nr.	Kolophoniumart, Herkunft, Bezeichnung	Benzol			Absoluter Alkohol		
		mg in 10 ccm Benzol gelöst	a_D	$[\alpha]_D^{20}$	mg in 10 ccm Alkohol gelöst	a_D	$[\alpha]_D^{20}$
1	Finnländisches von der A.-G. Pihka . . .	198,5	+ 0,37 ⁰	+ 37,2	211,6	+ 0,13 ⁰	+ 12,2
2	Helles von Mänkä (Gemenge von hellem, klarem und sprödem Kristallharz . . .	214,5	+ 0,35 ⁰	+ 32,6	285,4	+ 0,09 ⁰	+ 6,3
3	Dunkles, von einer Apotheke gekauft . . .	209,5	+ 0,45 ⁰	+ 42,9	205,2	+ 0,22 ⁰	+ 21,4
4	Helles, „ „ „ „ . . .	280,5	+ 0,65 ⁰	+ 46,3	296,9	+ 0,23 ⁰	+ 14,8
5	„ „ „ „ (Res. pini flav.)	258,6	+ 0,47 ⁰	+ 36,3	202,7	+ 0,09 ⁰	+ 8,8
6	Dunkles, von einer Apotheke gekauft (Res. pini flav.)	225,0	+ 0,33 ⁰	+ 29,3	303,3	+ 0,13 ⁰	+ 12,8
7	Helles Importkolophonium	282,4	+ 0,70 ⁰	+ 49,5	273,2	+ 0,14 ⁰	+ 10,2
8	Amer. G-Kolophonium, A.-G. Merkantile	217,7	+ 0,53 ⁰	+ 48,7	279,1	+ 0,21 ⁰	+ 15,0
9	„ F-Herkules „ „	213,0	+ 0,40 ⁰	+ 37,5	213,9	± 0,0 ⁰	± 0,0
10	„ J-Kolophonium „ „	293,0	+ 0,67 ⁰	+ 45,7	292,6	+ 0,25 ⁰	+ 17,1
11	Deutsch. Brauereikolophonium, dunkles zähes, mit viel Nichtharzsäuren	152,2	+ 0,35 ⁰	+ 46,0	151,3	+ 0,11 ⁰	+ 14,5
12	Deutsches Brauereikolophonium, helles nicht zähes	275,3	+ 0,56 ⁰	+ 40,7	279,5	+ 0,11 ⁰	+ 7,8
13	Frz. H-Kolophonium, A.-G. Merkantile	528,3	+ 1,32 ⁰	+ 50,0	519,6	+ 0,42 ⁰	+ 16,2
14	„ WW- „ „ „ „	501,7	+ 0,71 ⁰	+ 28,3	492,2	- 0,07 ⁰	- 2,8
15	„ G- „ „ „ „ Allmänna lagret A.-G. Merkantile	500,2	+ 0,95 ⁰	+ 37,98	499,5	+ 0,20 ⁰	+ 8,01
16	Natives Fichtenharz (Grankäde) nicht erhitzt, Sondarö (Pernä) Finnland	204,3	- 0,98 ⁰	- 95,9	208,5	- 1,26 ⁰	- 120,6
17	Neutrale Stoffe aus obigem nativem Fichtenharz (Sondarö)	443,5	+ 0,11 ⁰	+ 5,4	381,2	- 0,12 ⁰	- 6,3
18	Amer. H-Kolophonium, A.-G. Allmänna lagret	260,3	+ 0,53 ⁰	+ 40,7	301,3	+ 0,07 ⁰	+ 4,6
19	Dasselbe, im Vakuum destilliert	278,8	+ 0,44 ⁰	+ 31,6	391,0	- 0,22 ⁰	- 11,2
20	Dunkles amerik. Kolophonium, A.-G. Stockmann	210,0	+ 0,35 ⁰	+ 33,3	163,1	+ 0,05 ⁰	+ 6,1
21	Dasselbe, im Vakuum destilliert	418,8	+ 0,95 ⁰	+ 45,4	434,3	+ 0,71 ⁰	+ 32,7
22	Amerik. Kolophonium, im Vakuum dest.	270,9	+ 0,44 ⁰	+ 32,5	262,6	± 0,0 ⁰	± 0,0
23	„ WW-Kolophon., A.-G. Merkantile	268,2	+ 0,59 ⁰	+ 67,1	277,5	+ 0,03 ⁰	+ 2,2
24	„ F-, G-, H- „ „ „	371,5	+ 0,90 ⁰	+ 48,4	347,2	+ 0,30 ⁰	+ 16,0

E. Stock prüfte einige Kolophoniumsorten capillaranalytisch und fand:

Französisches Kolophonium M. Tp. 18/18/17⁰ C; r. F. 70/70/69%.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,2. Eintauchzone 0,8, dort weißgrauer Rand. Die Zone bis 2,0 ist weißgraugelblich. Von 2 abwärts bis 1,4 schießen zwei transparente Zonenspitzen in das Feld. Von 2,1 bis 3,4 hochglänzende transparente Lackzone. Von 3,0 bis 4 gelblich-milchige Zone, die allmählich blasser werdend bis 5,2 verläuft und dort bogen-

förmig nach außen abschließt. Als Schluß hat der Bogen einen gelblichen Strich. Über dem gelben Strich befindet sich noch eine etwa 2 mm breite, sehr weiße Zone.

Durchsicht:

Bis 1,0 weißgraue Zone, die bis 2,0 heller wird. Von 2 bis 3,4 vollkommen klare transparente Lackzone, die nach oben scharf und gerade, nach unten durch zwei Bogen begrenzt ist. Von 3,4 bis 4,2 milchige Zone, von 4,2 bis 4,6 weißgelbliche, nach oben wellenförmig, durch schmalen gelben Streifen abgeschlossene Zone. Die Zone von 4,6 bis 5,2 ist grau-gelbweiß, nach oben bogenförmig abgeschlossen und durch einen gelben Strich begrenzt. Darüber deutlich die eben erwähnte sehr weiße Zone.

Amerikanisches Kolophonium M. Tp. 18/18/17° C; r. F. 70/70/69%.

Im großen und ganzen dasselbe Bild wie vorher. Die obere Zone ist jedoch etwas heller und nicht so scharf abgegrenzt wie beim französischen Kolophonium. Der Abschlußstrich ist etwas flacher. Die Eintauchzone ist im Gegensatz zum französischen Kolophonium auch heller.

Deutsches Kiefernharz. Tp. 21/20/20° C; r. F. 66/59/68%.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,6. Untere Zone bis etwa 2,0 gelblichgrau. Bei 0,8 brauner Streifen. Die Lackzone beginnt bei 2,0, ist hochglänzend transparent und reicht bis 3,3; sie schließt nach oben geradlinig, nach unten mit starkem Bogen ab. Von 3,3 ab wird die Zone matt gelblich und glasig; sie schließt wellig ab. Auslaufzone etwas rötlich, schwach gelber Abschlußstrich.

Durchsicht:

Untere Zone ist undurchsichtig. Lackzone bis 3,3 transparent glänzend; ab 3,3 mattglänzend. Von dort bis 4,3 glasige Einschlußzone in der Mitte. Obere Zone nach unten gewellt graugelb, nach oben gelber Bogenstrich.

Deutsches Fichtenharz. Tp. 21/20/20° C; r. F. 66/59/68%.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: ca. 4,5. Untere Zone graugelb mit braunem Strich bei 0,7. Hochglänzende Lackzone von etwa 2 bis 3,1, und nach oben ziemlich gerade. Die Zone ist transparent. Nach unten macht die Zone zwei nach innen gewölbte Bogen und hat in der Mitte einen schmalen Auslaufstreifen, der bis 1,3 heruntergeht. Von 3,1 bis 3,6 matte Lackzone, die bis zum Schluß in weißgelblich glasig übergeht und nach oben zackig endet.

Durchsicht:

Bei 0,7 dunkler Streifen, sonst ist die untere Zone undurchsichtig. Lackzone goldgelb transparent und stellenweise matt. Vor der Schlußzone gelblich matte Zone, gesprenkelt. Zum Schluß deutlich graue Auslaufzone mit gelbem Schlußstreifen.

Wenngleich das Kolophonium ein verhältnismäßig billiger Rohstoff ist, so werden doch zeitweise „Kolophoniumersatzprodukte“ angeboten, die meist ebenfalls Naturprodukte sind resp. aus solchen gewonnen werden. Ein solcher „Ersatz“ ist das unter dem Namen „Talloel“ im Handel befindliche Harz, welches bei der Zellstoffdarstellung gewonnen wird. Die Konstanten sind verschiedentlich bestimmt worden.

Larsson fand:

Schm.P. 40° ziemlich konstant . . .	270°
spez. Gew. 15°	0,997
S.-Z.	163
V.-Z.	179
J.-Z.	118

W. Fahrion fand:

S.-Z.	162,6
V.-Z.	nicht konstant
J.-Z. Hübl-Waller	141,2
Harzsäuren	85,2%
Oxysäuren	4,6%
verseifbare Neutralkörper	2,9%
Unverseifbares	6,5%

J. Hübscher fand:

spez. Gew. 15°	0,996
S.-Z.	114,5
V.-Z.	129,3

G. Knigge fand:

S.-Z.	171,1
V.-Z.	178,0

Derselbe Autor fand für zwei aus dem Rohharz isolierte Abietinsäuren:

	I	II
Verseifbarkeit	96,4%	95,6%
S.-Z.	189,3	162,7
V.-Z.	199,2	199,2

Duesberg untersuchte zwei aus Finnland erhaltene Produkte und fand: I. orangerot blank, grüne Fluoreszenz; bei 17° scheiden sich keine festen Bestandteile aus.

S.-Z.	164,4
V.-Z.	174,9
Unverseifbares	6,05%
Org. Säuren	91,3%
davon:	
veresterbar	58,0%
nicht veresterbar	32,0%

Die veresterbaren Säuren zeigten:

J.-Z.	100
V.-Z.	187,9
mittleres M.-G.	298,7

Die nicht veresterbaren Säuren zeigten:

V.-Z.	169,8
mittleres M.-G.	329,9

II. Veredeltes Talloel; hellgelb, rötlich blank; vollkommen flüssig, ohne feste Bestandteile; bei $\pm 0^{\circ}\text{C}$ erstarrend.

S.-Z.	154,6
V.-Z.	173,4
Wasser (100 $^{\circ}\text{C}$)	0,32%
Asche	0,08%
Unverseifbares	5,4%
Gesamtsäuren	94,2%
nicht veresterbare Säuren	37,10%

Über die Zusammensetzung des Talloels hat E. Pyhälä¹ eine umfangreiche Arbeit veröffentlicht, auf dieselbe sei hierdurch verwiesen.

Das aus dem „Gummi“ der kanadischen Sprossentanne gewonnene Kolophonium (spruce gum) wurde ebenfalls als Ersatz empfohlen. Das Harz war hellbraun, hart, transparent und zeigte:

Erw.P.	68 $^{\circ}\text{C}$
S.-Z.	134
V.-Z.	147,5

Das Harz des indischen Weihrauchbaumes, *Boswellia serrata*, ergibt folgende Konstanten:

spez. Gew. 15 $^{\circ}$	1,05—1,08
Schm.P.	73—78 $^{\circ}\text{C}$
S.-Z.	25—55
V.-Z.	66—92
J.-Z.	65—96

Reinigt man das Harz mit Petroläther oder Terpentinöl, zeigt es folgende Zahlen:

S.-Z.	42,5—43,7
V.-Z.	88,4—89,7
J.-Z.	97,1—98,2

Das Harz soll genau wie Kolophonium verwendbar sein.

K. Dieterich untersuchte das unter dem Namen „Gummi Thus“ aus Kanada kommende Harz; es handelt es sich um den kanadischen Waldweihrauch, der frei von Gummi ist.

Das Rohharz ergab:

Schm.P.	77—78 $^{\circ}\text{C}$
S.-Z. d.	145,64—146,03
V.-Z. h.	169,19—170,78
Asche	0,0%

Löslichkeit:

Äther	} löslich
Chloroform	
Alkohol	
Benzol	
Essigäther	
Methylalkohol	} teilweise löslich
Amylalkohol	
Aceton	
Terpentinöl	
Benzin	} teilweise löslich
Petroläther	

¹ Chem. Umschau 145, 189. 1927.

Aus dem Rohharz gewonnenes Kolophonium zeigte vollkommene Durchsichtigkeit. Die Farbe ist dunkelrot, die Konsistenz weich. Das Kolophonium läuft breit und zeigt im auffallenden Lichte starke Fluoreszenz. Die Löslichkeit ist dieselbe wie beim Rohharz. Storch-Morawskische Reaktion stark positiv.

S.-Z. d. 156,99—157,36

V.-Z. h. 169,30—173,57

K. Dieterich hält das Harz für pharmazeutisch und technisch sehr wertvoll.

Goldschmidt und Weiß arbeiteten noch eine Methode aus zur „Bestimmung der seifensiederisch verwertbaren Anteile eines Harzes“. Die Ausführung ist folgende:

25 ccm 10%ige Natronlauge werden mit 225 ccm dest. Wasser verdünnt und in einer etwa 1 l fassenden Schale zum Sieden gebracht. Nun bringt man unter Rühren allmählich 10 g des Harzes und 5 g weißes Stearin ein. Unter Ersatz des verdampfenden Wassers und öfterem Umrühren läßt man 20 Minuten kochen, trägt dann weitere 5 g Stearin ein und kocht noch 5 Minuten. Durch Tüpfeln in alkoholische Phenolphthaleinlösung prüft man nun, ob die Lösung neutral ist. Wenn dies nicht der Fall ist, so kocht man mit weiteren 3 g Stearin auf. Sodann salzt man die Seife mit 25 g Kochsalz aus (wobei man noch 5 Minuten kocht). Wenn nach dem Erkalten die Unterlauge noch trübe oder leimig ist, so erhitzt man nochmals zum Sieden und trägt abermals 3 g Stearin unter 5 Minuten langem Kochen ein. Die Unterlauge wird dann durch ein Faltenfilter filtriert und der in der Schale verbleibende Seifenkern mit 10%iger Kochsalzlösung zweimal nachgewaschen. Die auf dem Filter befindliche Seife wird nun mit Wasser zu dem Seifenkern in die Schale gespritzt und dieser dann in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt.

Man kocht, bis das obenauf schwimmende Fettsäure-Harzgemisch klar ist, und läßt erkalten. Den Fettsäure-Harzkuchen wäscht man nun durch Umschmelzen mit dest. Wasser säurefrei, nachdem man das Säurewasser in einen nicht zu kleinen Scheidetrichter abgegossen hat, in den man auch das Waschwasser gibt. Der Kuchen wird dann kurze Zeit auf Filtrierpapier getrocknet, in eine gewogene Schale gebracht und auf ganz kleiner Flamme bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus dem Säurewasser werden die suspendierten Säuren mit Äther extrahiert und nach Abdestillieren des Äthers und Trocknen gleichfalls gewogen. Falls sich in Ausnahmefällen die suspendierten Harzsäuren nicht völlig in Äther lösen, filtriert man sie und löst sie in Alkohol, dampft ab, trocknet und wägt.

Die Differenz der gesammelten Säuren (Kuchen + Extrakt aus Säurewasser) und der verwendeten Menge Stearin gibt, mit 10 multipliziert, den Prozentgehalt an seifensiederisch verwertbarem Harz an.

Literatur.

Benedict-Ulzer, Analyse der Fette, 211. — Beckurts und Brüche, A. d. Ph. Bd. 230, 88. — E. Dieterich, I.-D. d. H. A. 30. — K. Dieterich, Ztschr. angew. Chem. 1898, H. 40 und 48, 1899, Nr. 5 und 12; H. A. 1896, 76 und 100, 1897, 44, 96; Ch. Rev. 1898, H. 10; Ph. C. 1898, Nr. 20; H. A. 1900—1905; Ch.-Ztg. 1906, Nr. 77; Ph. C. 1912, 652. — Gregor und Bamberger, Östr. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 und 9. — Henriques, Ch. Rev. 1899, H. 6. — Hirschsohn, A. d. Ph. 211. — Kitt, Ch.-Ztg. 1898, 358. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Mills und Muter, Ph. C. 1889, 151ff. — v. Schmidt und Erban, Sitzungsbericht d. Wiener Akad. d. Wiss. 1886, Novemberheft. — Storch-Morawski, Ph. C. 1889, 198. — Williams, Ph. C. 1889, 152. — Adler, I.-D. Basel 1921. — Sans, Ann. Chim. analyt. appl. 1909, 14, 140. — Hickes, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1912, 86—87. — Foerster, Ann. Chim. analyt. 1909, 14. — Czerny, Bul. Soc. chim. Romania 1926, 91. — Fahrion, Ztschr. angew. Chem. 1909, H. 13. —

Lorentz, *Sf.Ztg.* 1916, 501. — Hübscher, *Sf.-Ztg.* 1921, 231. — Knigge, *Allg. Öl- u. Fettztg.* 1926, 88. — Duesberg, *Sf.-Ztg.* 1925, 873. — Pyhälä, *Ch. U.* 1927, 145, 189; *Bull. Imp. Inst.* 1924, 31—33; *Ch. U.* 1920, 248, 128. — Aschan und Karström, *Brennstoff-Chemie* 1923, 246. — Guignes, *Journ. de Pharm. de Anvers* 1907, 384. — Jungkunz und Pritzker, *Sf.Ztg.* 1921, 1048; *F. L.* 1921, 47. — Salvaterra, *Ch. Ztg.* 1919, 739. — Goldschmidt und Weiß, *Ztschr. d. Öl- u. Fettind.* 1921, 81, 147. — Goldschmidt, ebenda 1923, 370. — Gerstecker, *Farb.-Ztg.* 1920, 1170. — Veitch und Sterling, *Ind. and Eng. Chem.* 1923, 576. — Grün und Janko, *Ch. U.* 1919, 20, 35. — Schulz und Lande, *Bull. Soc. Chim.* 1922, 1353. — Aschan, *Ch. Ztg.* 1924, 149. — Klason und Köhler, *Journ. f. pr. Chem.* 1906, 357. — Schorger, *Journ. of Ind. and Eng. Chem.* 1914, 971. — Dubosc, *La Parfumerie mod.* 1924, 120. — Frankforter, *Ch. Ztg.* 1903, 803. — Dupont, *Bull. Soc. chim.* 1926, 492; 1924, 879, 890. — Knecht und Hilbert, *Ch. U.* 1920, 17. — Wirth, *Journ. Am. Pharm. Assoc.* 1924, 520. — Knecht, *J. Soc. Dyers and Color.* 1923, 338; 1925, 329; *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1923, 1234. — Koritschoner, *Ztschr. angew. Chem.* 1907, H. 7 und 16. — Fahrion, *F.-Z.* 1901, 143, 156, 192; 1906, 733. — Wolff, *F.-Z.* 1926, 515. — Die natürl. Harze. — Schwalbe, *Wochenbl. f. Papierfabr.* 1907, 1303; *Ztschr. angew. Chem.* 1906, H. 47. — Levy, *Ch. U.* 1926, 299; *Berl. Ber.* 1926, 1302; *Ztschr. f. angew. Chem.* 1906, H. 44. — *Ch.-Ztg.* 1906, Rep. 369. — *F.-Z.* 1905, 169. — Frankforter, *Journ. of the Americ. Chem. Soc.* 1909, 561. — Rabak, *Pharm. Review* 1907, 212. — Aschan, *Berl. Ber.* 1921, 867; *Ch. U.* 1922, 37; *Berl. Ber.* 1922, 2944. — Vortanen, *Berl. Ber.* 1920, 1880. — Jonas, *Ch. U.* 1922, 222. — Madinarlitia, *Ann. soc. espan. Fis. Ourin* 30; 183, 1923. — Schorger, *Journ. americ. Chem. Soc.* 1923, 1339. — Ruzicka und Pfeiffer, *Helv. chim. acta* 1925, 632. — Fonrobert und Pallauf, *F.-Z.* 1926, 1848. — Schulz, *Ch.-Ztg.* 1917, 666. — Rau und Simonsen, *Journ. Ind. Inst. of Science* 1926, 111. — Suzuki, *Journ. Pharm. Soc. Jap.* 1925, 515. — Shinosaki, *Ch. U.* 1919, 236. — E. Stock, *Grundlagen Bd. III und IV.* — *F.-Z.* 1926, H. 34—39. — K. Schmidinger, *F.-Z.* 1926, 2451. — Tschirch und Brünig, *A. d. Ph.* 1900, 645. — Tschirch und Wolff, *A. d. Ph.* 1907, 1. — Tschirch und Binder, *A. d. Ph.* 1907, 547. — Tschirch und Studer, *A. d. Ph.* 1903, 523. — Tschirch und Leuchtenberger, *A. d. Ph.* 1907, 701. — Tschirch, *Harze und Harzbeh. II. Aufl.* — *Handb. der Pharmakognosie.*

Kopale.

Resina Copal.

Abstammung und Heimat. *Trachylobium*-, *Copaiba*-, *Hymenea*- und *Coniferen*-Arten; fossile, rezent-fossile und rezente Harze.

Afrika, Amerika, Ostindien, Australien.

Chemische Bestandteile. Tschirch und seine Schüler haben bis heute schon eine ganze Reihe von Kopalen untersucht und die einzelnen Bestandteile ermittelt. Aber die Resultate können nur als „erste Kenntnis“ betrachtet werden; es ist möglich, daß sich die erhaltenen Resultate bei erneuter Untersuchung verschieben. Wir wissen heute, daß die Harze typische Kolloide sind; die kolloidalen Eigenschaften der Harzbestandteile können Verschiedenheiten erzeugen, die nicht durch chemische Konstitutionsunterschiede bedingt sind, d. h. die heute als Einzelbestandteile angegebenen Substanzen können auch Gemische sein. Es fehlt uns aber bislang der Beweis dafür; darum müssen die Resultate Tschirchs vorerst voll und ganz anerkannt werden. In der Hauptsache bestehen die Kopale aus Harzsäuren, meist bis zu 90%; diese sind teils ein-, teils zweibasisch. Sie gehören der aroma-

tischen und wohl auch der alicyclischen Reihe an. Neben den Säuren enthalten die Kopale unverseifbare Stoffe „Resene“, deren Menge zwischen 6 und 12% schwankt. Außerdem enthalten sie Bitterstoffe, ätherische Öle und sogenannte Verunreinigungen (Mineralstoffe). In einigen Kopalen findet man auch Stoffe, deren Natur nicht bekannt ist.

Soweit bei den Kopalen die chemischen Bestandteile ermittelt sind, sind sie später an der betreffenden Stelle angegeben.

Allgemeine Eigenschaften, Handelssorten und allgemeine Analyse.

Der Name Kopal ist Sammelname. In England ist Anime identisch mit Kopal (vgl. hierzu „Anime“); der geographische Handelsname besagt nicht immer etwas über die wirkliche Herkunft des Kopals. Ausschließlich die tropischen Gebiete liefern uns die für die Industrie so wichtigen Kopale, und zwar erstrecken sich die Fundstätten auf folgende Vegetationsgebiete: tropischer Urwald, lichtere Wälder, Savannen und Kulturland der tropischen Zone. In Südamerika kommen wahrscheinlich noch die Gebirgswälder hinzu. Die Kopalgebiete sind meist sehr ergiebige und fruchtbare Landstrecken, für den Aufenthalt der Europäer jedoch nicht immer geeignet.

Das Aussehen der Kopale ist, je nachdem sie gewaschen, geschält oder naturell sind, verschieden; sie sind fast alle mehr oder weniger glasig hart, mehr oder weniger durchsichtig, von gelblicher bis roter Farbe mit oder ohne facettierte Oberfläche (Gänsehaut)¹. Letztere ist speziell charakteristisch für den Sansibarkopal. Man unterscheidet in der Hauptsache folgende fossile, rezent-fossile und rezente Sorten:

Ostafrikanische, westafrikanische, südamerikanische, ostindische (Manila-) und australische (Kauri-)Kopale.

In diese größeren Abteilungen reihen sich ungefähr folgende Sorten ein:

Ostafrikanische: Sansibar (beste und härteste Sorte), Mosambik, Madagaskar, Lindi.

Westafrikanische: Sierra Leone, Gabon-, Loango-, Angola-, Benguela-, Kongo-, Accra-, Kamerun-, Beninkopal.

Benguela- und Angolakopal sind als „Ocota Cocoto“ und „Mucococota-Gummi“ im Handel.

Amerikanische: Courbarilkopal (von *Hymenea Courbaril*) und Kopale von anderen *Hymenea*-arten, wie *Hymenea admirabilis*, *stilbocorpa* usw.) auch „Anime“ (s. d.) genannt.

Ostindische: Manilakopal von *Dammara orientalis* (Coniferen). Dieser Kopal wird auch als „weißes Dammar“ bezeichnet (siehe Dammar).

Kaurikopal: von *Dammara australis* (Coniferen) wird als „neuseeländisches Dammar“ bezeichnet.

„Weißer Sansibarkopal“ oder „Sansibarkopal in Kugeln“ wird in Sansibar als „Baumkopal“ gehandelt und kommt unter ersterem Namen auch zu uns; derselbe ist minderwertig, ziemlich weich

¹ Hierzu vgl. Allgem. Teil: Äußere und Oberflächenbeschaffenheit der Harze.

und rezent. Der „Chakazzikopal“ kommt meist als „Sansibarkopal ohne Gänsehaut“ in den Handel.

Da das Waschen der Kopale öfters an zweiter oder dritter Stelle geschieht, so hat man den Sansibarkopal auch als „Salem-“ und „Bombaykopal“ bezeichnet, da Nordamerika große Kopalwäschereien besitzt, und viel Kopal über Bombay — wenigstens früher — in den Handel kam.

Nach Wiesner werden die Kopale von Kalkspat geritzt. Einige Kopale haben die Härte des Steinsalzes: Kopale von Sierra Leone, Gabon, Angola.

Härter als Steinsalz, aber noch weicher als Kupfervitriol sind: Kopale von Sansibar und Mosambik.

Weicher als Steinsalz sind: Benguela-, Kauri-, Manilakopal.

Die Härteskala ist somit folgende: 1. Kopal von Sansibar, 2. Mosambik-, 3. Sierra Leone-(Kieselkopal), 4. Gabon-, 5. Angola-, 6. Benguela-, 7. Kauri-, 8. Manila- und 9. Courbarilkopal.

Die ostafrikanischen Kopale sind fossil, rezent-fossil und rezent, die westafrikanischen rezent-fossil, der Kaurikopal rezent-fossil und rezent, die südamerikanischen Kopale rezent, die indischen Kopale rezent-fossil und rezent.

Nach Worlée rechnen zu den „harten“ Kopalen: Sansibar-, Sierra Leone-, Benguela-, Angolakopal. Zu den „weichen“: Kauri- und Manilakopal. „Mittelharte“ Kopale sind: Kiesel- und Seekopale der Westküste Afrikas, Accra- und Baumkopal.

Nach Zucker sind harte Kopale: Sansibar-, Sierra Leone-, Benguela- und Angolakopal, und weiche Kopale: Accrakopal, Manila- und Kaurikopal.

Nach Bottler zählen zu den harten Kopalen: Sansibar, Mosambik, Sierra Leone (Kiesel)-, Sierra-Leone (älterer)-, Benguela gelb-, Benguela weiß-, Kamerun-, Kongokopal, mittelharte Kopale: Manila-, weißer Angola-, Kaurikopal; weiche Kopale: Sierra-Leone-(jüngerer), Brasilkopal (südamerikanischer).

E. Stock stellt folgende Härteskala auf: harte Kopale: Sansibar-, Mosambik-, roter Angola-, Sierra Leone Kiesel-, gelber Benguela-, Kamerun-, Kongokopal-, mittelharte Kopale: Accra-, Benin-, Gabon-, Loango-, weiß Angola-, harter Kauri-, harter Manilakopal; weiche Kopale: junger Kauri-, junger Manila-, südamerikanischer (Brasil-) Kopal.

In der Form und dem Aussehen sind die Kopale äußerst verschieden, es werden Kugeln, Knollen, glatte Stücke und Brocken gefunden. Auch die Farbe der Kopale wechselt sehr, oft sogar an ein und demselben Stück. Die meisten Kopale kommen mit einer größeren oder geringeren Verwitterungsschicht bedeckt in den Handel, die entfernt wird. Bei einigen Sorten geschieht dies durch Waschen, bei anderen durch Schaben. Der Handel nimmt eine weitgehende Sortierung und Trennung der Kopale vor; es herrscht hier keine Gleichmäßigkeit. Prinzipiell unterscheidet man zwischen den rohen (naturellen) und den gereinigten (geschabten) Sorten. Letztere werden nach dem Grade der Reinigung

(Schabung) als $\frac{1}{1}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ geschabt bezeichnet. Außerdem unterscheidet man nach der Farbe. Ferner werden die Kopale, je nachdem ob sie zur Öl- oder Spirituslackfabrikation verwendet werden, in harte und weiche Kopale eingeteilt. Die Zwischenstufe bezeichnet man als halbhart. Die zur Spirituslackfabrikation benutzten weichen Kopale (Manila-) werden gut zerkleinert und dann in Spiritus aufgelöst. Für die Öllackfabrikation zerkleinert man die Kopale mit der Hand in Walnußgröße und unterwirft sie — um Öllöslichkeit zu erreichen — einem Schmelzprozeß (trockene Destillation). Hierdurch werden sie in ihrer Struktur und in ihrem chemischen Aufbau grundlegend verändert. Das, was die Kopale bei der Destillation an Löslichkeit gewinnen, büßen sie jedoch an heller Farbe ein. Bei der Destillation entweichen die sogenannten „Kopalöle“, welche wieder als Lösungsmittel benutzt werden.

Die beim Schmelzen der Kopale entstehenden Verluste sind sehr wechselnd und abhängig von der Art des Kopsals. Die härtesten Kopale schmelzen am schwersten. Es muß immer daran gedacht werden, daß die Kopale keine einheitlichen Substanzen sind, sondern in ihrer Zusammensetzung außerordentlich wechseln. Daher kommt es, daß keine einheitlichen Angaben vorhanden sind. Folgende Angaben mögen einen ungefähren Anhaltspunkt geben:

Kopalschmelzverluste nach E. Stock:

Manilakopal hell ausgesucht	20%
Manilakopal ganz dunkel	25%
Manilakopal hart Splitter	11,7—13,3%
Manilakopal hart Stücke	14,6—15,8%
Manilakopal hart ausgesucht	12,3—16,5%
Angolakopal rot naturell	21,6—16,6%
Angolakopal rot gewaschen	16,6%
Sierra Leonekopal	17,2%
Sansibarkopal	32,0%
Bernstein	30,0%

Kopalschmelzverluste nach A. Tixier:

Bernstein	15,0%
Demerarakopal	10,8%
Sansibarkopal	8,0%
Madagaskarkopal	10,0%
Kaurikopal	20,0%
Benguelakopal	6,5%
Brasilkopal	13,6%
Brasilkopal	7,0%
Benguelakopal	9,0%

Weitere Angaben finden sich z. B. in E. Stock: „Die Fabrikation der Öllacke und Sikkative.“

Das, was vorstehend über das „Ausschmelzen“ der Kopale gesagt wurde, läßt sich auch auf die Bestimmung des Schmelzpunktes übertragen. Oft verläuft der Übergang vom Erweichen bis zum Schmelzen des Kopsals so langsam und unscharf, daß es vielfach gar nicht

möglich ist, eine genaue Temperatur anzugeben. Ein Übelstand ist auch der, daß es keine bindenden Vereinbarungen darüber gibt, welcher Apparat für die Bestimmung des Schm.P. verwendet werden muß. Bamberger und Riedl führten einige Versuche bei Kopalen aus; sie bestimmten den „unteren“ und „oberen“ Schm.P. und verfahren so, daß sie die Substanz in einer Capillare im Anschütz-Schultzschen Apparat schmolzen und beobachteten. Wurde das Harz klar und durchsichtig, stellten sie die Temperatur als „unteren“ Schm.P. fest. Für die Bestimmung des „oberen“ Schm.P. brachten sie die Substanz in ein Reagensglas und erhitzen im Metallbad so lange, bis die Masse vollständig flüssig war. Die ermittelten Zahlen sind in nachstehender Tabelle verzeichnet:

Kopalsorte	Herkunft	unterer	oberer
		Schm.P. °C	
Brasilkopal	Hymenaea Courbaril	77	115
Kamerunkopal	Copaifera sp.	96	110
„	bot. Herkunft unbekannt	110	120
Manilakopal	von Badjan (Molukken)	103	120
„	aus dem Handel	103	120
Kaurikopal	„ „ „	111	115—140
Angolakopal hart	„ „ „	125	—
Sansibarkopal	unreifer gegrabener	139	140
„	reifer gegrabener	188	340—360
Lindikopal	Lindibezirk D.-Ostafrika	143	340

Folgende Tabelle zeigt die „oberen“ Schm.P. einiger Kopale:

Kopalsorte	Schm.P. in °C	Autor
Sansibarkopal	280 (360)	Andés
Angolakopal rot	305	Bottler
Sierra Leonekopal	185	„
Madagaskarkopal	375 (?)	Unbekannt
„	327	Dubosc
Borneokopal	220	E. Stock
Manilakopal	220—230	Andés
Pontianakopal	365 (?)	Unbekannt
Kaurikopal	110—175	Tschirch
Benguelakopal weiß	106—158	Engel
Kongokopal	105—175	„
Benguelakopal gelb	170	Bottler
Kamerunkopal	108	„
Angolakopal weiß	245	„
Kieselkopal (Sierra Leone)	220	„
Beninkopal	120—166	M. Kahan
Accrakopal	106—156	„
„	180	E. Stock
Manilakopal spröde	115	Tschirch
„ hart	120	„
Brasilkopal	127—160	Machenbaum

Von Interesse sind auch die Ergebnisse, die Nicolardot und Coffignier und A. Tixier gefunden haben; in den Tixierschen An-

gaben bezeichnet 1. Erweichungspunkt, 2. Punkt des Durchsichtigwerdens, 3. Punkt des Schäumens.

Kopalsorte	Schmelzpunkte nach A. Tixier			Schmelzpunkt nach Nicolardot und Coffignier	Kopalsorte
	1	2	3		
Demerara	110	114	116	180	—
Sansibar	139	149	178	über 300	—
„	125	149	176	—	—
„	133	149	184	—	—
„	139	149	178	—	—
Madagaskar	110	142	177	über 300	—
„	108	136	144	—	—
Kauri	106	116	131	165	Kaurikopal hell
„	104	109	128	150	Kauribusch
Sidney	101	130	137	125	Kauri recolte
Benguela	105	131	140	—	—
„	104	120	140	—	—
„	130	147	185	165	—
Brasil	85	110	129	100	—
„	78	130	135	—	—
„	72	88	126	—	—
Sierra Leone	83	95	115	—	—
Guyana	70	83	111	—	—
Angola rot	114	134	145	150	—
„ gelb	72	82	99	—	—
„ weiß	65	78	99	95	—
„	73	84	99	—	—
„	115	130	145	—	—
Kongo gelb	82	106	175	195	—
„ weiß	70	87	175	77	Aucoumea
Niger	76	96	120	110	Klaineaua
Benin	113	120	130	142	Hopea odorata
Manila	75	97	101	170	Hopea dealbata
„	106	118	125	190	Manila weich
„	68	95	110	135	Manila hart
Kamerun	—	—	—	150	Pontianak
Sierra Leone Kiesel	—	—	—	110	—
Sierra Leone	—	—	—	130	—

Auch das spezifische Gewicht wurde zur Identifizierung der Kopale herangezogen. Jedoch sind die Ergebnisse sehr unsicher und beeinflußt durch den Luftgehalt derselben. Oft ist es möglich, die eingeschlossenen Luftblasen mit dem bloßen Auge zu erkennen, vielfach sieht man sie aber erst mit der Lupe. Bottler und Meichl und Stingl haben diese Frage eingehend geprüft; die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle.

Über den Aschengehalt der Kopale liegen systematische Untersuchungen bisher nicht vor; der Gehalt an Asche kann aber auch zur Kennzeichnung derselben herangezogen werden. E. Stock hat schon früher die Forderung aufgestellt, daß der Kopal möglichst aschefrei sei, fenn je aschefreier er ist, desto wertvoller ist er für die Zwecke der Lackindustrie. Dieser Autor hat in Gemeinschaft mit seinen Schülern

Kopalsorte	Spez. Gew. bei 15° C nach Bottler von			Spez. Gew. bei 15° C nach Meichl und Stingl von		
	lufthaltigem Kopal	luftfreiem Kopal	Unterschied der spez. Gewichte	lufthaltigem Kopal	luftfreiem Kopal	Unterschied der spez. Gew.
Angola weiß	1,0350	—	—	—	—	—
Kauri	1,0456	1,1096	0,0640	1,050	1,115	0,065
Kongo	1,0480	—	—	—	—	—
Benguela weiß . . .	1,0593	—	—	—	—	—
Sansibar	1,0621	1,0636	0,0015	1,067	1,068	0,001
Siera Leone	1,0640	—	—	—	—	—
Kamerun	1,0650	1,0800	0,0150	—	—	—
Benguela gelb . . .	1,0650	—	—	—	—	—
Sierra Leone Kiesel	1,0670	—	—	—	—	—
Angola rot	1,0680	1,0820	0,0140	1,064	1,089	0,025
Lindi	1,0685	1,0695	0,0010	—	—	—
Manila	1,0690	1,1280	0,0590	1,062	1,121	0,061
Brasil	1,0690	1,0830	0,0140	1,018	1,082	0,064
Hymenaea	1,0690 bis 1,0700	1,1310	0,0615	—	—	—

zahlreiche Bestimmungen ausgeführt, die nach Abschluß veröffentlicht werden sollen. Besonders für die Staub- und Splitterkopale haben die Aschebestimmungen den größten Wert. Hier werden im Einvernehmen mit den Kopalimportfirmen Grenzwerte aufzustellen sein. Williams fand als Aschengehalt bei zahlreichen Sorten 0,27—2,06%.

Die Löslichkeit der Kopale ist oft studiert worden, meist ging man hierbei von falschen Voraussetzungen aus und beachtete nicht, daß die Kopale Kolloide darstellen. Die Löslichkeit wurde durchweg als eine Wesenseigenschaft des betreffenden Kopals angesehen, während es sich doch in Wirklichkeit um Zustandseigenschaften handelt. Die Lackindustrie hat durchweg die Behauptung aufgestellt, die härtesten Kopale lösen sich am schwersten. Tschirch hat schon früher darauf hingewiesen, daß dies unrichtig ist, und (mit Stephan) beim Sansibarkopal gezeigt, daß er gleiche Lösungsfähigkeit wie andere Kopale habe. Wesentlich ist hierbei das Alter der Kopale; je älter er ist, desto schwerer löslich, je jünger desto leichter. Befindet sich der Kopal außerdem im Zustand größerer Reinheit, wird man eine leichtere Löslichkeit beobachten wie wenn Fremdstoffe in demselben zugegen sind. Schon geringe Mengen fremder Bestandteile sind in der Lage zu bewirken, daß das in Lösung befindliche Kolloid ausgefällt wird (ausflokt). Fälschlich schließt man dann auf „Unlöslichkeit“, während man im umgekehrten Verhältnis von einer mehr oder weniger großen Löslichkeit sprechen würde. Dispersitätsgrad und Konzentration sind weitere Faktoren, mit denen zu rechnen ist. Bei der Herstellung der Spirituslacke aus weichen Manilakopalen findet man sehr oft die Erscheinung, daß sich die Kopale leicht in hochprozentigem Spiritus lösen, daß also Trübungen oder Ausscheidungen erfolgen, wenn man weiter mit demselben Lösungsmittel verdünnt. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß eine Änderung des Konzentrationsgrades eingetreten ist.

Auch auf diesem Gebiet ist noch sehr viel zu arbeiten, und zwar nach den neuesten Methoden der modernen Kolloidchemie.

Die intensiven Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit der Kopale hatten zweierlei Grund; erstens lag ein technisches und zweitens ein wissenschaftliches Interesse vor.

Im ersteren Fall wünschte man den Schmelzprozeß der Kopale zu umgehen und dadurch die Lackfabrikation in einfachere Bahnen zu lenken ein Erfolg ist diesen Versuchen bisher nicht beschieden worden.

Die Wissenschaft zog die Löslichkeitsbestimmungen heran, um über die Natur der betreffenden Kopale Aufschluß zu erhalten. Eine Unterscheidung an Hand dieser Ergebnisse ist aber nicht möglich. Mauch hat als geeignetes Unterscheidungsmittel zwischen den „echten“ und „unechten“ Kopalen 80%ige Chloralhydratlösung empfohlen. Die Coniferen- und Dipterocarpeenharze (Dammar, Kolophonium, Kauri- und Manilakopale) lösen sich darin vollständig, während die harten Kopale (Sansibar- usw.) sich darin nicht oder nur wenig lösen. Allerdings gibt es harte Kaurikopale, welche sich auch in diesem Lösungsmittel nur teilweise lösen. Rosmarin- und Cajeputöl lösen fast alle Kopale (nicht aber Bernstein). Viele Kopale werden auch, nachdem sie längere Zeit in der Sonne gelegen und Sauerstoff aufgenommen haben, löslich oder zeigen wenigstens leichtere Löslichkeit als vorher. Die Kopale sollen nach Andres in starkem Alkohol (wasserfrei) löslich sein, wenn sie vorher in Äther gequollen sind. Auch Mischungen von Terpentinöl und absolutem Alkohol sind ein gutes Lösungsmittel für weiche Kopale. Als bestes Lösungsmittel für ungeschmolzenen und nicht destillierten Kopal empfiehlt Andres eine Mischung von Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Benzol (gleiche T.).

Wolff empfiehlt als geeignetes Lösungsmittel für Kopale eine Mischung von Amylalkohol und Benzol oder Amylalkohol, Chloroform und Aceton. Valenta empfahl als Lösungs- und Unterscheidungsmittel der einzelnen Kopale Epi- und Dichlorhydrin. Aber die damit erzielten Resultate müssen mit größter Vorsicht aufgefaßt werden.

Im Prinzip ist immer zu unterscheiden, ob man die Löslichkeitsbestimmung für die Praxis ausführt oder ob wissenschaftliche Fragen zu klären sind. Während man sich bei praktischen Fragen immer an die Methoden und Arbeitsweise des Fabrikbetriebes hält, kann man für rein wissenschaftliche Zwecke andere Wege einschlagen.

Die bisher ermittelten Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Kopale sind später jeweils angegeben worden.

Rein optische Untersuchungsmethoden sind bei der Prüfung der Kopale wenig angewendet worden. Greger bestimmte bei einer ganzen Anzahl von naturellen Kopalen den Brechungsindex; die erhaltenen Werte lagen aber so dicht bei- und nebeneinander (sind auch zum Teil bei einzelnen Kopalsorten übereinstimmend), daß sie für die analytische Unterscheidung nicht verwendbar sind.

Polarimetrisch geprüft zeigen die meisten Kopale starke Aktivität. Jedoch wies Tschirch darauf hin, daß die optische Aktivität schon

durch sehr geringe Eingriffe (z. B. Lösen bei Zimmertemperatur und Fällen mit verdünnten Säuren) sich stark ändert oder auch ganz verloren geht.

Wolff hat auf diesem Gebiet einige Untersuchungen ausgeführt. Er benutzte als Lösungsmittel eine Mischung von 1 Teil Buthylalkohol und 1 Teil Benzol, der soviel Äthylalkohol (meist 2 Teile) zugesetzt wurde, daß der Brechungsindex bei 20° C genau = 1,400 war. Er ermittelte die Menge des Löslichen (indirekt bestimmt durch Ermittlung des Unlöslichen!), Brechungsindex und optische Aktivität der Lösung, welche auf 25% Gehalt an Löslichen eingestellt war. Er fand:

Kopalsorte	Lösliches in %	n_D^{20}	α_D^{20}
anila weich	97,2—99,8	1,4298—1,4355	+ 10° 2' bis + 13° 6' (eine Probe nur + 4° 5')
ongo (3 Proben)	84,2—92,9	1,434 —1,437	+ 8° 3' bis + 11° 7'
auri (4 Proben)	90,5—97,5	1,434 —1,441	+ 7° 9' bis + 12° 8' (eine Probe nur + 2° 0')
anila hart (2 Proben) .	85,1—91,0	1,4375—1,4400	+ 11° 6' bis + 13° 2'

Die mikroskopische Untersuchung der Kopale (und Harze) ist von E. Stock in die Harzanalyse eingeführt worden. Die erhaltenen Resultate sind beachtenswert und geben ein wertvolles Hilfsmittel an die Hand, die einzelnen Kopalsorten zu klassifizieren und zu unterscheiden. Die Resultate sind bei den Einzelbeschreibungen aufgeführt worden.

Die chemischen Kennzahlen der Kopale schwanken teilweise recht erheblich. Während die S.-Z. und V.-Z. noch einigermaßen Anhaltspunkte geben, sind die J.-Z. vollständig unbrauchbar. Es scheint jedoch, daß die J.-Z. nach Margosches berufen ist, dies Urteil in einem günstigeren Lichte erscheinen zu lassen. Jedoch müssen hier noch umfangreiche Untersuchungen ausgeführt werden. Die bisher bekannt gewordenen Zahlen sind später bei den einzelnen Kopalsorten aufgeführt.

K. Dieterich hat zur Bestimmung der S.-Z. die indirekte Methode vorgeschlagen (siehe bei Sansibarkopal); es hat sich aber herausgestellt, daß mit demselben Resultat bei den meisten Kopalen auch die direkte Titration verwendet werden kann. Nur ist streng darauf zu achten, daß mit alkoholischer Lauge gearbeitet und jeder Wasserzusatz vermieden wird. Durch den Wasserzusatz tritt Zersetzung der gebildeten Harzseife ein; gleichzeitig werden sekundäre Reaktionen hervorgerufen. Bei den Titrationen mit und ohne Wasserzusatz ergeben sich Unterschiede, die bis zu 2 ccm Lauge betragen.

Bevor nun zur Beschreibung der einzelnen Kopale geschritten wird, seien noch einige allgemeine Untersuchungsmethoden erwähnt. Ob im Prinzip harte oder weiche Kopale vorliegen, kann durch die „Kauprobe“ ermittelt werden; harter Kopal zerfällt immer. Dann sei die Zuckersche Methode erwähnt:

Übergießt man den Kopal mit siedendem Wasser und läßt ihn eine halbe Stunde bedeckt stehen, dann wird weicher Kopal milchig und undurchsichtig, während harter Kopal unverändert bleibt.

Die Unterscheidung zwischen Kopal und Bernstein im naturellen Zustande kann erfolgen durch die Refraktion (siehe „Bernstein“); sodann durch den Schwefelnachweis, welcher im Bernstein stets vorhanden ist. Erhitzt man eine kleine Probe Bernstein im Reagensglase und legt ein angefeuchtetes Stück Bleipapier darüber, dann werden die entweichenden Schwefeldämpfe das Papier schwärzen.

Sehr brauchbar ist die Methode von Marcusson und Winterfeld:

2 g des feingepulverten Harzes werden 10 Minuten lang mit 25 ccm Cajeputöl am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man und versetzt das Filtrat mit der doppelten Menge Schwerbenzin. Liegt Kopal vor, tritt deutliche Fällung ein, während bei reinem Bernstein nur leichte Trübung eintritt.

Schwieriger wird die Untersuchung, wenn die Harze im geschmolzenen Zustande vorliegen.

Für den Nachweis von Kolophonium im Kopal können die Reaktionen herangezogen werden, welche unter „Kolophonium“ angegeben sind. Jedoch lassen dieselben auch vielfach im Stich resp. sind zweifelhaft. Man verfährt daher zweckmäßig so, wie es Wolff vorgeschlagen hat:

„Lösen der Kopalprobe in Äther, Abgießen der Lösung vom Unlöslichen und Ausschütteln der Ätherlösung mit Ammoncarbonatlösung. Abtrennen derselben vom ätherischen Teil und Ausschütteln mit neuer Ammoncarbonatlösung. Dies wird 3—4mal wiederholt. Vereinen der wässrigen Extrakte und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure. Ausziehen der angesäuerten Lösungen mit Äther. Verdampfen des Äthers aus der abgetrennten ätherischen Lösung und Prüfen des Rückstandes auf Kolophonium nach Storch-Morawski usw. Bei positiven Reaktionen ist Kolophonium oder eines seiner Derivate zugegen. Ist eine deutliche Reaktion nicht zu erhalten, so zieht man die ätherische mit Ammoncarbonatlösung extrahierte Kopallösung weiter aus, und zwar mit 1% iger Soda-lösung. Diese Sodaextrakte werden weiter in der gleichen Weise wie die Ammoncarbonatauszüge behandelt. Erhält man auch hier keine einwandfreie Reaktion, ist Kolophonium nicht zugegen.“

Für die quantitative Bestimmung kommt folgende Methode in Frage:

Die Kopal-Kolophoniummischung wird gepulvert und mit Petroläther befeuchtet. Nach vollkommener Absorption des Petroläthers wird wieder eine kleine Menge desselben hinzugefügt und so fort, bis die gequollene Harzmasse nichts mehr aufnimmt. Die mit Petroläther gesättigte Harzmischung wird nunmehr mit so viel Sand verrieben, daß eine nur wenig klebrige, fast trockene Masse entsteht, die im Soxhletapparat mit Petroläther erschöpfend extrahiert wird.

Der Petroläther wird verdampft, der Rückstand getrocknet und in einem Teil S.-Z. und V.-Z. bestimmt; stimmen diese untereinander und auch annähernd mit denen des Kolophoniums überein, kann der Petrolätherextrakt als Kolophonium angesprochen werden, wenn auch die Farbenreaktionen positiv ausfallen. Außerdem sollte man den Schm.-P. bestimmen.

Findet man eine erhebliche Ätherzahl (Ä.-Z.), verseift man den Rest des Petrolätherextraktes mit alkoholischer Kalilauge und verdünnt mit Wasser. Nach Ausschütteln der unverseifbaren Anteile mit einem Gemische von Äther und Benzol wird der wässrig-alkoholische Teil eingeengt, bis der Alkohol verjagt ist und die so erhaltene wässrige Seifenlösung angesäuert. Die sich ausscheidenden Säuren werden mit Petroläther im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Der Petrolätherauszug wird verdampft, die Reste des Wassers durch Abdampfen mit etwas absolutem

Alkohol entfernt und der Extrakt gewogen. Der Extrakt kann wie der erste Petrolätherauszug vor der Verseifung geprüft und unmittelbar als Kolophoniumgehalt angesehen werden. War die Substanzmenge = s , der erste Petrolätherextrakt = a , die von ihm zur Verseifung benutzte Menge = b , der aus b erhaltene (zweite) Petrolätherextrakt = c , so ist der angenäherte Kolophoniumgehalt des

$$\text{Kopals} = \frac{100 \cdot a \cdot c}{b \cdot s} \%.$$

Werden auf diese Art nur wenige Prozente ermittelt, dann sind sie nur dann als Kolophonium anzusprechen, wenn alle Reaktionen eindeutig (positiv) ausfallen.

Scheiber und Nouvel haben für die Untersuchung der Kopale kryoskopische Methoden vorgeschlagen.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Mischungen der Kopale unter sich; andere Harze, Bernstein.

Ostafrikanische Kopale.

(Sansibar-, Madagaskar-, Mosambik-, Lindikopal.)

43. Sansibarkopal.

Abstammung und Heimat. *Trachylobium verrucosum*.

Ostafrikanische Küstengebiete.

Chemische Bestandteile. (nach Tschirch und Stephan) Trachylol-säure $C_{54}H_{85}O_3OH(COOH)_2$ (80%), Iso-Trachylol-säure $C_{54}H_{85}O_3OH(COOH)_2$ (4%), α -Kopalresen $C_{41}H_{36}O_4$ und β -Kopalresen $C_{25}H_{38}O_4$ (6%), Verunreinigungen (0,42%), Asche (0,12%), Bitterstoffe und ätherisches Öl (9,46%). Trachylol- und Isotrachylol-säure sind durch ihre verschiedene Löslichkeit, Verhalten gegen Bleiacetat und Schm.P. zu unterscheiden.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Man unterscheidet drei Arten von Sansibarkopal: a) den echten Sansibarkopal mit der sogenannten „Gänsehaut“, b) einen Sansibarkopal der als „Chakazi“ bezeichnet wird und c) den „Baumkopal“, auch „sandarusi ya mik“ genannt. Die erstgenannte Sorte ist fossiler Natur und wird ausschließlich aus dem Erdboden gegraben. Die zweite Sorte befindet sich wohl im Erdboden, aber mehr in oberflächlichen Schichten, hat auch nur eine schwache Verwitterungskruste. Im Handel hat dieser Kopal weniger Wert als die fossile Sorte.

Von dem Baumkopal wird angenommen, daß er unmittelbar von den Kopalbäumen gesammelt wird, rechnet also zu den rezenten Kopalen. Im Handelswert dürfte dieser Kopal nicht sehr hoch stehen. Die am echten Kopal wahrnehmbare Gänsehaut wird nach Wiesner als eine Verwitterungserscheinung, hervorgerufen durch einen Zusammenziehungsprozeß bezeichnet und hat diese seine Annahme sich heute allgemein Eingang verschafft.

Im Handel wird der echte Sansibarkopal je nach seinem Aussehen, weiß oder rot, mit W und R, die einzelnen Sorten groß-, mittel-, klein- usw. stückig mit den Buchstaben A, B, C usw. bezeichnet. Guter Sansibarkopal ist blaßgelb bis rötlich mit halb glänzendem, halb mattem

Bruch und bildet Körner oder platte Stücke, welche klar und durchsichtig sind. In der Härte kommt er fast dem Bernstein gleich.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Die ostafrikanischen Kopal untereinander und Bernstein.

Analyse. Von den Sansibarkopalen ist der „echte“ Kopal am leichtesten zu erkennen. Die bei demselben stets anzutreffende „Gänsehaut“ ist derart charakteristisch, daß der Kopal mit keinem anderen verwechselt werden kann.

Rein analytische Daten finden wir verschiedene. Der Sansibarkopal hat sich als esterfrei erwiesen. Über den Schm.P. und den „Schmelzverlust“ siehe Einleitung zum Abschnitt Kopal.

Samtleben gibt den Schm.P. von ausgeschmolzenem glatten Sansibarkopal mit 110° C an.

von Schmidt und Erban bestimmten V.-Z. und Löslichkeit und fanden:

V.-Z. h.	ungeschmolzen 91,0	geschmolzen 35,7
Löslichkeit:	natureller Kopal	gewaschener Kopal
Alkohol	unlöslich	fast löslich
Äther	teilweise löslich	teilweise löslich
Methylalkohol	unlöslich	unlöslich
Amylalkohol	wenig löslich	teilweise löslich
Benzol	teilweise löslich	fast ganz löslich
Petroläther	unlöslich	unlöslich
Aceton	unlöslich	fast löslich
Eisessig	teilweise löslich	teilweise löslich
Chloroform	teilweise löslich	teilweise löslich
Schwefelkohlenstoff	unlöslich	fast löslich
Terpentinöl	teilweise löslich	fast ganz löslich

Scheiber und Nouvel fanden:

für „geschmolzenen“ Kopal: S.-Z. etwa 16.

A. Tixier fand:

	I	II	III	IV
spez. Gew.	1,0566	1,0585	1,0602	1,0551
Drehung	—50°	—43° 2'	—44° 9'	—43° 57'
S.-Z.	74,21	82,99	73,94	74,00
V.-Z.	75,17	86,95	75,17	76,29

Nicolardot und Coffignier fanden:

spez. Gew. 19°	1,058
Schm.P.	>300°
S.-Z.	93,0
V.-Z.	70,1

Löslichkeit (es wurden 3 g Substanz mit 30 ccm Lösungsmittel 2 Stunden gekocht):

	Unlöslich in %
Äthylalkohol	85,9
Methylalkohol	84,2
Amylalkohol	63,3
Äther	75,0
Chloroform	86,5

	Unlöslich in %
Tetrachlorkohlenstoff	100,0
Terpentinöl	100,0
Aceton	77,3
Benzol	88,3
Anilin	34,5
Benzaldehyd	72,7
Amylacetat	45,5

Dieselben Autoren studierten die Einwirkung chlorhaltiger Lösungsmittel auf die harten Kopale und fanden, daß sich Madagaskarkopal durch weitgehende Löslichkeit von den anderen ostafrikanischen Kopalen unterscheiden lasse. Sie fanden als Unlösliches bei gewöhnlicher Temperatur:

Äthylenchlorid	78,7%
Äthyltrichlorid	83,2%
Äthylenperchlorid	79,2%
Äthantetrachlorid	66,5%
Äthanpentachlorid	78,4%

Tschirch und Stephan fanden:

Aschengehalt	0,12%
------------------------	-------

Löslichkeit:

Aceton	34 % löslich
Äther	34 % „
Benzol	30 % „
Eisessig	30 % „
Chloroform	30 % „
Toluol	30 % „
Amylalkohol	40 % „
Petroläther	10 % „
Schwefelkohlenstoff	10 % „
Ätheralkohol	50 % „
Chloroformalkohol	60 % „
Benzolalkohol	86 % „
Alkohol	vollständig (bei längerer Digestion)
Schwefelsäure konz.	„
heiße Salpetersäure	„
Epi- und Dichlorhydrin	„

H. Wolff fand:

S.-Z.	35—95 (meist über 60)
V.-Z.	60—100 (75—90)
Ä.-Z.	10—25
J.-Z.	ca. 120

Löslichkeit:

	naturell	geschmolzen
Alkohol	70—90%	völlig löslich
Methylalkohol	15—30%	völlig löslich
Amylalkohol	ca. 40%	—
Amylacetat	ca. 60—70%	teilweise löslich
Aceton	ca. 25%	—
Benzol	teilweise löslich	fast völlig löslich
Benzin	fast unlöslich	wenig bis teilweise löslich
Petroläther	fast unlöslich	wenig löslich
Chloroform	völlig löslich	—

Löslichkeit:		
	naturell	geschmolzen
Tetrachlorkohlenstoff . . .	fast unlöslich bis unlöslich	—
Terpentinöl	unlöslich bis völlig löslich	teilweise löslich
Äther	ca. 20—40 %	—
Chloralhydrat 80 % . . .	fast unlöslich	fast unlöslich

Die vorstehenden Zahlen wurden nach der meist üblichen Methode (vgl. Allgem. T. Einl.) bestimmt.

Worstall fand:

	S.-Z.	J.-Z.
Sansibarkopal rein weiß	79	123
„ gelblich	104	115

Lippert und Reißiger fanden:

V.-Z. 88—102

K. Dieterich hat beim Sansibarkopal nur die S.-Z. ind. bestimmt und gibt hierfür folgendes Verfahren an:

S.-Z. ind.: 1 g fein zerriebenen Sansibarkopal übergießt man in einer Glasstöpselflasche mit 25 ccm Benzin, 25 ccm Äther und mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge. Man läßt wohlverschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert dann ohne Wasserzusatz mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück.

Die so erhaltenen S.-Z. ind. liegen für den Sansibarkopal zwischen 60—65.

Vom Sansibarkopal wurden in neuerer Zeit auch A.-Z., C.-Z. und M.-Z. bestimmt, und zwar fand K. Dieterich:

Sansibarkopal	A.-S.-Z.	A.-E.-Z.	A.-V.-Z.
vom lösl. Anteil	77,71	125,58	203,29
vom unlösl. Anteil	210,10—221,14	84,80—111,17	305,94—331,27

Kitt fand:

Kopal ostindisch: C.-Z. 0,61.

Gregor fand als M.-Z. 0,0, ebenso Bamberger.

Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1899, Heft 10.

E. Stock untersuchte die Sansibarkopale mikroskopisch und fand für den

Gänsehautkopal (Abb. 9):

Grundfarbe hellgelblich bis farblos. Hier sieht man keinerlei farbige Einschlüsse, jedoch sind viereckige, sechseckige oder runde Kristallkörner sichtbar, welche sich um die „warzigen“ Erhöhungen gruppieren. Die ganze Bildfläche zeigt kleine Schmutzteilehen.

Sansibarkopal „Chakazi“ (Abb. 10 und 11):

Auch hier ist die Grundfarbe farblos bis gelblich; farbige Einschlüsse sind sehr

selten, dagegen in der ganzen Bildfläche Schmutz- und Pflanzenteile sehr verbreitet. Hier und da findet man Stücke, deren Struktur ganz feine Haarrisse zeigt, jedoch ist dieses Bild nicht typisch zu nennen.

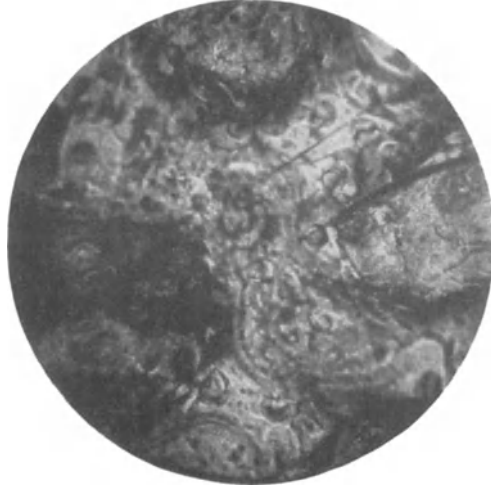


Abb. 9. Sansibar-Gänsehautkopal.

Sansibarkopal „Baumkopal“ (Abb. 12):

Bei hellgelblicher bis farbloser Grundfläche zeigt auch dieses Bild keinerlei

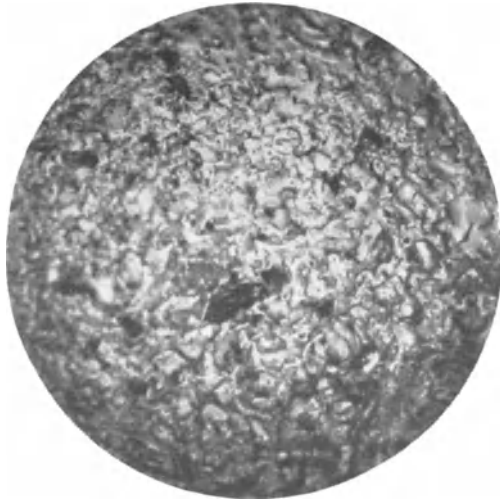


Abb. 10. Sansibarkopal „Chakazi“.

farbige Einschlüsse. Die ganze Ansicht hat das Aussehen eines wildzerklüfteten Gebirges, in welches zeitweise farblose Kristalle eingeschlossen sind.

44. Madagaskarkopal.

Abstammung und Heimat. *Trachylobium verrucosum* (nach Tschirch).
Insel Madagaskar (Ostafrika).

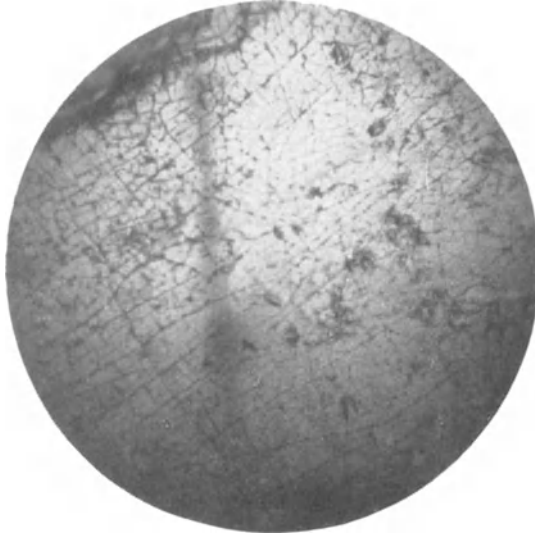


Abb. 11. Sansibarkopal „Chakazi“.

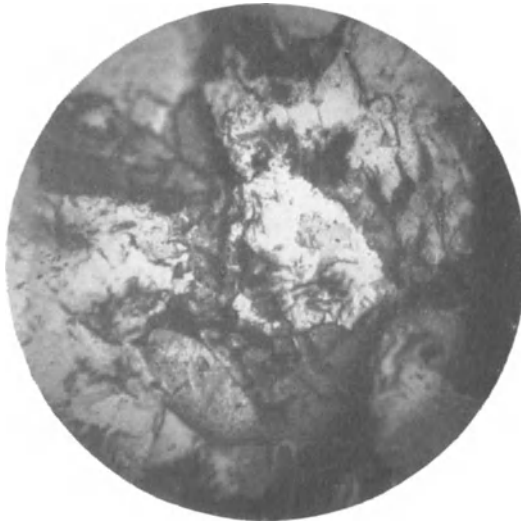


Abb. 12. Sansibar Baumkopal.

Chemische Bestandteile. Noch nicht ermittelt.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Diesem Kopal fehlt die Gänsehaut vollständig. Die Farbe ist hellgelb, rotgelb oder gelb-

weiß. Die Stücke sind bald glatt eckig, bald länglich. Der Bruch ist glasig und hat eine abgerundete Form. Der Madagaskarkopal wird direkt von den Bäumen geerntet, teilweise auch gegraben und ist viel mit Pflanzenteilen durchmengt.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Wie beim Sansibarkopal.

Analyse. Für den Madagaskarkopal liegen eine ganze Reihe Daten vor. Lippert und Reißiger fanden:

S.-Z.	60
V.-Z. h.	88—102

Löslichkeit:

Ätheralkohol	wenig löslich (25—30%)
Chloroformalkohol	vollständig löslich (60%)

A. Tixier fand:

	I	II
spez. Gew.	1,0635	1,0579
Drehung	—50° 39'	—48° 49'
S.-Z.	75,45	78,46
V.-Z.	81,90	83,58

A. Dubosc fand:

spez. Gew.	1,054	Erw.P.	105°
Schm.P.	327°	S.-Z.	78,5

Löslichkeit:

Alkohol Äther Methylalkohol Benzol Aceton Tetrachlorkohlenstoff Terpentinöl Chloroform Amylalkohol Anilin Amylacetat Benzaldehyd	} } } } } } } } } } } }	in der Kälte so gut wie nichts löslich; in der Wärme löst sich etwa der vierte Teil etwas mehr löslich am meisten löslich
---	--	--

In Äther und Amylalkohol wird der Kopal gebleicht unter Aufquellen.

Nicolardot und Coffignier fanden:

spez. Gew.	1,046—1,056	S.-Z.	75,78—93,8
Schm.P.	> 300°	V.-Z.	86,94—98,2

Bei der Behandlung von 3 g Substanz mit 20 ccm Lösungsmittel 2 Stunden lang wurde an Unlöslichem gefunden bei:

Alkohol	73,8%	Terpentinöl	60,3%
Methylalkohol	79,6%	Aceton	64,3%
Amylalkohol	22,4%	Benzol	78,4%
Äther	65,0%	Anilin	17,8%
Chloroform	69,0%	Benzaldehyd	21,8%
Tetrachlorkohlenstoff	85,0%	Amylacetat	24,6%

Dieselben Autoren studierten die Einwirkung chlorhaltiger Lösungsmittel auf den Madagaskarkopal, fanden Unlösliches:

Äthylendichlorid	70,90%	Äthantetrachlorid	37,80%
Äthylentrichlorid	70,80%	Äthanpentachlorid	63,00%
Äthylenperchlorid	88,20%		

und sagen, daß sich Madagaskarkopal von dem Sansibarkopal durch die weitgehende Löslichkeit in Äthantetrachlorid unterscheiden lasse, da er bei nicht zu lange fortgesetztem Kochen eine anscheinend vollständige Lösung gebe.

Später untersuchte Coffignier noch einige Madagaskarkopale und sagt, daß aus der Provinz Tarafangana zwei verschiedene Sorten kommen; die eine ist gelblich ohne Krusten, aber manchmal mit Schmutz im Innern.

S.-Z.	93,8
V.-Z.	81,4

Die andere Sorte besteht aus kleinen, mit Krusten besetzten Stücken, manchmal milchig trübe.

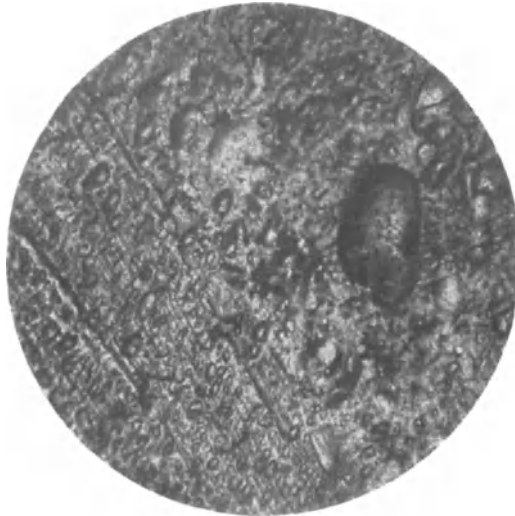


Abb. 13. Madagaskarkopal.

Aus der Provinz Mananyary kommen weiße und gelbe Stücke, milchig, schmutzig, mit Krusten und Ablagerungen.

S.-Z.	80,9
V.-Z.	87,0

Ferner wurden untersucht Madagaskarkopale aus den Provinzen:

	S.-Z.	V.-Z.
Adevoranta	79,0	74,0
Maroantsetra	76,4	64,5
Maintirano	80,9	81,4

H. Wolff fand:

S.-Z.	78
---------------	----

Löslichkeit:

Alkohol	25—65 %	Benzin	20 %
Methylalkohol	20 %	Chloroform	30 %
Amylalkohol	80 %	Tetrachlorkohlenstoff	15 %

Löslichkeit:

Amylacetat	75 %	Terpentinöl	40 %
Aceton	35 %	Äther	35 %
Benzol	45 %		

Worstall fand:

S.-Z. ind.	95
J.-Z.	126

E. Stock untersuchte den Madagaskarkopal mikroskopisch und fand: Grundfarbe goldgelb (rotgelb). Das mikroskopische Bild bietet nichts besonderes. Farbige Einschlüsse fehlen auch hier vollständig. Das Einzige, was bei diesem Kopal auffällt, sind die halbkugelförmigen bis länglichrunden Vertiefungen. Daneben sind Schmutz- und Pflanzenteile zu sehen (Abb. 13).

45. Mosambikkopal.

Abstammung und Heimat. *Trachylobium verrucosum* Gärtn. (*Tr. mocambicense* und *Tr. Hornemannianum*) nach Gilg.

Küste von Mosambik (Ostafrika).

Chemische Bestandteile. Noch nicht ermittelt.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Der Mosambikkopal ähnelt dem von Sansibar, ist meist rötlich, weniger klar und mit unregelmäßigen gröbereren Facetten versehen. Er kommt in dünnen Platten und Körnern in den Handel; erstere haben eine Länge bis zu 5 cm. In der Härte steht er dem Sansibarkopal um ein merkliches nach. Der Bruch ist flachmuschelig, die frischen Bruchflächen sind glänzend.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Wie beim Sansibarkopal.

Analyse. Über den Mosambikkopal liegen analytische Daten so gut wie nicht vor.

Worstall fand:

S.-Z.	80
J.-Z.	136

E. Stock fand:

	I	II	III
S.-Z.	68	84	91
V.-Z.	76	90	101
Ä.-Z.	8	6	10

und sagt über die mikroskopische Untersuchung folgendes:

Grundfarbe hellgelb bis farblos; auch hier sind besondere Merkmale nicht festzustellen. Rechteckige bis viereckige Vertiefungen sind häufig sichtbar neben Schmutz- und Pflanzenteilen.

46. Lindikopal.

Abstammung und Heimat. Wahrscheinlich *Tr. verrucosum*.

Lindibezirk in D.-Ostafrika.

Chemische Bestandteile. Noch nicht ermittelt.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Bei diesem Kopal ist eine Gänsehaut deutlich wahrnehmbar, jedoch nicht so stark wie beim

Sansibarkopal. Die Farbe ist rötlich bis grünlich, doch sind auch helle Stücke dazwischen. Es sollen Klumpen bis zu 2 kg Schwere vorkommen. Der Geruch ist schön aromatisch.

Nach Wiesner:

„Die von mir untersuchten Sorten von Lindikopal bestehen aus Körnern und geschiebeartigen Stücken. Eine Sorte bestand aus roten Stücken, eine andere setzte sich aus grünlichen und gelblichen Stücken zusammen. Die Körner der roten Stücke waren mit einer kleinfacettierten, rotbraunen, zerreiblichen, die Stücke der gelben Sorte mit einer papierdünnen, weißlichen, zusammenhängenden Verwitterungskruste bedeckt. Gemeinschaftlich ist der muschelige Bruch, der helle Glasglanz der frischen Bruchfläche, fast splitterfreie Strichlinien und ein beim Reiben hervortretender balsamischer Geruch.“

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Wie beim Sansibarkopal.

Analyse. Analytische Daten liegen keine vor.

E. Stock fand:

S.-Z.	56
V.-Z.	61
Ä.-Z.	5

Bezüglich der mikroskopischen Untersuchung sagt derselbe Autor:

Grundfarbe farblos bis gelblich. Neben Schmutz- und Pflanzenteilen sieht man wenig farbige Einschlüsse. Die wenigen von mir hergestellten Präparate zeigten eine beim Chakazikopal hie und da anzutreffende Struktur, feine Haarrisse, die sich über das ganze Bild hinziehen. Ob diese Struktur jedoch typisch ist, kann erst dann entschieden werden, wenn ich meine Untersuchungen an einem größeren Material durchgeführt habe, da mir nur einige kleine Stücke zur Verfügung standen.

Zusammenfassend sagt E. Stock über die mikroskopische Untersuchung der ostafrikanischen Kopale:

„Dieselben unterscheiden sich von den übrigen Kopalen durch das Fehlen der farbigen Einschlüsse. Die einzelnen Sorten, Sansibar mit seinen Abarten, Madagaskar, Mosambik und Lindikopal, sind mikroskopisch sehr leicht zu unterscheiden. Beim Baumkopal fällt die Ähnlichkeit des Bildes mit dem älteren ‚Gänsehautkopal‘ auf; dagegen ist wohl als bestimmt anzunehmen, daß ‚Chakazikopal‘ und ‚Lindikopal‘ ein und dasselbe sind, denn die beim Chakazikopal hie und da gefundene ‚Haarrißstruktur‘ fand ich nur beim Lindikopal wieder. Sicher ist daher auch, daß *Tr. verrucosum* die Stammpflanze des ‚Lindikopal‘ ist.“

Westafrikanische Kopale.

(Sierra Leone-, Accra-, Kamerun-, Kongo-, Angola-, Benguela-, Benin-, Gabon- und Loangokopal).

47. Sierra Leonekopal.

Abstammung und Heimat. *Guibourtia copallifera* Benn. (nach Daniell).

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Stammpflanze dieses Kopalgar nicht der Küstenflora angehört, sondern im Innern Afrikas zu suchen ist. Westafrika.

Chemische Bestandteile (nach Tschirch und Willner): Sierra Leonekopalensäure $C_{25}H_{38}O_3$ (20%), Sierra Leonekopalolsäure $C_{21}H_{38}O_2$

(30%), α -Resen (8%), Ätherisches Öl (1—2%), Sierra Leonekopalinsäure $C_{14}H_{24}O_2$ (15%), β -Resen $C_{14}H_{24}O_2$ (20%), bassorinartige Substanz (5%), Asche (2—3%).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. In der Praxis unterscheidet man folgende Sorten: Kieselkopal von Sierra Leone, eigentlichen Sierra Leonekopal und evtl. noch Sierra Leonekopal naturell.

Kieselkopal von Sierra Leone: Derselbe sieht wie kleine Rollsteine aus, ist teilweise farblos bis gelblich, geruch- und geschmacklos. Dabei ist er durchscheinend bis undurchsichtig; er ist der härteste der westafrikanischen Kopale.

Eigentlicher Sierra Leonekopal: Er bildet große, unregelmäßige kugelige und stalaktitische Stücke, harzglänzende Oberfläche wulstig; Bruch glasig. Geruch schwach terpeninartig.

Sierra Leonekopal naturell: Unregelmäßige kugelige und stalaktitische Stücke, welche mit einer starken Schmutzschicht bedeckt sind. An einzelnen Stücken sind deutlich Holz- und Rindenstücke wahrnehmbar. Farbe hellgelb, durchscheinend bis durchsichtig; Bruch glasig flach. Geruch sehr schwach. Werden die Stücke wiederholt gewaschen, gleichen sie dem vorher benannten Sierra Leonekopal.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Mit anderen Kopalen ist eine Vermischung möglich; nur der Kieselkopal ist mit anderen Kopalen nicht zu verwechseln.

Analyse. Der Sierra Leonekopal ist wiederholt analytisch geprüft worden.

Tschirch und Willner fanden:

S.-Z. d.	110,0	V.-Z. h.	148,0
S.-Z. ind.	123,9	V.-Z. k.	144,7

Löslichkeit:

Alkohol	63,1 %	Chloroform	52,8 %
Äther	63,4 %	Chinolin	vollst.
Ätheralkohol	92,9 %	Pyridin	92,5 %
Aceton	97,7 %	Petroläther	24,5 %
Benzol	46,2 %		

Williams fand:

S.-Z. d.	84,0
E.-Z.	45,0
V.-Z. h.	129,0

Derselbe Autor fand für „roten“ Leonekopal:

S.-Z. d.	72,8
E.-Z.	65,7
V.-Z. h.	138,5

Worstell fand:

S.-Z.	118—114
J.-Z.	105—102

Lippert und Reißiger fanden:

S.-Z.	78—82
In Ätheralkohol vollständig löslich	

A. Tixier fand:

spez. Gew.	1,0659	S.-Z.	114,68
Drehung	—83° 8′	V.-Z.	115,56

Samtleben fand für „ausgeschmolzenen“ Kieselkopal:

Schm.P. 95° C

Coffignier fand:

	Kieselkopal	Sierra Leonekopal
spez. Gew. 27°	1,066	17° 1,072
Erw.P.	—	60°
Schm.P.	110°	130°
S.-Z.	70,4	110,2
V.-Z.	117,8	123,4
konz. Schwefelsäure . .	löst orange gelb später dunkelrot	—

Löslichkeit:

	Unlösliches in %	
Alkohol	57,4	62,3
Methylalkohol	65,5	49,2
Amylalkohol	8,5	4,8
Äther	42,6	47,8
Chloroform	56,6	52,4
Benzol	61,6	56,9
Aceton	49,5	40,3
Terpentinöl	79,6	71,4
Benzaldehyd	11,6	1,5
Anilin	5,7	0,7
Amylacetat	16,0	löslich
Tetrachlorkohlenstoff . . .	69,9	70,9

H. Wolff fand:

S.-Z.	80—135 (110—120)
V.-Z.	130—160
Ä.-Z.	20—45
J.-Z.	90—115? (65)

Löslichkeit:

Alkohol	ca. 40—60 %
Methylalkohol	ca. 50 %
Amylalkohol	fast völlig löslich
Amylacetat	” ” ”
Aceton	teilweise bis fast völlig löslich
Benzol	ca. 50 % u. m.
Benzin	ca. 40—50 %
Petroläther	ca. 40 %
Chloroform	ca. 50 %
Tetrachlorkohlenstoff	ca. 30 %
Schwefelkohlenstoff	ca. 30 %
Äther	ca. 50—60 %
Ätheralkohol	fast völlig löslich

Die nach der meist üblichen Methode bestimmten Zahlen (siehe Allgem. T.) stimmen gut überein.

E. Stock prüfte die Sierra Leonekopale mikroskopisch und fand:

Kieselkopal von Sierra Leone (Abb. 14):
Grundfarbe farblos. Über das ganze Stück sind raupenartige goldgelbe Ein-

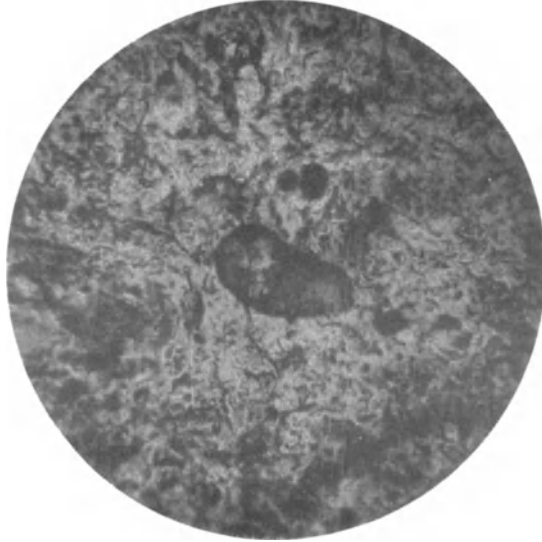


Abb. 14. Kieselkopal von Sierra Leone.



Abb. 15. Eigentlicher Sierra Leonekopal (weiß).

schlüsse zerstreut. Das Bild macht den Eindruck einer sehr unregelmäßigen wellig-
hügeligen Fläche. Daneben zeigen sich kraterähnliche Vertiefungen.

Eigentlicher Sierra Leonekopal (Abb. 15):

Grundfarbe farblos bis gelblich grün. Auch hier zeigen sich schluchtenartige Vertiefungen. Die Ränder dieser Vertiefungen sind mit kristallinen, farblosen, grünlichen, amethystfarbigen, gelbrötlichen und gelbbraunlichen Einschlüssen eingefaßt. Über das ganze Stück verteilt befinden sich quarzartige Gebilde.

Sierra Leonekopal naturell (Abb. 16):

Grundfarbe farblos. Die Bildfläche ist übersät mit gelbbraunen, violetten und kaffeebraunen raupenartigen Gebilden, die zum Teil an den Rändern Ein-

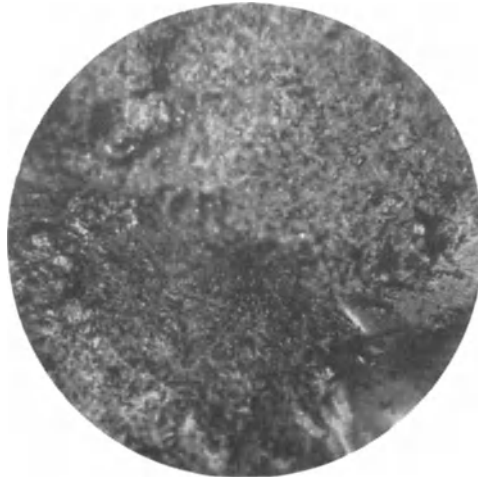


Abb. 16. Sierra Leonekopal, naturell.

fassungen von Rauhreif haben. Die übrige Fläche ist teilweise überdeckt mit einer hellbräunlichen krystallinen Kruste, daneben zeigen sich auch hier die schluchtenartigen Vertiefungen.

48. Accrakopal.

Abstammung und Heimat. Eine Copaifereart.

Westafrikanische Goldküste.

Chemische Bestandteile. Accrakopalsäure $C_{21}H_{30}O_3$ (11%), α -Accrakopalolsäure $C_{18}H_{30}O_2$, β -Accrakopalolsäure $C_{19}H_{32}O_2$ (13%), γ -Accrakopalolsäure $C_{10}H_{25}O_2$, δ -Accrakopalolsäure $C_{12}H_{20}O_3$ (6%), Accrakopalinsäure $C_{14}H_{26}O_3$ (32%), α -Accrakopaloresen $C_{15}H_{36}O_6$ (8%), β -Accrakopaloresen $C_{13}H_{26}O_6$ (1%), γ -Accrakopaloresen $C_{10}H_{20}O_3$ (19%), ätherisches Öl (8%), Unlösliches (1%) (nach Tschirch und Kahan).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Accrakopal hat ein sehr unregelmäßiges Aussehen und oft knochenartige Gestalt. In der Farbe ist er weiß bis gelb, geruchlos. Nach Tschirch hat er schwachen Kampfergeruch. Die Verwitterungsschicht ist sehr deutlich. — Im Imperial-Institut zu London wurden 3 Proben Accrakopal aus Ashanti untersucht. Probe Nr. 1 war bezeichnet als „Dead tree copal Obassi, Ashanti“, bestand aus einem etwa 2 lbs schweren Harzklumpen. Dünne Schichten dieses Harzes zeigten sich fast farblos und durch-

sichtig. Das Harz besaß leicht aromatischen Geruch, war geschmacklos, im Bruch schartig, ließ sich leicht pulvern. Probe Nr. 2 bezeichnet „Gum copal, Eikona, Ashanti“, etwa $1\frac{1}{2}$ lbs schwer, bestand aus zwei äußerlich verschiedenen Harzsorten, einer hellen, leichtgelb gefärbten, dem Harz Nr. 1 von Obassi sehr ähnlichen Masse, die fast durchsichtig und geschmacklos war, und einem durchscheinenden, hellrötlichgelben Harze, mit geringem Geruch, in welchem opalisierende weiße Stücke zerstreut lagen. Beide Harze waren durch Fremdstoffe nicht verunreinigt. Probe Nr. 3 bezeichnet als „Gum copal, Obra-mang, Ashanti“. Harzbrocken im Gesamtgewicht von 1 lb, welche äußerlich voneinander verschieden waren; die Hauptmenge bestand aus klarem oder wolkigem hellen Harz, welches in dünnen Lagen aus fremden Stoffen durchgezogen wurde. Die meisten Außenhöhlungen der Harzstärke waren teilweise mit einer dunkelgelben harzigen Masse ausgefüllt. Ein großes Stück dieser Probe zeigte bessere Qualität als die übrigen Stücke, war hellgelb gefärbt, durchscheinend und frei von Fremdstoffen.

Die Harze lösten sich nur teilweise in Alkohol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl, waren völlig löslich in Gemischen aus Benzin-Alkohol, Terpentinöl-Alkohol und Äther-Benzin.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Mit anderen westafrikanischen Kopalen.

Analyse. Analytische Daten über den Accrakopal sind selten, was wohl daher kommen mag, daß er in der Lacktechnik nicht in sehr großem Maße Verwendung findet.

Williams fand für „roten“ Accra:

S.-Z.	46,2
E.-Z.	85,4
V.-Z. h.	131,6

Coffignier fand:

spez. Gew. 27°	1,033
Schm.P.	120°
S.-Z.	97,8
V.-Z.	140,0
konz. Schwefelsäure	löst dunkelrot später braunrot

Löslichkeit:

	Unlösliches in %		Unlösliches in %
Alkohol	47,8	Aceton	45,8
Methylalkohol	62,8	Terpentinöl	79,7
Amylalkohol	4,1	Benzaldehyd	10,1
Äther	44,0	Anilin	2,5
Chloroform	66,0	Amylacetat	7,4
Benzol	66,9	Tetrachlorkohlenstoff	80,3

M. Kahan fand:

S.-Z. d. (Mittel)	121,8	V.-Z. h. (Mittel)	140,0
S.-Z. i. „	126,4	J.-Z.	58,54
V.-Z. k. „	133,4	Schm.P.	106—156°

Löslichkeit:

Äther	ca. 50 % löslich	Aceton	ca. 37 % löslich
Alkohol	ca. 54 % „	Toluol	ca. 23 % „
Benzol	ca. 34 % „	Pyridin	ca. 87 % „
Chloroform	ca. 42 % „	Äther-Alkohol	löslich

E. Stock prüfte den Accrakopal mikroskopisch und fand (Abb. 17):

Grundfarbe hellgelb. Die Bildfläche zeigt zahllose Risse und Sprünge; charakteristisch sind die zahlreichen kleinen bohrlochartigen Vertiefungen (Löcher), die wohl von Lufteinschlüssen herrühren. Die Ränder dieser Löcher haben an der

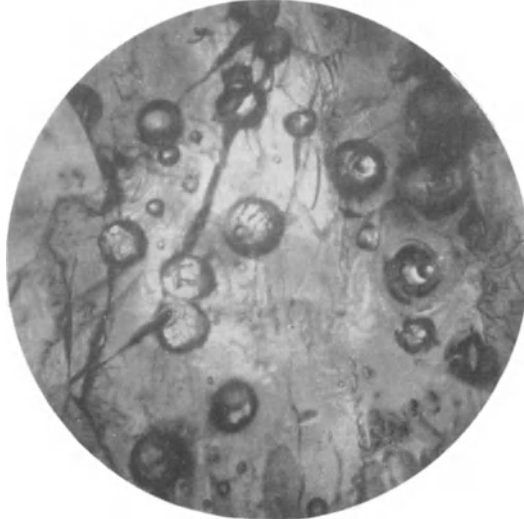


Abb. 17. Accrakopal.

einen Seite entweder ein braunes Krystallkorn sitzen oder sind bräunlich gefärbt. Daneben sieht man deutlich farnkrautähnliche Eindrücke.

A. Tixier fand für ein als „Niger-Kopal“ bezeichnetes Produkt:

spez. Gew.	1,0524	S.-Z.	101,10
Drehung	+ 5° 15'	V.-Z.	113,88

49. Kamerunkopal.

Abstammung und Heimat. Copaifera Demeussii Harms.

Deutsche Kolonie Kamerun.

Chemische Bestandteile. Kamerunkopalsäure $C_{21}H_{36}O_3$ (70 %), α -Kamerunkopalolesen (3 %), β -Kamerunkopalolesen (20 %), bassorinartige Substanz (3 %), Asche (2 %), ätherisches Öl (2 %) (nach Tschirch und Rackwitz).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Er ist rundlich, knollenförmig, hat eine warzige Oberfläche und grüne bis topasgelbe Farbe. Der Geruch ist angenehm, jedoch schwach. Wiesner stellte Stein-

salzhärte fest. Nach Tschirch bildet der Kopal schöne große, hellgelbliche oder hellrötliche, knollige, außen weißbestäubte Stücke, die einen klaren oder fast klaren Bruch zeigten. Geruch schwach, angenehm zedernholzartig.

Verfäschungen resp. Verwechslungen. Andere westafrikanische Kopal.

Analyse. Auch von diesem Kopal liegen nur wenige Daten vor.

Lippert und Reißiger fanden:

S.-Z.	106—109
Alkohol	heiß völlig löslich
Chloroformalkohol	völlig löslich

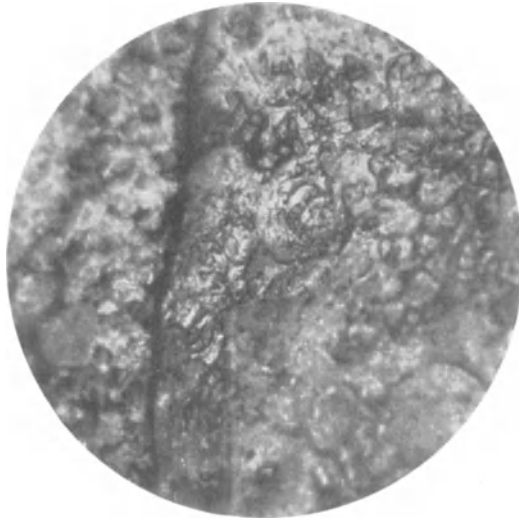


Abb. 18. Kamerunkopal.

Coffignier fand:

spez. Gew. 27°	1,052	V.-Z.	70,0
Schm.P.	150°	konz. Schwefelsäure	löst orangegelb
S.-Z.	151,7		später rot

Löslichkeit:

	Unlösliches in %		Unlösliches in %
Alkohol	66,7	Aceton	60,5
Methylalkohol	78,0	Terpentinöl	78,6
Amylalkohol	19,2	Benzaldehyd	22,8
Äther	55,8	Anilin	8,4
Chloroform	66,6	Amylacetat	12,0
Benzol	71,8	Tetrachlorkohlenstoff	73,7

Tschirch und Rackwitz fanden:

S.-Z. d.	128,8	123,2
S.-Z. ind.	140,0	156,8
V.-Z. h. 1 Std.	156,8	156,8
V.-Z. h. 2 Std.	162,4	151,2
V.-Z. k. 24 Std.	168,4	162,4

J.-Z.	69,96	65,25
Schm.P. (Capillare).	105—125°	
Schm.P. (Substanz)	95—120°	

Löslichkeit:

Alkohol	teilweise löslich
Äther	„ „
Chloroform	„ „
Toluol	„ „
Aceton	„ „
Benzol	„ „
Eisessig	„ „
Essigäther	„ „
Chloralhydrat 60 + 80%	„ „
Petroläther	fast unlöslich
Alkoholäther	fast löslich

E. Stock fand:

S.-Z. d.	135,4	Schm.P.	120
V.-Z. h.	164,7	spez. Gew.	1,080
Ä.-Z.	29,3		

Derselbe Autor untersuchte den Kamerunkopal mikroskopisch und fand (Abb. 18):

Grundfarbe gelblich. Das einzig charakteristische bei dem Kamerunkopal sind die bienenwabenartigen Bildungen, welche sich über die ganze Fläche verteilen. Daneben sind kleine bohrlochartige Vertiefungen wahrnehmbar.

50. Kongokopal.

Abstammung und Heimat. Copaifera Demeussii Harms und Cynometra sessiliflora. Westafrikanisches Kongogebiet.

Chemische Bestandteile. Kongokopalsäure $C_{19}H_{30}O_2$ (48—50%), Kongokopalolsäure $C_{21}H_{33}O \cdot COOH$ (22%), α -Kongokopaloresen (5—6%), β -Kongokopaloresen (12%), ätherisches Öl (3—4%), Verunreinigungen und Asche (4—5%) (nach Tschirch und Engel). Über die Kongokopalsäure haben Bauer und Gonsa gearbeitet.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Beim Kongokopal unterscheidet man drei Handelssorten: weiß, gelb und rot und davon eine ganze Reihe Sortierungen. Er bildet unregelmäßige, erbsen- bis kindskopfgröße Stücke mit muscheligen, glasglänzendem Bruch und schwacher Verwitterungskruste. Geruch schwach copaivabalsamartig.

Verfäschungen resp. Verwechslungen. Andere westafrikanische Kopale.

Analyse. Analytische Daten dieses heute so wichtigen Kopales liegen verhältnismäßig wenig vor.

A. Tixier fand:

	gelb	weiß
spez. Gew.	1,0515	1,0457
Drehung	— 45° 33'	— 61° 41'
S.-Z.	117,70	123,73
V.-Z.	124,54	126,22

Coffignier fand:

spez. Gew. 17° C	1,061	S.-Z.	132,3
Erw.-P.	90°	V.-Z.	131,8
Schm.P.	195°		

Löslichkeit:

	Unlösliches in %		Unlösliches in %
Alkohol	25,3	Aceton	45,8
Methylalkohol	55,3	Terpentinöl	68,2
Amylalkohol	2,2	Benzaldehyd	18,7
Äther	48,3	Anilin	löslich
Chloroform	59,6	Amylacetat	0,9
Benzol	60,1	Tetrachlorkohlenstoff	66,1

Tschirch und Engel fanden:

S.-Z. d. Mittel	117,7	V.-Z. h. Mittel	150,3
S.-Z. ind. „	124,8	Schm.P.	105—175°
V.-Z. k. „	142,1		

Löslichkeit:

Äther	ca. 55%	Petroläther	ca. 15%
Alkohol	ca. 48%	Benzol	ca. 26%
Aceton	ca. 28%	Alkoholäther	ca. 85%
Methylalkohol	ca. 33%	Tetrachlorkohlenstoff	wenig lösl.
Amylalkohol	ca. 80%	Terpentinöl	„ „
Chloroform	ca. 24%		

Scheiber und Nouvel fanden für ausgeschmolzenen Kongokopal:

S.-Z. etwa 65

Worstall fand:

S.-Z. 150
J.-Z. 122

H. Wolff fand:

S.-Z. 100—150 (120—140) Ä.-Z. 10—25
V.-Z. 110—160 J.-Z. 130—160

Löslichkeit:

Alkohol	20—70%
Methylalkohol	30—50%
Amylalkohol	80%
Amylacetat	fast völlig bis völlig löslich
Aceton	60—90%
Benzol	teilweise löslich
Benzin	ca. 40%
Petroläther	völlig bis teilweise löslich
Chloroform	40—60%
Tetrachlorkohlenstoff	20—35%
Terpentinöl	25—40%
Äther	ca. 50%

Samtleben fand für „ausgeschmolzenen“ Kongo: Schm.P. 84° C.

E. Stock fand:

	weiß	gelb	rot
S.-Z.	121,4	128,9	131,8
V.-Z.	135,1	136,4	138,7
Asche	0,36%	0,28%	0,45%

Die Löslichkeit entsprach etwa den Befunden von Tschirch und Engel. Die meist nach der üblichen Methode (siehe Allgem. T.) bestimmten S.-Z. und V.-Z. stimmen gut untereinander überein. Die S.-Z. Worstalls findet man nicht oft so hoch.

E. Stock prüfte den Kongokopal noch mikroskopisch und fand:

„Die Grundfarbe ist goldgelb. Die Ansicht macht den Eindruck eines wildzerklüfteten Gebirges, durchzogen mit tiefen Abgründen. In den Vertiefungen sind amethyst- und rubinfarbige Körner eingestreut. Hier und da sieht man ein kleines eingeschlossenes Insektchen. Farnkrautartige Eindrücke sind über das ganze Bild zerstreut. Dieser Befund ist für sämtliche Handelsqualitäten maßgebend; ich habe alle Sorten eingehend durchgearbeitet und fand den Befund bei jedem neuen Präparat bestätigt. Liebhaber geistiger Getränke werden sich des sogenannten ‚Eiskümmel‘ erinnern. Gebilde, welche an das Innere einer solchen Flasche erinnern, sind auch außerordentlich zahlreich anzutreffen.“

51. Angolakopal.

Abstammung und Heimat. *Copaifera Demeusii* Harms und *Cynometra sessiliflora* Harms. Westafrika.

Chemische Bestandteile. Angokopalolsäure $C_{23}H_{36}O_3$ (69%), α -Angokopaloresen $C_{30}H_{54}O_4$ (3%), β -Angokopaloresen (20%), bassorinartiger Körper (0,3%), Asche (5,7%), ätherisches Öl (2%) (nach Tschirch und Rackwitz).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Im Handel unterscheidet man zwischen der roten und weißen Sorte (rot, rot flach, weiß, weiß naturell).

Angolakopal rot: Er bildet kleine, rundliche, rötlichgelbe meist unregelmäßige Stücke, welche eine warzige Oberfläche und glasigen Bruch haben. Der Geruch ist schwach, muffig, kautschukartig.

Angolakopal rot flach: Dieser Kopal ist plattenförmig gewölbt. Man ist sehr gut in der Lage festzustellen, daß er an dem Stamme des Baumes angelegen haben muß. Er ist gelblich bestäubt; die Farbe ist teils gelb, teils rot. Die Oberfläche zeigt unregelmäßige Erhebungen mit runden eckigen Eindrücken (Vertiefungen). In der Masse ist er undurchsichtig, an den dünnen Stellen durchsichtig und klar. Der Bruch ist muschelrig, glasglänzend. Geruch angenehm, schwach balsamisch.

Angolakopal weiß: Runde, kugel- oder knollenförmige, auch erbsen-, bohnen- bis faustgroße Knollen. Er ist hell, fast weiß, jedoch nicht immer klar und durchsichtig. Geruch schwach balsamisch. Die Oberfläche ist meist glatt, jedoch sind auch hier und da warzige Erhebungen zu bemerken. Er ist bedeutend weicher wie die rote Sorte.

Angolakopal weiß naturell: Große kugel- und knollenartige Stücke mit unregelmäßiger, teils warziger Oberfläche. Verwitterungsschicht grauweiß schwach. Farbe gelblich, durchscheinend bis durchsichtig; Bruch splitterig flachmuskelig. In den Stücken befinden sich Insekten und Pflanzeneinschlüsse. Der Bruch ist glasartig, flach.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Andere westafrikanische Kopale.

Analyse. Für die Angolakopale liegen eine ganze Reihe Untersuchungen vor.

Williams fand:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Angola weiß	57,4	75,6	133,0
„ rot	60,2	76,0	136,2

von Schmidt und Erban fanden:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Angola weiß naturell	—	—	131,0
„ „ geschmolzen	95,5	24,8	120,3
„ rot naturell	—	—	147,3
„ „ geschmolzen	30,2	80,0	110,2

Die V.-Z. nach der üblichen Methode bestimmt, stimmen gut überein. Dieselben Autoren fanden für die Löslichkeit:

	Angolakopal weiß		Angolakopal rot	
	natürlich	geschält	natürlich	geschält
Alkohol	unlöslich	teilweise löslich	unlöslich	teilweise löslich
Äther	teilweise löslich	teilweise löslich	teilweise löslich	fast ganz löslich
Methylalkohol	unlöslich	wenig löslich	teilweise löslich	wenig löslich
Amylalkohol	teilweise löslich	teilweise löslich	löslich	löslich
Benzol	teilweise löslich	teilweise löslich	teilweise löslich	teilweise löslich
Petroläther	unlöslich	fast unlöslich	teilweise löslich	fast unlöslich
Aceton	unlöslich	fast unlöslich	teilweise löslich	wenig löslich
Eisessig	teilweise löslich	teilweise löslich	teilweise löslich	teilweise löslich
Chloroform	teilweise löslich	teilweise löslich	teilweise löslich	löslich
Schwefelkohlenstoff	fast löslich	fast löslich	fast löslich	fast löslich
Terpentinöl	fast unlöslich	fast ganz löslich	teilweise löslich	fast ganz löslich

Nach Hirschsohn steigt die Löslichkeit in Chloroform mit der Weiche des Kopals; er gibt als Chloroformlösliches beim Angolakopal (welche Sorte?) 46% an.

Lippert und Reißiger fanden:

	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
Angola weiß	59—61	—	—
„ rot	81—90	58—62	148—152

Nach diesen Autoren ist Angola weiß und rot in Ätheralkohol teilweise löslich; letztere Sorte in Chloroformalkohol fast löslich. Die S.-Z. von Angola weiß stimmt mit der von Williams überein, dagegen ist die von Angola rot sehr abweichend.

A. Tixier fand:

	spez. Gew.	Drehung	S.-Z.	V.-Z.
Angola rot	1,0583	— 34° 33'	105,63	130,15
„ gelb	1,0432	— 4° 9'	117,70	118,93
„ weiß	1,0402	— 8° 20'	112,60	115,50
„	1,0458	— 12° 32'	115,50	130,00
„	1,0625	— 35° 24'	108,64	129,59

Tschirch und Rackwitz fanden:

Schm.P. vor dem Trocknen:		} Die erste Zahl gibt die Temperatur an, wo die Kopale anfangen zu sintern, die zweite, bei der sie eine klare durchsichtige Masse bildeten.
in der Capillare	140—170°	
„ „ Substanz	120—145°	
nach dem Trocknen:		
in der Capillare	140—165°	
„ „ Substanz	115—145°	

S.-Z. d.	140,0	128,8
S.-Z. ind.	154,0	160,0
V.-Z. h. 1 Std.	151,2	156,8
V.-Z. h. 2 Std.	151,2	162,4
V.-Z. k. 24 Std.	145,6	168,0
J.-Z.	63,29	67,88

Löslichkeit:

Alkohol	} teilweise löslich
Äther	
Chloroform	
Toluol	
Aceton	
Benzol	
Eisessig	
Essigäther	
Chloralhydrat 60 + 80%	
Petroläther	
Alkoholäther	fast löslich

Worstall fand:

	S.-Z. ind.	J.-Z.
Angola rot, ausgesucht	143	130
„ weiß, „	127	136

Die S.-Z. von Tschirch und Rackwitz und Worstall stimmen gut überein, nicht dagegen mit denen von Tixier, dessen V.-Z. auch gegenüber den Tschirch-Rackwitzschen sehr abweichen.

Coffignier fand:

	Angola weiß	Angola rot
spez. Gew. 17°	1,055	1,066
Erw.P.	45°	90°
Schm.P.	95°	> 300°
S.-Z.	127	128,3
V.-Z.	159,9	131,8

Unlöslich sind in:

Alkohol	15,1%	38,6%
Methylalkohol	46,7%	68,0%
Amylalkohol	1,4%	7,0%
Äther	27,3%	51,2%
Chloroform	43,7%	65,7%
Benzol	50,5%	70,0%
Aceton	5,4%	5,5%
Terpentinöl	69,4%	77,0%
Benzaldehyd	4,3%	löslich
Anilin	3,5%	2,3%
Amylacetat	2,7%	4,2%
Tetrachlorkohlenstoff	61,3%	77,7%
Cajeputöl siedend	9,9%	15,6%

Nach Livache sind beide Kopale im siedenden Cajeputöl löslich. Die obigen S.-Z. und die V.-Z. des roten Angola nähern sich den Tixier-schen Werten; lediglich die V.-Z. des weißen Angola kommt den Tschirch-Rackwitzschen Zahlen nahe.

H. Wolff fand:

S.-Z.	127—144
V.-Z.	140—160
Ä.-Z.	0—20

Löslichkeit:

Alkohol	60—85%	
Methylalkohol	ca. 30%	
Amylalkohol	} fast völlig löslich	
Amylacetat		
Aceton		
Benzol	teilweise löslich	
Benzin	ca. 30%	
Petroläther	ca. 30%	
Chloroform	40—60%	
Tetrachlorkohlenstoff	30—40%	
Terpentinöl	20—30%	
Äther	50—75%	



Abb. 19. Angolakopal, rot.

Auch diese Zahlen nähern sich mehr denen von Worstall und Tschirch und Rackwitz.

E. Stock fand:

	Angola rot	Angola weiß
S.-Z. d.	141,6	128,5
V.-Z. h.	154,7	143,6
Ä.-Z.	13,1	15,1
spez. Gew. 15°	1,0573	1,0428
Brechungsindex	1,531	1,529

Die Löslichkeit entsprach den von Tschirch und Rackwitz gefundenen Resultaten.

Derselbe Autor untersuchte die Angolakopale mikroskopisch und fand:

Angolakopal rot (Abb. 19).

Grundfarbe goldgelb. Das Bild zeigt ein wabenähnliches Aussehen. Die Ränder der „Waben“ sind dicht mit farblosen oder hellvioletten Kristallkörnchen bedeckt.

Innerhalb der Waben findet man Pflanzen- und baumartige Gebilde. Einschlüsse kleiner Insekten sind öfters wahrnehmbar neben Schmutz- und Pflanzenteilen.

Angolakopal rot flach.

Bei gelbroter Grundfarbe ist die Wabenstruktur sehr deutlich sichtbar. Auch hier sind farblose und hell- bis dunkelviolette Krystallstückchen in großer Menge vertreten. Pflanzen- und Schmutzeinschlüsse sind deutlich unterscheidbar; ein farbenprächtiges Bild, welches sich der Schönheit des naturellen Stückes würdig anschließt.

Angolakopal weiß naturell (Abb. 20).

Grundfarbe weiß. Die Wabenstruktur tritt deutlich zutage. Die Ränder der Waben sind mit farblosen und violettfarbigen Krystallen reichlich besetzt. Pflanzen- und Insektenteile in Menge eingeschlossen.



Abb. 20. Angolakopal, weiß, naturell.

Angolakopal weiß.

Der mikroskopische Befund dieser Sorte ist derselbe wie bei der „naturellen“ Qualität. Auch hier ist die wabenartige Struktur deutlich sichtbar.

52. Benguelakopal.

Abstammung und Heimat. Stammpflanze nicht einwandfrei ermittelt. Westafrika.

Chemische Bestandteile. Bengukopalsäure $C_{19}H_{30}O_2$ (43—45%), ätherisches Öl (3—4%), α -Resen (3—5%), Bengukopalsäure $C_{21}H_{32}O_2$ (22%), β -Bengukopalresen $C_{22}H_{36}O_2$ (14—16%), Verunreinigungen und Asche (5—6%), (nach Tschirch und Engel).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Im Handel unterscheidet man die gelbe und weiße Sorte.

Benguelakopal gelb: Er bildet kleine plattenförmige oder größere wulstige knollige Stücke, durchscheinend, hell, wenig und klar löslich. Jedoch kommen auch anders geformte Stücke vor, faustgroße und so groß wie ein Kinderkopf, deren Oberfläche oft sehr höckerig ist. Die deutlich sichtbare Verwitterungsschicht ist schwach. Der Kopal ist geruch- und geschmacklos.

Benguelakopal weiß: Dieser Kopal bildet durchweg größere Stücke wie der gelbe Benguela. Sie sind hell- bis dunkelgelb. Der Geruch ist schwach.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Andere westafrikanische Kopale.

Analyse. Analytische Daten finden sich nicht sehr viel in der Literatur.

Lippert und Reißiger fanden:

Benguela elect S.-Z.	61—62
V.-Z.	111—126
Ä.-Z.	50—64

Der Kopal war in Alkohol wenig, in Äther-Alkohol teilweise löslich.

Benguela gewaschen S.-Z.	84—87
teilweise löslich in Ätheralkohol.	

A. Tixier fand:

spez. Gew.	1,0549	1,0507	1,0462
Drehung	—29° 51'	—26° 15'	—43° 35'
S.-Z.	130,24	111,66	72
V.-Z.	137,90	115,56	73,50

Coffignier fand:

spez. Gew. 16°	1,058	S.-Z.	123,1
Erw.P.	65°	V.-Z.	157,1
Schm.P.	165°		

Unlöslich in:

Alkohol	16,5%	Aceton	24,8%
Methylalkohol	49,9%	Terpentinöl	60,8%
Amylalkohol	0,9%	Benzaldehyd	14,1%
Äther	43,7%	Anilin	0,9%
Chloroform	47,3%	Amylacetat	1,2%
Benzol	65,6%	Tetrachlorkohlenstoff	74,0%

Tschirch und Engel fanden:

S.-Z. d.	112,0	114,8
S.-Z. ind.	117,6	120,4
V.-Z. k. 24 Std.	121,8	—
V.-Z. k. 48 Std.	121,8	123,2
Schm.P. weiß	106—158° C	

Löslichkeit:

Äther	ca. 52%	Chloroform	ca. 35%
Alkohol	ca. 56%	Benzol	ca. 24%
Methylalkohol	ca. 28%	Petroläther	ca. 12%
Aceton	ca. 36%	Ätheralkohol	ca. 92%
Amylalkohol	ca. 72%	Terpentinöl	Spuren

Worstall fand:

S.-Z. ind.	139
J.-Z.	142

Wolff bestimmte die Löslichkeit und fand:

Alkohol	teilweise löslich
Methylalkohol	völlig bis teilweise löslich
Amylalkohol	völlig bis teilweise löslich
Amylacetat	teilweise bis fast völlig löslich
Aceton	wenig bis teilweise löslich
Benzol	wenig bis teilweise löslich
Benzin	wenig löslich
Petroläther	wenig löslich
Terpentinöl	völlig bis teilweise löslich

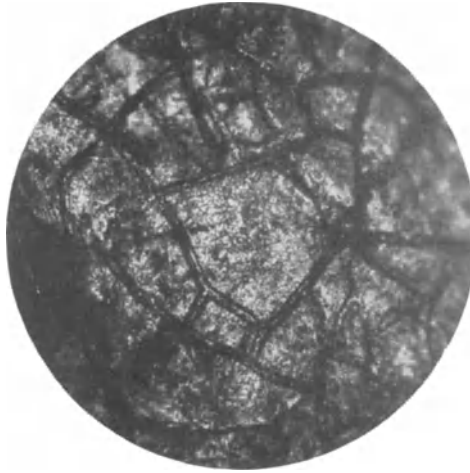


Abb. 21. Benguelakopal, gelb.

E. Stock fand:

	Benguela gelb	Benguela weiß
S.-Z. d.	134,8	115,4
V.-Z. k.	162,8	128,7
Ä.-Z.	28,0	13,3
spez. Gew. 15°	1,055	1,059
Schm.P.	151°	162°

Derselbe Autor prüfte auch diese beiden Kopale mikroskopisch und fand:

Benguelakopal gelb (Abb. 21).

Grundfarbe hellgelblich. Das Charakteristische bei diesem Kopal ist auch hier die „Wabenschicht“, nur ist dieselbe viel deutlicher ausgeprägt wie beim Angolakopal. Die farbigen Randeinschlüsse fehlen gänzlich. In den Waben finden sich häufig bohrlöchartige Vertiefungen. Schmutz- und Pflanzenteile sind äußerst selten.

Benguelakopal weiß.

Grundfarbe goldgelb. Auch dieser Kopal zeigt die „Wabenstruktur“. Er hat viele Vertiefungen, welche teilweise mit farbigen Einschlüssen ausgefüllt sind.

53. Beninkopal.

Abstammung und Heimat. Stammpflanze nicht genau festgestellt.
Westafrika.

Chemische Bestandteile. Beninkopalsäure $C_{17}H_{32}O_4$ (9%), α -Beninkopalsäure $C_{13}H_{26}O_2$, β -Beninkopalsäure $C_{20}H_{30}O_2$ (25%), Beninkopalensäure $C_{27}H_{48}O_2$ (6%), α -Beninkopaloresen (6%), α -Beninkopalinsäure $C_{21}H_{30}O_3$, β -Beninkopalinsäure $C_{15}H_{28}O_3$, β -Beninkopaloresen $C_{12}H_{20}O_4$ (47%), γ -Beninkopaloresen $C_{13}H_{26}O_4$ (1%), Unlösliches (2%) (nach Tschirch und Kahan).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Der Kopal bildet kleine kugelige, knollige oder stalaktitische Stücke. Die Verwitterungsschicht ist deutlich. Der Geruch wenig angenehm und schwach. Er hat glasigen Bruch. In der Farbe gleicht er dem Accrakopal, ist aber bedeutend weicher als dieser.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Andere westafrikanische Kopale.

Analyse. Analysenzahlen fehlen fast ganz.

A. Tixier fand:

Spez. Gew.	1,0576	S.-Z.	101,10
Drehung	— 57° 27'	V.-Z.	118,93

Tschirch und Kahan fanden:

S.-Z. d. Mittel	101,15
S.-Z. ind. „	118,75
V.-Z. k. 24 Stunden	134,4
V.-Z. h. 48 „	143,5
V.-Z. h. 1 Stunde	149,8
V.-Z. h. 2 Stunden	146,3
J.-Z.	61,02
Schm.P.	120—166° C

Löslichkeit:

Alkohol	ca. 60%
Äther	ca. 45,5%
Aceton	ca. 35%
Benzol	ca. 32%
Chloroform	ca. 33%
Eisessig	ca. 41%
Essigäther	ca. 44%
Petroläther	ca. 11%
Äther-Alkohol	löslich

E. Stock fand:

S.-Z. d.	104,7	Ä.-Z.	37,4
V.-Z. h.	142,1	Schm.P.	156° C

Bei der mikroskopischen Prüfung ergab sich:

Bei farbloser bis gelblicher Grundfläche zeigt das Bild reichlich quarzartige und auch farbige Einschlüsse. Durch die schluchtenartigen Vertiefungen bietet sich dem Beobachter ein sehr schönes Bild, welches aber im übrigen an das des Sierra Leonekopals erinnert.

54. Gabonkopal.

Abstammung und Heimat. Nicht einwandfrei ermittelt.

Westafrika.

Chemische Bestandteile. Noch nicht festgestellt.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Er besteht aus runden, fast immer etwas abgeplatteten Stücken von 1—8 cm Durchmesser. Die Oberfläche ist meist platt, manchmal stellenweise mit einer sehr dünnen, kreidigen Kruste bedeckt, welche von astartig verzweigten, mit erhabenen Rändern versehenen Sprunglinien durchsetzt ist. Die Körner sind weingelb, stellenweise blutrot und trübe, minder durchsichtig und homogen als die vorigen. Die Bruchflächen sind muschelrig,

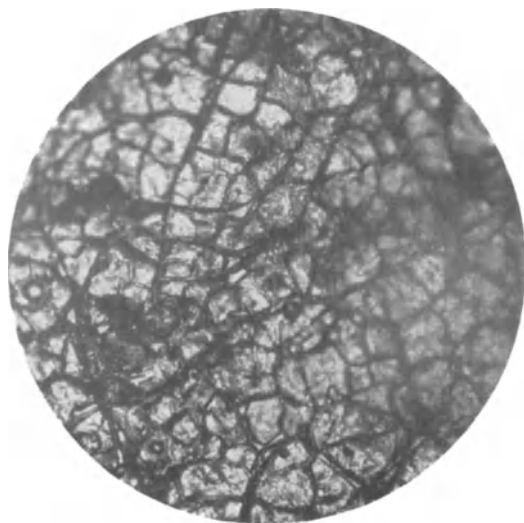


Abb. 22. Gabonkopal.

stellenweise splittig, im frischen Zustande glasglänzend. Die Strichlinien sind auf frischer Bruchfläche glatt, auf alten Flächen splittig. Beim Zerkauen haftet das Pulver schwach an den Zähnen.

Verfälschungen und Verwechslungen. Andere westafrikanische Kopal.

Analyse.

E. Stock fand:

S.-Z. d. . . .	95,7	Ä.-Z.	10,0
V.-Z. h. . . .	115,7	Schm.P. . . .	106° C

Für die mikroskopische Prüfung (Abb. 22).

Bei farbloser bis gelblicher Grundfläche findet sich deutlich die „Wabenstruktur“; farbige Einschlüsse fehlen fast vollständig, dagegen sind Schmutz- und Pflanzenteile häufig.

55. Loangokopal.**Abstammung und Heimat.** Nicht bekannt.

Westafrika.

Chemische Bestandteile. α -Loangokopalsäure $C_{20}H_{36}O_2$ (18%), β -Loangokopalsäure $C_{25}H_{30}O_2$ (12%), Loangokopalolsäure $C_{18}H_{34}O_2$ (25%), α -Resen (5%), ätherisches Öl (5%), Loangokopalinsäure $C_{21}H_{44}O_2$ (15%), β -Resen $C_{23}H_{46}O_2$ (17%), Asche (3%) (nach Tschirch und Willner).

Allgemeine Eigenschaften und Handelsorten. Der Kopal bildet sehr ungleiche große bald rundlich-kugelige oder stalaktitische, bald unregelmäßige hellgelbliche bis rötlichgelbe Stücke mit geringer Verwitterungsschicht, untermischt mit Pflanzenteilen. Geruch schwach und wenig angenehm, terpentinähnlich muffig (Wiesner).

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Andere westafrikanische Kopale.

Analyse. Nur wenig Analysendaten liegen vor.

Tschirch und Willner fanden:

S.-Z. d.	106,4	114,8
S.-Z. ind.	114,8	120,4
V.-Z. h.	126,0	134,4
V.-Z. k.	142,8	154,0
Asche	3 %	

Löslichkeit:

Pyridin	vollständig
Chinolin	„
Alkohol	68,0 %
Äther	74,9 %
Äther-Alkohol	98,7 %
Aceton	66,0 %
Benzol	64,5 %
Chloroform	89,5 %
Petroläther	56,0 %

Rackwitz bestimmte die Konstanten von Loangokopal in Lösungsmitteln und fand:

1. In Alkohol:	S.-Z.	33,6—39,2
2. In Äther-Alkohol:	S.-Z. d.	112—123,2
	S.-Z. ind.	165,2—168,0
	V.-Z. h. 1 Std.	145,6—151,2
	V.-Z. k. 2 „	151,2—156,8
	V.-Z. k. 24 „	151,2—162,4
	J.-Z.	59,62—60,77

Wolff gibt an:

S.-Z. ca. 125	Ä.-Z. ca. 25
V.-Z. ca. 150	J.-Z. ca. 60

Löslichkeit:

Alkohol	70 %
Aceton	65 %
Benzol	65 %
Petroläther	55 %
Chloroform	90 %
Äther	75 %
Äther-Alkohol	fast völlig löslich

E. Stock fand:

spez. Gew. . . .	1,064	Ä.-Z.	29,0
S.-Z. d.	109,8	Asche	2,1%
V.-Z. h.	138,8		

und für das mikroskopische Bild (Abb. 23):

Grundfarbe farblos bis gelblich; das Bild einer Gebirgslandschaft mit schluchtenartigen Vertiefungen. Hier und da findet man farbige Einschlüsse, jedoch sind quarzartige Einschlüsse häufiger anzutreffen. Das Bild ähnelt dem Sierra Leonekopal naturell.

Auf Grund seiner mikroskopischen Studien der westafrikanischen Kopale kommt E. Stock zu folgenden Schlüssen:

„Diese Kopale sind von Tschirch allgemein als ‚Copaiferakopale‘ bezeichnet worden. Die mikroskopische Untersuchung ergab folgendes: allen westafrikani-



Abb. 23. Loangokopal.

sehen Kopalen gemeinsam sind die farbigen Einschlüsse; daneben lassen sich scharf drei Kopalgruppen unterscheiden.

1. Solche, welche eine sogenannte ‚Wabenstruktur‘ zeigen: Kamerun-, Angola-, Benguela-, Gabonkopal.

2. Solche, welche raupenartige Gebilde neben kraterähnlichen Vertiefungen zeigen: Kieselkopal, Sierra Leone-, Benin-, Loango-, Kongokopal.

3. Die Aceragruppe.

Die mikroskopischen Befunde sind derart charakteristisch, daß man unwillkürlich zu der Annahme kommt, daß die einzelnen Kopalgruppen auch besondere Stammpflanzen haben müssen; jedenfalls erscheint es mir als sehr wahrscheinlich, daß z. B. die Kopale der Gruppe 1 von ein und derselben Stammpflanze abstammen. Dasselbe wird bei den anderen Gruppen auch der Fall sein. Bei der Gruppe 2 ist in die Augen fallend, daß die Mikrobilder des Sierra Leone nat., des Benin- und des Loangokopals untereinander sehr ähnlich sind; auch hier kann angenommen werden, daß diese Kopale identisch sind.

Eine Sonderstellung unter den westafrikanischen Kopalen nimmt der Accrakopal ein; daß er eine andere Stammpflanze haben muß wie die Kopale der Gruppe 1 und 2 dürfte nach dem mikroskopischen Befunde sicher sein. Das für diesen

Kopal charakteristische Bild habe ich bei keiner anderen Harzart wieder finden können.

Auf jeden Fall sind die westafrikanischen Kopale untereinander und von den anderen Kopalen mikroskopisch sehr leicht zu unterscheiden.“

56. Kaurikopale.

(Australische Kopale.)

Abstammung und Heimat. *Dammara australis*. *Dammara ovata*. Neuseeland, Neukaledonien, Auckland.

Chemische Bestandteile. Von den Kaurikopalen ist nur der Kauribuschkopal untersucht. Kaurinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (1,5%), α - und β -Kaurolsäure (amorph) $C_{12}H_{20}O_2$ (48—50%), Kaurinolsäure $C_{17}H_{34}O_2$, Kauronolsäure $C_{12}H_{24}O_2$ (20—22%), Kauroresen (12,2%), ätherisches Öl (12,5%), Bitterstoff (0,5—1%) (nach Tschirch und Niederstadt).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Der Kaurikopal bildet große, meist ansehnliche unregelmäßige Stücke von weißer bis brauner, an einem Stück oft verschiedener Farbe; ganz klare durchsichtige Stücke sind äußerst selten. Die Verwitterungskruste hat einen opaken Charakter und wird durch Schaben entfernt. Nach der Gründlichkeit, mit der diese Arbeit vorgenommen wird, unterscheidet man $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ oder $\frac{1}{1}$ geschabte Kopale. Der Handel unterscheidet folgende Sorten: Kaurikopal hell, Kaurikopal braun, Kaurikopal dunkel, Kauribuschkopal, Kaurikopal extrafein hell, Kaurikopal extrafein braun, Kaurikopal $\frac{1}{1}$ geschabt, Kaurikopal hart Sidney, Kaurikopal braun $\frac{3}{4}$ geschabt, Kaurikopal weiß rezent, Kaurikopal naturell ungewaschen, Kaurikopal naturell, Kaurikopal fossil naturell. — Neben diesen Hauptsorten sind im Handel noch besondere Qualitäten zu finden, die von den einzelnen Importfirmen durch besondere Sortierung gewonnen wurden (siehe später unter „Analyse“ mikroskopische Untersuchung).

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Dammararten evtl. Beimengung von Kolophonium.

Analyse. Der Kaurikopal hat als wertvoller Industrierohstoff verschiedentliche Untersuchung erfahren.

Tschirch und Niederstadt fanden für den Kauribuschkopal:

Schm.P.	110—175° C
S.-Z. d.	103,6—106,4
S.-Z. ind.	106,4—112,0
V.-Z. k.	112,02—117,6
V.-Z. h.	112,0—117,6

Löslichkeit:

Chloralhydrat 80%	löslich
Alkohol	„
Äther	„
Essigäther	„
Petroläther	teilweise löslich
Chloroform	„
Toluol	„
Aceton	„
Tetrachlorkohlenstoff	„

Lippert und Reißiger fanden für:

	S.-Z.	V.-Z.	Ä.-Z.
Kaurikopal glasig hellst	81	—	—
„ stark trübe	64	—	—
„ dunkelbraun	65—70	95—109	—
„ hell gewaschen	63—64	95—109	32—45
„ elect.	81	—	—
„ dunkel	68—70	—	—

A. Tixier fand:

	Kaurikopal	„Sidney“-Kopal
spez. Gew.	1,0430 1,0473	1,0297 —
Drehung	+ 30° 45' + 30° 40'	+ 23° 40' —
S.-Z.	96,92 93,55	69,41 —
V.-Z.	123,28 102,66	70,12 —

Worstall untersuchte eine ganze Reihe von Kaurikopal; er benutzte die von K. Dieterich angegebene Methode der ind. S.-Z.-Bestimmung mit folgender Abänderung:

1 g des fein gepulverten Harzes wird in einer Glasstöpselflasche mit einem Gemisch von 15 ccm Benzol, 5 ccm Alkohol und 15 ccm $\frac{n}{5}$ alkoholischer Kalilauge übergossen, gut verschlossen und 18 Stunden stehen gelassen. Dann wird nach Zugabe von 25 ccm Alkohol mit $\frac{n}{5}$ -Schwefelsäure zurücktitriert.

Er fand:

S.-Z. ind. 74—142

Derselbe Autor bestimmte ferner die J.-Z. und fand:

J.-Z. 74—170

wobei er behauptet, daß gerade bei der Untersuchung des Kaurikopals die J.-Z. sehr wertvoll sei. Er hat auch einen Zusammenhang zwischen J.-Z. und S.-Z. herausgefunden derart, daß die höchste J.-Z. bei der kleinsten S.-Z. und die kleinste S.-Z. bei der höchsten J.-Z. zu finden war. Die Summe von S.-Z. und J.-Z. erwies sich bei zahlreichen Untersuchungen sehr konstant (205—245, Mittel 228).

Man wird dieses Problem noch einer systematischen Bearbeitung zu unterwerfen haben.

Coffignier fand:

	Kaurikopal blond	Kaurikopal braun	Kauribusch-kopal am Fuße der Bäume gesammelt	Kauribusch-kopal vom Baume selbst entnommen
spez. Gew.	17° C 1,036	9° C 1,053	17° C 1,030	15° C 1,038
Erw.P.	75°	90°	60°	50°
Schm.P.	165°	185°	150°	125°
S.-Z.	70,9	78,8	83,1	81,8
V.-Z.	73	89,7	78,5	87

	Kaurikopal blond	Kaurikopal braun	Kauribusch- kopal am Fuße der Bäume ge- sammelt	Kauribusch- kopal vom Baume selbst entnommen
Unlösliches in %				
Alkohol	6,60	35,80	12,30	4,20
Methylalkohol	46,90	61,90	47,30	34,20
Amylalkohol	löslich	löslich	löslich	löslich
Äther	61,80	60,70	55,10	51,10
Chloroform	54,40	58,70	50,70	43,40
Benzol	66,70	70,60	61,70	57,60
Aceton	8,90	38,70	20,70	11,30
Terpentinöl	77,50	73,60	72,90	63,00
Benzaldehyd	löslich	löslich	löslich	löslich
Anilin	löslich	löslich	löslich	löslich
Amylacetat	löslich	2,00	löslich	löslich
Tetrachlorkohlenstoff	81,10	77,30	71,90	63,00

H. Wolff fand:

S.-Z. 50—115 meist 65—75

V.-Z. 77—120 „ 75—85

Ä.-Z. 6—30 „ 10—15

Löslichkeit:

Alkohol	60—70 %
Methylalkohol	50—70 %
Amylalkohol	fast völlig bis völlig löslich
Amylacetat	fast völlig löslich
Aceton	60—90 %
Benzin	ca. 40 %
Petroläther	30—40 %
Chloroform	40—60 %
Tetrachlorkohlenstoff	20—35 %
Terpentinöl	25—40 %
Äther	40—70 %

E. Stock, der sich sehr viel mit der Untersuchung der Kaurikopale beschäftigt hat, kann die Befunde von Wolff nur bestätigen.

Sämtliche Zahlen stimmen gut überein.

Ingle fand:

	frisch	nach 13 Monaten	nach 2 Jahren
S.-Z.	51,7	69,0	74,0
J.-Z.	177,0	117,0	95,0
Gewichtszunahme	—	7%	—

Der Autor hat den Kopal gepulvert und dann der Luft einwirkung ausgesetzt; das, was er hier fand — Ansteigen der S.-Z., Fallen der J.-Z. — wird durch Worstall bestätigt, der außerdem sagt, daß die S.-Z. von der Stückgröße abhängig sei. Die größten Stücke zeigten weniger starkes Ansteigen, während Pulverware die größten Zunahmen erfahre.

Wolff untersuchte eine Anzahl Kauristaubproben. Bei Bestimmung der Löslichkeit verfuhr er so:

5 g Staub werden mit 50 ccm Amylalkohol am Rückflußkühler gekocht, bis beim Umschwenken keine Harzteile mehr erkennbar sind; dann auf gewogenem Filter abgesaugt und zweimal mit je 10 ccm Amylalkohol und dann mit etwas

Benzol gewaschen. Trocknen des Rückstandes bei Wasserbadtemperatur im Vakuum und einstündiges Liegenlassen an der Luft vor dem Wägen.

Außerdem wurden S.-Z., V.-Z. und J.-Z. nach Wijs bestimmt.

Nr.	Unlösliches %	Lösliches %	S.-Z.		V.-Z.		J.-Z.	
			der Probe	berechnet auf Lösliches	der Probe	berechnet auf Lösliches	der Probe	berechnet auf Lösliches
1	55,4	44,6	39,3	88	133	298	28,5	64
2	31,5	68,5	78	114	151,5	221	85	124
3	40,5	59,5	54,2	91	153	257	60,5	101
4	48,0	52,0	46,3	89	123	233	68,2	131
5	21,0	79,0	93,2	118	166	210	109,7	139
6	33,5	66,5	73	109,5	177	266	63	95
7	41,6	58,4	44,3	76	129,5	222	82,4	141

Entsprechend dem Vorschlage von Worstall ermittelte Wolff die Summe von V.-Z. und J.-Z.; die Resultate schwankten relativ wenig und lagen zwischen 345 und 363. Er meint, daß man normalem Kauristaub Werte zwischen 340—370 zubilligen könne.

Während 20 Jahren wurden die Änderungen der Kennzahlen verfolgt; die Löslichkeit ändert sich nur wenig (um etwa 9%), S.-Z. und J.-Z. fielen 13 Jahre lang sehr beträchtlich, blieben dann aber fast konstant. V.-Z. stiegen dauernd. Daher änderte sich die Summe von V.-Z. und J.-Z. anfangs wenig (von 335 auf 350), stieg später aber bis auf 385.

Die Asche betrug zwischen 2,4 und 4,4% (auf Unlösliches berechnet 6,7—11,4%). Übersteigt der Aschengehalt 10% wesentlich, ist Verdacht auf absichtliche Verfälschung berechtigt.

Als Verfälschungsmittel können Kolophonium (dieses hauptsächlich beim Kauristaub) und Dammar in Frage kommen. Der erstere Zusatz erhöht die S.-Z. Nach Angaben der Firma E. H. Worlée & Co., Hamburg (August 1929), sind die genannten Fälschungsmittel schon seit Jahren nicht mehr im Gebrauch.

Die Storch-Morawskische Reaktion versagt beim Kaurikopal. Zweckmäßig verfährt man dann so:

Etwa 1 g des gut gepulverten Kauristaubes wird mit 2—3 ccm Alkohol im Wasserbade behandelt, bis der Alkohol tiefbraun ist. Nach Zugabe von etwa 2 ccm Petroläther füllt man das Reagensglas fast bis zum Rande mit Wasser, schüttelt kräftig und gießt etwa 0,5 ccm der petrolätherischen Schicht nach dem Absetzen ab, gibt 3—5 ccm Essigsäureanhydrid und einen Tropfen konz. Schwefelsäure zu. Sollte die Färbung des Petrolätherextraktes noch zu stark sein, so gießt man die ganze Petrolätherschicht ab, dampft sie unter Zusatz von etwas Sand ein, schüttelt den Extrakt mit kaltem Petroläther, filtriert und führt mit einigen Tropfen die Storch-Morawskische Reaktion, mit dem Rest die Ammoniakprobe aus.

Ist Kolophonium zugegen, tritt die violette Färbung resp. Gelatinieren der petrolätherischen Lösung nach dem Schütteln mit 2 Tropfen Ammoniak ein.

Für den Nachweis von Dammar hat Stewart folgendes Verfahren angegeben:

Qualitative Prüfung. Man behandelt etwa 0,5 g des fein gepulverten Harzes unter Rühren mit Chloroform in einer Porzellanschale, filtriert durch ein kleines Filter in ein Reagenzglas, wäscht etwas aus und setzt zum Filtrat absoluten Alkohol. Besteht die Probe nur aus Kauri, so bleibt die Lösung völlig klar, ist jedoch Dammar anwesend, so entsteht eine Trübung bzw. ein Niederschlag. Auf diese Weise soll noch 1% Dammar nachweisbar sein.

Quantitative Bestimmung. 2,5 g feinstgepulvertes Harz werden auf gewogenem Papierfilter im Soxhletapparat mit absolutem Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug im tarierten Kolben gesammelt. Nach einigen Stunden Extraktion besichtigt man das Filter. War die Probe reiner Kauri, so zeigt sich auf dem Filter lediglich ein Rückstand aus organischen Stoffen (Pflanzenteile usw.) und Mineralstoffen (Ton usw.). Man trocknet und wiegt Filter nebst Rückstand, verascht und wiegt den Rückstand (Mineralstoffe), während aus der Differenz der Gewichte sich der Gehalt an organischen Stoffen ergibt. Enthielt die Probe Dammar, so haben sich auf dem Filter, außer obigen Verunreinigungen, noch weiße Teilchen abgelagert. Man trocknet dann das Filter samt Rückstand, bringt es in den Soxhletapparat zurück und extrahiert mit Chloroform. Der Chloroformauszug wird im tarierten Kolben gesammelt, das Chloroform abdestilliert, zum Rückstand etwas absoluter Alkohol gegeben, der weiße Rückstand bei 100° C gefällt, getrocknet und gewogen.

Nach dieser Methode wurden folgende Werte erhalten:

	Kauri rein	Dammar rein	80% Kauri, 20% Dammar
Alkohollösliches . . .	91,56%	58,28%	85,82%
Chloroformlösliches . .	fehlt	36,40%	7,30%
organische Stoffe . . .	3,28%	3,24%	2,38%
Mineralstoffe	5,16%	2,08%	4,50%

Diese Methode, die von der Voraussetzung ausgeht, daß Kauri in Chloroform unlöslich ist, bedarf der Nachprüfung; in Chloroform ist Kauri stets teilweise löslich.

E. Stock untersuchte eine ganze Reihe von Handelskaurikopalen mikroskopisch. Es seien hier diese Befunde nebst den makroskopischen Angaben mitgeteilt.

Hart elect. glasig Kauri.

Äußere Beschaffenheit: Gelbe bis rötlichgelbe unregelmäßige Stücke, durchscheinend, durchsichtig bis undurchsichtig. Die durchscheinenden Stücke sind meist wolkig. An einem Stücke befinden sich oft die verschiedensten Färbungen. Die Verwitterungskruste ist durch Schaben entfernt und nur noch stellenweise schwach zu erkennen. Bruch glasglänzend flach.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe hellgelb, das Bild einer wildzerklüfteten Gebirgslandschaft, deren Höhen mit teils hellvioletten, teils weißen Krystallkörnern bedeckt sind. Bohrlochartige oder kraterförmige Vertiefungen fehlen gänzlich. Schmutz- und Pflanzenteile sind reichlich vorhanden.

Hart blond elect. Kauri.

Äußere Beschaffenheit: Große unregelmäßige vollständig undurchsichtige Stücke, welche alle Färbungen haben, jedoch vorwiegend grauweiß-gelbrötlich. Teilweise sind auch durchscheinende Stücke vertreten. Bruchflächen glänzend, muschelrig bis stellenweise flach. Verwitterungsschicht an allen Stücken deutlich vorhanden; dieselbe hat

durchweg eine gelbrote Färbung und ist teilweise durch Schaben entfernt.

Mikroskopischer Befund (Abb. 24):

Grundfarbe goldgelb. Es ist dasselbe mikroskopische Bild sichtbar wie bei der vorher beschriebenen Sorte. Einige Präparate zeigen geradezu wunderbare Bilder.

Hart braun Kauri I.

Äußere Beschaffenheit: Große und kleine unregelmäßige Stücke von gelbroter bis brauner Farbe, vollständig undurchsichtig. Bruchfläche glänzend, muschelartig bis flach. Deutliche, teilweise durch Schaben



Abb. 24. Hart blond elect. Kaurikopal.

entfernte, Verwitterungsschicht. Er gleicht im allgemeinen dem vorher beschriebenen Kopal, ist nur bedeutend dunkler.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe gelblich, gelbbraun oder braun. Auch hier ist das typische Kauri-bild vorhanden; mit feinen Krystallen bedeckte Höhen ziehen sich in reicher Abwechslung über die ganze Bildfläche.

Hart braun Kauri II.

Äußere Beschaffenheit: Kleinere unregelmäßige Stücke von brauner Farbe. Der Kopal besteht aus meist sogenannten Schaumstücken. Beim Brechen zerbröckelt der Kopal in kleinere Körner. Die Verwitterungsschicht ist sehr stark.

Mikroskopischer Befund:

Bei meist brauner oder braungelber Farbe bietet sich dasselbe Bild wie bei der vorigen Sorte.

Hart hellbraun Kauri.

Äußere Beschaffenheit: Verschiedenartige hellgelbe bis braune Stücke von Faust- bis Erbsengröße mit vielen „Schaumstücken“. Bruch teilweise flach glänzend bis muschelrig; teilweise zerbrechen die Stücke zu kleinen Körnchen.

Mikroskopischer Befund:

Bei farbloser bis gelber oder bräunlicher Grundfarbe sieht man zerstreut die verschiedenartigsten gefärbten Krystallkörnchen. Auch hier fehlen die bohrlochartigen Vertiefungen vollständig. Winzige Insektchen, sowie Schmutz- und Pflanzenteile sind reichlich eingeschlossen. Das Bild gleicht sonst vollständig dem beim Kaurikopal üblichen.

Hart braun Kauri $\frac{3}{4}$ geschabt.

Äußere Beschaffenheit: Verschiedenartige ei- bis erbsengroße, größtenteils braune Stücke. Bruch teils flach glasglänzend, teils muschelrig matt. Verwitterungsschicht gering.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe bräunlich. Bei reichlichen Schmutzeinschlüssen sieht man deutlich das bisher bei den Kaurikopalen beobachtete Bild, gebirgsartige Höhen, deren Kämme von Krystallen gekrönt sind.

Kaurikopal Ia hell.

Äußere Beschaffenheit: Weiße, gelbe bis rötlichgelbe unregelmäßige Stücke, durchscheinend bis undurchsichtig. Sämtliche Stücke sind wolkig. An den Stücken sind die verschiedensten Färbungen vereint. Die Verwitterungskruste ist durch Schaben bis auf geringe Stellen entfernt. Der Bruch ist glasglänzend, muschelrig bis flach.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe gelblich oder farblos. Auch hier glaubt man eine bergige Gegend zu sehen, deren Höhen und Ausläufer Krystallkörner von hellvioletter oder weißer Farbe tragen. Irgendwelche Vertiefungen sind nicht wahrnehmbar. Schmutz und Pflanzenteile sind häufig.

Kaurikopal dail.

Äußere Beschaffenheit: Unregelmäßige hellgelbe bis hellbräunliche Stücke, durchsichtig bis durchscheinend. Die Stücke, welche glasglänzenden Bruch haben, sind durchweg wolkig. Es ist die schönste Sorte Kaurikopal.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe farblos bis gelbbraunlich. Das Bild macht einen wildzerklüfteten Gebirgsindruck, dessen Höhen mit hellvioletten oder weißen Krystallkörnchen bedeckt sind; krater- und bohrlochartige Vertiefungen sind nicht vorhanden.

Kauribuschkopal.

Äußere Beschaffenheit: Verschiedenartige, tropfsteinförmige, knollige oder flache Stücke von weißer, hellgelber, rötlichgelber oder bräunlicher Farbe und glasglänzendem, flachen oder muscheligen Bruch Holz- und Rindenstücke sind häufig eingeschlossen. Eine Verwitterungsschicht ist nur stellenweise sichtbar; dieselbe ist sehr schwach. Dieser Kopal wird von den Bäumen geerntet.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe hellgelblich. In die Bildfläche verteilt finden sich braune, weiße oder hellviolette Krystallkörnchen. Über das ganze Stück ziehen sich feine Linien hin, die sich zu viereckigen, sechseckigen oder achteckigen Formen vereinen und ineinander übergehen, daß das ganze wie ein Netz aussieht.

Zusammenfassend sagt E. Stock über die mikroskopische Untersuchung der Kaurikopale:

„Auch hier gelang es mir, ein für diesen Kopal charakteristisches Bild festzulegen; es fehlt jede ‚Wabenstruktur‘ ebenso auch die ‚bohrlochartigen Vertiefungen‘. Die Kauribilder zeigen durchweg ein gebirgsartiges Aussehen, dessen Höhen und Ausläufer Krystallsäume tragen. Das Kauribild ist derart typisch, daß es mit einem anderen Bild gar nicht verwechselt werden kann. Eine Ausnahme findet sich allerdings beim Kauribuschkopal; hier finden wir eine Netzstruktur vor. Bei dem wenig großen Alter dieses Kopals ist es gar nicht wunderlich, daß hier ein anderes Bild resultiert.“

57. Manilakopale.

(Manila-, Borneo-, Pontianak-, Sambas-, Batjan- usw. Kopal).

Abstammung und Heimat. *Dammara orientalis*.

Sundainseln, Philippinen, Molukken.

Chemische Bestandteile. Tschirch und Koch untersuchten einen „Manilakopal spritlöslich weich matt“ und „Manilakopal hart glänzend“. Für den weichen Kopal fanden sie: Mankopalinsäure (kryst.) $C_8H_{12}O$, Mankopalensäure (amorph) $C_8H_{14}O_2$ (4%), α - und β -Mankopalolsäure (amorph) $C_{10}H_{18}O_2$ (75%), Mankopaloresen $C_{20}H_{32}O$ (12%), ätherisches Öl (6%), Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure) und Verunreinigungen (1%). Für den harten Kopal wurde gefunden: α - und β -Mankopalolsäure (amorph) $C_{10}H_{18}O_2$ (80%), Mankopaloresen $C_{20}H_{32}O$ (12%), ätherisches Öl (5%), Wasser (2%). Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure) und Verunreinigungen (1%). N. Kroll¹ untersuchte ebenfalls einen weichen Manilakopal, kam aber zu anderen Ergebnissen wie Tschirch und Koch; auf die Wiedergabe der Resultate kann deshalb verzichtet werden, weil Kovacs² vergeblich versuchte, nach der von Kroll angegebenen Arbeitsmethode zum Ziele zu kommen³.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Manilakopal ist ein Kollektivausdruck für mittelharte, von den Sundainseln (Sumatra, Java, Borneo, Celebes), Philippinen (insbesondere Luzon mit der Hauptstadt Manila) und Molukken (Amboina, Ternata, Batjan usw.) in den Handel gebrachten Harze, welche in ihren Eigenschaften auf gemeinsame Abstammung hinweisen, weil ihre allerdings mehrfach wechselnden Eigentümlichkeiten durch allmähliche Übergänge verbunden sind.

Das mit diesem Namen bezeichnete Harz kommt aber auch unter anderen Bezeichnungen im Handel vor, z. B. als Borneo-, Singapore-, Philippinen- und indischer Kopal. Der Pontianakkopal wird nach dem Sultanat und der Stadt auf Borneo benannt; ebenso erhält der Sambaskopal seinen Namen nach der gleichen Stadt.

¹ Dissertation Kiel 1925. ² Dissertation Braunschweig 1927.

³ Siehe ferner Ruzicka, Steiger und Schinz, *Helv. Chim. Acta* 9, 963. 1926.

In Form und Größe sind die Manilakopale sehr verschieden; man hat klumpige, knollige und tropfsteinartige Stücke. Andrés hatte Klumpen von 40 kg Schwere, E. Stock solche von 3 kg in Händen. Auf der Oberfläche sind die Stücke stets matt und dunkler von Farbe als im Innern. Ganz klare Stücke sind äußerst selten, die meisten sind trübe und undurchsichtig, weil sie eine ganze Menge Feuchtigkeit enthalten. Der Bruch ist flachmuschelig glasglänzend bis matt; der Geruch eigentümlich süßlich. Die Färbung ist weiß bis braun. Milchige Stücke werden oft beim Lagern an der Oberfläche dunkler. Wiesner sagt, daß solche Stücke in unzähligen mikroskopisch kleinen Hohlräumen ätherisches Öl enthalten. Dieses verdunstet, das Harz sintert zusammen und wird dunkler. Weicher Manilakopal kommt in meist höckrigen Stücken vor. Manilakopal hat keine Verwitterungskruste und wird auch nicht geschabt oder gewaschen, ehe er zur Verwendung kommt.

Unter den sogenannten „spritlöslichen“ Manilas gibt es Stücke, die sich nicht ganz in Spiritus auflösen; diese Kopale nennt man halbhart oder halbweich. Es ist dies ein Beweis dafür, daß die weichen Kopale beim längeren Lagern im Erdboden in die harte Sorte übergehen.

Handelssorten von Manilakopal sind: M. gelbrot hart, M. hart extrafein weiß, M. gelbrot spritlöslich, M. hart blond extrafein, M. hart braun, M. weich gelbrot, M. gelb extrafein. Daneben gibt es — wie beim Kaurikopal — noch eine ganze Anzahl Bezeichnungen, die den Kopalen von den Importfirmen gegeben werden, je nach dem Grade der Sortierung. Über solche besonderen Sorten siehe später unter „Analyse“ mikrosk. Untersuchung.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Andere, nicht zur Klasse der Manilas gehörende Kopale und Dammare.

Analyse. Die Manilakopale sind oft untersucht worden, weil sie wichtige Industrieprodukte darstellen. Die erhaltenen chemischen Kennzahlen sind zum Teil schwankend. Manilakopal absorbiert rasch Sauerstoff aus der Luft; die Oxydation äußert sich in der Bildung von organischen Peroxyden, in einer Zunahme der V.-Z. und in der Entwicklung geringer Mengen Kohlensäure, Formaldehyd, Ameisensäure und Wasserstoffsperoxyd. Durch Sonnenlicht wird die Oxydation des Manilakopals an der Luft beschleunigt.

Williams fand:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Manilakopal	136,0	52,5	188,5
Borneokopal	144,0	35,3	179,3
Singaporekopal . . .	128,8	65,3	194,1

Lippert und Reißiger fanden:

	S.-Z.	Ä.-Z.	V.-Z.
Manila elect.	103—111	44—50	147—152
Manila spritlösl. . . .	144—148	—	—

Richmont fand:

S.-Z.	100—130
V.-Z.	140—190

A. Tixier fand:

spez. Gew.	1,0698	1,0675	1,0565
Drehung	+ 60° 15'	+ 81° 50'	+ 82° 24'
S.-Z.	167,49	144,86	143,35
V.-Z.	171,60	150,68	161,0

Ingle pulverisierte den Kopal, untersuchte ihn sofort und setzte ihn dann der Einwirkung der Luft aus; er fand:

	frisch	nach 13 Monaten	nach 2 Jahren
S.-Z.	156?	150	153
J.-Z.	134	94,5	88
Gewichtszunahme	—	5,95%	—

also auch hier wie beim Kauri starkes Sinken der J.-Z.; die erst gesunkene S.-Z. stieg nachher wieder an.

Coffignier fand:

	harter Manila	weicher Manila	Pontianak- kopal
spez. Gew. 17° C	1,065	1,060	1,037
Erw.P.	80°	45°	55°
Schm.P.	190°	120°	135°
S.-Z.	72,8	145,2	134,3
V.-Z.	87	185,1	186,5
Unlöslich in:			
Alkohol	55,9%	löslich	löslich
Methylalkohol	64,6%	7,3%	13,5%
Amylalkohol	löslich	löslich	löslich
Äther	58,5%	28,7%	46,0%
Chloroform	36,7%	52,4%	50,3%
Benzol	63,9%	57,9%	63,0%
Aceton	52%	löslich	löslich
Terpentinöl	73,2%	64,1%	66,4%
Benzaldehyd	1,1%	1,7%	löslich
Anilin	löslich	löslich	löslich
Amylacetat	löslich	löslich	löslich
Tetrachlorkohlenstoff	69,0%	62,0%	61,9%

Tschirch und Koch fanden:

	M. weich matt	M. hart glänzend
Schm.P.	115° C	120° C
S.-Z. d.	134,4	117,8
S.-Z. ind.	170,8—173,6	156,8
V.-Z. k.	190,4	162,4—165,2
V.-Z. h.	187,6—190,4	165,2—168
J.-Z.	55,57	54,99

Löslichkeit:

Alkohol	klar löslich
Aceton	fast löslich
Essigäther	teilweise löslich
Toluol	„ „
Chloroform	„ „
Benzol	„ „
Eisessig	„ „
Amylalkohol	„ „
Petroläther	fast unlöslich
Chloralhydratlösung 80%	löslich

Parker stellt an weichen Manilakopal folgende Anforderungen, wobei die Stücke nach Gewicht bezeichnet werden: sehr groß = über $\frac{1}{2}$ lb (ca. 225 g); groß = $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ lb (112—225 g); mittel = 4—2 ozs (55 bis 112 g); Körner = unter $\frac{1}{2}$ ozs (14 g). Das Material soll ohne größere Schmutzmengen, frei von Fasern, Holzteilchen u. dgl. sein. Je nach der Farbe unterscheidet man: weiß, gelb bis rötlichgelb und braun. Die Partien sollen nach Farbe und Inhalt deutlich gekennzeichnet sein. Die Kennzahlen sind folgende:

Asche	unter 0,25%
S.-Z.	120—160
V.-Z.	140—230
J.-Z. nach Hübl 24 Std.	98—152

Mit reinem Alkohol sollen nicht weniger als 90% in Lösung gehen.

Worstall fand:

S.-Z. ind.	146—199
J.-Z.	148—104
S.-Z. + J.-Z.	304 (Mittelwert)

Wolff gibt für harten Manila an:

S.-Z.	110—150
V.-Z.	130—180
Ä.-Z.	10—60 (meist über 30)
J.-Z.	50—100

Löslichkeit:

	M. hart	M. weich
Alkohol	40—50%	90—100%
Methylalkohol	20—60%	fast völlig löslich
Amylalkohol	fast völlig löslich	fast völlig bis völlig löslich
Amylacetat	fast völlig bis völlig löslich	„ „ „ „ „
Aceton	„ „ „ „ „	„ „ „ „ „
Benzol	teilweise löslich	teilweise bis fast völlig löslich
Benzin	30—50%	30—50%
Petroläther	30—40%	40—60%
Chloroform	ca. 50%	ca. 50%
Tetrachlorkohlenstoff	ca. 30%	ca. 40%
Terpentinöl	20—30%	30—40%
Äther	40—50%	70—90%
Chloralhydrat 80%	löslich	—

E. Stock berichtet über ein als „Sambaskopal“ bezeichnetes Harz, welches er von der bekannten Firma E. H. Worlée & Co., Hamburg, erhalten hatte. Genannte Firma hat schon in ihrem Septemberbericht 1911 auf diesen Kopal hingewiesen und gesagt, daß er ähnlich wie Borneokauri oder extraharter Manilakopal sei. Derselbe sei hart, weiß oder rosa.

Der von E. Stock untersuchte Kopal bestand aus verschiedenen großen ungleichmäßigen Stücken von weißer bis gelber Farbe. Verwitterungsstellen waren an dem Kopal nicht festzustellen, da er geschabt war. Geruch und Geschmack angenehm aromatisch; beim Kauen haftete er nicht an den Zähnen. Die einzelnen Stücke waren entweder durchsichtig, durchscheinend oder milchig trübe. Bruch flach, teilweise etwas gewölbt und hochglänzend.

Der Kopal soll aus der Gegend von Sambas auf Borneo stammen. Die Firma Worlée vermutet, daß als „Sambas“ heute sehr oft die weißen Pontianakstücke angeboten werden, die aber von richtigem Sambas, d. h. von dem Kopal, der aus der Gegend von Sambas kommt, kaum zu unterscheiden seien. Der untersuchte Kopal scheint aber echter Sambas gewesen zu sein, denn die Werte liegen ganz außerhalb der üblichen Zahlen.

Das mikroskopische Bild war ganz eigenartig; es hat Ähnlichkeit mit dem „Singaporekopal“ (siehe später), aber auch wieder Anlehnungen an den Pontianak- bzw. Borneokopal; es ist als sicher anzunehmen, daß wir es hier mit einem Kopal zu tun haben, der bisher noch nicht untersucht ist. Die Grundfarbe ist gelblich bzw. weiß. Sowohl in den hellen wie auch in den dunkleren (gelben) Stücken sind Schmutz- (Pflanzen)-teile reichlich vorhanden, und zwar in den hellen Stücken mehr als in den dunklen Stücken. Bohrlochartige Vertiefungen sind nur stellenweise vereinzelt zu finden, ebenso diejenigen Bilder, die als „Rauhreif“ bezeichnet wurden. Krystalleinschlüsse kommen ebenfalls selten vor, wie auch farbige Körnchen nicht als typisch angesehen werden können.

Es wurden, aus guten Durchschnittsproben entnommen, sowohl die hellen, wie auch die dunklen Stücke untersucht und gefunden:

	S. hell	S. dunkel
Schm.P.	110—170	130—200
S.-Z.	70	78
V.-Z. h.	123,5	120,7
V.-Z. k.	151,6	148,8
Asche	0,8%	0,4%

Beim Schmelzpunkt gibt die erste Zahl diejenige Temperatur an, bei der der Kopal in der Capillare eben anfängt zu schmelzen, während bei der zweiten Temperatur derselbe vollständig flüssig war.

Als Ersatz für den weichen Manilakopal werden die Agathis-Harze empfohlen. Das untersuchte Harz kommt von den Salomonsinseln und stammt von *Agathis macrophylla* Lindb. Es wird in großen Mengen gefunden und ist gelb und opak. Das Rohharz enthält äußerlich Rinden- und sonstige Pflanzenteile, nach deren Entfernung 84% reines Harz verbleiben. Geruch nach Terpentin. Das Harz ist meist hart, nur kleine Mengen im Innern größerer Massen sind weich. Beim Schmelzen entweichen 3,1% ätherisches Öl, schwach gelb, leichtflüssig. Brechungsindex $24^{\circ} = 1,475$. Konstanten des Harzes sind:

Schm.P. Rohharz	110° C
„ Reinharz	127° C
Wasser	2,2%
Asche	0,05%
S.-Z.	153
V.-Z.	185

Löslichkeit:

Alkohol	löslich
Alkoholäther	„
Äther	„
Benzolalkohol	„
Terpentinölkohol	„

Chloroform	teilweise löslich
Benzin	„ „
Terpentinöl	„ „
Terpentinölbenzin	„ „

Grenzzahlen von den Manilakopalen aufzustellen hält E. Stock erst dann für möglich, wenn von allen Manilas an einwandfreiem Material systematische Bestimmungen durchgeführt worden sind.

Derselbe Autor prüfte eine ganze Reihe Manilakopale mikroskopisch und fand:

Hart weiß Singaporekopal.

Äußere Beschaffenheit: Unregelmäßige gelbweisse bis gelbrote Stücke, teils flach, teils klumpenartig. Sie sind alle undurchsichtig.

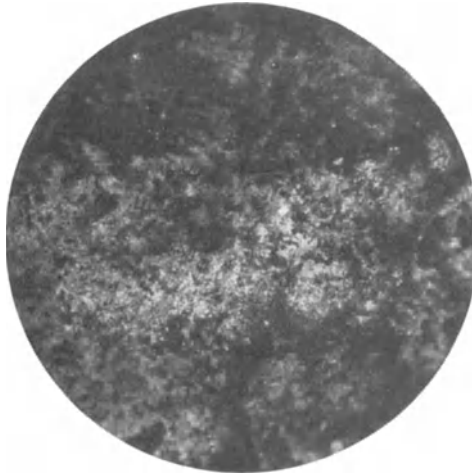


Abb. 25. Hart weiß Singaporekopal.

Bruch flach glasglänzend. Die Oberflächenform ist teilweise eigenartig stalaktitisch zusammengezogen.

Mikroskopischer Befund (Abb. 25):

Grundfarbe hellgelb. Das mit vielen Schmutz- und Pflanzenteilen nebst Tierresten durchsetzte Bild zeigt die kleinen „bohrlochartigen“ Vertiefungen. Vereinzelt kleine braune oder quarzähnliche Krystalle. Daneben macht das Bild den Eindruck eines Farnkrautblattes.

Hart blond Borneokopal.

Äußere Beschaffenheit: Faustgroße bis flache rotbraune Stücke mit starker Schmutzschicht bedeckt. Bruch flachmuscheligen halbmatt. Er hat keine besondere Oberflächenform.

Mikroskopischer Befund (Abb. 26):

Farblose bis hellkaffeebraune Grundfarbe. Das Bild sieht wie der Höhenzug eines Gebirges aus. Die Tiefen sind schön bräunlich, die Höhen farblos mit hellvioletten Kämmen, über welche sich feine krystallinische Linien hinziehen. Neben reichlich bohrlochartigen Vertiefungen sind spaltenähnliche Vertiefungen zu sehen. Schmutz- und Pflanzenteile.

Hart hellblond Manilakopal.

Äußere Beschaffenheit: Gelbweiße bis gelbrote, flache oder knollenförmige Stücke, welche trübe, undurchsichtig sind. Bruch flachmuschelartig, teils glänzend, teils matt. Enthält viele Pflanzen- und sonstige Einschlüsse. Die Stücke sind durchweg mit einer Erdschicht bedeckt.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe gelblich; bohrlochartige und spaltenförmige Vertiefungen. Da wo sich sogenannte Höhenzüge bilden, sind die obersten Kanten (Kämme) hellviolett-farbig. Über das Stück ziehen sich feine Linien, dicht mit Krystallen bedeckt.

Hart weiß Manilakopal.

Äußere Beschaffenheit: Meist faustgroße helle undurchsichtige

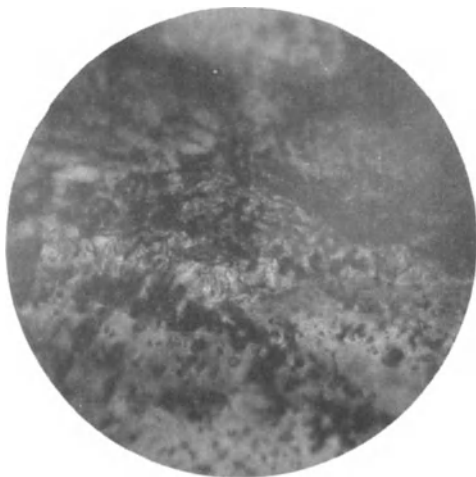


Abb. 26. Hart blond Borneokopal.

Stücke, von zusammengezogener stalaktitischer Oberfläche. Bruch flach glasglänzend.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe farblos. Neben reichlich Schmutz- und Pflanzenteilen sieht man krater- und bohrlochartige Vertiefungen. Die feinen über das Bild verteilten Strichlinien sind mit Kryställchen dicht bedeckt. Hier und da sieht man Eindrücke, welche an Farnkräuter erinnern.

Braun Manilakopal.

Äußere Beschaffenheit: Stücke von Faustgröße bis Nußgröße von meist rotbrauner Farbe. An einzelnen Stücken haften Holz- und Rindenteile. Die anhaftende Schmutzschicht ist nicht sehr stark. Bruch flach glasglänzend.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe rotbraun, hellbraun bis gelblich. Krystallkörnchen von weißer bis violetter Farbe finden sich büschelweise verteilt, kleine bohrlochartige Vertiefungen sind häufig. Das Ganze macht den Eindruck, als sähe man ein Stück Bergkrystall.

Helle Manilanüsse.

Äußere Beschaffenheit: Kleine hellgelbe bis rötlichgelbe Stücke von verschiedenartigster runder, stalaktitischer oder flacher Gestalt mit glasglänzendem, flachem Bruch. Durchsichtig, durchscheinend bis undurchsichtig. Oberfläche größtenteils warzig zusammengezogen.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe farblos, gelblich bis hellkaffeebraun. Selten sieht man ein bräunliches Krystallkörnchen, dagegen viele bohrlochähnliche Vertiefungen. Schmutz- und Pflanzenteile sind reichlich vertreten.

Pontianaknüsse.

Äußere Beschaffenheit: Hellgelbe, rötlichgelbe, rötliche bis braune, durchsichtige, durchscheinende bis undurchsichtige Stücke mit teilweise starker Schmutzschicht; flachmuscheliger, glasglänzender Bruch. Die Stücke sind flach, stalaktitisch bis tropfsteinartig und größtenteils mit Insekten- und Pflanzenresten durchsetzt.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe farblos, gelblich bis bräunlich. Hie und da kleine quarzartige Krystalle; neben spaltenartigen Vertiefungen ziehen sich raupenartige Zusammenziehungen hin. Auch findet man Ansätze zu den „Bohrlöchern“. Die Höhen der Zusammenziehungen sind dicht mit kleinen Kryställchen bedeckt, die Kämme sind violettfarbig. Schmutz- und Pflanzenteile neben Tierresten sind häufig.

Manilakopal weich „Batjankopal“.

Äußere Beschaffenheit: Helle, hellgelbe, dunkelgelbe bis rötlichgelbe Stücke verschiedener Gestalt meist in Größe einer Walnuß; durchsichtig oder durchscheinend. Bruch flach, glasglänzend bis stellenweise matt. Geruch und Geschmack angenehm aromatisch. Schmutz- und Pflanzenteile reichlich. Beim Kauen haftet er nur teilweise an den Zähnen.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe gelblich. Die bohrlochartigen Vertiefungen sind inmitten reichlicher Schmutzfelder eingebettet. Farblose bis hellviolette Krystallkörnchen sind auf den erhöhten Stellen in Menge vorhanden. Rechts und links dieser Höhenzüge befinden sich feine Sprunglinien, die blattartige Gebilde zeigen.

Manilakopal weich „Malengketkopal“.

Äußere Beschaffenheit: Dunkelfarbige Schmutz-, Rinden- und Holzteile in großer Menge enthaltende Stücke verschiedenartigster Farbe; farblose bis undurchsichtige Stücke sind oft zusammengebacken. Zerbricht man ein Stück, hat man nur Staub und Splitter. Geruch und Geschmack angenehm aromatisch. Beim Kauen haftet der Kopal zum größten Teil an den Zähnen.

Manilakopal weich spritlöslich.

Äußere Beschaffenheit: Faust- bis hühnereigroße Stücke von stalaktitischer, tropfsteinartiger Gestalt und hellgelber bis rötlichgelber Farbe. Durchscheinend bis undurchsichtig. Bruch flachmuscheliger, glasglänzender. Geruch und Geschmack angenehm aromatisch. Haftet beim Kauen an den Zähnen.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe hellgelblich. Die bohrlochartigen Vertiefungen sind hie und da mit farblosen Krystallkörnchen besetzt. Ebenso sind die feinen Linien, die sich über das Stück hinziehen, mit Krystallen eingefaßt. Über die Fläche verteilt findet man hie und da quadratische olivfarbige Stückchen. Schmutz- und Pflanzenteile sind häufig.

Manilakopal halbhart.

Äußere Beschaffenheit: Verschiedenartige hellgelbe, gelbrötliche bis dunkle Stücke, Splitter, Körner- bis Nußgröße. Schaumstücke sind auch darunter. Einzelne Stücke haben tropfsteinartige oder stalak-

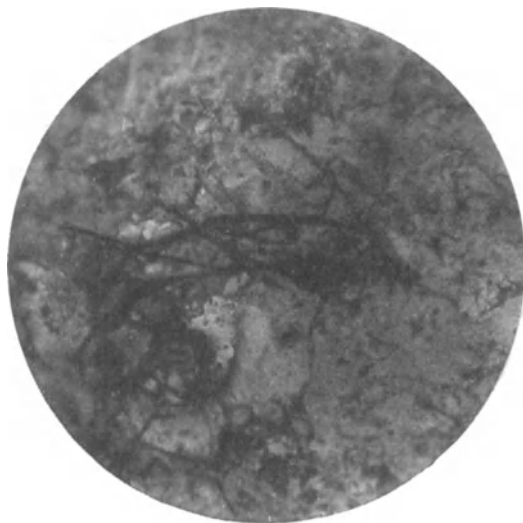


Abb. 27. Manilakopal halbhart.

titische Gestalt. Bruch flachmuschelig, glasglänzend. Geruch und Geschmack angenehm aromatisch; haftet nur teilweise an den Zähnen.

Mikroskopischer Befund (Abb. 27):

Grundfarbe farblos bis gelblich. Die auch hier vorhandenen bohrlochartigen Vertiefungen sind mit Krystallkörnchen eingefaßt. Schöne baum- oder wurzelartige Gebilde finden sich bedeckt mit kleinen Krystallen vor. Über das ganze Bild verteilt sieht man hie und da quadratische Körnchen. Neben reichlichen Schmutz- und Pflanzenteilen sind farnkrautartige Abdrücke sichtbar.

Manilakopal halbhart „Loewekopal“.

Äußere Beschaffenheit: Meist faust- bis eigroße Stücke von hellgelber Farbe. Einzelne Stücke haben tropfsteinartige Gestalt. Die Stücke sind sämtlich trübe undurchsichtig. Bruch flachmuschelig glasglänzend. Geruch angenehm aromatisch.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe farblos bis hellgelblich. Bei diesem von Celebes stammenden Kopal fehlen die Krystalleinschlüsse gänzlich, dagegen sind die bohrlochartigen Vertiefungen auch hier vorhanden neben reichlich Schmutz- und Pflanzenteilen.

Manilakopal halbhart „Lobakopal“.

Äußere Beschaffenheit: Rundliche, flache, stalaktitische oder knollenartige Stücke von Taubeneigröße. Durchsichtig, durchscheinend bis undurchsichtig; fast weiß, gelblich bis gelbrot. Bruch flachmuscheliger, glasglänzend. Geruch angenehm aromatisch.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe farblos bis gelblich. Nur vereinzelt kommen bei diesem, von den Philippinen stammenden Kopal die bohrlochartigen Vertiefungen vor. Auch fehlen die feinen mit Krystallen bedeckten Strichlinien fast gänzlich. In der Bildfläche, die mit Schmutz- und Pflanzenteilen dicht besetzt ist, finden sich nur vereinzelt Krystalle.

Manilakopal hart geschabt „Loewoekopal“.

Äußere Beschaffenheit: Faustgroße Stücke von muscheliger, glasglänzendem Bruch und angenehm aromatischem Geruch; fast weißlich, gelblich, gelbrötlich bis bräunlich. Undurchsichtig oder durchscheinend.

Mikroskopischer Befund:

Bei diesem Kopal ist dasselbe zu sagen, was unter Manilakopal halbhart „Loewoekopal“ gesagt wurde.

Manilakopal hart braun „Loewoekopal“.

Äußere Beschaffenheit: Verschiedenartige flache bis knollige Stücke, hell- bis dunkelbraun. Bruch flach, halbmatt. Geruch angenehm. Verwitterungsschicht kreidig grauweiß. Die gebrochenen Stücke gleichen in der Färbung sehr dem Kaurikopal.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe farblos, hellbraun bis braun. Die bohrlochartigen Vertiefungen besitzen keinerlei Krystalleinschlüsse, wie überhaupt Krystalle äußerst selten sind. In der Bildfläche befinden sich dagegen länglichrunde Einschlüsse.

Pontianakkopal (Borneo kauriartig).

Äußere Beschaffenheit: Unregelmäßige Stücke, trübe, hellbraun bis bräunlich, durchscheinend bis undurchsichtig. Bruch flach halbgläzend. Geruch angenehm aromatisch. In der Farbe gleicht er sehr dem Kaurikopal, soll auch dieselben Eigenschaften haben.

Mikroskopischer Befund:

Dieser Kopal nimmt eine Sonderstellung unter den Manilakopalen ein, er zeigt weder Krystalleinschlüsse noch die sonst üblichen Vertiefungen. Überhaupt bietet das mikroskopische Bild keinerlei besondere Merkmale.

Pontianakkopal (Übergang zum Manilakopal).

Äußere Beschaffenheit: Verschiedenartige unregelmäßige Stücke hellgelb bis hellbräunlich, oft an einem Stück von verschiedener Färbung. Bruch muscheliger glasglänzend. Geruch angenehm aromatisch. Durchscheinend bis durchsichtig.

Mikroskopischer Befund:

Grundfarbe gelblich bis bräunlich. Das Bild ist reichlich mit „Rauhref“ bedeckt, in welchem kleine bohrlochartige Vertiefungen eingestreut sind. Die Höhen sind mit hellvioletten Krystallkörnchen dicht besetzt; da wo die Krystallkörnchen aufhören, haben die Höhen einen violetten Rand.

Zusammenfassend sagt E. Stock über die mikroskopische Untersuchung der Manilakopale folgendes:

„Wenn auch unter den Manilakopalbildern kleine Abweichungen vorkommen, so ergibt sich doch im großen und ganzen die Berechtigung der Annahme, daß diese unter verschiedenen Bezeichnungen im Handel befindlichen Kopale einer gemeinsamen Stammpflanze entfallen. Bei fast allen Manilakopalen finden wir die ‚bohrlochartigen Vertiefungen‘. Farnkrautähnliche Bilder sind sehr häufig. Häufig sind ferner die ‚Gebirgsbilder‘, wobei als typisch hervorzuheben ist, daß die Höhenzüge farblos sind und hellviolette Kämme tragen. Je nachdem, von welcher Insel die Kopale herkommen, gelang es, kleine Abweichungen im mikroskopischen Bilde festzustellen; so zeigte z. B. der ‚Lobakopal von Celebes‘ keinerlei Krystalleinschlüsse, bei dem ‚Lobakopal der Philippinen‘ waren Krystalleinschlüsse und Bohrlöcher vereinzelt usw. Es bietet sich daher auch hier die Möglichkeit, wenn die mikroskopische Bearbeitung der Kopale weiter ausgebaut ist, festzustellen, woher die einzelnen Manilakopale kommen. Gegenüber den anderen Kopalen (westafrikanische und Kaurikopale) sind die Mikrobilder der Manilakopale deutlich zu unterscheiden, so daß auch hier eine Klassifikation auf mikroskopischem Wege möglich ist.“

58. Südamerikanische Kopale.

(Brasil-, Kolumbia-, Demerara-, Angostura-, Guyanakopale.)

Abstammung und Heimat. Hierüber schreibt Wiesner: „Als Stammpflanze dieser Kopale werden mehrere Hymenaea-, Trachylobium-, Vouapa- und Icaica-Arten bezeichnet, ferner zwei botanisch noch nicht genau bestimmte brasilianische Bäume, der Jutaica und der Angiko. Daß einige südamerikanische Kopale von Hymenaea-Arten abstammen, ist nicht zweifelhaft, aber es scheint, als würde man die kopalführende Spezies dieser Gattungen noch nicht ausgemittelt haben. Daß die in der brasilianischen Provinz Amazons, ferner in Guyana und Venezuela vorkommende Hymenaea Courbaril und die in Parahiba do Norte verbreitete *H. stilbocarpa* Kopale liefern, kann mit Sicherheit angenommen werden. Hingegen sind die Angaben, daß *Trachylobium*-Arten z. B. *Hornemannianum* südamerikanische Kopale liefern, gewiß irrtümlich. Denn *Trachylobium* ist ein auf die alte Welt beschränktes Genus; und speziell die zuletzt genannte Art ist die Stammpflanze des Sansibarkopals. Nach allem was wir über die Harze der Icaica-Arten (*Elemi* und *Tacamahac*) wissen, ist die Herleitung der südamerikanischen Kopale von diesen Gewächsen (*Icaikopal.* *J. Reptaphylla* usw.) als höchst ungewiß zu bezeichnen. Daß auch *Vouapa phaseocarpa* Mart. brasilianischen Kopal liefert, wie Henkel angibt, muß einstweilen noch dahingestellt werden.“

Südamerika.

Chemische Bestandteile. Tschirch und Machenbaum untersuchten einen „Brasilkopal“ und einen „Kolumbiakopal“. Für ersteren fanden sie: Brasilkopalsäure (6%), Brasilkopalolsäure (24%), α -Brasilkopaloresen (4%), ätherisches Öl (5%), Brasilkopalinsäure (17%), β -Brasilkopaloresen (8%), Asche (4%). Für den Kolumbiakopal: Kolumbiakopalsäure (4%), Kolumbiakopalolsäure (21%), α -Kolumbiakopaloresen (2%), ätherisches Öl (12%), α -Kolumbiakopalinsäure (10%), β -Kolumbiakopalinsäure (20%), γ -Kolumbiakopaloresen (3%), Asche (2%).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Mit der Bezeichnung der südamerikanischen Kopale wird im Handel viel Unfug getrieben. So steht heute einwandfrei fest, daß auch westafrikanische Kopale als „Brasilkopal“ und „Demerarakopal“ bezeichnet werden. Durch die mikroskopische Untersuchung ist man in der Lage, hier Klarheit zu schaffen. Echter Brasil-Kugelkopal besteht durchweg aus runden, weniger aus flachen Stücken; die Kugeln haben einen Durchmesser bis zu 6 cm. Die Stücke sind klar, durchsichtig mit sehr vielen Pflanzenresten durchsetzt. Die Verwitterungsschicht ist weiß bis grauweiß, doch ganz dünn. Die Oberfläche ist vielfach eigenartig zusammengeschrumpft. Der Bruch ist durchweg glatt, fettglänzend. Der Kopal hat einen sehr bitteren Geschmack und einen widerlichen leimartigen Geruch. Die Härte ist ganz gering, man kann ihn vielmehr als weich bezeichnen.

Der echte Demerara- (Kolumbia-) Kopal ist verschiedenartig groß und bildet meist knochenartige Stücke von goldgelber Farbe. Bruch flach, glasglänzend, stellenweise matt. Verwitterungsschicht gelbweiß bis gelbrot. An den einzelnen Stücken sind deutlich Rinden- und Wurzelreste sichtbar. Geruch schwach, angenehm terpentinartigkampferartig.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Andere noch nicht bekannte und westafrikanische Kopale.

Analyse. Über die südamerikanischen Kopale findet man eine ganze Reihe Analysendaten; jedoch muß man bei der Auswertung derselben sehr vorsichtig sein, da man nie weiß, ob die unter den betreffenden Namen bezeichneten Kopale auch wirklich südamerikanische Kopale waren. Der Vollständigkeit halber seien jedoch die Daten registriert. Es wäre wünschenswert, wenn gerade die südamerikanischen Kopale einmal systematisch auf ihre Kennzahlen geprüft würden unter Heranziehung authentisch echten Materials.

Tschirch und Machenbaum fanden:

	Brasilkopal	Kolumbiakopal
S.-Z. d. Mittel	123,20	105,00
S.-Z. ind. „	128,56	106,12
V.-Z. k. 24 Std.	136,26	106,80
V.-Z. h.	144,24	110,60
Schm.P.	127—160°	—
Asche	4 %	2 %

Löslichkeit:

Äther	58 %	56 %
Aceton	80 %	35 %
Alkohol	76 %	78 %
Methylalkohol	56 %	46 %
Amylalkohol	78 %	76 %
Chloroform	48 %	40 %
Petroläther	20 %	18 %
Benzol	33 %	38 %
Alkohol-Äther	92 %	90 %

Lippert und Reißiger fanden:

	Brasilkopal elect.	Angosturakopal
S.-Z.	153—158	48
V.-Z.	148—157	—

Der „Angosturakopal“ bildete prachtvolle glasige gelbe Stücke, ähnlich wie Sansibarkopal, doch ohne Gänsehaut. Der Brasilkopal elect. war in Ätheralkohol teilweise löslich.

A. Tixier fand:

	Brasilkopal	Guyanakopal	Demerarakopal
spez. Gew.	1,0749	1,0546	1,0423
	1,0591	—	—
	1,0540	—	—
Drehung	— 47° 42'	+ 25° 39'	— 50° 2'
	— 55° 45'	—	—
	— 21° 4'	—	—
S.-Z.	134,70	104,12	93,55
	140,33	—	—
	126,75	—	—
V.-Z.	135,70	108,27	98,10
	152,59	—	—
	132,95	—	—

Coffignier fand:

	Demerarakopal	Kolumbiakopal	Brasilkopal
spez. Gew.	1,047	1,054	1,053
Erw.P.	90°	90°	50°
Schm.P.	180°	> 300°	100°
S.-Z.	97,7	118,8	123
V.-Z.	102,4	155,7	133,7

Der Demerarakopal entwickelte beim Pulvern Valeriansäuregeruch. Unlöslich in:

Alkohol	72,1%	17,0%	30,2%
Methylalkohol	77,4%	60,0%	50,0%
Äther	55,4%	50,0%	20,7%
Amylalkohol	53,0%	4,9%	1,8%
Chloroform	56,9%	54,7%	36,0%
Benzol	70,9%	60,8%	40,5%
Aceton	69,2%	43,6%	37,6%
Terpentinöl	92,5%	68,7%	48,2%
Benzaldehyd	50,2%	18,3%	26,7%
Anilin	73,9%	2,2%	8,3%
Amylacetat	37,1%	6,0%	3,4%
Tetrachlorkohlenstoff	75,5%	69,6%	44,9%

Derselbe Autor untersuchte die Einwirkung der chlorhaltigen Lösungsmittel auf Demerarakopal und fand, daß bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich waren bei Anwendung von:

Äthylendichlorid	70,5%
Äthyltrichlorid	79,2%
Äthylenperchlorid	64,2%
Äthantetrachlorid	48,7%
Äthanpentachlorid	53,4%

Neben dem Demerarakopal kommt aus Kolumbien noch ein neuer Kopal, der von *Hymenaea splendida* abstammen soll. Er wird *Ambarakopal* oder *Algarobillakopal* genannt. Qualitativ steht er dem Demerara gleichwertig.

Schm.P.	123° C
S.-Z.	100,8
V.-Z.	103,6

Esser untersuchte einen halbharten Kopal aus Guyana und beschreibt ihn wie folgt: die von der äußeren, weißlichen Schicht befreiten Stücke waren farblos, durchsichtig oder gelblich mit mehr oder weniger dunklen roten Flecken, besaßen einen angenehmen aber schwachen Geruch und ließen sich leicht pulverisieren. Der weißliche Überzug war löslich in Alkohol und Alkalien. Das Harz erweichte bei 175°, schmolz bei 190°. Oberhalb 230° zersetzte es sich in ein gelbliches, beim Erkalten erstarrendes Öl (?). Das Harz war unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Xylol. Spez. Gew. des Harzes 1,089.

Der Autor trennte die Probe in farblose und gelbliche Stücke, die er getrennt untersuchte; er fand für:

	farblosen Kopal	gelblichen Kopal
S.-Z. . . .	118,0	125,0
V.-Z. . . .	127,0	151,0
J.-Z. . . .	84,3	81,5

Löslichkeit:

Alkohol absol. . . .	75,2%	80,0%
Amylalkohol	80,0%	80—85%

Worstall fand für Brasilkopal:

S.-Z.	131—149
J.-Z.	123—134

H. Wolff gibt für die Löslichkeit an bei:

	Brasilkopal	Kolumbiakopal
Alkohol	75%	80%
Methylalkohol . . .	55%	45%
Amylalkohol	80%	75%
Aceton	80%	35%
Benzol	35%	40%
Petroläther	20%	20%
Chloroform	50%	40%
Äther	60%	55%
Alkoholäther. . . .	löslich	—

E. Stock prüfte auch die südamerikanischen Kopale mikroskopisch und konnte den einwandfreien Beweis erbringen, daß westafrikanische Kopale unter falscher Flagge gehen. Die folgende Mikrofotografie möge den Beweis erbringen.

Zwei echte Brasilkopale von *Hymenaea Courbaril*, unter den Bezeichnungen „Brasil-Kugel-Kopal“ und „Südamerikanischer Courbarilkopal“ im Handel, ergaben:

Mikroskopischer Befund (Abb. 29):

Grundfarbe farblos. Der Kugelkopal zeigt viele Schmutz- und Pflanzeneinschlüsse. Daneben sind über die ganze Bildfläche hellgrüne, hell- und dunkelbraune Krystalle verteilt, die dem Bilde ein farbenprächtiges Aussehen gaben. Die ganze Fläche ist wellenförmig und gibt dem Bilde infolge der bunten Schmutz- und Pflanzeneinschlüsse ein eigenartiges Gepräge.

Weiter wurden zwei echte Demerara- (Kolumbia-) Kopale geprüft. Der eine Kopal trug die Bezeichnung „Kolumbiakopal naturell“

und stammte aus der Dieterichschen Sammlung (Helfenberg); der andere hatte die Handelsbezeichnung „garantiert echter, direkt



Abb. 28. Als „Demerara-Kopal“ im Handel befindlicher westafrikanischer Kopal.

importierter Demerara- (Kolumbia-) Kopal“ und war von der Firma E. H. Worlée & Co., Hamburg.

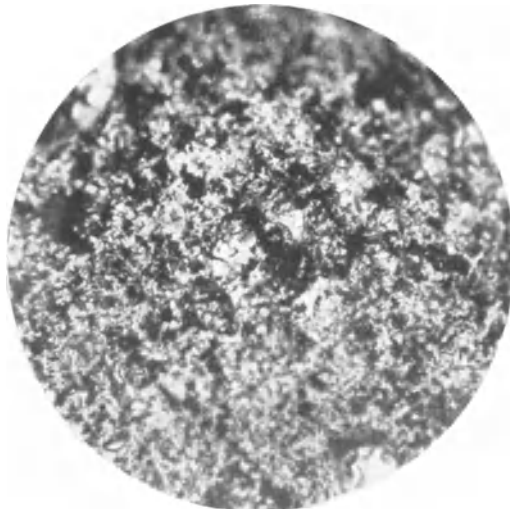


Abb. 29. Garantiert echter Brasil-Kugel-Kopal.

Die mikroskopische Untersuchung beider Sorten ergab (Abb. 30):

Grundfarbe goldgelb. Die Stücke sind mit kraterähnlichen Vertiefungen reichlich durchzogen, welche mit dunkelvioletten Krystallkörnchen angefüllt sind. Bei allen Präparaten sind die bei den westafrikanischen Kopalen charakteristischen „wablen- oder spinnengewebeähnlichen“ Verzweigungen nicht entdeckt worden.

Zusammenfassend sagt E. Stock über die mikroskopische Untersuchung der südamerikanischen Kopale:

„Die in der Literatur zu findende Angabe, daß als Brasilkopal auch westafrikanische Sorten gehandelt werden, ist durch meine Untersuchungen erwiesen. Der als Brasilkopal rötlich in meinem Besitz befindliche Kopal ist eine westafrikanische Sorte und hat mit dem eigentlichen Brasilkopal nur den Namen gemeinsam. Jedenfalls darf mit Sicherheit angenommen werden, daß die oben beschriebenen Sorten ‚Brasil-Kugel-Kopal‘ und ‚südamerikanischer Courbarilkopal‘ das echte Harz der *Hymenaea Courbaril* darstellen, welches schon Wiesner be-

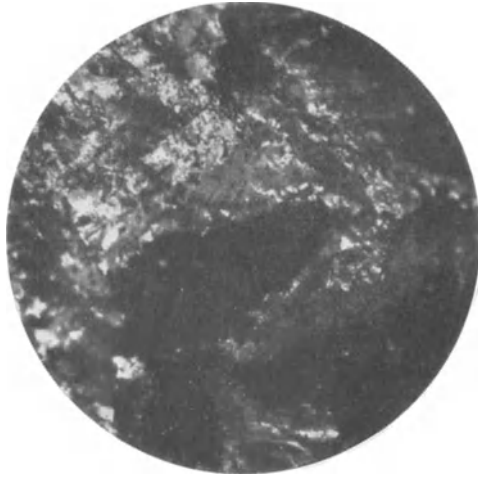


Abb. 30. Garantiert echter Demarara- (Kolumbia-) Kopal.

schrieben hat und wohl unter der Bezeichnung ‚Brasil-Kugel-Kopal‘ am häufigsten im Handel anzutreffen ist. Sicherlich war aber der von Tschirch und Machenbaum untersuchte Brasilkopal nicht das Harz der *Hymenaea Courbaril*.

Zu den als ‚Demerarakopal‘ und ‚Kolumbiakopal‘ bezeichneten Sorten ist zu bemerken, daß unter dieser Bezeichnung verschiedenartige Kopale im Handel sind. Zu Beginn meiner Arbeit hatte ich nur den ‚Demerarakopal Handelsmuster‘ zur Verfügung. Bei diesem fiel mir sofort die Ähnlichkeit mit den westafrikanischen Kopalen (accraähnlich) auf. Das mikroskopische Bild bestärkte diese Annahme, daß hier tatsächlich ein afrikanischer Kopal vorliegen müsse. Aus der Dieterichschen Sammlung besaß ich ferner die als ‚Kolumbiakopal naturell‘ bezeichneten Stücke. Die mikroskopischen und makroskopischen Befunde beider Kopale ergaben dann, daß es sich hier unbedingt um zwei verschiedene Sorten handeln müsse. Als mir dann die Firma Worlée in Hamburg u. a. auch Proben von garantiert echtem Demerara- (Kolumbia-) Kopal zur Verfügung stellte, konnte ich die Sache einwandfrei aufklären. Schon die einschlägige Literatur macht ja darauf aufmerksam, daß unter der Bezeichnung ‚Demerarakopal‘ auch westafrikanische Kopale im Handel seien. Dies habe ich hier einwandfrei ermitteln können. Sowohl bei den Dieterichschen wie auch bei den Worléeschen Kopalen war eine wablen- resp. spinnengewebeähnliche Struktur nicht zu ermitteln (siehe oben). Andererseits besteht aber auch mit südamerikanischen *Hymenaea*- (Courbaril-) Kopalen kein Zusammenhang, so daß es als sicher anzunehmen ist, daß die Demerara- (Kolumbia-) Kopale andere Stammpflanzen haben müssen.“

Über die Prüfung der sämtlichen Kopale im Ultraviolett der Analysenquarzlampe siehe die Arbeiten von K. Schmidinger und von Wolff und Toeldte.

Literatur

(den gesamten Abschnitt Kopal umfassend).

Bottler, Dingl. Polytechn. Journ. 1897, 212. — Bocquillon, Rép. de Pharm. 3. Série 1897, Nr. 8; Kopalsorten aus Lindi, Ap.-Ztg. 1897, 434. — K. Dieterich, H. A. 1897, 44 u. 95. — Friedburg, Ap.-Ztg. 1891, Nr. 5. — Flemming, Z. angew. Chem. 1895, 710. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Gilg, Ch. Rev. 1898, H. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. 1877, 500ff. — Kitt, Ch.-Ztg. 1898, 358. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Mauch, I.-D. Straßburg 1898. — Mills, Ph. C. 1889, 151. — Napier u. Draper, A. d. Ph. Bd. 166, 81. — v. Schmidt u. Erban, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 1886, Novemberheft. — Wiesner, Die techn. verw. Bals., H. u. Gummiharze, 147ff. — Williams, Ph. C. 1889, 152ff. — Worlée, A. d. Ph. Bd. 167, 238. — A. Zucker, Ph. Ztg. 1898, Nr. 95. — Parker, Journ. Oil and Col. Chem. Ass. 1924. — Worstall, Journ. am. Chem. Soc. 25; 260. — Esserer, Ann. Chim. analyt. Appl. 17; 166. — Tixier, F.-Z. 1903, 947. — Lippert u. Reissiger, Z. angew. Chem. 1900, 1047; Bull. Imp. Inst. London, 22; 294—296. — Worlée & Co., H. B. 1911. — Ruzicka, Steiger u. Schinz, Helv. chim. acta 1926, 963. — Ingle, Journ. Soc. Chem. Ind. 31; 272. — Richmond, The Philipp. Journ. of Sc. 5. Sekt. A, Bd. 177, 1910. — Brooks, ebenda 1910, 219. — Freer, ebenda 1910, 171. — Kroll, I.-D. Kiel, 1925. — Stewart, Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1909, Nr. 7. — Guidras, Compt. rend. 135; 797. — Bauer u. Gouser, Ch. U. 1926, 250. — Dubosc, Ch.-Ztg. 1907, Rep. 108. — Scheiber u. Nouvel, Z. angew. Chem. 1923, 353. — Berggreen, Ann. d. Phys. (4), Bd. 44, 61—80. — Bottler, Ch. Rev. 1906, H. 1ff. — Grasser, Collegium 1911, 148. — Coffignier, Rev. de chim. ind. 1922, 9.; Ch. U. 1921, 154; Mat. Gr. 1921, 5836; Ch. Rev. 1908, 173; Bull. Soc. Chim. Paris 1903, 551; 1905, 169; 1908, 1131; 1909, 289, 453; 1915, 780; 1907, 1143; Chim. et Ind. 1921, 150; F.-Z. 1906, 604; 1920, 1312. — Wolff, Die natürl. Harze; F.-Z. 1926, 2609; Ch. U. 1924, 257. — Stock, Grundl. II. u. III. — Tschirch, H. u. H. — Tschirch u. Kahan, A. d. Ph. 1910, 443. — Tschirch u. Willner, A. d. Ph. 1910, 285. — Tschirch u. Engel, A. d. Ph. 1908, 293. — Tschirch u. Rackwitz, A. d. Ph. 1907, 415. — Tschirch u. Niederstadt, A. d. Ph. 1901, 145. — Tschirch u. Koch, A. d. Ph. 1902, 202. — Tschirch u. Machenbaum, A. d. Ph. 1912, 13.

59. Ladanum.

Resina Ladanum seu Labdanum.

Abstammung und Heimat. *Cistus cypricus*, *C. creticus*, *C. ladaniiferus* Cistineen. Zypern, Kreta, überhaupt Südeuropa.

Chemische Bestandteile. Das zyprische Ladanum in massa enthält Harz (86%), ätherisches Öl (7%), Wachs, erdige Teile und Verunreinigungen, wie Haare (6%), Extraktivstoffe (1%) (nach Guibourt).

Das sogenannte Ladanum in tortis (gewundene) enthält Harz (20%), Wachs (1,9%), Apfelsäure (0,6%), Gummi (3,6%), eisenhaltigen Sand, ätherisches Öl (i. s. 73,9%) (nach Pelletier).

Tschirch und Emmanuel untersuchten Ladanum von Kreta und fanden: ätherlösliches Harz (48%), ätherisches Öl (2%), Ladanol $C_{17}H_{30}O$ (0,8%), Resen $C_{19}H_{26}O$ (15%), alkohollösliches Harz (17%), Gummi (3,5%), Asche (12%), Bitterstoffe, Farbstoffe, Verunreinigungen.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Während früher das Ladanum oder Labdanum vielfach verwendet wurde und als ein schön riechendes, an ätherischem Öl reiches Harz beliebt war, ist heute nur mehr „Ladanum usu Candia“, also ein kretisches Produkt im Handel, welches sehr unrein ist und, wie fast alle jetzt im Handel befindlichen Ladana, zum größten Teil ein Kunstprodukt darstellt. Früher gewann man das Ladanum auf eine originelle Weise, indem man die Schafherden unter den Cistussträuchern durchtrieb und das an den Haaren kleben gebliebene Harz ablas. Hiervon stammen auch die von Guibourt (s. o.) gefundenen Haare. Die im deutschen und französischen Handel befindlichen Ladana sind heute voneinander sehr verschieden, was wieder darauf deutet, daß ganz reine Sorten verschwunden und Kunstprodukte an ihre Stelle getreten sind.

Das Ladanum stellt dunkelbraune oder schwarze zähe, zwischen den Fingern erweichende, im frischen Bruch graue, sich bald schwärzende Stücke dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol fast ganz löslich sind. Der Geruch ist, besonders vom ätherischen Öl, angenehm, ambrartig, der Geschmack balsamisch brennend.

Das Ladanum in Stangen, wie es früher im Handel war, soll von *Cistus ladaniferus* kommen und sehr unrein sein.

Gehe & Co. berichteten (1913) über Ladanum: „Neuerdings wird in der Parfümerie das schon im Altertum geschätzte, wohlriechende Harz des auf Kreta und Zypern heimischen Ladanumstrauches (*Cistus Ladaniferus* Cistaceae) wieder mehr angewendet. Das Harz wird von den Sträuchern hauptsächlich in den Monaten Juni und August in kleinen gelblichen Tropfen ausgeschieden. Im Handel gibt es mehrere Sorten: Ladanum e barba wird aus dem Barte der Ziegen ausgekämmt, an dem sich das Harz beim Weiden der Tiere zwischen Cistussträuchern festgesetzt hat. Es ist sehr unrein. Das zyprische Ladanum gilt für das beste. Gereinigtes Harz kommt immer mehr in den Handel. Man befreit das Harz vom Schmutz, indem man es mit heißem Wasser behandelt, wobei der Schmutz zu Boden fällt. Das Ladanumharz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol aber völlig löslich. Es enthält 0,9—2% eines ambrartig riechenden ätherischen Öles.“

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Kunstprodukte aus Kolumphonium, Sand und Plumbago; Ladanum wurde früher als Verfälschung des *Styrax* benutzt.

Analyse. Analysenzahlen über Ladanum sind sehr selten. K. Dieterich hat verschiedene Sorten deutscher und französischer Herkunft untersucht; die Zahlen sind nachstehend angegeben. Es sei bemerkt, daß diese Werte auf Handelsprodukte Bezug haben und Werte über ganz reines Ladanum von früher überhaupt nicht existieren. Auch Hirschsohn hielt die Sorten, welche er 1877 untersuchte, für Kunstprodukte.

K. Dieterich fand:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h
1. Lad. véritable (französ. Handelsware)	{ 90,37 91,98	{ 116,10 120,26	{ 206,47 212,24

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h
2. Lad. véritable (französ. Handelsware)	{ 98,05 98,36	102,06 109,88	200,11 208,24
3. Res. Lad. vera (deutsche Handelsware)	{ 54,08 54,69	167,87 161,95	221,95 216,64
4. Res. Lad. vera (deutsche Handelsware)	{ 54,01 51,85	166,88 168,39	220,89 220,24
5. Ladanum usu Candia	{ 113,81 114,80	87,88 87,98	201,69 202,78
6. Ladanum in pani (Brote)	{ 14,06 13,42	47,64 39,46	61,70 52,88

Während sowohl die Ladana des deutschen, wie französischen Handels — speziell in den V.-Z. h. — gute Übereinstimmung zeigen, ist die letzte Sorte sehr unrein; naturgemäß sind die Zahlen sehr niedrig ausgefallen. Im allgemeinen scheinen, wie schon oben ausgeführt, die Ladana des heutigen Handels mehr oder minder Kunstprodukte zu sein.

Gregor und Bamberger fanden als Methylzahlen in beiden Fällen den Wert: M.-Z. 0.

Über den Wert dieser Zahlen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

Tschirch und Emmanuel fanden:

Asche 12,06 %

Dieselben machen ferner über die Löslichkeit folgende Angaben:

Es lösen

Alkohol 57%	Eisessig 35%
Äther 61%	Tetrachlorkohlenstoff . . . 42%
Aceton 55%	Pyridin 52%
Methylalkohol 42%	Amylalkohol 50%
Benzol 60%	Alkohol + Äther 90%
Chloroform 69%	Petroläther fast unlösl.
Toluol 43%	Wasser unlöslich
Schwefelkohlenstoff. . . 45%	

Über das ätherische Öl des Ladanums ist sehr wenig bekannt. Schimmel & Co. erhielten 0,91% eines goldgelben Öles von schönem, kräftigem Ambrageruch. Nach halbjährigem Stehen setzten sich prachtvolle Krystalle ab, die den vierten Teil des ganzen Öles ausmachen.

Masson hat das Öl untersucht und festgestellt, daß in demselben 2 Ketone enthalten sind: Acetophenon und Trimethyl-1,5,5-hexanon-6. Außerdem sind in dem Öl Phenole, Ester und Sesquiterpene enthalten. Nach Emmanuel ist das Vorkommen von Guajol im Ladanumöl nicht ausgeschlossen.

Destilliert man aus den frischen Blättern von *Cistus ladaniferus* das ätherische Öl, dann erhält man ein Produkt, welches in seinen Eigenschaften dem aus dem Harze gewonnenen vollständig gleicht.

$a_{15^{\circ}}$ 0,9223	S.-Z. 5,31
a_D $-11^{\circ} 12'$	E.-Z. 23,10

Löslich in 0,5 Vol. 90%igem Alkohol; bei Mehrzusatz erfolgt Trübung unter reichlicher Paraffinabscheidung (Schimmel & Co.).

Literatur.

Dieterich, K., Ph. C. 1899, Nr. 30. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 254. — Gehe & Co., G.-B. u. H.-B. 1913, 89. — Tschirch u. Emmanuel, A. d. Ph. 1912, 111. — Gilde-meister-Hoffmann, Die äther. Öle, 2. Aufl. 3.

60. Mastix.

Mastix (offizinell im D. A.-B. 6).

Abstammung und Heimat. Pistacia lentiscus, Anacardiaceen.

Mittelmeergebiet, auf Chios kultiviert.

Chemische Bestandteile. Ätherisches Öl rechtsdrehend (2%) $C_{10}H_{16}$ (nach Flückiger). α -Masticinsäure, β -Masticinsäure (isomer) $C_{23}H_{36}O_4$ (4%), Masticolsäure kryst. $C_{23}H_{36}O_4$ (0,5%), α -Masticonsäure, am. $C_{32}H_{48}O_4$ (20%), β -Masticonsäure $C_{32}H_{48}O_4$ (18%), α -Masicoresen $C_{35}H_{56}O_4$ (30%), β -Masicoresen (Masticin) (20%), Bitterstoff, Verunreinigungen usw. (5,5%) (nach Tschirch und Reutter). Über das ätherische Öl siehe später.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Der levantinische Mastix, als die gewöhnliche Handelssorte, stellt rundliche blaßgelbe Körner (Tränen) dar, die hart, von muscheligem Bruch sind und beim Kauen — zum Unterschied von Sandarak — erweichen: fast völlig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und ätherischen Ölen, zum größten Teil unlöslich in Petroläther. Im allgemeinen unterscheidet der Handel folgende Qualitäten: Mastix naturalis, diejenige Sorte, welche mit Sand usw. verunreinigt ist, Mastix in lacrimis, etwas reiner wie die vorherige Sorte, und Mastix electa, die ausgesuchteste beste Ware, frei von jeglichen Fremdstoffen.

Von Pistacia Terebinthina kommt ein mastixähnlicher Balsam: „der Chiosterpentin“ (s. Terpentine). Indischer Bombay-Mastix — wenig im Handel — stammt von zentralasiatischen Pistaciaarten (Pistacia cabulica und Khinjak). Ein Mastixersatz ist auch der „Gommart-Gummi“ von Bursera gumifera, der wohl eher zu den Elemisorten zu rechnen ist (s. Elemi). Der Name Gommart stammt daher, daß Bursera gumifera „Gommier“ genannt wird, in Jamaica hingegen „Birch-tree“. Bursera gummifera gehört zu den sogenannten „Incense Trees“ = Weihrauchbäumen (vgl. auch Weihrauch). Der früher so genannte amerikanische Mastix stammt von Schinus molle, einer mexikanischen Anacardiacee (vgl. Hartwich, Die neuen Arzneidrogen, S. 303).

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Sandarak, Kolophonium (besonders im Pulver), Resina Pini, Seesalz.

Analyse. Da der Mastix — meist wird nur die levantinische Sorte gehandelt — leicht mit Sandarak verwechselt wird, so sei zuerst nochmals auf die Unterschiede von Mastix und Sandarak hingewiesen, wie sie auch bei „Sandarak“ noch einmal ausführlich hervorgehoben werden sollen. Sandarak unterscheidet sich von Mastix schon durch die dem Sandarak zukommende höhere S.-Z. ind., weiterhin zerfällt Sandarak beim

Kauen, Mastix erweicht. Dann ist Mastix in Benzol löslicher als Sandarak; weiterhin ist Sandarak in 60%iger Chloralhydratlösung so gut wie unlöslich, Mastix teilweise löslich; in 80%iger Chloralhydratlösung sind beide löslich. In Terpentinöl ist Mastix leicht und fast völlig, Sandarak hingegen schwer und nur teilweise löslich. Über die Löslichkeit in Epi- und Dichlorydrin nach Valenta vgl. Allgem. T., Löslichkeit S. 18 und 19. Die Sachersche Reaktion leistet bei der Unterscheidung von Sandarak und Mastix und in Mischungen miteinander wertvolle Dienste:

Das Harz wird bei Zimmertemperatur unter häufigem Umrühren mit Äther behandelt. Die filtrierte ätherische Lösung befreit man auf dem Wasserbade vorsichtig vom Äther und setzt nach dem Erkalten so viel Äther-Schwefelsäure (100 Gewichtsteile Äther und 133 Gewichtsteile konz. Schwefelsäure) zu, bis die Flüssigkeit rotbraun und klar geworden ist. Zu der Mischung fügt man nunmehr (ohne Abkühlung!) das halbe Volumen Wasser zu. Bei Gegenwart von Sandarak tritt ein charakteristischer Geruch auf.

Die folgenden Werte sind alle auf die gewöhnlichen levantinischen Handelssorten zu beziehen.

Williams fand:

	I	II
S.-Z. d. . . .	50,04	56,00
E.-Z.	23,00	23,10
V.-Z. h. . . .	73,04	79,10
Asche % . . .	0,21	0,14
Wasser % . .	0,97	1,46

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) bestimmt.

Hirschsohn fand:

	in Petroläther			} % löslich
	von 40° C S.-P.	60° C S.-P.	80° C S.-P.	
Mastix	50,96	71,56	75,86	}
„	51,89	—	—	
„	38,49	—	—	
„ Bombay	12,50	—	12,45	

Kremel fand:

	I	II
S.-Z. d. . . .	61,8	70,9

E.-Z. und V.-Z. h. wurden nicht bestimmt. Die S.-Z. d. wurde so festgestellt, daß in Ätheralkohol gelöst und dann mit Wasser — bei beginnender Ausscheidung — wieder in Lösung gebracht wurde.

Von Schmidt und Erban fanden:

S.-Z. d.	64,0
E.-Z.	29,0
V.-Z. h.	93,0

Löslichkeit:

Alkohol	teilweise löslich
Äther	löslich
Methylalkohol	teilweise löslich
Amylalkohol	löslich
Benzol	löslich

Petroläther	fast unlöslich
Aceton	teilweise löslich
Eisessig	teilweise löslich
Chloroform	löslich
Schwefelkohlenstoff	wenig löslich
Terpentinöl	löslich

Was die Löslichkeit in Petroläther betrifft, so scheinen Sorten vorzukommen, die fast unlöslich und solche, die teilweise löslich sind.

E. Stock hatte Mastixsorten in Händen, die teilweise zu 30% in Petroläther löslich waren.

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden nach der meist üblichen Methode bestimmt (vgl. Spez. T., Einl.).

E. Dieterich fand:

S.-Z. d. 67,2

wie oben bei Kremel bestimmt.

Tschirch und Reutter fanden für besten Handelsmastix aus Chios:

S.-Z. d.	59,2	} Mittelwerte
S.-Z. ind.	58,9	
V.-Z. k.	81,8	
V.-Z. h.	83,0	

Löslichkeit:

Wasser	unlöslich
Terpentinöl	} teilweise löslich
Schwefelkohlenstoff	
Methylalkohol	
Alkohol	} fast ganz löslich
Petroläther	
Aceton	
Amylalkohol	} vollständig löslich
Essigäther	
Chloroform	
Äther	
Xylol	
Benzol	} vollständig löslich
Toluol	
80% Chloralhydrat	

H. Woff fand:

S.-Z. d.	50—75
E.-Z.	25—40
V.-Z. h.	80—105

Löslichkeit:

Alkohol	} teilweise löslich
Methylalkohol	
Chloroform	
Terpentinöl	
Tetrachlorkohlenstoff	} völlig löslich
Äther	
Amylalkohol	
Benzol	} wenig löslich bis teilweise löslich
Petroläther	
Aceton	teilweise, warm fast völlig löslich
Schwefelkohlenstoff	wenig löslich
Amylacetat	völlig löslich
Benzin	wenig löslich bis teilweise löslich

Nicolardot fand:

Mastix in Tränen S.-Z.	63,1
Unlösliches in 2/n alk. KOH (s. „Dammar“)	47,2%

Coffignier bestimmte das Unlösliche beim Mastix und fand:

Methylalkohol	12,5%	Anilin	6,1%
Aceton	9,3%	Benzaldehyd	löslich

K. Dieterich verfuhr folgendermaßen zur Bestimmung des S.-Z. ind.:

1 g Mastix übergießt man mit 500 ccm Benzin (0,700 spez. Gew.) 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und stellt die Mischung in wohlverschlossener Glasstöpselflasche 24 Stunden beiseite. Hierauf titriert man ohne Zusatz von Wasser mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein als Indicator zurück

und erhielt folgende Säurezahlen:

	S.-Z. ind.			
	I.	II.	III.	IV.
Mastix electa	44,80	46,20	44,80	47,60
Mastix electa pulv..	107,80	109,20	110,60	113,40
Mastix naturale	51,80	53,20	53,20	53,20
Mastix naturale	65,28	65,99	—	—
Mastix Bombay	109,20	109,20	103,89	103,89
Mastix Bombay	137,60	139,89	—	—

Ein türkischer Mastix gab nach derselben Methode die Zahlen:

	I	II
S.-Z. ind.	90,56	90,26

Später erhielt derselbe Autor für Mastix naturale:

S.-Z. ind.	46,80	47,42	54,37	55,63	51,49
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Die Zahlen stimmen gut überein und zeigen, daß erstens der indische Bombay-Mastix vom gewöhnlichen levantinischen Mastix durch die höhere S.-Z. ind. unterschieden ist und daß die Sorte „pulvis“ wie fast alle im Handel kursierenden pulverisierten Harze verfälscht (wahrscheinlich mit Kolophonium) zu sein scheinen (vgl. Allg. T., Schluß der Leitsätze). Auch die S.-Z. d. der anderen, vorher genannten Autoren entsprechen den Zahlen von K. Dieterich. Dieser Autor schlug deshalb Rücktitration vor, weil er glaubte, besser übereinstimmende Werte zu erhalten und weil der Umschlag von rot in gelb schärfer sei als der von gelb in rot bei der Titration. Im Verlaufe der Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, daß die Übereinstimmung beider Methoden eine gute ist.

Die Verwendung von alkoholischer Lauge ist schon wegen etwaiger Verfälschungen unbedingt erforderlich. Ein Wasserzusatz bei der Titration ist zu vermeiden. Die levantinischen Sorten (die gew. Handelsware) zeigen auf obige Weise untersucht abgerundet S.-Z. ind. von 40—70, die Bombay-Sorten indischer Herkunft die Werte von rund 100—140. Der türkische Mastix steht in der Mitte von beiden.

Gregor hat auch Methylzahlen von Mastix bestimmt und gefunden: M.-Z. 0,0 und 1,9.

Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10. Nach Mauch ist Mastix in 60% iger Chloralhydratlösung (vgl. weiter oben Unterschiede zu Sandarak) teilweise löslich, in 80% iger Lösung dagegen löslich.

Über den Nachweis des Kolophoniums an der Hand der Storch-Morawskischen Reaktion vgl. „Kolophonium“.

Gorodkow prüfte den Mastix auf Stickstoff, derselbe war aber frei davon.

Guignes bestimmte das optische Drehungsvermögen des Mastix und fand

$$+ 1^{\circ} 5' \text{ bis } + 29^{\circ} 3'.$$

Über den Aschengehalt ist wenig gearbeitet worden. Die von Williams gefundenen Zahlen sind weiter oben mitgeteilt worden. Von den Arzneibüchern schreibt nur die Pharm. Austr. VIII einen solchen von 1% vor. Diese Zahl ist sehr hoch.

K. Dieterich fand:

$$0,26 \quad 0,18 \quad 0,42\%.$$

E. Stock fand:

$$0,26 \quad 0,24 \quad 0,32 \quad 0,41\%$$

und schlug als Höchstzahl 0,5% vor.

Caesar und Loretz fanden für

$$\begin{array}{l} \text{Matix elect.} \quad 0,2\% \\ \text{,, pulv. subt.} \quad 0,8\% \end{array}$$

H. Wolff findet den Vorschlag von E. Stock allgemein für zu hoch. Bei 22 Proben fand Wolff bei Mastix elect. niedere Zahlen und hält 0,25% für mehr als ausreichend, sagt aber, daß man als Grenzzahl bei Mastix natur. 0,5% festhalten könne. Niedere Sorten hätten auch bis zu 1% Asche. E. Stock möchte daher folgende Zahlen vorschlagen:

$$\begin{array}{l} \text{Mastix elect.} \quad 0,25\% \text{ Asche} \\ \text{,, natur.} \quad 0,5\% \text{ ,,} \\ \text{,, pulv.} \quad 0,5\% \text{ ,,} \end{array}$$

Die Aschenbestimmungen sollten aber unbedingt durchgeführt werden, denn auch Gehe & Co. klagten (1914) in ihrem Bericht darüber, daß naturelle Ware mehr denn je mit Sand behaftet ist.

Mit der Capillaranalyse des Mastix hat sich E. Stock beschäftigt; derselbe fand:

Mastix Levantica natur. Tp. 23/22/23° C; r. F. 60/65/69%.

Aufsicht: Gesamtsteighöhe 5,2. Untere Zone bis 1,5 weiß. Lackzone matt bis 2,7; am unteren Teil Sternmuster und bei 2,0 teilweise glänzender Streifen. Von 2,7 bis 4,2 weißlichglasige Zone, die bis zum Schluß in eine weißgelbliche Zone übergeht und mit gelbem Schlußstrich endet.

Durchsicht: Bis 0,5 undurchsichtig, dann durchscheinend, um bei etwa 1,5 wieder dunkler zu werden. Lackzone bis etwa 2,7 transparent, glänzend. Von 2,7 bis etwa 4,2 weißgelblich, durchscheinend, nach oben bogenförmig. Bis zum Schluß grauweiß, deutlicher gelber Schlußstreifen.

Mastix *Levantica elect.* ergab dasselbe Bild wie vorher beschrieben, nur mit dem Unterschiede, daß die bei 2,0 befindliche Lackzone etwas geprägter und glänzender ist. Der Grund ist in dem Fehlen der Staub- und Schmutzteile zu suchen.

Über das Verhalten des Mastix im Ultraviolett der Analysenquarzlampe siehe die Arbeit von Schmidinger und die von Wolff und Toeldte.

Die mikroskopische Prüfung des Mastix wurde ebenfalls von E. Stock durchgeführt und darüber wie folgt berichtet:

Grundfarbe goldgelb. Über das Bild ziehen sich ganz feine Sprunglinien, die sich zu allerlei Figuren zusammenschließen, teilweise auch stark verästelte Erscheinungen zeigen. Die Kämme dieser Sprunglinien sind mit Krystallen dicht besetzt, die in den verschiedensten Farben leuchten und ein prächtiges Bild geben. Schmutzteile kaum vorhanden.

An dieser Stelle seien noch einige künstliche Mastixarten erwähnt. Destillierter Mastix (von E. Sachse & Co., Leipzig, in den Handel gebracht). K. Dieterich berichtete darüber folgendes: Es ist der bei der Destillation des ätherischen Mastixöles erhaltene Rückstand und stellt kolophonähnliche, unregelmäßige, spröde, geruchlose Stücke von hellbrauner Farbe dar, die beim Zerkauen wie Sandarak zerfallen. Bei der Chloroform-Schwefelsäureprobe zeigt letztere eine rote, erstere eine rötliche Farbe. Die weingeistige Lösung gibt mit Salzsäure keine Farbenreaktion (siehe weiter unten).

S.-Z. 47,68

V.-Z. 64,54

Löslichkeit:

Benzol	} vollkommen löslich	Alkohol	} teilweise löslich
Chloroform . .		Essigsäure . . .	
Äther		Aceton	
Amylalkohol . .		Benzin	
Terpentinöl . .		Petroläther . . .	
fette Öle . . .		Methylalkohol . .	

Das Harz läßt sich also vom echten Mastix nur durch die Kauprobe und sein Aussehen unterscheiden.

Künstlicher Mastix wurde von Worlée, Hamburg, in den Handel gebracht und von K. Dieterich untersucht.

Er stellt braungelbe, nußgestaltete Körnchen dar, die schon bei geringer Wärme zusammenkleben. Beim Kauen erweichen sie wie echter Mastix, lassen sich aber zwischen den Fingern ähnlich wie Wachs kneten. Der Geruch einer größeren Menge erinnert schwach an Kolophonium und Leinöl.

Die Löslichkeit ist dieselbe wie beim echten Mastix. Die Storch-

Morawskische Reaktion gibt eine rotviolette Farbe (Mastix gelb!). Löst man etwas Harz in etwa 3 ccm Chloroform und schüttelt mit gleichviel konz. Schwefelsäure, dann zeigt die überstehende Chloroformlösung eine rote Farbe (echter Mastix nur rötlich!).

S.-Z.	22,81—22,94
V.-Z.	49,92—50,47
Asche.	0,15% hauptsächlich Eisen

Eine sehr charakteristische Reaktion hat K. Müller gefunden:

Wenn man 0,5 g Harz in 5 ccm Alkohol löst und kalt mit 5 ccm Salzsäure versetzt, dann tritt bei echtem Mastix durch die Harzausscheidung eine weiße Trübung ein. Bei dem eben beschriebenen Kunstmastix tritt aber außer der Trübung eine sehr schöne rotviolette Farbe auf, die beim Stehen immer stärker wird; erwärmt man vorsichtig, wird die Reaktion beschleunigt.

Albertol-Mastix. Dieses Produkt wurde von K. Dieterich und G. Maue untersucht.

Nach K. Dieterich stellt es hellbraune, spröde, dem Kolophonium ähnliche Stücke dar, die zwischen den Fingern schwach kleben. Zwischen den Zähnen läßt es sich schlecht kauen. Der Geruch ist kräftig an Maiblumen erinnernd.

Storch-Morawskische Reaktion: rasch vorübergehend violett. Chloroform-Schwefelsäurereaktion: letztere rot, ersteres rötlich. Alkohol-Salzsäurereaktion: weiße Trübung, keine Farbenreaktion.

S.-Z.	22,4
V.-Z.	102,2—103,6
Schm.P.	58° C
Asche	Spuren aus Eisen bestehend

Löslichkeit:

Äther	} klar löslich
Benzol	
Chloroform	
fette Öle	
Terpentinöl	} teilweise löslich
Alkohol 90—96%	
Benzin	

Nach G. Maue bildet es ein bernsteingelbes, amorphes Hartharz, glasig durchsichtig und scharf brechend. Beim Zerreiben riecht es eigenartig nach Terpeneol. Es erweicht beim Kauen nicht und brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Die Lösung in Benzol 5:100 zeigt im 200-mm-Rohr die optische Drehung + 3,4', neutrale Reaktion gegen Lackmus und nach dem freiwilligen Verdunsten des Benzols auf der Haut bedeutende Klebkraft.

spez. Gew. 15° C.	1,042
Schm.P.	56—59° C
[α] _D	+ 38,05'
S.-Z. d.	22,72
V.-Z.	67,6
E.-Z.	44,88
Gewichtsverlust b. 100°	1,03%
Asche.	0,05%

Löslichkeit:

Alkohol	} wenig löslich
Methylalkohol	
Amylalkohol	} schwer löslich
Aceton	
Benzin	} teilweise löslich
Essigsäure	
Chloroform	
Benzol	} leicht löslich
Äther	
Essigäther	} löslich
Schwefelkohlenstoff	
Terpentinöl	
Olivenöl	
Leinöl	

Maue vermutet, daß bei der Darstellung dieses Harzes levantinischer Mastix als Katalysator und Benzol als Lösungsmittel benutzt wird.

Das ätherische Öl des Mastix ist von Schimmel & Co. eingehend untersucht worden. Es besteht zum größten Teil aus Pinen, ist farblos und riecht kräftig nach dem Ausgangsmaterial.

$\alpha_{15^{\circ}}$	0,857—0,903
α_D	+ 22' bis + 34'
$n_{D20^{\circ}}$	1,468—1,476
S.-Z.	bis 5
E.-Z.	2,5—19
E.-Z. n. Actlg.	17—21

Es löst sich ziemlich schlecht in Alkohol, von 90% igem sind 4 bis 10 Vol. und von 95% igem 0,2 bis 2 Vol. zur Lösung erforderlich, die aber meist nicht ganz klar ist und bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel Opalescenz bis Trübung zeigt.

Literatur.

Dieterich, E., I.-D.d.H.A. 36. — Dieterich, K., H.A. 1896, 78 u. 79; 1897, 316; Ph. C. 1899, 30. — Gregor, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 59. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Mauch, I.-D. Straßburg 1898. — v. Schmidt u. Erban; R.-E. 5, 141 ff. — Williams, Ph. C. 1889, 150, 151. — Gildemeister-Hoffmann, Die äther. Öle, 2. Aufl., Bd. 3. — Stock, E., Grundl. 3; F.-Z. 1926, H. 34—39. — Gorodkow, Ch.-Ztg. 1900, Rep. 193. — Adler, I.-D. Basel 1920. Maue, Ph. Ztg. 1914, 876. — Dieterich, K., H. A. 1900, 1904, 1905; Ph. Ztg. 1914, 912. — Gehe & Co., Ber. 1914, 92. — Caesar u. Loretz, G.-B. 1925, 139. — Guignes, J. de, Pharm. d'Auvers 1907, 384. — Coffignier, Bull. Soc. Chim. de France 479, 549. — Nicolardot, Ch. U. 1921, 154. — Michaelis u. Domboviceau, Kolloid-Ztschr. 1914, 323. — Tschirch u. Reutter, A. d. P. 1904, 104. — Tschirch, H. u. H., 2. Aufl.; Handb. d. Pharmakogn. Bd. III, 2. — Andés, Ch. Rev. 14, 190. — Lloyd, Amer. Journ. Pharm. 89; 1. — Wolff, Die natürl. Harze. — Schmidinger, F.-Z. 31; 2451. 1926.

61. Resina Pini.

Fichtenharz.

Abstammung und Heimat. Verschiedene Pinusarten: Pinus Pinaster, P. picea, P. silvestris, Larix Europaea. Europa.

Chemische Bestandteile. Tschirch untersuchte zwei Fichtenharze und fand für dasselbe aus:

Pinus silvestris: Silveolsäure $C_{15}H_{20}O_2$ (15%), α -Silvinolsäure $C_{15}H_{36}O_2$ und β -Silvinolsäure $C_{14}H_{24}O_2$ (58—60%), ätherisches Öl 15%, Resen 20—21%, Verunreinigungen, Bitterstoffe, Bernstein-säure 1—2%.

Pinus vulgaris: Pici-Pimarinsäure $C_{13}H_{20}O_2$ (3%), Picea-Pimar-säure $C_{20}H_{30}O_2$, α -Pici-Pimarolsäure und β -Pici-Pimarolsäure $C_{14}H_{28}O_2$ (47%), ätherisches Öl 30%, Resen $C_{16}H_{30}O$ (15%), Verunreinigungen usw. (3%).

Bobroo untersuchte nach der Tschirchschen Methode ein Fichtenharz und fand: freie Säuren; ein Gemisch von Phenolen; 37,8—38,1% von Stoffen mit indifferentem Charakter wie Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone usw.; 1,7% Phenolester; endlich verseifbare Substanzen. Die ermittelten Säuren, die 43,4—47,5% des Harzes ausmachten, bestanden aus 21,7% aliphatischer Säuren und 73,67% Harzsäuren; 6,8% waren Oxysäuren. Umkrystallisieren aus Petroläther und Alkohol ergab eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$. Schm.P. 161—161,5° C [α]_D + 32° (in Alkohol). Der Anteil nicht flüchtiger Phenole im Harz betrug 6 bis 8,17%. 0,927—0,99% des Harzes waren in Äther unlöslich.

Über die Säuren des Fichtenharzes arbeiteten Klason und Köbler. Sie fanden u. a., daß das Drehungsvermögen des Winterharzes stärker ist als das des Sommerharzes.

Der durch Auspressen des Terpentin von *Pinus pinea* gewonnene Galipot besteht nach Dupont und Dubourg zum großen Teil aus einer von Dupont Pineinsäure genannten Säure (Schm.P. 119—120°), die sich von den aus dem frischen Harz anderer Pinusarten gewonnenen Säuren deutlich unterscheidet. Die sehr unbeständige Pineinsäure ähnelt der Alepinsäure und den Sapinsäuren und wird, wie diese, durch Isomerisation mittels Säuren oder Wärme in Abietinsäure übergeführt. Ein Zwischenprodukt bei der Isomerisation ist die „Pinea-Abietinsäure“, eine vielleicht mit Alepabetinsäure identische Verbindung.

Nach weiteren Untersuchungen von Dupont besteht der Galipot (aus franz. Kiefernharz) aus 63% Lävopimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ (Schm.-P. 150—152°) und 37% Dextropimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ (Schm.P. 211—212°). Das zugehörige Terpentinöl enthielt 62% Pinen und 38% Nopinen.

Das Überwallungsharz der Schwarzföhre ist chemisch näher untersucht worden, und zwar fanden Bamberger und Landsiedl:

α -Harz, welches ein Gemisch von Abietinsäurepinoresinolester (zum größten Teil) und Paracumarsäurepinoresinolester (zum geringsten Teil) ist; weiterhin Pinoresinol $C_{17}H_{12}O_2(OH)_2(OCH_3)_2$ und β -Harz, welches ein Ester des Pinoresinotannols ist $C_{30}H_{28}O_4(OCH_3)_2(OH)_3$.

Das Überwallungsharz der Lärche (*Larix decidua*) ist gleichfalls untersucht, und folgende Bestandteile gefunden worden:

Abietinsäure und Lariciresinol $C_{14}H_{10}(OCH_3)_2(OH)_3$ (nach Bamberger und Landsiedl). Die Verfasser teilen auf Grund ihrer Untersuchungen mit, daß das aus dem Überwallungsharze der Lärche isolierte Lariciresinol die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$ besitzt. Von den vier vorhandenen freien Hydroxylgruppen haben zwei phenolischen

und zwei alkoholischen Charakter. Beim Kochen von Lariciresinol mit Acetylchlorid wurde ein Tetraacetylderivat $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$, das bei $160^\circ C$ schmilzt, erhalten, und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium läßt sich das Triacetylprodukt $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_3OH$ gewinnen, das bei $92^\circ C$ schmilzt. Außerdem wurden noch zwei Derivate des Lariciresinols dargestellt, nämlich der Dimethyläther $C_{17}H_{12}(OCH_3)_4(OH)_2$ und der Diäthyläther von der Zusammensetzung $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Unter dem Sammelnamen „Fichtenharz“ faßt man alle die Harze zusammen, die teils als natürliches Ausscheidungsprodukt unserer Coniferen, teils als Fabrikationsprodukt aus dem Terpentin gewonnen werden. Die Bezeichnung ist eigentlich unrichtig und sollte besser „gemeines Harz“ heißen.

Die aus den Coniferenbäumen fließenden Balsame verlieren infolge von Verdunstung ätherisches Öl, durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs verharzt der Rückstand und wird fest.

Bekannt ist das Scharrharz, Scherr- oder Scharrpech, auch Galipot genannt; es bildet aromatisch riechende, klebrige, gelbliche Massen, die nach der eigentlichen Harzernte an den Wundflächen des Baumes sich ansammeln und erhärten.

Unter Waldweihrauch versteht man das von jungen Kiefern, Fichten und Tannen herabtropfende Harz. Es bildet weißliche, gelbliche oder rötliche Körnchen, die mit angenehmem Geruch verbrennen.

Das mit Krystallen reichlich durchsetzte Überwallungsharz der Schwarzföhre, *Pinus nigricans*, unseres harzreichsten Baumes, findet sich in Krusten oder knollenförmigen Stücken. Anfangs ist ihre Farbe gelblich und glänzend, später wird sie matt und rötlich. Der Geschmack ist aromatisch, der Geruch angenehm.

Ärmer an krystallinischen Einschlüssen, aber reicher an ätherischem Öl ist das Überwallungsharz der Lärche, das im Grunde bald gleichartig, bald rotbraun und gelb marmoriert erscheint.

Tug kada — das schwedische Kauharz, kommt wie das gewöhnliche Fichtenharz in Klumpen vor.

Das Fichtenharz bildet halbweiche bis harte, gelbliche oder bräunliche Stücke. Bisweilen ist es von kleinen roten Körnern durchsetzt, die ihm eine rötliche Farbe erteilen. Das am meisten vorkommende Fichtenharz bildet sich in den warmen Monaten und wird Sommerharz genannt, im Gegensatz zum Winterharz, das im Winter und Frühling bis April eingesammelt wird. Unterschieden sind beide durch ihr verschiedenes Drehungsvermögen (siehe oben). Der Terpeninölgehalt des Sommerharzes beschleunigt die Oxydation der Harzsäuren, was leicht einzusehen ist, wenn man bedenkt, wie groß das Aufnahmevermögen des Terpeninöls für Sauerstoff ist. Die gleichartige Grundmasse des Fichtenharzes enthält viel Abietinsäure. Das spez. Gew. schwankt zwischen 0,985 und 1,043.

Spröde und hart ist das Wurzelpech, reich durchsetzt mit krystallisierter Harzsäure, von gelblicher Farbe. Liegt es längere Zeit an der Luft, so verliert sich der eigentümliche Terpeninharzgeruch, er tritt

aber wieder auf, nachdem es längere Zeit in geschlossenen Räumen aufbewahrt wurde. Der Geschmack ist bitter.

Das gewöhnliche Pech, als das gekochte und gehärtete, terpeninöl-freie Harz der Nadelhölzer ist als gelbes und weißes „Burgunderpech“, „Schusterpech“ und „Brauerpech“ im Handel. Letzteres ist leicht und dünnflüssig schmelzend. „Manitpech“ ist ein sehr unreines Brauerpech.

Die unter dem Namen „Resina Pini“ im Handel befindlichen Harze sind mehr von harter Konsistenz.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Pflanzliche und mineralische Verunreinigungen, Kunstprodukte aus Kolophonium, Terpentinöl und Wermutöl.

Analyse. Bei den verschiedenen Bezeichnungen, welche die Fichtenharze, speziell Galipot, Resina Pini, Resina Pini raffinata und depurata führen und in Rücksicht darauf, daß man in manchen Ländern unter Galipot das Resina Pini raffinata versteht resp. zahlreiche Übergänge der vielen Fichtenharze kennt, so muß es nicht wundernehmen, wenn die analytischen Daten nur relative Übereinstimmung zeigen. Hierzu kommt, daß die Menge des ätherischen Öls, wie bei den Gummiharzen eine große Rolle spielt und die Zahlen sehr beeinflußt; während Kolophonium keine Ester enthält, enthalten alle „Resina Pini“-Sorten esterartige Bestandteile, so daß die vorhandenen E.-Z. und V.-Z.-h. als wohl berechtigt bezeichnet werden müssen.

A. Kremel fand:

I. Resina Pini	S.-Z. d. 77,8
II. Resina Pini depurata	S.-Z. d. 102,6
III. Pix burgundica	S.-Z. d. 142,2

Die Titration wurde direkt ausgeführt, E.-Z. und V.-Z. h. wurden nicht bestimmt.

E. Dieterich fand:

S.-Z. d.	145,44—161,16
E.-Z.	9,95—28,66
V.-Z. h.	157,16—188,96
Verlust bei 100° C	12,50%
Asche.	1%

Löslichkeit:

Alkohol 90%	vollständig löslich
Chloroform	„ „
Essigäther	„ „
Benzol	„ „
Schwefelkohlenstoff	„ „
Äther	fast vollständig löslich
Terpentinöl	94,28% löslich
Petroläther	84,95—97,60%

K. Dieterich fand:

S.-Z. d.	151,18—159,13
E.-Z.	12,03—27,31
V.-Z. h.	163,23—179,94

Derselbe fand später:

S.-Z. d. . . .	149,80—155,35
E.-Z.	12,64— 29,40
V.-Z. h. . . .	165,11—179,67

Zahlreiche spätere Untersuchungen zeitigten folgende Zahlen:

S.-Z. d.	143,32—171,04	147,00—153,70
	147,84—152,32	147,00—157,00
	147,87—155,72	144,00—151,20
E.-Z.	6,41—28,57	10,20—14,78
	8,40—21,78	2,20—10,20
	9,96—97,88	7,80—12,98
V.-Z. h.	156,56—180,16	157,30—164,80
	159,60—172,70	159,20—162,40
	159,20—173,60	151,80—160,78
Verlust bei 100° C	0,39—15,41 %	13,25 %
	10,36—15,24 %	7,26—11,79 %
	8,50—15,00 %	7,90—13,30 %
Asche	0,041—1,520 %	Spuren bis 0,21 %
	0,07 —0,32 %	Spuren
	0,00 —0,10 %	0,04—0,05 %

E. Stock untersuchte zahlreiche Fichtenharze; die von demselben gefundenen Zahlen lagen in den vorher mitgeteilten Grenzen.

Tschirsch und Niederstadt fanden für das Harz von *Pinus silvestris*:

S.-Z. d.	156,8—165,2
ind.	156,8—162,4
V.-Z. k.	156,8
h.	159,6
J.-Z.	65,66

Das Harz war in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther und Wasser, löslich und enthielt 25% Pflanzenreste, hauptsächlich Holzstückchen.

Tschirch und Koch fanden für das Harz von *Picea vulgaris* Lk.

S.-Z. d.	114,8
ind.	123,2
V.-Z. k.	126,6—128,8
h.	128,8
J.-Z.	54,36

Das Harz war ein unsauberer Gemenge von Rindenstücken, Holz, Nadeln und Harz. Der Geruch war sehr angenehm, etwas an Vanillin erinnernd.

Über die Zahlen für die aus den Fichtenrohharzen gewonnenen Kolophoniumsorten siehe unter „Kolophonium“.

K. Dieterich fand folgende Acetylzahlen:

A.-	{	S.-Z.	155,27—158,48
		E.-Z.	64,38— 75,48
		V.-Z.	222,86—230,75

Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

Mit Ausnahme der Kremelschen Zahlen und derjenigen für das Harz von *Picea vulgaris* stimmen die Werte gut überein und zeigen,

daß die verschiedenen Sorten Resina Pini ebensowenig auf diesem Wege voneinander unterschieden werden können, wie die Terpentine (s. d.).

Auch Kunstprodukte sind nach Maisch im Handel, und zwar solche aus weißem Pech, Terpentinöl und Wermutöl hergestellt. J. Brand teilte mit, daß die Brauerpeche meist mit mineralischen Stoffen (Farben) bis zu 13,12% beschwert sind. Das sogenannte Manitpech ist eine Sorte, welche bis zu 32,14% Eisenglanz enthält und deshalb zum Verpichen nicht verwendbar ist.

Über den Nachweis von Fichtenharz und Kolophonium in anderen Harzen nach Storch-Morawski vgl. „Kolophonium“.

E. Stock prüfte einen Galipot capillaranalytisch und fand bei Tp. 23/22/23° C, r. F. 60/65/69%.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,2. Untere Zone weißgrau, geht links bis 2,0 und rechts bis 1,5. In der Mitte bogenförmig. Die folgende Lackzone ist glasartig transparent und reicht bis 3,7. Dann kommt bis 4,5 eine weißlich glasige Zone, nach oben bogenförmig und hieran anschließend eine grauweiße Auslaufzone mit gelbem Schlußstrich.

Durchsicht:

Untere Zone durchscheinend gelbweiß. Lackzone vollkommen transparent und daran anschließend gelbliche Zone, die bei etwa 4,5 mit vielen Bogen abschließt. Die Schlußzone ist grauweiß und schließt mit starkem gelblichen Strich ab.

Literatur.

Dieterich, E., I.-D. d. H. A. 31. — Dieterich, K., H. A. 1896, 101; 1897. 39ff., 98; Ch. R. 1898, H. 10; H. A. 1900—1905. — Kremel, A., N. z. Pr. d. A. 1889. — Miller, A. d. Ph. Bd. 212, 551. — Morawski, Ph. C. 1889, 198. — Salvaterra, Ch.-Ztg. 1919, 739. — Dupont, Comp. rend. 172, 123. — Kübl, Ph. C. 48; 592. 1908. — Dupont u. Dubourg, Bull. Soc. chim. 4, 39, 1029. 1926. — Czerny, Bull. Soc. Chim. Rom. 7, 91, 1926. — Klason u. Köhler, Ch. Ztg. 1906, Rep. 162. — Bobroß, Trans. Viatka Soc. Res. Ind. 2, 40. 1926. — Tschirch, H. u. H., 2. Aufl. — Wolff, Die natürl. Harze. — Stock, F.-Z. 1926, H. 34—39.

62. Sandarak.

Resina Sandaraca.

Abstammung und Heimat. Callitris quadrivalvis. Coniferen. (Die australischen Sandarake, s. am Ende dieser Abhandlung.)

Nordwestafrika.

Chemische Bestandteile. Einwandfrei ist die Zusammensetzung des Sandarak noch nicht geklärt; bis jetzt wurden gefunden: Sandaracolsäure $C_{44}H_{65}O_5COOH$ (85%), Callitrolsäure $C_{64}H_{82}O_5(OH)COOH$ (10%) (nach Balzer) ferner Sandaracinsäure $C_{22}H_{34}O_4$ (2,3%), Sandaracinsäure $C_{24}H_{36}O_3$, Sandaracopimarsäure $C_{24}H_{30}O_2$, Sandaracopimarsäure $C_{22}H_{36}O_2$ (nach Wolff); die Sandaracopimarsäure ist identisch mit der i-Pimarsäure Henrys, welcher außerdem noch Anhydride der Callitrolsäure $C_{30}H_{46}O_4$ fand. Außerdem sind im Sandarak noch enthalten ätherisches

Öl, Bitterstoff (i. s. 2,84%), Wasser (0,56%), Asche (0,1%), Unreinigkeiten (1,5%) (nach Balzer).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Der gewöhnliche afrikanische (Marokko) Mogadorsandarak stellt ziemlich lange gelbliche, beim Kauen nicht erweichende, sondern pulverig zerfallende — (zum Unterschied von Mastix, welches erweicht) — außen weiß bestäubte, durchsichtige glasglänzende Stücke und Körner dar: völlig löslich in Alkohol und Äther, nur teilweise löslich in Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Petroläther, zum kleineren Teil löslich in Benzol; australischer und tasmanischer Sandarak, von anderen Callitrisarten, ist ebenso wie westindischer Sandarak, dessen Abstammung zweifelhaft ist, so gut wie nicht im Handel. Dasselbe gilt von dem sogenannten deutschen Sandarak, ein Harz in Körnern, welches sich zuweilen unter der Rinde des Wachholders findet. Der afrikanische Sandarak wird gehandelt als „Sandarak naturell“ und „Sandarak elect.“ Selten findet man die sogenannte „Staubware“. Daß sich der australische Sandarak im Handel nicht einbürgert, liegt lediglich daran, daß der Mogadorsandarak besser und reiner ist.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Mastix, Kolophonium, Resina Pini, Dammar, Pistacienharz. Nach Mitteilung der Fa. E. H. Worlée & Co., Hamburg, kommt die Verfälschung mit Pistacienharz in der Hauptsache in Marokko vor, während in den Zwischenplätzen (Marseille usw.) granuliertes Kolophonium zugesetzt wird.

Wie weit die Verfälschung geht, zeigte eine als „reiner Sandarak“ im Handel befindliche Ware, die aus gewaschenem Manilakopal bestand.

Analyse. Da der afrikanische Sandarak in der Hauptsache Handelsprodukt ist, der australische Sandarak hingegen nur vereinzelt gehandelt wird, so mögen die analytischen Daten des ersteren zuerst Platz finden.

K. Dieterich glaubte, daß, wie beim Kopal, auch das Alter der Sandaraksorten für die verschiedenen — sich oft sehr widersprechenden Resultate — verantwortlich gemacht werden muß. Es gelte dies sowohl für die in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther löslichen Anteile, wie für die S.-Z. und spez. Gew. Bei der Untersuchung des Sandarak durch Tschirch und Wolff benutzten sie sowohl einen frischen wie auch einen (30 Jahre) alten Sandarak und fanden nachfolgende Mittelwerte:

	frisch	alt
S.-Z. d.	139,65	144,2
ind.	142,1	149,8
„ 2 Std.	151,9	156,1
V.-Z. k.	163,1	166,25
h.	166,25	168,0
Spez. Gew.	1,071	1,098

Die Löslichkeit wurde nur für das frische Harz bestimmt; sie schloß sich den obigen Angaben an. Die Unterschiede in den Kennzahlen sind jedoch nicht so bedeutend, daß man hierauf eine Unterscheidung aufbauen könnte; sie liegen vielmehr in den üblichen Grenzen.

Williams fand:

	I	II
S.-Z. d. . . .	154,0	145,6
Asche. . . .	1,88%	1,44%
Wasser . . .	0,04%	0,17%

Williams fand eine so niedrige E.-Z., daß er selbst die große Menge freier Säure gegenüber der geringen Estermenge hervorhebt. Die S.-Z. d. wurde durch direkte Titration nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt.

v. Schmidt und Erban fanden:

S.-Z. d. 140,0

Löslichkeit in:

Alkohol	löslich
Äther.	„
Methylalkohol	teilweise löslich
Amylalkohol	löslich
Benzol	fast unlöslich (vgl. später!)
Petroläther	unlöslich
Aceton	löslich
Eisessig	teilweise löslich
Chloroform	„
Schwefelkohlenstoff	fast unlöslich
Terpentinöl	teilweise löslich

Die S.-Z. d. wurde durch direkte Titration bestimmt, wie oben bei Williams.

Flückiger fand:

Löslichkeit in

reinem absolutem Alkohol	} völlig löslich
Äther.	
Amylalkohol	
Aceton	
Chloroform	} teilweise löslich
Ätherischen Ölen	
Benzol	unlöslich

Die Befunde von v. Schmidt und Erban und Flückiger bedürfen bezüglich der Benzollöslichkeit der Ergänzung. Ein in Benzol vollkommen unlöslicher Sandarak ist äußerst selten zu finden. Schon K. Dieterich hat darauf hingewiesen und angegeben, daß bis zu 40% in Benzol löslich sei. Dieser Befund wird durch Untersuchungen von H. Wolff und E. Stock bestätigt; ersterer fand bis zu 70% Löslichkeit und letzterer hatte öfters Sandaraksorten in der Hand, die 50 und mehr Prozent in Benzol löslich waren. Jedenfalls darf als ziemlich sicher angenommen werden, daß der Ausfall dieser Bestimmung sehr von der angewandten Methode abhängig ist.

H. Wolff fand:

Löslichkeit in:

Alkohol 95%	fast völlig bis völlig löslich
Äther	„ „ „ „
Benzol	wenig bis teilweise löslich
Petroläther	wenig löslich

Benzin	teilweise löslich
Terpentinöl	teilweise bis fast völlig löslich
Methylalkohol	teilweise löslich
Amylalkohol	fast völlig bis völlig löslich
Aceton	„ „ „ „ „
Eisessig	teilweise löslich
Chloroform	„ „ „ „ „
Schwefelkohlenstoff	fast „ unlöslich bis wenig löslich
Tetrachlorkohlenstoff	15 bis 30% löslich

E. Stock fand:

Löslichkeit in

Alkohol 95%	löslich	Petroläther	Spuren löslich
„ 90%	teilweise löslich	Benzin	unlöslich
„ absol.	löslich	Terpentinöl	„
Äther	leicht löslich	Natronlauge	„
Benzol	wenig löslich		

Coffignier fand:

Unlöslich sind in

Methylalkohol	35,8%	Anilin	löslich
Aceton	17,8%	Benzaldehyd	18,2%

Über die Löslichkeit des Sandarak in Epi- und Dichlorhydrin nach Valente vgl. Allgem. T., Löslichkeit.

Hager fand:

Spez. Gew. 1,078—1,088

Kremel fand:

S.-Z. d. 144,20

Die S.-Z. wurde durch direkte Titration bestimmt.

E. Dieterich fand:

S.-Z. d. 97,53—123,20
in Chloroform löslich . 23,15%

Die erhaltenen E.-Z. und V.-Z. h. sind für den esterfreien Sandarak zu streichen; die S.-Z. d. wurde durch direkte Titration festgestellt.

Hirschsohn fand:

in Petroläther löslich . . . 7,0—8%

Nach K. Dieterich ist bei Sandarak eine genaue Titration und eine völlige Bindung der Harzsäure nur möglich, wenn man die S.-Z. durch Rücktitration bestimmt. Er gab außerdem als Vorteil den Wegfall des vorherigen Lösens an; weiterhin sei der Umschlag von rot in gelb weit genauer zu fixieren, als bei der direkten Titration. Zahlreiche Untersuchungen anderer Autoren (z. B. Tschirch, Wolff, Stock u. a.) zeigten jedoch, daß die durch Rücktitration und direkte Titration gewonnenen S.-Z. sehr gut übereinstimmen.

K. Dieterich gab folgende Untersuchungsmethode für Sandarak an:
a) S.-Z. ind.

1 g Sandarak übergießt man mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge 50 ccm Petrolbenzin (0,700 spez. Gew.) und läßt 24 Stunden wohl ver-

schlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit titriert man ohne Wasserzusatz mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH gibt mit 28,08 multipliziert die S.-Z. ind.

b) Aschebestimmung.

2 g Sandarak verascht man vorsichtig und glüht bis zum gleichbleibenden Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man.

Vorversuche zeigten, daß weiterhin besser alkoholische Lauge allein, und nicht alkoholische und wässrige Lauge zusammen genommen werden braucht. Wenn auch die Werte ungefähr dieselben sind, so bedeutet doch die Verwendung von nur alkoholischer Lauge in praxi eine Vereinfachung.

Derselbe Autor erhielt nach dieser Methode für zahlreiche Sorten von afrikanischem Sandarak folgende Werte:

Mogador-Marokko-Sandarak:	S.-Z. ind.	130—160	} abgerundet
	S.-Z. d.	90—110	
	Asche	0,0	

K. Dieterich verlangt außer diesen S.-Z. ind. und d., daß der Sandarak so gut wie aschefrei sei.

Nicolardot fand:

S.-Z. 139,7

H. Wolff fand:

bei 11 Proben	S.-Z. d.	130—140
„ 4	„ „	„	140—150
„ 2	„ „	„	150—160
„ 1 Probe	„ „	„	166
„ 14 Proben	V.-Z.	„	155—170
„ 4	„ „	„	170—180

und sagt, daß eine S.-Z. über 160 verdächtig sei, doch soll man auf diese Abmachung allein nicht das Urteil aufbauen.

Die von K. Dieterich aufgestellten Grenzwerte

S.-Z. 130—160

können bestehen bleiben. Dagegen ist seine Forderung der vollständigen Aschefreiheit nicht durchführbar. In der Literatur ist über den Aschegehalt des Sandaraks sehr wenig zu finden. E. Stock hat zahlreiche Bestimmungen durchgeführt und gefunden, daß nur sehr selten das Harz vollständig aschefrei ist, 0,1—0,8% Rückstand war vielfach feststellbar.

Caesar und Loretz fanden bei:

Sandarak elect.	0,1%
„ nat.	0,1%
„ pulv. subt.	4,6%

Asche. Der hohe Aschegehalt bei letzterer Sorte ist sicher auf absichtliche oder fahrlässige Sandbeimischung zurückzuführen.

Es sei daher vorgeschlagen, für Sandarak elect. 0,2% und Sandarak natur. 0,5% Asche als Höchstmaß zuzulassen und die Frage der Zu-

lässigkeit bei der Pulverware erneuter experimenteller Prüfung zu unterwerfen.

Was nun den Unterschied des Sandarak zum Mastix betrifft, so unterscheidet sich Sandarak vom Mastix analytisch schon durch die dem Sandarak zukommende höhere S.-Z., weiterhin zerfällt Sandarak beim Kauen, Mastix erweicht; dann ist Mastix in Benzol löslicher als Sandarak. Weiterhin ist nach Mauch Sandarak in 60% Chloralhydratlösung so gut wie unlöslich, Mastix teilweise löslich; in 80% iger Chloralhydratlösung sind beide löslich. In Terpentinöl ist Mastix leichter löslich als Sandarak. Eine Verfälschung mit Kolophonium und Resina Pini drückt die S.-Z. in die Höhe und erhöht die in Petroläther löslichen Anteile bedeutend.

Nach Hirschsohn ist Petroläther 7—8% löslich (siehe oben); nun hat H. Wolff in letzter Zeit gefunden, daß bei reinen Sandaraksorten das Petrolätherlösliche sogar bis auf 20% und darüber steigen kann. E. Stock hat an reichlichem Vergleichsmaterial die Frage erneut studiert und fand folgende Zahlen:

6,3%, 8,4%, 9,7%, 12,3%, 12,8%, 12,9%, 14,4%, 17,6%, 21,6%, 21,8%.

Man muß daher bei der Beurteilung des Sandaraks auf einen evtl. Zusatz an Kolophonium vorsichtig sein und darf nicht einfach die von Hirschsohn ermittelten Zahlen zugrunde legen.

Bei dem Nachweis des Kolophoniums an Hand der Storch-Morawskischen Reaktion muß allergrößte Vorsicht angewendet werden; schon K. Dieterich hat darauf hingewiesen. E. Stock hat dann zuerst festgestellt, daß Sandarak — in reiner unverfälschter Ware — diese Reaktion positiv zeige, daher für einen Identitätsnachweis gänzlich ausscheidet.

Dammar mit seiner niedrigen S.-Z. drückt die S.-Z. herab. Daneben ist es erforderlich, das Unverseifbare zu bestimmen. H. Wolff hat gefunden, daß die Menge desselben bei reinem Sandarak 8% nicht übersteigt. Bei Dammar beträgt das Unverseifbare durchweg 60% und so ist es möglich den Dammargehalt, bei einem Gehalt eines Sandaraks an Verseifbarem = $p\%$, zu etwa $2 \times (p - 10)\%$ ziemlich sicher anzugeben.

Nach H. Wolf nimmt man die Bestimmung des Unverseifbaren am besten wie folgt vor:

Unverseifbares.

5 g Sandarak werden eine halbe Stunde lang mit 25 ccm alkoholischer Normalkalilauge am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung versetzt man mit 60 ccm Wasser und äthert ohne Rücksicht auf ausfallende Anteile mehrmals aus, indem man bei einer emulgierten Trennungzone die Emulsion bei der wässrig-alkoholischen Schicht läßt. Gewöhnlich genügt dann einmaliges Ausäthern mit je 50 ccm Äther. Die gesammelten Ätherauszüge wäscht man dreimal mit dreiprozentiger Kalilauge (in 30prozentigem Alkohol gelöstes Kaliumhydroxyd). Dann wäscht man noch zweimal mit Wasser nach, trocknet den Äther mit calc. Glaubersalz und dampft den Äther ab. Man trocknet am besten bei 100° im Vakuum, zu welchem Zweck man die getrocknete ätherische Lösung gleich in einem gewogenen Rundkolben abdampft, den man dann an das Vakuum anschließt.

Über die Untersuchung eines verfälschten Sandaraks teilte K. Dieterich mit:

„Der verfälschte Sandarak war äußerlich nicht im geringsten von echter Ware zu unterscheiden, so daß demjenigen, der die Ware, wie leider meist üblich, nach dem äußeren Aussehen kauft, nicht das Geringste hätte auffallen können. Auch die qualitative Löslichkeit in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther ließ auf den ersten Blick nichts Anormales vermuten. Ganz anders die quantitative Prüfung. Der verfälschte Sandarak gab nach quantitativen Bestimmungen, welche ich im hiesigen Laboratorium durch Hrn. Chemiker H. Mix vornehmen ließ, folgende interessante Werte:

1. Löslich in 60%iger Chloralhydratlösung	6,80%
2. Unlöslich in 60%iger „	93,20%
3. „ „ Petroläther	6,89%
4. Löslich „ „	93,11%
5. Unlöslich „ Benzol	2,74%
6. Löslich „ „	97,26%
7. S.-Z. ind. nach K. Dieterich	{ 173,98 175,50

Demgegenüber ist reiner Sandarak in obiger Chloralhydratlösung nach Mauch so gut wie unlöslich. (Wir fanden bis 4% löslich.) In Benzol ist nach v. Schmidt und Erban der Sandarak fast unlöslich, nach Flückiger ganz unlöslich. In letzterem kann ich nach hiesigen Erfahrungen und Versuchen dem großen Pharmakognosten nicht beistimmen. Wie v. Schmidt und Erban, so fanden auch wir teilweise Löslichkeit, und zwar bis über 40% (s. u.). (Unlöslich bis 60%.)

In Petroläther sind von reinem Sandarak nach Hirschsohn nur bis 8% löslich. Die normale S.-Z. liegt nach meinen bisherigen Untersuchungen rund bei 140. Die S.-Z. d. des verfälschten Sandaraks lag, wie auch bei den reinen Sorten, wieder tiefer als die S.-Z. ind. Da nun Kolophonium die S.-Z. stark erhöht, da weiterhin Kolophonium in Chloralhydrat, Benzol und Petroläther weit mehr löslich ist als Sandarak, so deuten oben für das verfälschte Sandarak angegebene Werte mit Sicherheit darauf hin, daß ein Kunstprodukt aus Sandarak und Kolophonium vorliegt. Auch war der falsche Sandarak in Alkohol leichter löslich als echte Ware. Haberlé konnte aus dem Falsifikat die für Kolophonium charakteristischen Harzsäuren isolieren.

Im allgemeinen muß bemerkt werden, daß die Fälschung so geschickt bewerkstelligt worden war, daß nur obige genaue quantitative Prüfung über die wahre Natur des Produktes Aufschluß geben konnte. Daß eine Sandaraksorte von anderer, vielleicht unbekannter Abstammung vorlag, war durch die Befunde von Haberlé und durch das Äußere, welches genau mit dem Mogador-Sandarak übereinstimmte, und dadurch, daß die Ware als wirklicher Sandarak bezeichnet war, ausgeschlossen. Ebenfalls ausgeschlossen war australischer Sandarak, dessen Säurezahlen nicht einmal — wie ich kürzlich zeigen konnte — so hoch hinaufgehen, wie die des echten Sandaraks.“

Über ein ähnliches Produkt berichtete R. Hauke. Das Muster hatte er von der Firma H. & R. Fritz in Wien erhalten, war mit der Bezeichnung „Sandaraca uso“, „Sandaraca en larmes lavée“ versehen und spanischen Ursprungs. Das Harz war ungewöhnlich schön, bestand aus blaß-zitronengelben, durchsichtigen, stielrunden Stückchen, im Bruch spröde, muschelrig, beim Kauen anfangs wie echter Sandarak zu Pulver zerfallend, später jedoch an den Zähnen klebend. Beim Erwärmen im Wasserbade erweichten die Stücke und das Pulver und flossen endlich zu einer zähen weichen Masse zusammen (echter Sandarak bleibt auch beim stundenlangen Erwärmen im Wasserbade unverändert!).

Es wurde gefunden:

Spez. Gew.	1,067
Schm.P.	ca. 100°, erweicht bei 80°, wird bei 90° vollkommen durchsichtig
Asche	0,2%
S.-Z.	169

Löslichkeit:

Alkohol absol.	rasch und vollkommen löslich
Äther	trübe löslich
Schwefelkohlenstoff	vollständig löslich; beim Stehen Ausscheidung weißer Flocken
Chloroform	vollständig klar löslich
Terpentinöl	langsam aber vollständig klar löslich
Eisessig	vollkommen löslich
Petroläther	löslich bis auf wenige Flocken
Chloralhydrat (60% ?)	teilweise löslich

Die alkoholische Lösung mit alkoholischer Kalilauge versetzt blieb klar, während eine Sandaraklösung einen reichlichen Niederschlag gibt.

Es lag also auch hier ein Produkt vor, welches zum größten Teil aus Kolophonium bestand.

Bei der Untersuchung derartiger Produkte leistet die Sachersche Reaktion (siehe unter „Mastix“) wertvolle Dienste; man sollte sie bei allen Sandarakprüfungen anwenden.

K. Dietrich bestimmte dann noch die Acetylzahlen und fand:

A.-	{	S.-Z.	166,03—169,83
		E.-Z.	73,59—81,60
		V.-Z.	239,62—251,43

Kitt fand folgende Carbonylzahlen:

C.-Z.	0,43—0,74
---------------	-----------

Gregor und Bamberger fanden als M.-Z. 0, trotzdem Tschirch und Balzer in der Sandarakolsäure eine Methoxylgruppe nachgewiesen haben.

Über den Wert der letzteren Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

Guignes bestimmte das Drehungsvermögen für afrikanischen Sandarak und fand:

$$+ 31^{\circ} 4' \text{ bis } + 46^{\circ} 2'.$$

Sodann seien noch die bisher erhaltenen Resultate über australische Sandaraksorten aufgeführt; vgl. hierzu die wertvollen Abhandlungen von Maiden (s. Literatur). Maiden sagt über die australischen Sandarake, ihre Abstammung und ihre Eigenschaften folgendes:

Callitris cupressiformis Vent. In allen englisch-australischen Kolonien mit Ausnahme von Westaustralien verbreitet, daher auch am bekanntesten. Das Harz ist wasserhell, durchscheinend und klar, bei längerer Aufbewahrung schwach gefärbt, ohne an Glanz zu verlieren.

C. calcarata R. Br. Nord-Viktoria bis Zentralqueensland. Harz blaßgelb, außen stark mehlig bestäubt; Wasser nimmt nichts davon auf, Alkohol löst es fast ganz bis auf einen geringen weißlichen Rück-

stand. Petroläther löst 5% eines völlig farblosen, durchsichtigen Harzes. Ein zweites sehr schönes Muster von blaßgelber Farbe und ausgezeichnetem Geruche war in Alkohol unter Hinterlassung eines 1,3% betragenden Rückstandes löslich zu einer schwach gelblichen, völlig klaren Flüssigkeit. Petroläther nahm 22,1% davon auf. Eine dritte Probe war von durchaus abweichendem Charakter. Sie hatte die Konsistenz und allgemeine Beschaffenheit des Manila-Elemi, unterschied sich jedoch von diesem durch fleischrote Färbung und reinen Terpentingeruch. Diese Sorte war um so bemerkenswerter, als dieselben Bäume auch Sandarak von gewöhnlicher Farbe austreten ließen.

C. columellaris F. v. M. New-South-Wales und Queensland. Das Harz ist ziemlich hell, Alkohol löst 95,4% zu einer blaßgelben, Petroläther 35,8% zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit; die hohe Löslichkeit in Petroläther im Gegensatz zu allen anderen Sandaraksorten ist besonders bemerkenswert.

C. verrucosa R. Br. Bot. Garten Sydney. Harz sehr dunkel, in Alkohol 97,5%, in Petroläther 22,8% löslich. Über die gleiche Sorte hatte bereits früher Morel berichtet, sie bestand aus hellgelblichen Tränen, die dicker und länger als die des gewöhnlichen Sandarak waren, oberflächlich weiß bestäubt, Geruch angenehm balsamisch, Geschmack bitter aromatisch.

Im Anschluß an die Arbeiten von Maiden teilt Clark mit, daß der Mogador- — also afrikanische Sandarak — besser und reiner sei als der australische. Es mag wohl auch hierauf zurückzuführen sein, daß sich der australische Sandarak nicht eingeführt hat.

Außer obengenannten allgemeinen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen hat K. Dieterich folgende analytische Daten über australischen Sandarak veröffentlicht. Derselbe bestimmte auch hier nur S.-Z. ind., und zwar nach der schon oben angegebenen Rücktitrationmethode:

	I	II
	S.-Z. ind.	
Austral. Sandarak	139,00	139,00
„ „ fein elect.	129,87	130,57
„ „ secunda.	144,61	144,61
„ „ ordinär	155,84	157,28

Hiernach gehen die S.-Z. ind. des besten australischen Sandaraks zum Teil nicht so weit herauf, wie die des afrikanischen Sandaraks; jedenfalls sind sich aber beide Sorten sehr ähnlich.

Smith berichtete, daß als Hauptlieferant für australischen Sandarak *Callitris calcarate* und *C. glauca* in Betracht komme. Es sei bei den Bäumen bisher nicht gelungen, Harzfluß hervorzurufen und Harzbalsam zu gewinnen. Die harten Callitris sandarake seien in Acetonlösung durchweg rechtsdrehend und haben spez. Gew. $16^{\circ} = 1,079-1,069$.

Für kleinasiatischen Sandarak fand K. Dieterich:

S.-Z. 179,01—179,71

H. Wolff fand für zwei Proben:

	I	II
S.-Z. d.	173,5	147,8
S.-Z. ind.	183,2	159,5
V.-Z. h.	187,6	162,2
D.-Z (V.-Z. h. — S.-Z. d.) .	14,1	14,4

Diese Werte liegen außerordentlich weit auseinander und es wäre dringend erwünscht, weiteres Zahlenmaterial herbeizuschaffen.

Die reinen Harzsäuren aus dem afrikanischen Sandarak gaben die Werte S.-Z. ind. 141,10 und 141,10. Diese Werte stimmen mit denen

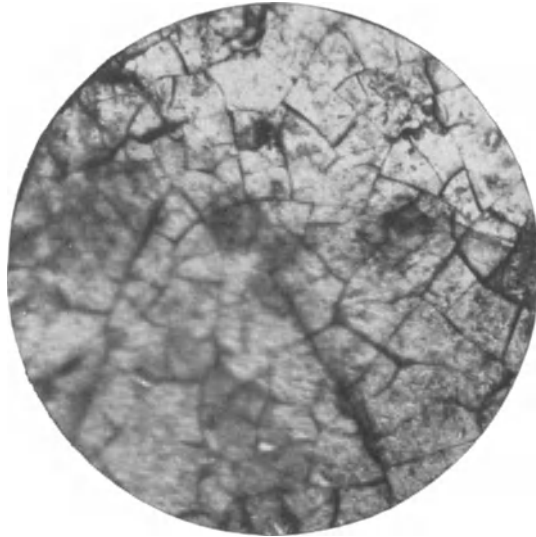


Abb. 31. Sandarak, Handelsware.

der S.-Z. ind., aus dem naturellen Sandarak erhalten, im Durchschnitt gut überein.

Mit der mikroskopischen Untersuchung des Sandarak beschäftigte sich E. Stock; derselbe teilt darüber folgendes mit:

Sandarak Handelsware. (Abb. 31.)

Die Grundfarbe ist gelb; das Bild ist nur wenig mit Schmutzteilen durchsetzt. Man sieht unzählige Sprunglinien, die dem Bild ein sehr schönes Aussehen geben. Zahlreiche Krystalleinschlüsse der verschiedensten Farben sind über das ganze Bild verteilt: braune, gelbe, grüne, violettfarbige, weiße, von denen sich letztere (weiße) zu Nestern zusammengeballt haben. Die stärkeren Sprunglinien sind teilweise mit feinen Kryställchen dicht besetzt. Vereinzelt sind bohrlochartige Vertiefungen wahrnehmbar.

Die unter der Bezeichnung „Sandarak depurata“ im Handel anzutreffende Ware zeigt dasselbe Bild.

Derselbe Autor prüfte nach seiner Methode Sandarak capillaranalytisch und fand bei Tp. 23/22/23%; r. F. 60/65/69%:

Sandarak, Handelsware.

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 4,2. Untere Zone bis 1,2 weißgelblich schaumig. Bei 1,2 gelbliche sternartige Bilder. Dann bis 1,9 hochglänzende transparente Lackzone. Es folgt bis zum Schluß eine erst glasige, dann immer heller werdende Zone, die mit einem gelben Bogenstrich endet.

Durchsicht: Bis 1,0 undurchsichtig. Dann bis 1,2 durchscheinend. Es folgt die hochglänzende Lackzone und daran anschließend die Schlußzone, die oft mehr, dann weniger durchscheinend ist und wolkige Gebilde hat. Bogenstrich deutlich gelb.

Sandarak, Depurata.

Genau das gleiche Bild wie vorher, nur mit dem Unterschied, daß das Capillarbild nicht so stark gelb ist. Dies kommt daher, daß die Ware ausgesucht und frei von Staub und Schmutzteilchen ist.

Über die Untersuchung des Sandarak im Ultraviolett der Analysenquarzlampe siehe die Arbeiten von Schmidinger und von H. Wolff und Toeldte.

Über das ätherische Öl des Sandarak ist wenig bekannt. Durch Destillation mit Wasserdampf werden 0,26 bis 1% erhalten. Es ist goldgelb, besteht aus d-a-Pinen und einem Kohlenwasserstoff der anscheinend zu den Diterpenen gehört.

$$\begin{array}{l} a_{15^{\circ}} \dots 0,8781 \\ a_D^{20^{\circ}} \dots + 67^{\circ} 60' \end{array}$$

Literatur.

Dieterich, E., I.-D.d.H.A. 32. — Dieterich, K., H. A. 1896, 81; 1897, 39ff. u. 316; Ph. C. 1899, Nr. 30. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211; 62. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Kitt, Ch.-Ztg. 1898, 358. — Maiden, Ap.-Ztg. 1890, 49; 1896, 896. — Mauch, I.-D. Straßburg 1898. — v. Schmidt u. Erban, R.-E. 5; 142ff. — Williams, Ph. C. 1889, 152. — Stock, Grundlagen Bd. III; F.-Z. 1926, H. 34 bis 39; 1927, 739; 1927, H. 35. — Maiden, Pharm. Journ. 1905, 149. — Guigues, Journ. Pharm. d'Anvers 1907, 384. — Sacher, F.-Z. 22; 188. — Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 30; 1353. — Hauke, Ztschr. allg. öst. Ap.-Ver. 1900, 1124. — Caesar u. Loretz, G.-B. 1925, 133. — Wolff, F.-Z. 1926, 1682; Die natürl. Harze. — Nicolardot, Mat. Gr. 1921, 5836. — Coffignier, Bull. Soc. Chim. de France 479, 549; Rev. de Chim. Ind. 31; 9. — Henry, F.-Z. 1902, 238. — Tschirch, H. u. H., 2. Aufl. — Tschirch u. Wolff, A. d. Ph. 1906, 684. — Gildemeister-Hoffmann, Die äther. Öle, 2. Aufl., Bd. 3. — Schmidinger, F.-Z. 1926, 2451.

63. Scammonium.

Resina Scammonium¹.

Abstammung und Heimat. *Convolvulus Scammonia* L. *Convolvulaceae*. Aleppo, Smyrna.

Chemische Bestandteile. Da das Scammonium von Aleppo, wie das von Smyrna sehr unrein ist, wird meist das künstliche, aus der Wurzel hergestellte Resina Scammonium verwendet und gehandelt.

¹ Exakt ausgedrückt heißt es eigentlich für Aleppo-Scammonium „Milchsaft“, für aus der Wurzel gewonnenes Scammonium „Resina“.

In der Hauptsache enthält dasselbe Scammonin $C_{34}H_{56}O_{16}$, welches nach Spigatis mit dem Jalapin = Orizabin identisch sein soll. Das durch Alkohol aus der Wurzel ausgesogene Harz besteht nach den Untersuchungen von Power und Rogersohn aus Glykosiden und Methylpentosiden der Jalapinolsäure und ihres Methylesters. Ferner wurde aus dem Harze erhalten ein Phytosterin $C_{27}H_{46}(1 H_2O)$, Blättchen, die bei $135\text{--}136^\circ$ schmelzen (aus Essigester und verd. Alkohol). Die Drehung ist $[\alpha]_D = -30^\circ 1'$, wobei 0,5136 g wasserfreie Substanz in 20 ccm Chloroform gelöst waren; das Acetylderivat schmilzt bei $122\text{--}123^\circ$. Ferner Ipuranol, d-a-Methylbuttersäure und Tiglinsäure. In dem im Wasser löslichen Anteile des alkoholischen Auszuges wurden Rohrzucker, Scopoletin und 3,4-Dioxyzimtsäure gefunden.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Das Scammonium von Aleppo oder usu Aleppo stellt leichte, undurchsichtige, rauhe, mehr oder minder scharfkantige Stücke von grünlich-ashgrauer Farbe dar; im Bruch ist das Harz schwach wachsglänzend, nicht fettig; der Geschmack ist stark unangenehm kratzend; mit Wasser gibt das Harz ein Emulsion.

Das Scammonium in Tränen, eine sehr reine Sorte, ist selten im Handel.

Das Scammonium von Smyrna bildet dichte schwere Stücke und Kuchen von dunkler, fast schwarzer Farbe, im Bruch wachsglänzend; mit Wasser gibt das Harz keine Emulsion. Das Aleppo-Scammonium steht, vorausgesetzt daß es rein ist (s. w. u.), an Wert noch über dem Smyrna-Scammonium.

Das französische Scammonium von *Cynanchum acutum* ist nicht mehr im Handel.

Da alle Scammoniumsorten, besonders auch das aus Aleppo, sehr unrein sind, so wird das pharmazeutisch aus der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* hergestellte „Resina Scammonium“ meist an Stelle der natürlichen Harze gehandelt; dasselbe kommt in außen matten, an der Bruchstelle glänzenden Stücken oder Stangen vor, ist in Alkohol löslich und von aromatischem Geruch.

In den ersten Jahren dieses Jahrhunderts kam als „Ersatz“ für Scammonium das aus der Wurzel von *Ipomoea orizabensis* Ledanois, einer in den ostmexikanischen Gebirgslandschaften heimischen Convolvulacee, gewonnene Harz in den Handel. Weigel hält dasselbe als Ersatz für echtes Scammonium geeignet, während Tschirch die Substitution für unzulässig erachtet, da die Identität der Harze noch nicht exakt bewiesen, auch unwahrscheinlich sei. Guignes sagte, daß es im Handel Scammoniumharze gäbe, welche zwei Harze enthalten, eines in Äther löslich und eines in Äther unlöslich. Sicher sei, daß es völlig in Äther lösliche Scammoniumharze gegeben habe; für die in der Natur des echten Harzes eingetretene Veränderung vermag der Autor keine Erklärung zu geben. Demgegenüber weist Bourdier darauf hin, daß man auch die Arbeitsweise genau beachten müsse. Bei der Bestimmung der ätherlöslichen Bestandteile würden gänzlich verschiedene Resultate erzielt, je nachdem ob das Harz durch Maceration in Äther gelöst oder

im Soxhletapparat extrahiert würde. Nach dem Macerationsverfahren würden höhere Werte erhalten. Deane und Edmonton bestätigen die Angaben von Bourdier in ihrer späteren Arbeit durch die Mitteilung, daß die Ätherlöslichkeit auch von der Menge des angewandten Äthers und dessen Reinheit abhängig sei.

Über das Harz von *Convolvulus althaeoides* vgl. *Resina Jalapae*.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Die Verfälschung des Scammoniumharzes geht ins Ungeheuerliche. Schon K. Dieterich erwähnt Kunstprodukte aus Kreide, Harz, Farb- und Extraktivstoffen. Bis zu 50% mineralische Bestandteile! Guignes berichtet von Gerstenmehl, Coniferenharzen, Ton, alkoholischem Scammoniumwurzelextrakt und Scammoniumwurzelmark, hält aber eine Verfälschung mit Jalapenharz, des höheren Preises wegen, für ausgeschlossen. Bourdier beobachtete noch Mastix, Sandarak, Tolubalsam, Weihrauch, Benzoe, Myrrhe.

Analyse. Das Scammonium aus Aleppo ist ein Harz, welches kaum wie ein anderes von jeher verfälscht wurde, so daß sich die Notwendigkeit ergab, das pharmazeutisch hergestellte „Resina“ aus der Wurzel dafür zu verwenden. Zum Beweis der geradezu beispiellosen Verfälschung von Scammonium sei folgende Mitteilung von Thompson angeführt: Derselbe erhielt ein angebliches Scammonium, welches aber schon bei äußerer Betrachtung nur in ganz entfernten Beziehungen zur echten Droge zu stehen schien. Dennoch trug es die deutliche Bezeichnung Scammonium nebst der Angabe, daß es ca. 84% Scammonin enthalte, außerdem war noch die Formel $C_{32}H_{56}O_{16}$ beigelegt. Das Muster war angeblich von deutschen Drogisten bezogen. Es bestand aus unregelmäßigen, grünlichschwarzen, harten, hornartigen Stücken, die einen harzigen Bruch zeigten und schwer zu pulvern waren. Es enthielt:

0,4%	in Äther lösliche Teile
2,0%	„ Alkohol „ „
42,6%	„ Wasser „ „
43,0%	Stärke und etwas Zellsubstanz
12,0%	Feuchtigkeit

und lieferte bei der Verbrennung 2,12% Asche, die zu 43,6% in Wasser löslich war. Dieselbe enthielt Ka, Mg, Ca, Fe und Si in Form von Carbonaten und Sulfaten, sowie eine Spur von Chloriden. Der in Wasser lösliche Teil war weiter nichts als Gummi arabicum, der unlösliche bestand aus Stärke nebst einer kleinen Menge Zellsubstanz. Auch Th. Greenish berichtet über die sehr vielfachen Verfälschungen des Aleppo-scammoniums mit Stärke, Holzasche, Erde, Gummi, Traganth, gestoßener Wurzel usw. Guignes erhielt von einem Pariser Drogenhändler ein Produkt, welches die Bezeichnung „de la résine pure Scammonée d'Alep, titre 87%“ trug und fand 4,5% Wasser, 11,5% in Äther (spez. Gew. 0,7%) Unlösliches und 84% Lösliches. Das Drehungsvermögen des gereinigten und entfärbten Harzes war $22^{\circ} 58'$. Der in Äther unlösliche Rückstand erwies sich als fein gepulverte Scammoniumwurzel und das Lösliche aus einem braunen Industrieharz.

Über eine ganz grobe Verfälschung des natürlichen Scammoniumharzes wurde wie folgt berichtet:

Eine Probe Scammonium wurde wegen ihres verdächtigen Aussehens — sie zeigte kleine eigentümliche Höhlungen, und zwar mit kleinen grauen und schwarzblauen Krystallfittern von metallischem Aussehen durchsetzt — einer eingehenden Prüfung unterzogen. Es ergab sich beim Ausziehen mit Äther ein Harzgehalt von 41,3%. Der Aschengehalt wurde zu 16,6% bestimmt. Der in Äther unlösliche Rückstand enthielt eine große Menge Stärke; außerdem wurde eine bedeutende Menge Schwefelblei nachgewiesen¹.

Über ein „künstliches“ Scammoniumharz berichtete Warin. Das Harz läßt sich beim Anhauchen zu einer elastischen Pille formen. Die Farbe desselben war blaß-gelblichgrün. Geruch nach gekochten Früchten. Durch Schwefelsäure wird es rot gefärbt, bildet einen leicht absetzenden gelblichgrünen Schleim und fällt in Terpentinöl zu Boden, wobei es Fäden zieht, die sich dann zu einer Masse zusammenballen anstatt seine körnige Form zu behalten. Rebner untersuchte fünf Handelssorten von „Resina“ und fand, daß eine in Äther vollkommen löslich war, von den anderen lösten sich 26, 40, 78 und 79% in Äther, drei Sorten enthielten Stärke.

Mehrere Sorten Scammonium untersuchte Heß, und zwar:

I.	Resina Scammonium	fusc.	Ph. G.
II.	„	„	alb.
III.	„	„	Ph. G.
IV.	„	„	Ph. Holl.
V.	„	„	Pharm. Suecic.

Derselbe fand:

Nr.	I	hatte	das	spez.	Gew.	1,142	2,2%	Wasser
„	II	„	„	„	„	1,107—1,112	4,5%	„
„	III	„	„	„	„	1,104—1,110	4,0%	„
„	IV	„	„	„	„	1,120	5,4%	„
„	V	„	„	„	„	1,160	4,3%	„

Verfasser empfiehlt das mit Knochenkohle gereinigte Resina aus der Wurzel und verlangt von demselben sehr richtig, daß es völlig in kaltem Alkohol löslich sei. Nach Moeller soll ein Alepposcammonium nicht über 8% Asche haben, eine Forderung, welche heute nur wenige dieser so stark verfälschten Harze erfüllen.

Caesar und Loretz fanden:

13,60% Asche und 9,50% in 10%iger Salzsäure Unlösliches.

K. Dieterich hatte den Vorschlag der Einführung des aus der Wurzel extrahierten Scammoniums sehr begrüßt und befürwortet. Das Erg.-Buch zum D.A.-B. schreibt heute die Gewinnung des Scammoniumharzes auf diese Weise ausdrücklich vor, verlangt aber außerdem einen Höchstaschegehalt von 1%. Dieselbe Forderung stellt die Pharm. U. S. A. IX.

¹ Petit Monit. de la Pharm. 1899, 3208. — Ap.-Ztg. 1899, Nr. 47.

Caesar und Loretz fanden für:

Res. Scammoniae tot.	0,22%
„ „ pulv. subt.	0,62% Asche

Die Herstellung des Extraktes aus der Wurzel geschieht durch Erschöpfen der gepulverten Wurzel mit starkem Alkohol und eventueller Reinigung des Produktes mit Kohle. Die Ausbeute beträgt nach E. Dieterich ungefähr 10%. Eine Arbeit über das aus der Wurzel hergestellte Resina Scammonium veröffentlichte Doensch und fand, daß die Wurzel etwas über 5% wiederholt gereinigtes Harz gab; drei Resina des Handels verhielten sich anders und gaben eine Asche, die in verdünnter Salzsäure nicht ganz löslich war. Die saueren Lösungen enthielten teilweise Kalk und teilweise Magnesia. Die geringere Reinheit der Handelsprodukte dürfte an dem Verhalten der Asche usw. gegenüber dem ganz reinen, selbsthergestellten Scammonium schuld sein. Immerhin zeigen die Handelsprodukte „Resina“ aus der Wurzel eine weit größere Reinheit als das Aleppo Scammonium.

Analytische Daten finden sich in der Literatur vereinzelt.

Kremel fand:

Scammonium „Aleppo“	Scammonium „resina“
S.-Z. d. 8,2	14,6
E.-Z. 172,0	171,0
V.-Z. h. 180,2	185,6

Nach diesen Resultaten scheint Kremel ein sehr reines Aleppo-scammonium vorgelegen zu haben, da es fast dieselben Zahlen ergab wie das extrahierte Harz. Die Werte wurden nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt.

E. Dieterich bestimmte nur die Jod-, Gregor und Bamberger die Methylzahl, für welche letztere die Werte 0 fanden. Über den Wert dieser letzteren Zahlen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

Goris und Fluteaux untersuchten ein von Guignes gesammeltes Scammonium und fanden:

Wasser.	5%
Asche.	7,18%
in Alkohol löslich.	79,82%
„ „ unlöslich.	8,00%
„ Äther löslich.	66,70%

Die Asche enthielt Fe, Al, SiO₂ und CaO. Das Drehungsvermögen des in Alkohol löslichen Harzes betrug:

$$\alpha_D = -21^\circ 47'$$

des in Äther löslichen Harzes

$$\alpha_D = -24^\circ 26'$$

Guignes schlägt vor, den Wassergehalt des natürlichen Scammoniumharzes bei 105° C zu bestimmen und nicht den in Äther löslichen, sondern den hierin unlöslichen Teil, bei 100° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen und den in Äther löslichen Teil aus der Differenz zu ermitteln.

Taylor untersuchte 9 Proben der rohen Droge, unter denen sich die echte, die mexikanische und Mischungen beider befanden. Er bestimmte deren Wassergehalt, Aschegehalt, den in Äther löslichen Anteil, die S.-Z., V.-Z., E.-Z. und J.-Z. Dabei stellte sich heraus, daß nur die V.-Z. brauchbare Werte für die Erkennung von Verfälschungen mit mexikanischem Harze ergab. Er fand für:

Res. Scammoniae mexicana	V.-Z.	187,1
„	„	levantica V.-Z. 238—240,5

Letztere Zahlen stimmen mit den Befunden Kremels nicht überein.

Weigel hat die Arbeit Taylors eingehend nachgeprüft, konnte aber dessen Angaben nicht bestätigen. Es ist möglich, daß die von Taylor angewandte Methode dafür verantwortlich zu machen ist, daß die V.-Z. beim levantinischen Harz so hoch ausfallen; er verseifte das Harz wie üblich und setzte dann 100 ccm Wasser zu. Hierdurch können Komplikationen eintreten die auf Veränderung gewisser Atomkomplexe bzw. auf Umlagerung chemischer Gruppen basieren können — ein Umstand, der in der Harzchemie schon öfters beobachtet wurde. Weigel hat einen Wasserzusatz vermieden und arbeitete folgendermaßen:

a) S.-Z. d.

0,5 g Harz wird in 50 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge titriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge mit $28,08 \times 2$ multipliziert, ergibt die S.-Z. d.

b) V.-Z. h.

Der titrierten vorstehenden Lösung werden weitere 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzugefügt und das Ganze 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Verseifungsflüssigkeit wird in heißem Zustande mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zurücktitriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (einschließlich der für die Säure verbrauchten!) mit $28,08 \times 2$ multipliziert, ergibt die V.-Z. h.

Auf diese Weise fand Weigel für mexikanisches Scammoniumharz:

S.-Z.	19,65	V.-Z.	195,15
	26,67		179,71
	14,04		213,4
	27,23		201,6
	19,09		179,71
	28,08		228,68
	26,67		190,94
	14,04		193,75

Die V.-Z. können demnach zur Unterscheidung der beiden Harze (mexikanisches und levantinisches) nicht herangezogen werden. Dagegen ist es durch die S.-Z. möglich. Ebenso ist die V.-Z. bei Verfälschungen des Scammoniumharzes durchaus unzuverlässig. So fand Weigel für ein mit Guajakharz verfälschtes Scammoniumharz:

S.-Z.	70
V.-Z.	196

und Cowie sagt, daß die V.-Z. sich mit der Menge der Verunreinigungen im Harze vergrößern. Derselbe Autor beschäftigte sich eingehend mit der Prüfung des Scammoniumharzes und sagt, daß 1 g weißes Harz in 15 cm Äther vollständig löslich sei; vom braunen wasserfreien Harze müssen sich mindestens 95% lösen.

Cowie fand für:

Res. Scammonia alba . (2 Proben)	Feuchtigkeit bei 100° C .	2,52%	5,3%
	Asche	0,02%	0,02%
	Löslichkeit in Äther . .	vollständig	
	S.-Z.	2,8	2,8
	V.-Z.	241	241
Reines Scammonin . . . (1 Probe)	Feuchtigkeit bei 100° C .	—	—
	Asche	—	—
	Löslichkeit in Äther . .	vollständig	
	S.-Z.	2,8	2,8
	V.-Z.	240	240
Res. Scammonia fusca .	Feuchtigkeit bei 100° C .	4,5%	5,1%
	Asche	0,15%	0,15%
	Löslichkeit in Äther . .	96,4%	96,4%
	S.-Z.	28,0	25,25
	V.-Z.	263	263

Reines Scammonium wurde hergestellt durch Lösen von wasserfreiem Scammoniumharz in Äther (spez. Gew. 0,720), Verdampfen des Äthers und Trocknen des Rückstandes bei 110° C. Scammosine $[\alpha]_D = -26^\circ$ begann bei 122° zu schmelzen und war bei 130° vollständig geschmolzen.

Res. Scamm. alba $[\alpha]_D = -25^\circ$ schmolz bei 115° und war bei 120° durchgeschmolzen.

Res. Scamm. fusca begann bei 90° und war bei 100° durchgeschmolzen.

Zur Feuchtigkeitsbestimmung benutzte der Autor die Methode von Vandevyver¹; mit Hilfe eines starken Vergrößerungsglases konnte er so vier Stufen beim Schmelzen des Harzes unterscheiden.

Cowie schlug folgende Höchstzahlen vor:

Weißes Harz	S.-Z.	8,4
Braunes Harz	S.-Z.	34,0

Guignes tritt nachdrücklich dafür ein, daß bei der Untersuchung des Scammoniumharzes gleichzeitig das optische Drehungsvermögen bestimmt wird. Dasselbe schwankt bei dem aus der Wurzel gewonnenen Harz zwischen $-18^\circ 30'$ und $-23^\circ 30'$; die obere Grenze beträgt -25° für das aus dem natürlichen Harz gewonnene Produkt. Die Harze mit einem $[\alpha]_D$ über -25° sind keine Scammoniumharze; ihr botanischer Ursprung bedarf noch der Aufklärung. Der Autor sagt, daß die Harze mit einem $[\alpha]_D$ zwischen $-23^\circ 30'$ und -25° zweifellos Harze von Ipomoea Orizabensis Ledan. seien. Ein Zusatz von offizinellm Jalapenharz oder des Harzes von Ipomoea Turpethum R. Brown erhöht das $[\alpha]_D$; ein Zusatz von Kolophonium, Sandarak und Mastix erniedrigt dasselbe, da diese rechtsdrehend seien. Ein Zusatz des linksdrehenden

¹ Amer. Chim. analyt. appl. 13, 397; C. 99, I, 241.

Guajakharzes ist durch dessen charakteristische Reaktionen (siehe später) leicht nachzuweisen. Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens erschöpft man das Harz mit Alkohol, filtriert die Lösung, destilliert den Alkohol ab, wäscht den halbflüssigen Rückstand mit Wasser, löst etwa 5 g in 100 ccm Alkohol, entfärbt die Lösung mit Tier- oder Blutkohle und polarisiert sie, wobei man durch Eindampfen von 10 ccm der gleichen Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 105—110° ihren Harzgehalt ermittelt.

Derselbe Autor bestimmte noch das Drehungsvermögen der zur Verfälschung benutzten Harze und fand für:

Kolophonium	+ 6° bis + 7°
Sandarak	+ 31° 4' bis 46° 2'
Mastix	+ 21° 5' bis + 29° 3'
Guajakharz	- 17°
Jalapenharz	- 23° 3' bis - 25°

Über den Nachweis von Guajakharz im Scammoniumharz sagt Weigel folgendes:

Man löst etwas arabisches Gummi in ca. 20 ccm kaltem Wasser und mischt zu dieser Lösung eine Auflösung von ca. 0,5 g des zu prüfenden Scammoniumharzes in 5—10 ccm Alkohol. Tritt nach einiger Zeit Blaufärbung ein, so liegt ohne Zweifel ein mit Guajakharz versetztes Produkt vor.

Außerdem wird ja, wie derselbe Autor nachwies, die S.-Z. sehr erhöht.

Über den Nachweis einer Mischung von Jalapenharz und Scammoniumharz siehe die Arbeit von Pagniello (unter „Jalapenharz“).

Nach Bourdier soll gutes braunes Scammoniumharz bei 100° C nicht mehr als 3% Gewichtsverlust erleiden und alsdann folgende Eigenschaften besitzen:

In Äther von mindestens 66° sollen 95%, in 96%igem Alkohol 98—99%, in Chloroform 90%, in Benzol 90%, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther 5—6%, in Terpentinöl so gut wie nichts löslich sein. Das optische Drehungsvermögen in 4%iger alkoholischer Lauge liegt zwischen - 20° und - 23° 5'. Das Drehungsvermögen des in Äther löslichen Anteils soll etwas höher, dasjenige des in Äther unlöslichen Rückstandes sehr viel niedriger sein. Der Aschengehalt betrage höchstens 0,25%, die S.-Z. höchstens 21 und die V.-Z. mindestens 235.

Löst man 0,1 g Harz in 5 ccm reiner Schwefelsäure auf und verdünnt die Lösung mit 10 ccm Wasser, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, deren Farbe schwer zu bestimmen ist. Bringt man aber einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Stück Filtrierpapier, so erhält man beim mexikanischen Harz einen schwach braunen, bei einer Verfälschung des Harzes mit Kolophonium oder Weihrauch einen charakteristischen rosa Fleck. Schüttelt man in einem Reagensglas einige ccm der obigen Harzlösung mit 2—3 Volumen Äther, so färbt sich dieser braungelb, während die untere Schicht sich aufhellt und die rosa Färbung deutlicher wird. Letztere Färbung tritt auf bei einem Zusatz von 5% Kolophonium oder Weihrauch oder mindestens 10% Mastix oder Sandarak. Bei einer Verfälschung mit Tolubalsam oder Benzoe wird die charakteristische Färbung durch Wasser zerstört. Ein Zusatz von Myrrhe ist auf diese Weise nicht zu erkennen.

Nach dem „Erg.-Buch 4 zum D.A.-B.“ darf die Lösung des Harzes in Kalilauge beim Übersättigen mit Säuren keinen Niederschlag geben. Mit 10 Teilen Wasser angerieben gibt Scammoniumharz ein nahezu farbloses Filtrat.

Das vorhandene analytische Material ist nach der Ansicht von E. Stock noch zu dürftig, um genaue Grenzwerte festzulegen. Es bedarf noch weiterer exakter Untersuchungen, um Klarheit zu schaffen.

Das aus der Wurzel hergestellte alkoholische Extrakt, das, wie schon gesagt, unter dem Namen „Resina Scammonium“ im Handel ist, soll somit vor allem in starkem Alkohol ohne nennenswerte Rückstände löslich sein und soll einen erheblichen Aschegehalt überhaupt nicht zeigen. An Stelle der Wurzel wird öfters auch das Alepposcammonium zu Resina verarbeitet, indem das Aleppoharz mit Weingeist und Kohle gereinigt wird. Dieses Verfahren ist in Rücksicht auf die Reinheit des Endproduktes nicht zu empfehlen, da durch den Weingeist auch die von vornherein in Alepposcammonium vorhandenen Fremddharze (Kolophonium usw.) mit in das gereinigte Produkt übergehen, was bei der Wurzel selbstredend ausgeschlossen ist. Bei der drastischen Wirkung des Scammoniums ist für die möglichste Reinheit auch der „Resina“ einzutreten und die Forderungen entsprechend streng zu stellen. Den verschiedenen Gehalt der Wurzeln an Harz glaubt Hooper auf die Bodenbeschaffenheit, speziell den Gehalt an Phosphaten zurückführen zu sollen.

Über den Nachweis des Kolophoniums im Scammonium an Hand der Storch-Morawskischen Reaktion vgl. „Kolophonium“.

Literatur.

Dieterich, E., I.-D.d.H.A. 36. — Dieterich, K., Ch.R. 1898, H. 10. — Doensch, A. d. Ph. Bd. 221; 386. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Greenish, A. d. Ph. Bd. 208; 185. — Heß, A. d. Ph. Bd. 206; 223. — Kremel, A., N. z. Pr. d. A. 1889, 33. — Moeller, Pharmacognosie 411. — Rebner, A. d. Ph. Bd. 224; 556. — Thompson, Ap.-Ztg. 1897, 289. — Caesar u. Loretz, G.-B. u. H.-B. 1927. — Adler, I.-D. Basel 1921. — Erg.-B. z. D.A.-B. — Wolff, Die natürl. Harze. — Tschirch, H. u. H.; H. d. Pha. 2, 2. — Warin, J. Pharmacie 6, 29, 521. — Pagniello, Giorn. Farm. Chim. 55, 289. — Tagliavini, Giorn. Farm. Chim. 1921, 150. — Zörnig, A. d. Ph. 1925, 197. — Bourdet, J. Pharmacie 7; 4, 18. — Power u. Rogerson, Trans. Chem. Soc. London 1912, 102, 398. — Gehe & Co., G.-B. u. H.-B. 1912, 101; 1913, 115. — Deane u. Edmonton, Pharm. J. Bd. 106; 469, 1921. — Engelhardt u. Schmidt, Amer. J. Pharm. 82; 428. — Goris u. Fluteaux, Bull. Sci. pharmacol. 17; 15. — Aslanoglou, Ch.-Ztg. 1901, Rep. 117. — Taylor, Amer. J. Pharm. 81, 145. — Cowie, Pharm. J. 4; 27, 365. — Cowie u. Brandes, Pharm. J. 4; 27, 366. — Bourdier, J. Pharmacie 7; 8, 151; 7, 5, 97, 154, 251. — Guignes, Bull. Sci. pharmacol. 19, 641; J. Pharmacie 6, 22, 241; Ann. des Falsifications. 4; 397; Bull. Sci. pharmacol. 18; 327, 1911; 18; 11; Bull. Soc. Chim. de France 4; 3, 872; J. Pharmacie 6, 11, 529; J. Pharm. d'Anvers 1907, 384. — Weigel, Ph. C. 44; 789, 1903; 45, 169, 1904; 50, 807, 1909; 51, 721, 1910.

64. Schellack.

Resina Lacca.

Abstammung und Heimat. Produkt der Lackschildlaus *Tachardia Lacca Kerr* auf *Croton lacciferum* (bihar tree), Euphorbiaceen, *Ficus religiosa* (pepel tree), *Artocarpus*, *Butea frondosa*¹ und andere *Butea*-

¹ Dieser Gummilack von *Butea* ist nicht zu verwechseln mit dem bengalischen Kino (s. Kino), ebenfalls von *Butea frondosa*; dieses Kino ist das Harz vom Stamm.

arten (Papilionaceen), und auf *Chenopodium anthelminticum* (stinking weed). Ceylon, Antillen, Hinterindien.

Chemische Bestandteile. Zahlreiche Forscher haben sich mit der Untersuchung des Schellacks und Stocklacks beschäftigt; Tschirch und Farnier, Harries und Nagel, Tschirch und Schäfer brachten wertvollste Erkenntnisse, aber der vollständige Abbau des Schellacks ist Tschirch und Lüdy jr. gelungen. Diese Autoren fanden: Feuchtigkeit, in Wasser lösliche Stoffe (Laccainsäure $C_{20}H_{14}O_{10}$, Zucker, Eiweißstoffe, lösliche Salze); in kaltem Alkohol lösliches Gesamtharz, Erythro-laccin und Riechstoffe [a) ätherlöslicher Teil — Monoxy-Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_3$ —, b) ätherunlöslicher Teil — Aleuritinsäure $C_{15}H_{28}(OH)_3COOH$, Schellolsäure $C_{15}H_{30}O_6$ —]; in heißem Alkohol lösliches Wasser (Tachardiacerol $C_{24}H_{50}O$); in Alkohol unlösliches (— benzollösliches —) Wachs (Laccorol $C_{32}H_{66}O$, Laccersäure $C_{32}H_{64}O_2$); Holzteile und andere mechanische Bestandteile.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Das Rohmaterial ist der „Stocklack“, die von den Zweigen der Bäume geernteten Inkrustationen, welche durch Pflanzen- und Tierstoffe verunreinigt sind. Der Stocklack enthält noch den Farbstoff, im Handel unter dem Namen „Lac dye“ bekannt.

Die Handelssorten des Schellacks sind zahlreich; fast jedes Land hat andere Bezeichnungen, wenn auch eine ganze Reihe international sind. Nachstehend die wichtigsten Handelsbezeichnungen und allgemeinen Eigenschaften. In Amerika sind die Sorten T. N. („Truly Native“), M. G. Schellack (d. h. medium grades of orange), H. G. Schellack (d. h. high grades of fine orange), Garnet Schellack, Knopflack („button lac“), Zungenlack („tongue lac“), Stocklack, Körnerlack, Kala, gelblicher Schellack üblich.



















Die Schellackimportfirma Theodor Schneider, Hamburg, gibt folgende Übersicht über die Schellackmarken (s. S. 329—331).


























Die Gewinnung des Schellacks war früher sehr primitiv, ist es wohl teilweise auch heute noch, wurde jedoch durch die Einführung der Maschinenarbeit sehr verbessert. Der erzielte Fortschritt mag aus folgenden Übersichten ersehen werden.


	Handarbeit	Maschinenarbeit
	%	%
Lackwachs . . .	3,5—4,5	3—4
Lackharz	91—93	95—96
Wasser	1,75—2,75	1,5—1,6
Unlösliches . . .	2,5—4	0,2—0,3

Die verschiedenen Schellacksorten werden in der Hauptsache zur Lackfabrikation verwendet, jedoch sind auch andere Industriezweige Abnehmer dafür.

Der sogenannte „Arizona Schellack“ oder „Sonoragummi“ stammt von *Larrea mexicana* (Zygophylleen); andererseits liefert auch *Mimosa laccifera* nach Hartwich einen „Sonoragummi“, der als Körnerlack durch das Insekt *Carteria mexicana* erzeugt wird. Dem indischen Schellack nahe verwandt ist ferner der Madagaskar-

<p>„R. & P. Extra“</p> <p> </p>	<p>Feinste Qualität von Schellack, hergestellt aus dem erlesensten besten Koosmi-Stocklack, hell in Farbe, vollkommen rein, ganz wenig oder kein Auripigment.</p>
<p> </p> <p>„R. & P. special“ „Elephant“</p> <p> </p> <p> </p>	<p>Ebenfalls aus den erlesensten besten Koosmi-Stocklacken hergestellt, aber etwas heller in Farbe als die erstgenannten Marken infolge eines ganz geringen Zusatzes von Auripigment.</p>
<p>„R. & P. Superior I“</p> <p> </p> <p> </p> <p>„SWAN“ „BP extra“</p> <p> </p>	<p>Hergestellt aus den nächstbesten Sorten des Koosmi-Stocklacks und von sehr heller Farbe. Wenig oder kein Auripigment.</p>
<p>„Ralli ultra“</p> <p>„Becker spezial“</p> <p>„E. D. S. & Co. Superior“</p> <p></p>	<p>Schön hell in Farbe, nur wenig dunkler wie die vorherigen Marken. Aus den feinen Koosmi-Lacksorten hergestellt. Meist rein und transparent. Wenig oder kein Auripigment.</p>
<p>„R. & P. Superior“</p> <p>„R. B. Superfine“</p> <p>„B. G. & Co. Standard A“</p> <p>„E. D. S. & Co. Superfine“</p> <p>„E. & Co. Superfine“</p> <p>SECO</p> <p></p>	<p>Etwas dunkler als die vorherigen Typen von mittelheller Lemon-Farbe, aus hochwertigem Stocklack hergestellt. Diese Qualitäten erfreuen sich einer großen Nachfrage, mehr als alle anderen Schellacktypen mit Ausnahme von TN.</p>
<p>„L. & M. Superfine“</p> <p>„B. G. & Co. Standard I“</p> <p>„E. D. S. & Co. Standard I“</p> <p></p> <p>„E. & O. Fine“</p> <p>„Ralli Fine“</p> <p>SECO</p> <p></p>	<p>Sehr schöne Feinorangetypen, bedeutend heller als TN und rein, aus gutem Stocklack hergestellt, jedoch nicht so stark begehrt wie die Superfine.</p>

 E. & O. 1 SECO  „B. G. & Co. Standard II“	<p>Wesentlich heller als TN und rein. Entspricht allen Anforderungen für gute Arbeiten, doch ist der Bedarf hierin nicht so bedeutend.</p>																																								
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;">R</td> <td style="text-align: center;">P</td> <td style="text-align: center;">R</td> <td style="text-align: center;">B</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td></td> <td style="text-align: center;"></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">pure</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">B G & Co.</td> <td></td> <td style="text-align: center;">E D S & Co.</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td></td> <td style="text-align: center;"></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">L M & Co.</td> <td></td> <td style="text-align: center;">S</td> <td style="text-align: center;">E</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td></td> <td style="text-align: center;"></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">C</td> <td style="text-align: center;">O</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">S</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;"></td> <td></td> </tr> </table>	R	P	R	B						pure			B G & Co.		E D S & Co.						L M & Co.		S	E							C	O			S						<p>Die Buchstaben „TN“ sind Abkürzungen für „Truly Native“. Diese Qualität umfaßt ca. 50—60% der ganzen Schellackproduktion und ist die gewöhnlichste Blätter-Schellackware, dunkler in Farbe wie alle genannten Typen. Sein Verbrauch ist sehr groß, da er überall da verwendet wird, wo die Farbe keine ausschlaggebende Rolle spielt und es in erster Linie auf Billigkeit ankommt. Er enthält mehr Rückstand und Unreinigkeiten als die besseren Sorten. Dieser Qualität wird gewöhnlich etwas Harz zugesetzt. Doch darf dieser Zusatz nach dem Handelsgebrauch nicht größer als 3% sein. Der als „TN pure“ bezeichnete Schellack ist jedoch frei von Harz und gewöhnlich schön glänzend im Aussehen.</p>
R	P	R	B																																						
																																									
	pure																																								
B G & Co.		E D S & Co.																																							
																																									
L M & Co.		S	E																																						
																																									
		C	O																																						
		S																																							
																																									
<p style="text-align: center;">AB</p> 	<p>ist ein in Indien hergestellter Goldorange-Schellack, heller in Farbe als „TN“ und hochglänzend aus hochwertigem Stocklack. Er ist frei von Harz und Unreinigkeiten und im übrigen genau so zu verwenden wie alle übrigen Schellacksorten.</p>																																								
<p>„Button Lac“</p>  <p>„Arathoon“ „Gregory“</p>	<p>Knopflack, so genannt wegen seiner in große runde Knöpfe gegossenen Form. Er kommt auch in ovaler, länglicher Form vor, ähnlich wie Zungen und wird deshalb verschiedentlich Zungenlack (Tonque Lac) genannt. Er besteht aus reinem Schellack frei von Harz und Unreinigkeiten, genau wie die feinen Blätterschellacktypen, und kann aus jeder Art Stocklack hergestellt werden, meist jedoch aus den mittleren bis feinen Sorten. Er ist heute nicht mehr so viel gefragt wie in früheren Jahren, da er immer mehr von dem Blätterschellack verdrängt wird, vielleicht weil der letztere schneller löslich ist, während Knopflack erst zerkleinert werden muß, bevor er verwendet wird.</p>																																								

„KALA“	ist ein geringer und dunkler Knopflack, hergestellt aus den Rückständen der anderen Typen, enthält bis zu 20% zugesetztes Harz.
„Garnet Lac“ 	Rubinschellack, enthält noch Schellackfarbstoff (Lac Dye) und kommt in dünnen Tafeln gegossen in den Handel. Gewöhnlich enthält er bis zu 10% Harz und etwas Schellackwachs. Kann aber auch rein hergestellt werden.
„GAL“ „JG“	sind geringere Rubinschellacke bis zu 30% Harz enthaltend und auch unreiner.
„Seedlac“ (Grainlac)	Körnerlack, wird durch Zerstoßen des Stocklackes gewonnen und dann gewaschen, damit die anhaftenden Holzteilchen, Unreinigkeiten, Lac Dye usw. verschwinden, hierauf getrocknet und eine Zeitlang der Sonne ausgesetzt, damit er heller in Farbe wird. Es ist dies auch der erste Arbeitsprozeß bei der Herstellung des Schellacks. Er ist dann fertig zum Schmelzen am Feuer und zum Gießen in eine der genannten Formen (Blätter, Tafeln, Knöpfe).
„Sticklac“	ist Stocklack, das Rohmaterial.
„Keeri“	Kiri wird der Rückstand von den Eingeborenen genannt, welcher in den Schmelzbehältern nach dem Schmelzen zurückbleibt. Er besteht in der Hauptsache aus all den Unreinigkeiten, die dem Stocklack anhaften, enthält aber noch einen ziemlich hohen Prozentsatz an Schellack (bis zu 50%). Der Gehalt an Schellack hängt natürlich von dem Grade der Verarbeitung beim Schmelzprozeß ab.
Gebleichter Schellack	Durch chemisches Bleichen des Stocklackes und Keeri-Schellackes, wozu Chlorkalk, Soda und schweflige Säure verwendet wird, verschwindet die ursprüngliche Farbe des Schellacks, und es entsteht hierdurch der weiße oder gebleichte Schellack. Dieser Bleichprozeß zerstört wohl die ursprüngliche Farbe, nicht aber die wertvollen Eigenschaften des Schellacks und machen ihn so geeignet zur Herstellung ganz heller Lösungen. Der Prozeß stellt an den Schellack sehr hohe Anforderungen, da man ihn in einen höchst empfindlichen und heißen Zustand bringen muß. Der Prozeß muß so durchgeführt werden, daß das Endprodukt auch in Alkohol löslich ist. Bei nicht sorgfältigem Arbeiten entstehen unlösliche, minderwertige Produkte.

schellack, der neben Harz (52,5%), Wachs (41,15%) stickstoffhaltige Säuren, Ameisensäure, Cerylalkohol, Insektenreste (6,25%) enthält. Der Madagaskarschellack unterscheidet sich durch den sehr hohen Wachsgehalt.

Tschirch und Schäfer geben eine vorzügliche Übersicht über die Bestandteile sehr vieler (auch seltener!) Stocklackarten in Ch. U. 1925, S. 309ff. Auf diese Arbeit kann verwiesen werden.

Da immer wieder versucht wird, Schellack in der raffiniertesten Art zu verfälschen, ist man dazu übergegangen, sogenannte Standardbedingungen festzulegen. Das U.S. Bureau of Standards hat vier Typen A, B, C und D von Stocklack, frei von der Hauptmenge färbender Bestandteile und zu Flocken verarbeitet, gekennzeichnet. Die Typen A, B und C dürfen nicht mehr als 1,75 bzw. 2,5 und 3,0% in heißem 95% igen Alkohol unlösliche Anteile aufweisen. Von allen drei Sorten wird weiterhin verlangt: J.-Z. höchstens 18,0, Feuchtigkeit und flüchtige Bestandteile 2,0%, wasserlösliche Anteile 0,5%, Wachs 5,5% und Asche 1,0%. Type D stimmt mit C überein, ausgenommen in der J.-Z., die bis 24,5 betragen darf. Über die Farbe ist nichts gesagt.

W. B. Parker hat für die wichtigsten Schellacksorten ebenfalls Standardbedingungen mitgeteilt, wie folgt:

	Reiner Knopflack	Schwarzer Knopflack	Reiner Lemon-Schellack	Reiner Orange-schellack	TN-Standard
Äußeres. . .	rundliche Stücke, etwa 4—12 cm Durchm. und 0,3—1 cm Dicke	rundliche Stücke, etwa 4—12 cm Durchm. und 0,3—1 cm Dicke	dünne Blättchen	dünne Blättchen	Blättchen
Farbe. . . .	halbdurchsichtig, klar, rot oder gelb, braun	dunkelrot bis schwarz, braun, halbdurchsichtig	klar hellgelb, durchscheinend	hell orange, durchscheinend	dunkel orange, halbdurchscheinend
Kolophonium	nicht statt-haft	maximal 5%	nicht zulässig	nicht zulässig	maximal 3%
Asche. . . .	maximal 0,6%	„ 2%	maximal 0,7%	maximal 1%	1,5% einschließlich Auripigment
S.-Z.	„ 66	„ 66	„ 60	„ 60	maximal 66
V.-Z.	„ 225	„ 225	„ 200	„ 200	„ 225
Wachsgehalt	minimal 3% maximal 6%	minimal 3% maximal 10%	minimal 3% maximal 6%	minimal 3% maximal 8%	minimal 3% maximal 9%

Bei allen Sorten wird verlangt, daß eine Lösung von 160 Gew.T. Schellack in 246 Gew.T. Spiritus ($d_{15,5^{\circ}} = 0,820$), bei $15,5^{\circ}\text{C}$ durch 12stündiges Stehen unter häufigem Umschütteln hergestellt, eine durchschnittliche Dichte von 0,925 bei $15,5^{\circ}$ habe. Die Lösung soll leicht durch ein 60-Maschen-Drahtsieb laufen und darf beim Stehen keinen Niederschlag geben oder ungelöste Teilchen enthalten.

Hierzu ist zu bemerken, daß sich das fein verteilte Wachs beim Stehen ganz bestimmt abscheiden wird.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Kolophonium, Aloeharz, Kopal, Akaroidharz und andere Harze.

Analyse. Da Kolophonium und andere minderwertige Harze, auch Aloeharz zur Verfälschung von Schellack verwendet werden, hat man zuerst der Löslichkeit des Schellacks in Alkohol, Petroläther und Äther besondere Aufmerksamkeit zugewendet.

Hirschsohn hat zahlreiche Sorten auf ihre Löslichkeit in Petroläther, kalt und heiß, untersucht und folgende Werte gefunden:

	% löslich	
	bei 17° C	120° C getrocknet
1. <i>Lacca in baculis</i>	14,01	5,52
2. „ „	13,23	6,31
3. „ „	14,25	4,84
4. „ <i>in massis</i>	3,37	1,27
5. „ „	3,60	2,07
6. „ „	2,80	1,90
7. „ „	3,00	1,86
8. „ <i>in tabulis</i>	1,22	0,40
9. „ „	1,30	0,70
10. „ „	1,80	1,30
11. „ „	1,20	0,80

Oberdörffer hat zuerst auf Verfälschungen des Schellacks mit Kolophonium hingewiesen und hat zur Erkenntnis das spez. Gew. (eine Mischung von 25% Kolophonium und reinem Schellack zeigte das spez. Gew. 1,120) und die Löslichkeit in Äther herangezogen. Er geht dabei von der Annahme aus, der Schellack sei in Äther vollkommen unlöslich und der Wachsgehalt betrage 5%. Die Untersuchungen von Tschirch und Schäfer haben jedoch ergeben, daß letzterer zwischen 2 und 9% schwankt. Außerdem fand Wolff, daß im Schellack zwischen 10—25% Ätherlösliches vorhanden ist. E. Stock fand auch häufig bis zu 15% ätherlösliche Anteile. Da Oberdörffer alles das, was über 5% bei der Ätherlösung gefunden wird, als mit Kolophonium verfälscht anspricht, so hat seine Methode keinen Wert.

Für die Kolophoniumbestimmung sind eine ganze Anzahl Methoden im Gebrauch. Zuerst die von Langmuir modifizierte Storch-Morawskische Reaktion:

„Etwa 1 g der Probe wird mit etwa 15 ccm Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erwärmt. Nach völligem Erkalten filtriert man und gibt zum Filtrat 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure (spez. Gew. 1,53). Ist Kolophonium vorhanden, entsteht die bekannte blauviolette Färbung.“

Die Reaktion ist sehr scharf und zeigt auch den zulässigen Kolophoniumgehalt von 3% an.

Weiter ist die Parrysche Methode erwähnenswert:

Eine Messerspitze des Schellacks wird im Reagensglase in ca. 3 ccm Alkohol gelöst, die Lösung dann mit 3 ccm Benzin geschüttelt und das Glas bis fast zum Rande mit dest. Wasser aufgefüllt. Durch 3—4maliges Umkehren (nicht Schütteln!) mischt man dann. Die Benzinschicht wird absitzen gelassen, soweit wie möglich abgossen und mit einigen Tropfen 3% iger Kupferacetatlösung kräftig durch-

geschüttelt. Ist Kolophonium vorhanden, erscheint die Benzinschicht nach dem Klären schön smaragdgrün, während die wässerige Schicht fast farblos ist.

F. Förster schlägt folgende Methode vor:

2 g der Probe werden mit Sand gemischt gepulvert, das Gemisch 5—10 Minuten lang mit 10—15 ccm Äther durchgeschüttelt, die Ätherlösung filtriert, verdunstet und der Rückstand mit Halphens Reagens geprüft. [Das Reagens besteht aus a) 1 Volumteil Phenol und 2 Volumteilen Tetrachlorkohlenstoff, b) 1 Volumteil Brom in 4 Volumteilen Tetrachlorkohlenstoff.] Die Probe wird mit etwa 2 ccm der Lösung 1 im geschlossenen Reagensglas gut durchgeschüttelt; nach Absitzen pipettiert man den flüssigen Anteil ab und tröpfelt ihn in Lösung 2. Bei Vorhandensein von Kolophonium entsteht sofort eine tiefblaue Färbung, die allmählich in Violett übergeht.

Wird durch die eine oder andere Methode positiv ein Kolophoniumzusatz festgestellt, dann ist es unbedingt erforderlich, eine quantitative Bestimmung vorzunehmen; hierfür kommen verschiedene Methoden in Frage:

1. Methode nach der Angabe von Wolff; diese Methode ist eine wertvolle Verbesserung der in meiner „Fabr. d. Spirituslacke“ (2. Aufl., S. 24) angegebenen Vorschrift und gründet sich auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Harze in Petroläther. Ihre Ausführung geschieht wie folgt: 3 g Schellack werden in einem Schütteltrichter in 30 ccm einer Mischung von 65 ccm Aceton, 20 ccm 96 % igem Alkohol und 15 ccm dest. Wasser gelöst. Liegt der Verdacht vor, daß der Verschnitt ein sehr großer ist, wird das Lösungsmittelgemisch wie folgt bereitet. 70 ccm Aceton, 15 ccm Alkohol, 15 ccm dest. Wasser.

Nach vollständiger Lösung (das Wachs ist nicht löslich!) gibt man 25 ccm Petroläther (Schm.P. 50° C) hin zu und schüttelt gut durch.

Der Petroläther muß sich vollständig abgesetzt haben; geschieht dies nicht oder nur sehr langsam, können 2—3 Tropfen Wasser zugefügt werden. Die untere Schicht wird in einen zweiten Trichter abgelassen, worauf nochmals mit 25 ccm Petroläther durchgeschüttelt wird. Auch jetzt wird wieder absetzen lassen, abgelassen und beide Auszüge vereinigt. Beide Trichter werden mit höchstens 15 ccm Petroläther nachgespült und derselbe zur Hauptmenge gegeben. Die Hauptmenge des Petroläthers wird jetzt vorsichtig abdestilliert und zur Trockne verdampft. Ist dies geschehen, löst man den Rückstand in 10 ccm einer Mischung von 9 Volumteilen Petroläther und 1 Teil Äther, filtriert (wenn nötig) in eine flache gewogene Schale und bearbeitet den Rückstand nochmals mit derselben Menge Flüssigkeit. Filter und Schale werden dreimal mit je 2 ccm Petroläther nachgewaschen. Die filtrierte Lösung wird abgedampft und bei 100 bis 105° C bis zur Gewichtskonstanz (oder bis sich eben Gewichtszunahme bemerkbar macht!) getrocknet.

Beträgt der Rückstand x g, dann ist die Kolophoniummenge in %:

$$F \cdot \left(\frac{x \cdot 100}{3} - 1,0 \right).$$

Der Faktor F hat folgende Werte (abhängig vom Wert der Klammer):

1—10 und 25—30	F 1,25
10—15 „ 20—25	„ 1,30
15—20	„ 1,35
über 30	„ 1,20

Vorstehende Berechnung kann jedoch nur dann ausgeführt werden, wenn sich der Schellack vollständig oder bis auf geringe Flocken in Alkohol gelöst hat. Falls dies nicht der Fall ist, filtriert man die alkoholische Lösung des Rückstandes, trocknet den Alkoholextrakt. Beträgt dieser y g, ist der Kolophoniumgehalt:

$$F \cdot \left(\frac{y \cdot 100}{3} - 0,5 \right),$$

wobei der Faktor wieder die vorher angegebenen Werte hat,

Zahlreiche Untersuchungen von Wolff und E. Stock haben ergeben, daß die Fehlergrenze 2% beträgt; Werte unter 2% sind also nicht zu berücksichtigen.

Reinbeck will allerdings gefunden haben, daß die Methode auch versagen kann.

2. Methode von Langmuir:

Reagenzien:

Eisessig: 99%ig, Schm.P. 14,8°, frei von reduzierenden Bestandteilen, die mit einer Dichromatlösung in Schwefelsäure festzustellen sind.

Jodmonochloridlösung: 13 g Jod werden, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen, in 1 Liter Eisessig gelöst; der Titer wird mit Thiosulfat ermittelt. Dann werden 50—100 ccm von dieser Lösung beiseite gestellt. In die Hauptmenge wird nun trockenes Chlorgas eingeleitet bis zu der (leicht zu bemerkenden) charakteristischen Farbänderung. Dann wird der Titer bestimmt. Wenn er mehr als das Doppelte beträgt, so wird die entsprechende Menge der beiseite gestellten Jodlösung zugegeben. Ein kleiner Jodüberschuß ist unschädlich.

Chloroform: soll chemisch rein sein.

Ausführung der Bestimmung:

Hier muß außerordentlich sorgfältig verfahren und genau nach den Angaben von Langmuir gearbeitet werden, weil sonst Fehlzahlen kommen.

0,2 g Schellack werden in einem trockenen, 250 ccm fassenden Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen gegeben, 20 ccm Eisessig zugefügt und der Kolben auf einem Wasserbade erwärmt, bis alles (außer dem Wachs) gelöst ist. Reiner Schellack löst sich schwerer als kolophoniumhaltiger. Nun werden 10 ccm Chloroform zugegeben und die Lösung auf 21,5—22,5° C gekühlt. Der Kolben soll mindestens eine halbe Stunde in einem auf diese Temperatur eingestellten Wasserbade stehen. Dann gibt man 20 ccm auf gleiche Temperatur erwärmte Jodlösung mit einer Pipette, die etwa 30 Sekunden Ausflußzeit haben soll, hinzu. Der Kolben soll dann eine Stunde unter gelegentlicher Bewegung halb eingetaucht in dem temperierten Wasserbade stehen.

Nimmt man mehrere Bestimmungen vor, läßt man 5 Minuten zwischen den einzelnen Zugaben der Jodlösung verstreichen.

Dann fügt man 10 ccm frisch bereiteter 10%iger Jodkaliumlösung hinzu, mit der man die Wände des Kolbens und den Stopfen abspült. Nun titriert man unmittelbar mit Thiosulfatlösung (n/10), indem man in langsamem Strahle 25 bis 30 ccm Lösung zufließen läßt, bis die Lösung strohfarben ist, gibt 15 ccm frisch bereiteter 0,2%iger Stärkelösung hinzu und beendet die Titration. Eine Nachfärbung, die nach einer halben Minute etwa eintritt, ist nicht zu berücksichtigen.

Gleichzeitig soll man eine Blindprobe in genau der gleichen Weise ansetzen, auch sollte man eine Probe mit reinem Schellack von bekannter Jodzahl als Gegenprobe bestimmen.

Bei stark verschnittenem Schellack muß man weniger als 0,2 g einwiegen (0,15 oder 0,1 g), damit der Jodüberschuß genügend groß ist. Wenn man weniger als 25 ccm Thiosulfat verbraucht, so muß eine neue Probe mit geringerer Einwaage gemacht werden.

Wegen der stark elektrischen Eigenschaften des Schellacks soll man ihn, besonders bei trockenem Wetter, einige Minuten auf der Waage lassen, bevor man endgültig das Gewicht feststellt.

Die Berechnung wird unter der Voraussetzung einer mittleren J.-Z. für den Schellack von 18 (bei gebleichten von 10) und von 228 von Kolophonium vorgenommen. Die Schwankungen bei letzterem sind größer, die Zahl 228 ergibt unter Umständen einen etwas geringen Gehalt.

Die J.-Z. ist bei einem Verbrauch an Thiosulfat bei der Bestimmung = a und bei einem Blindversuch = b ccm und g g Schellack:

$$\text{J.-Z.} = \frac{1,27(b - a)}{g}$$

Der Gehalt an Kolophonium ist bei
ungebleichtem Schellack = 0,476 (J.-Z. -18)
gebleichtem Schellack = 0,459 (J.-Z. -10)

Wendet man die eben genannten Verfahren zusammen an, kann mit großer Sicherheit ein Kolophoniumgehalt im Schellack ermittelt werden.

An dieser Stelle sei noch auf die gleichgerichteten Arbeiten von P. Mc. Ilhiney, Endemann, Ahrens, Umney u. a. hingewiesen. Umneys Untersuchungen sind weiter unten mitverwertet.

Von Verfälschungen kommen außer Kolophonium noch Kopal, Akaroidharz und andere Harze (Kunstharze) vor; außerdem werden einige Schellacksorten mit Operment, gelbem Schwefelarsen vermischt, um ihnen ein klareres Aussehen zu geben. So schön die ungelösten Schellacke auch sind, es ist mehr wie einmal beobachtet worden, daß mit Auripigment versetztes Harz in alkoholischer Lösung außerordentlich nachdunkelt und daher diese Lösungen nur für weniger hochwertige Arbeiten verwendet werden können. Ein Gehalt an solchen Zusätzen läßt sich durch die Aschenbestimmung und im alkoholunlöslichen Rückstand nachweisen.

Akaroidharz läßt sich im Schellack durch die Eisenreaktion feststellen:

Es wird etwas Schellack gepulvert und in 2—3 Tropfen Salpetersäure und 2 ccm Alkohol gelöst. Fügt man einige Tropfen einer 5%igen wässrigen Eisenchloridlösung hinzu, dann tritt deutlicher Umschlag von braun bis braunschwarz ein, wenn Akaroidharz zugegen ist.

Für den Nachweis von Kopal kann man nach der Methode von Wolff verfahren:

Indem man 2—3 g Schellack pulverisiert (genau abwiegen!) mit Sand vermischt und unter Zusatz von Petroläther quellen läßt. Es wird dann erschöpfend extrahiert. Durch Anbringen eines neuen Kolbens wird jetzt die Extraktion mit Äther weitergeführt. Ist der Schellack auch mit Äther erschöpft, wird mit Benzol ausgezogen. Werden mehr wie 5% an Benzol abgegeben, dann ist mit Sicherheit anzunehmen, daß Kopal zugegen ist.

Ein Zusatz von Akaroidharz und Kopal wird sich außerdem durch den Fällungspunkt nach Wolff und die Capillaranalyse nach E. Stock feststellen lassen; ferner leistet die Untersuchung im Ultraviolett der Analysenquarzlampe wertvolle Dienste.

Die Bestimmung der S.-Z., E.-Z. und V.-Z. leistet fernerhin wertvolle Dienste. Liegt die erstere über 70 und die letztere unter 180, dann ist der Schellack sehr verdächtig. Weiter sollte man immer die Löslichkeit, den Feuchtigkeitsgehalt und die Asche bestimmen. Für diese Zahlen finden sich verschiedene Werte in der Literatur.

Williams fand:

	Asche %	Wasser- gehalt %	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Schellack Mittel Boutton . . .	1,06	0,28	63,00	140,03	203,03
„ Granat	0,72	0,37	56,00	156,60	212,60
„ Schön Orange	1,23	0,31	64,00	142,00	206,00
„ Guter 2. Orange . . .	0,88	0,42	47,60	163,10	210,70
„ Fair 2. Orange . . .	1,01	0,63	56,00	155,40	211,40
„ Geringer 2. Orange .	1,41	0,94	57,40	136,70	194,10

Die S.-Z., E.-Z. und V.-Z. h. wurden nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T. Einl.) festgestellt.

Kremel fand:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Schellack weiß	73,7	102,8	176,5
„ gelb	63,5	50,2	113,7
Lacca in granis (Alc. dep.)	—	—	174,8

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden nach derselben Methode wie bei Williams festgestellt.

v. Schmidt und Erban fanden:

	S.-V. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Schellack braun	65,1	148,2	213,3
„ orange	60,0	151,6	211,6

Löslichkeit in:

Alkohol löslich	Äther unlöslich
Methylalkohol löslich	Amylalkohol „
Benzol fast unlöslich	Petroläther unlöslich
Aceton fast unlöslich	Eisessig löslich
Chloroform teilweise löslich	Schwefelkohlenstoff unlöslich
Terpentinöl . fast unlöslich	

Die Löslichkeit in Äther und Petroläther wäre nach anderen Autoren richtiger als „etwas löslich“ zu bezeichnen. Nach Mauch ist sowohl „Lacca in tabulis“, wie „Lacca depurata in bacillis“ unter vorhergehender Quellung in 80% iger Chloralhydratlösung löslich.

Wolf fand folgende Löslichkeit:

Alkohol	85—98%
Äther	10—25%
Methylalkohol	teilweise löslich
Amylalkohol	fast völlig löslich
Benzol	10—20%
Petroläther	fast unlöslich; 2—6%
Aceton	50—80%
Eisessig	teilweise löslich
Chloroform	25—40%
Schwefelkohlenstoff .	fast unlöslich
Terpentinöl	ca. 10—15%
Amylacetat	teilweise bis fast völlig löslich
Benzin	fast unlöslich
Tetrachlorkohlenstoff .	5—10%
5% ige Boraxlösung	in 25 ccm
5% iges Ammoniak	„ 50 „
5% ige Natronlauge	„ 25 „

E. Stock kann die Wolffschen Befunde durchaus bestätigen.

Gardner und Whitmora studierten¹ das Verhalten des Schellacks gegen verschiedene organische Lösungsmittel; sie behandelten 0,5 bis 1,0 g von jeder der drei Schellacksorten (Stocklack = St, T N Orangeschellack = TN und trockenen gebleichten Schellack = Gebl.) mit 15 bis 20 ccm Lösungsmittel 48 Stunden unter gelegentlichem Durchschütteln mit dem Lösungsmittel und prüften dann. Klare Lösungen

¹ Ind. Eng. Chem. 21, Nr. 3, 226; Farb.-Z. 34, 2776. 1929.

wurden zur Kontrolle nachher mit Äther, Benzin oder Wasser verdünnt, um den Schellack auszufällen, oder auch zur Trockne eingedampft. In der Tabelle ist unter „löslich“ (l) eine vollständige Lösung des Harzes zu verstehen; unter „teilweise löslich“ (tl) entweder ein sehr langsames Inlösengehen oder nur teilweise Lösung; unter „wenig löslich“ (wl) eine geringe Löslichkeit oder teilweise Solbildung und unter „unlöslich“ (ul) keine merkliche Löslichkeit.

Es seien lediglich die Resultate mitgeteilt, im übrigen auf die Arbeit in der „Farben-Zeitung“ verwiesen.

Lösungsmittel	Sdp. ° C	Löslichkeit		
		St	TN	GebL.
Methylalkohol	64,6	l	l	l
Äthylalkohol	78,4	l	l	l
Isopropylalkohol	82,6	l	l	l
n-Butylalkohol	117,02	l	l	l
s-Butylalkohol	99,8	l	l	l
Isobutylalkohol	107,9	l	l	l
t-Butylalkohol	83	l	l	l
n-Amylalkohol	137	l	l	l
Fuselöl, raffiniert	110—130	l	l	l
Citronellöl	222	wl	wl	wl
Geraniol	230	tl	wl	wl
Diacetonalkohol	164	l	l	l
Äthylactat	154,5	l	l	l
Äthoxybutyrat	145,5	tl	tl	tl
Diäthylenglykol	245	l	l	l
Propylenglykol	188	tl	tl	tl
Äthylenglykol	197,4	ul	ul	ul
Glycerin	290	ul	ul	ul
Äthylenglykolmethyläther	124	l	l	l
Äthylenglykoläthyläther	134,8	l	l	l
Äthylenglykolbutyläther	170,6	l	l	l
Äthylglykolacetat (handelsüblich)	—	tl	tl	wl
Äthylglykolacetat (destill.)	154	ul	ul	ul
Äthylendiacetat	186	ul	—	—
Diäthylenglykolmethyläther	189	l	l	l
Diäthylenglykoläthyläther	186	l	l	l
Diäthylenglykolbutyläther	222	l	l	l
Propylenglykolmethyläther	119—130	l	l	l
Propylenglykoläthyläther	125—136	l	l	l
Eisessig	118,1	l	l	l
Ameisensäure 85%	100,5	l	l	l
Propionsäure	140,7	l	l	l
Buttersäure	162,3	l	tl	tl
Palmitinsäure	—	ul	ul	ul
Milchsäure	119(bei 12 mm	tl	tl	tl
Essigäther	77,15	ul	ul	ul
Essigäther 85%	—	tl	tl	tl
n-Butylacetat	125,1	ul	ul	ul
n-Butylacetat 85%	—	tl	wl	wl
n-Amylacetat	148	ul	ul	ul
Isobutylpropionat	137	ul	ul	ul
Diäthylcarbonat	125,8	ul	ul	ul
Diäthylphthalat	290,4	ul	ul	ul
Dibutylphthalat	340	ul	ul	ul

Lösungsmittel	Sdp. °C	Löslichkeit		
		St	TN	Gabl.
Äthylloxalat	186,1	ul	ul	wl
Äthylsulfat	208	ul	ul	ul
Aceton	56,48	l	tl	tl
Mesityloxyd	128,39	l	—	—
Acetophenon	202	tl	—	tl
Äthylmethylketon	79,60	tl	tl	tl
Anilin	184,40	l	l	l
Monomethylanilin	198,8	tl	ul	wl
Dimethylanilin	192,5	ul	ul	ul
Diäthylanilin	215,0	ul	ul	ul
Pyridin	155,5	rasch löslich		
Äthyläther	34,97	wl	wl	wl
Acetaldehyd	20,8	l	l	l
Benzol	79,70	ul	ul	quillt
Toluol	110,70	ul	ul	quillt
Xylol	142,6	ul	ul	quillt
Petroläther	—	ul	ul	ul
Brombenzol	156,15	ul	ul	quillt
Nitrobenzol	210,85		quillt	
Dichloräthan	83—84,5		quillt	
Chloroform	61,20		quillt	
Tetrachlorkohlenstoff	76,74	ul	ul	ul
Schwefelkohlenstoff	46,2	ul	ul	quillt

K. Dieterich fand für
orange Schellack (I Probe):

S.-Z. d.	63,00	V.-Z. h.	189,00
E.-Z.	126,00	Asche.	0,75 %

blonden Schellack (2 Proben):

I. S.-Z. d.	58,80	II. S.-Z. d.	56,00
E.-Z.	151,20	E.-Z.	128,60
V.-Z. h.	210,00	V.-Z. h.	184,60
		Asche.	0,49 %

P. Singh fand:

	Feuch- tigkeit bei 100° C %	Unlös- lich in heißem Alkohol %	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z. h.	J.-Z. nach Hübl nach 18 Std.	Ende- mann- sche Zahl
Schellack von „Kusumi lac“	2,7	0,7	61,1	139,9	201,0	9,6	8,4
Schellack von „Peellas lac“	3,8	0,8	60,8	141,6	202,4	9,3	8,0
Schellack von „Block lac“	3,9	1,1	63,1	138,5	201,6	8,2	9,2
Mirzapur Faktorei Schellack	2,0	0,6	64,4	139,2	203,6	8,6	7,4
Schellackwachs	—	—	22,1—24,3	57,1—60,7	79,2—85,0	8,8	—
Schellackharz ge- trocknet	—	—	52,1—59,2	139,2—141,4	193,5—198,4	6,8—7,3	7,3—8,1
Schellackharz ge- schmolzen	—	—	54,9	135,1	190,0	5,9	—

Der Faktoreischellack enthielt 0,3% gelben Arsenik. Die Endemannsche Zahl ist der Prozentgehalt an nicht kondensierbarem Harze und Fettsäuren. Diese Zahl ist für alle besseren Schellacke fast gleich, sie beträgt etwa 7—8%.

Umney schlägt folgende Bestimmungen vor: Parrys Kupfermethode auf Kolophonium, spez. Gewicht, Löslichkeit, S.-Z., E.-Z., J.-Z. n. Hübl und gibt folgende Befunde an:

	S.-Z.	E.-Z.	J.-Z. nach Hübl
Geringer Körnerlack	53	150	10,5
Guter Körnerlack	64	142	8,0
Stocklack, stengel- und staubfrei . .	44	167	14,6
Knopflack, Zungenlack	58	150	23,6
Knopflack, unrein stark erh.	78	122	33,2
Schellack TN Standardmarke	56	150	12,5
Schellack TN ausgesucht	61	150	11,0
Bester Naturschellack	61	153	9,0
In Europa präparierter Schellack . .	66	153	8,0
Allerfeinster Naturschellack	69	164	8,5
Maschinen-Granatschellack	64	153	21,0

Coffignier bestimmte spez. Gewicht, Erweichungspunkt, Schmelzpunkt, S.-Z., V.-Z. und Löslichkeit und fand:

	Stocklack	Blätter- schellack blond	Schellack gebleicht	Schellack rein rotbraun
Spezifisches Gewicht 16° C	1,009	1,036	unter 1	—
Erweichungspunkt	65°	60°	55°	—
Schmelzpunkt	120°	115°	115°	—
S.-Z.	35	62	81	—
V.-Z.	174	205	236	—
% Unlösliches in:				
Alkohol	12	7	4	6
Holzgeist	8	7	5	—
Amylalkohol	4	3	1	—
Äther	83	76	78	82
Chloroform	76	66	67	63
Benzol	83	80	80	—
Aceton	44	38	19	—
Terpentinöl	89	86	91	—
Benzaldehyd	4	2	löslich	—
Anilin	2	löslich	löslich	—
Amylacetat	17	7	2	—
Tetrachlorkohlenstoff	88	93	90	93

Die S.-Z. und V.-Z. des Schellacks bewegen sich in verhältnismäßig engen Grenzen; diese Zahlen werden daher gute Anhaltspunkte für den Nachweis von Verfälschungen geben. Bisher fehlt es an einer systematischen diesbezüglichen Bearbeitung. Daß Kolophoniumzusätze die S.-Z. wesentlich heraufsetzen, wissen wir bereits. So wurden bei einer als „rein“ bezeichneten Schellackprobe folgende Zahlen gefunden:

S.-Z. d.	107,5
E.-Z.	82,7
V.-Z. h.	190,2

Es stellte sich nachher heraus, daß die angeblich „reine“ Ware einen Zusatz von 43% Fichtenharz erhalten hatte. Die Beobachtung der Erhöhung der S.-Z. durch Kolophonium wird auch von Walker und Steele bestätigt.

Die bisher gefundenen Aschenzahlen schwanken sehr; bindende Abmachungen über die Höhe der mineralischen Beimengungen bestehen bisher nicht. Auf Grund seiner Untersuchungen möchte E. Stock vorschlagen, höchstens 0,5% Asche für guten handelsüblichen Blätter-schellack zuzulassen.

Der gebleichte Schellack ist ein wertvoller Handelsartikel geworden. Über die Bleichverfahren ist weiter oben berichtet worden.

Bei der analytischen Untersuchung ist vor allem die Bestimmung des Wassergehaltes wichtig. Es ist merkwürdig, daß auch über diesen Punkt keine handelsüblichen Abmachungen vorliegen; mit der Wasserbestimmung im gebleichten Schellack beschäftigten sich H. Wolff und E. Stock. Ersterer schlug schon vor einiger Zeit vor, den Höchstgehalt auf 20% festzusetzen. E. Stock hat an zahlreichem Material gerade diese Frage nachgeprüft und kann sich dem Vorschlage Wolffs durchaus anschließen: man kann also alles das, was sich an Feuchtigkeit im gebleichten Schellack findet und 20% übersteigt, als nicht mehr handelsüblich bezeichnen.

Es wird folgendes Verfahren hierbei vorgeschlagen:

Der Schellack wird fein gepulvert und sofort im Vakuum getrocknet. Das Trocknen hat bis zur Gewichtskonstanz zu erfolgen und jede Erhitzung ist zu vermeiden.

Nach den amerikanischen Standardmethoden wird die Feuchtigkeit wie folgt bestimmt:

Da Schellack, sowohl Orangeschellack wie gebleichter, bei 100° C flüchtige Substanzen abgibt, werden 5 g fein gepulverter Schellack in einer flachen 4 Zoll (ca. 10 cm) im Durchmesser großen Schale 3—6 Stunden im gut ventilierten Trockenschrank zwischen 38 und 43° C getrocknet.

Orangeschellack soll nicht mehr als 2%, trockener gebleichter oder trockener raffinierter Schellack soll nicht über 5% Feuchtigkeit haben. Gewöhnlicher gebleichter nicht mehr als 25%.

Die weiteren Konstanten, Löslichkeit, S.-Z., V.-Z. sind dieselben wie beim Orangeschellack.

Der Chlorgehalt ist verschieden gefunden worden.

Wolff fand:

0,8—2,4% Cl, meistens 0,9—1,2%

Vaubel fand:

bis zu 1,26%

Farner fand, daß sich in allen Teilen des Schellacks, die man bei der Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln erhält, Chlor befindet; ein Befund, der von Tschirch bestätigt wird.

Bei der Prüfung des gebleichten Schellacks ist es auch außerordentlich wichtig, auf die An- oder Abwesenheit von freier Mineralsäure zu achten. Wolff hat zuerst darauf hingewiesen, daß es gebleichte Schellacksorten gibt, die hartnäckig trotz sorgfältigstem Auswaschen

Säure zurückhalten. Derartige Säurereste können bei der Verarbeitung der Fertigfabrikate schwerste Schäden hervorrufen. Wolff schlug folgenden Arbeitsgang vor:

1—2 g des Schellacks werden in 30—50 ccm neutralem Alkohol unter Schütteln gelöst und fügt dann vorsichtig unter gleichzeitigem Schütteln 300 bis 400 ccm dest. Wasser zu. Diese Lösung läßt man mindestens 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, ohne Rücksicht darauf, daß das Harz inzwischen ausgefallen sein könnte. Nach dieser Zeit werden einige Tropfen Amidoazobenzol zugegeben und nach Eintritt deutlicher Rotfärbung mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge bis zum Umschlag in Weingelb titriert. Nunmehr setzt man Phenolphthalein zu und titriert bis zur deutlichen Rotfärbung weiter. Die Titration gegen Amidoazobenzol ist ein Maß für den Gehalt an freier Mineralsäure und wird als Schwefelsäure berechnet; die Titration gegen Phenolphthalein dagegen wird als S.-Z. berechnet. Die auf diese Art bestimmte S.-Z. beträgt bei normalen gut gebleichten Schellacken etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ der eigentlichen (in alkoholischer Lösung bestimmten!) S.-Z.

Über die Löslichkeit des gebleichten Schellacks in Epi- und Dichlorhydrin nach Valenta vgl. Allgem. T., Löslichkeit.

Gorodkow hat den Stickstoffgehalt des Schellacks ermittelt und sagt, daß „Schellack“ keine Stickstoffreaktion gebe; Spuren Stickstoff enthalte „Lacca in tabulis“ und deutliche Stickstoffreaktion zeige „Lacca in granis“. Bei letzterer Sorte wurde nach der Methode von Will-Varrentrapp erhalten: 0,43% N, 0,62% N.

Wolff bestimmte den Fällungspunkt von Schellack und fand:

	niedrigster Wert	höchster Wert	Mittelwert
Schellack orange u. lemon.	26	30	27,5
Schellack rubin	25	30	27

E. Stock prüfte eine ganze Anzahl handelsüblicher Schellacksorten capillaranalytisch nach der von ihm angegebenen Methode und fand:

Stocklack (Temp. 23,5/24,5/21° C; rel. Feuchtigkeit 80/76/74%).

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 3,9—4,0. Bis 0,9 hell- bis orange gelb. Von 0,9 bis 1,1 teils glänzende Lackzone, die bis 2,4 in eine matte, nach oben bogenförmig geschlossene tiefbraune Zone übergeht. Von da ab bis zum Schluß wird die Zone rostbraun und ist von verschiedenen Streifen durchsetzt. Nach oben schließt die Zone zackig ab und hat rötlichen Auslauftrand.

Durchsicht: Bis 0,9 undurchsichtig. Dann folgt eine goldgelbe teilweise hochglänzende, sonst sternbildartige Zone bis etwa 2,5. Die letztere Zone wird dunkelbraun und hat gelbe Auslaufstreifen.

Schellack Gutlemon (Temp. 23,5/24,5/21° C; r. F. 80/76/74%).

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 4,0. Bis 1,0 bräunlichgelb mit orange-farbigem Streifen eingefäbt. Von 1,0 bis 1,1 schmale braune hochglänzende Lackzone. Von 1,1—2,2 dunkelbraune Zone, die in rehbraun übergeht, bis 2,8 reicht und von da bis 4,0 hellbraun wird. Abschlußzone ziemlich gerade.

Durchsicht: Bis 1,0 undurchsichtig, bei 0,8 dunkler Streifen. Von 1,0—1,2 goldgelbe hochglänzende transparente Lackzone. Bis 2,2 hellgelb gesprenkelt. Von 2,2—3,6 dunkelbraun und bei 3,6 dunkler Abschlußstreifen, der stark wellenförmig verläuft. Die Auslaufzone ist gelbbraun mit gelbem Schlußstreifen.

Schellack TN orange, freies Blatt (Temp. 23,5/24,5/21° C; r. F. 80/76/74%).

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 4,4. Eintauchzone bis 0,8, davon der untere Teil rötlichbraun, um bis etwa 1,0 in hellbraun überzugehen. Diese Zone ist nach oben hin etwas gewellt. Es folgt eine ganz schmale Lackzone, die dann bis 2,7 dunkelbraun matt wird. Die folgende Zone bis zum Schluß ist erst graubraun und geht in rostbraun über, um sehr wellig abzuschließen. Auslaufzone etwas rötlich.

Durchsicht: Untere Zone undurchsichtig, bei 0,8 dunkler Strich und bis 1,1 gehend. Dann kleine Sternbilder und bis 1,4 glänzende Lackzone. Die folgende Zone ist bis etwa 2,5 goldgelb, geht dann langsam in braun über und hat zum Schluß Zickzackstrich. Auslaufzone rotbraun.

Schellack superfein Lemon (Temp. 23,5/24,5/21° C; r. F. 80/76/74%).

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 4,3. Die untere Zone reicht bis etwa 1,2, ist erst graugelblich und wird dann gelb. Es folgt bis 1,5 eine teilweise hochglänzende Lackzone, an welche eine matte hellbraune Zone sich anschließt, die nach oben ziemlich gerade abschließt. Von 2,5 bis 3,0 ist die Zone eigenartig gelbbraunlich und geht dann bis etwa 3,6 in eine hellere Zone über, um zum Schluß in eine verschiedenfarbige, vorwiegend gelbbraunliche Zone zu enden. Auslaufränder gewölbt, schwach rötlich.

Schellack allerfeinst Lemon (Temp. 23,5/24,5/21° C; r. F. 80/76/74%).

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 3,8. Bis 0,9 gelbbraune Zone, zwischen 0,6 und 0,7 weißlicher Eintauchstreifen. Von 0,9—1,2 matte Zone, die am oberen Ende mit einem nach innen gewölbten Bogen abschließt. Bei 2,2 wird die obere Zone heller und schließt bei 3,8 ziemlich geradlinig ab.

Durchsicht: Bis 0,9 undurchsichtig. Von da bis 1,2 hellgelbe transparente Lackzone. Bis 2,0 hellbräunlichgelbe, gesprenkelte Zone, die in eine bis 3,8 reichende braungelbe, erst heller, dann dunkler werdende Zone übergeht und bei 3,8 mit einem schwachen gelben Strich endet.

Goldorange Schellack (Temp. 23,5/24,5/20° C; r. F. 80/76/74%).

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 3,6. Bis 1,0 rotbraune, mit dunklen Streifen durchsetzte Zone. Die Zone von 1,0—2,1 ist tiefdunkel- (fast schwarz) braun und hat bei 1,2 schmalen hochglänzenden Streifen. Von 2,2 ab wird die Zonenbildung rötlichbraun streifig, hat bei 3,2 dunkle Wellenlinie und läuft bis 3,6 rötlich aus.

Durchsicht: Bis 1,0 undurchsichtig. Von 1,0 bis 2,0 rehbraun durchscheinend und bei 1,7 braune transparente Lackzone. Ab 2,0 wird die Zone dunkelbraun, hat zwischen 3,1 und 3,3 dunkle wellenförmige Linie, wird bis 3,6 rotbraun und zeigt bis 3,7 gelbe Auslaufzone.

Schellack, echt AC-Granat (Temp. 23,5/24,5/21 °C; r. F. 80/76/74%).

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: etwa 3,7. Bis 0,5 rötlichbraun, dann bis 1,2 goldbraun. Von 1,2—1,6 schwarzrotbraun mit kräftigen Streifen durchsetzt. Schmale, hochglänzende Lackzone (schwarz), oberer und unterer Teil mit nach innen gewölbtem Bogen, der bis 2,1 geht. Von da bis 3,2 braune, kräftige Zone, nach oben zackig. Auslaufzone rötlich mit unterem dunklen Abschlußstrich.

Durchsicht: Bis 1,2 vollkommen undurchsichtig. Lackzone braunrot bis 2,0. Von 2,0 bis 3,3 tiefbraune Zone mit welligem schwärzlichen Streifen, der bei 3,5 links anfängt und rechts bei 3,1 endet. Obere Zone etwas rötlich. Bei 3,7 leichtgewellt abschließend. Auslaufzone schwachgelb sich verlierend.

Rubinschellack WP (Temp. 20/19,5/21 °C; r. F. 71/74/75%).

Klarlöslich, garantiert entwachst, im Harzgehalt der echten indischen AC-Marke entsprechend.

Aufsicht: Gesamtsteighöhe etwa 3,5. Bis etwa 1,0 hellbraune Zone, nach oben gewölbt. Es folgt die hochglänzende rötlichbraune Lackzone, die bei 2,0 zackig abschließt und in eine mattbraune Zone übergeht, die bei 2,4 nach unten bogenartig abschließt. Die folgende Zone ist gelblichbraun, reicht durchweg bis 3,0, geht nach links bis 3,5, nach rechts bis 3,2 und ist in der Mitte zackig. Auslaufzone nach unten mit schwärzlichem Rand, nach oben rötlich und fällt nach rechts bis 3,3 ab.

Durchsicht: Bis 1,1 undurchsichtig und nach oben gewölbt abschließend. Es beginnt jetzt die hellbraune transparente Lackzone, die bis etwa 2,0 reicht, aber von sternenartigen Mustern durchsetzt ist. Der bis etwa 2,4 reichende Zonenteil ist nur durchscheinend. Es folgt eine nach unten bogenförmig abgeschlossene gelbbraune Zone, die nach oben dunkler wird und sehr unregelmäßig abschließt. Der linke Teil reicht bis 3,5, während die Mitte bis 3,0 herabgeht, um nach rechts wieder bis 3,2 anzusteigen. Die Schlußzone ist von einem 0,2—0,3 breiten rotgelbbraunen Streifen eingefasst und hieran anschließend eine ganz schwache gelbliche Zone, die kaum wahrnehmbar ist.

Rubinschellack WHF (Temp. 22/21/22 °C; r. F. 70/63/68%).

Klarlöslich, entwachst, ohne Harzzusatz.

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 3,6. Bis 1,2 hellbraune, nach oben scharf abgeschnittene Zone. Bis etwa 3,6 gelblichbraune, stark glänzende Zone, die nach oben bogenförmig wellig verläuft. Es folgt eine dunkelbraune Zone mit mattem Auslauftrand bis 2,5. Von da ab rehbraun, mit verschiedenartigen Streifen durchsetzte Zone, die bis durchweg 3,3 reicht, bogenförmig (nach innen) abschließt und innerhalb des Bogens eine schwache rötliche Auslaufzone hat.

Durchsicht: Bis 1,6 gleichmäßig gefärbte, undurchsichtige Zone. Bei 1,2 dunkler Streifen, Zone nach oben gewölbt. Bis 3,5 hellgelbe und wenig transparente Lackzone. Die bis 3,3 reichende Zone ist rehraun, nach oben gewölbt abschließend und mit dunklem Rand. Rötlichbraune Auslaufzone.

Rubinschellack, harz- und wachsfrei (Temp. 23,5/24,5/21° C; r. F. 80/76/74%).

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 4,0. Bis 0,6 rotbraun, dort schwarzer Streifen. Bis 1,0 dunkelrotbraun. Von 1,0—2,4 dunkelorange, stellenweise hochglänzende Lackzone, die bis 2,7 in rotbraun übergeht und von da bis 3,2 dunkelbraun ist. Von 3,2—3,7 ist die Zone hellbraun, läuft nach oben zackig aus und hat bis 4,0 rostbraunen Auflaufrand, der nach oben wellig abschließt.

Durchsicht: Bis 1,0 vollständig undurchsichtig. Von 1,0—2,4 hellbraun durchscheinende Zone, die stellenweise mit dunklen Streifen durchsetzt ist. Die Zone von 2,4—3,9 ist rostbraun mit dunkleren Streifen durchsetzt und hat nach oben stark wellige Linie. Über dieser Linie hellbrauner Auflaufrand, der glatt abschließt.

Rubinschellack GT (Temp. 20/19/21° C; r. F. 71/74/75%).

Nicht entwachst, trüblöslich, größerer Harzgehalt.

Aufsicht: Gesamtsteighöhe (farbig): 3,7. Bis etwa 0,7 hellgelbbraune Zone, dann folgt bis etwa 1,0 ein schwächlich brauner Streifen. Von etwa 1—2,2 eine dunkelschwarzbraune Zone, matt und etwas gesprenkelt. Die Zone schließt nach oben mit nach innen gewölbtem Rand ab. Die folgende Zone ist zuerst schwärzlichbraun, wird dann etwas heller, zum Ende wieder etwas schwärzlich und läuft dann in eine rötlich schimmernde Zone aus.

Durchsicht: Bis 0,7 vollkommen undurchsichtig. Von da ab bis 1,0 unregelmäßige Gebilde. Bis 2,2 gelbbraun durchscheinende Zone. Es folgt dann eine dunklere, ebenfalls gelbbraune Zone, die nach unten bogenförmig verläuft und mit einem dunklen Rande beginnt und nach oben mit einem breiten Rande bei 3,1 endet. Die jetzt folgende Zone ist heller, reicht bis 3,4, hat einen Stich ins rötliche und schließt dort ziemlich gradlinig mit einem gelben Auslaufstrich ab.

Rubinschellack HF (Temp. 22/21/22° C; r. F. 70/73/68%).

Nicht entwachst, trüblöslich, ohne Harzzusatz.

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 3,3. Bis etwa 0,8 gelbbraune Zone. Dann folgt eine ganz schmale, wolkig verlaufende dunkelbraune Lackzone, die links bis 1,1, rechts bis 0,8 geht. Anschließend bis 3,0 eine erst helle, dann dunkler werdende und von verschiedenen farbigen Streifen durchsetzte Zone, die bei 3,0 mit einem schwärzlichen Streifen abschließt. Auslaufzone etwas rötlich, nach oben unregelmäßig.

Durchsicht: Bis 0,8 undurchsichtig, dann schwach durchsichtige Lackzone. Es folgt von 1,1—3,0 eine erst heller scheinende, dann dunkler werdende Zone, die bei 3,0 dunklen Abschlußstrich hat. Bis 3,3 rötliche Auslaufzone mit gelblichem oberen Rande.

Neben den Naturschellacken spielen die Kunstschellacke oder Schellackersatzprodukte eine große Rolle. Es muß im Prinzip unterschieden werden zwischen solchen, die ausschließlich auf synthetischem Wege hergestellt werden und solchen, die aus einer Mischung von synthetischen und natürlichen Harzen bestehen. Ihre Zahl ist sehr groß, sie sind unter den verlockendsten Namen zu finden, teilweise auch praktisch sehr wohl brauchbar.

Auf den ersten Blick sind sie vielfach von Naturschellack nicht zu unterscheiden; die Capillaranalyse gibt aber sehr bald Aufschluß und dann die nachstehenden Spezialreaktionen. Die beste dieser Art stammt von Tschirch; das Erythrolaccin ist der Farbstoff, der dem Schellack die charakteristische rötlichgelbe Färbung verleiht. Seine Eigenschaften sind so charakteristisch, daß sie zur Identifizierung echten Schellacks gegenüber den zahlreichen Schellackersatzmitteln vorzüglich zu benutzen sind.

Übergießt man Schellack mit Alkohol, läßt unter Umschütteln bis zur Abscheidung der stets im Schellack vorhandenen Reste von Wachs stehen, filtriert und versetzt mit Äther, so erhält man eine gelbe Lösung, die mit verdünnter Sodalösung geschüttelt an diese den Farbstoff mit rotvioletter Farbe abgibt. Säuert man diese Lösung nach dem Abtrennen an, so nimmt Äther den Farbstoff wieder mit gelber Farbe auf. Da kein Schellackersatzmittel einen Farbstoff enthält, der dieses Verhalten zeigt, so kann man diese Reaktion als sicheres Unterscheidungsmittel benutzen.

Eine weitere Methode ist die von Wolff.

5 g Harz oder Harzgemisch werden 2 Stunden lang mit 50 ccm $\frac{n}{1}$ alkoholischer Kalilauge gekocht. Die Lösung wird mit 500—700 ccm heißem Wasser verdünnt, nochmals 5 Minuten lang gekocht, mit Schwefelsäure in ganz geringem Überschuß angesäuert und durch einen Heißwassertrichter filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten die für den Schellack charakteristische Aleuritinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, in beträchtlicher Menge aus, wenn mindestens 5—10% Schellack vorhanden sind. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert und auf den Schm.P. (101,5° C) und S.-Z. (228) geprüft. Wenn keine Ausscheidung erfolgt, so wird das Filtrat einige Male mit Äther ausgezogen. Läßt sich auch aus dem Verdunstungsrückstand der Ätherauszüge keine Aleuritinsäure gewinnen, so ist Schellack nicht vorhanden.

K. Dieterich prüfte einige dieser Schellackersatzprodukte und fand:

I. S.-Z. d.	4,2
E.-Z.	47,6
V.-Z. h.	51,8
Asche.	0,05%

Der beim Kochen auftretende Geruch erinnerte an Benzoe und es schien, als ob der Kunstschellack die Rückstände darstelle, die bei der Darstellung der Benzoesäure verbleiben. Bei näherer Prüfung zeigte sich aber, daß rotes Akaroidharz vorlag.

II. S.-Z. d.	128,80
E.-Z.	50,40
V.-Z. h.	179,20
Asche.	0,10%

Der Schellack kam in Knopf- und Tränenform in den Handel; beide Proben zeigten übereinstimmende Zahlen.

Der Schellack war in Alkohol nicht klar löslich. Die alkoholische Lösung gab bei Zusatz von alkoholischer Kalilauge starke Trübung resp. Ausscheidungen wie Mastix. Im Petroläther waren 13% löslich. Die Storch-Morawskische Reaktion war bräunlich. Schm.P. ca. 100° C. Der Kunstschellack läßt sich zwischen den Zähnen kneten, klebt aber nicht bei Handwärme.

Er stellte ein Gemisch verschiedener Harze dar.

III. S.-Z. d.	131,10—131,47
E.-Z.	50,32— 51,13
V.-Z. h.	181,42—182,60

Dieses Produkt ließ sich leicht zwischen den Fingern zu einem feinen Pulver verreiben. Beim Kauen klebte es an den Zähnen, aber nicht so stark wie Mastix. Beim Schmelzen verbreitete es einen terpentinartigen Geruch. Storch-Morawskische Reaktion: positiv. In kaltem Alkohol bis auf wenige Flocken löslich; in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, ferner in 60- und 80% iger Chloralhydratlösung nur teilweise, in Benzin und Petroläther fast unlöslich.

Auch hier ergab sich, daß eine Harzmischung vorlag, die vornehmlich aus Kopal bestand.

Wenn es sich um natürliche Harzgemische handelt, empfiehlt sich die Bestimmung des „Fällungspunktes“.

Nach Gehe & Co. soll sich ein schellackartiges Gummi aus Fouquieros splendens gewinnen lassen, der in Nordamerika und am Rio Grande heimischen sogenannten Ocotillapflanze. Durch besondere Trocknungsprozesse wird die Zersetzung eines unter der Rindenhaut befindlichen Wachses herbeigeführt, und nach dem Extrahieren mit geeigneten Lösungsmitteln erhält man eine krystallinische Masse, die dem Schellack in Farbe und Eigenschaften vollkommen gleichen soll.

Auf die zahlreichen rein synthetisch hergestellten Schellackersatzmittel näher einzugehen, ist hier nicht der Ort.

Zur raschen Prüfung empfiehlt sich die Anwendung der Analysenquarzlampe; unter dieser können synthetische Harze sofort erkannt werden. Auch bei den Naturschellacken in reiner und gemischter Form gibt sie rasch Aufschluß.

E. Stock prüfte capillaranalytisch eine ganze Anzahl von Schellackersatzprodukten. Es sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Literatur.

Benedict-Ulzer, Ph. C. 1888, 624. — Gascard, A. d. Ph. Bd. 226; 706. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 213; 290. — Klar, Ap.-Ztg. 1897, 424. — Mauch, I.-D. Straßburg 1898. — Oberdörfer, A. d. Ph. Bd. 153; 13. — Williams, Ph. C. 1889, 152. — Coffignier, Bull. Soc. Chim. de France 1910, 1049. — Dieterich, K., H. A. 1903, 1904, 1905; F.-Z. 1901, 119. — Tschirch, Ch. U. 1922, 326, 349; Helvet. chim. acta 6; 994; Pharm. Nachr. 1924, 143. — Tschirch u. Schäfer, Ch. U. 1925, 304. — Tschirch, H. u. H., 2. Aufl.; Handb. d. Pharmakogn. Bd. 2. — Wolff, Chem. Rev. 1914, 142; 1914, 4; Ch. U. 1921, 99; F.-Z. 1921, 1573; 1922, 3130; Ch.-Ztg. 1922, 265—266, 291—293; F. L. 1926, 245, 258; Die natürlichen Harze. — Stock, Grundl. Bd. 3; F.-Z. 1926, H. 34—39. — Gorodkow, Ch.-Ztg. 1900, Rep. 193. — Schecher, F. L. 1924, 137. — Gehe & Co., G.-B. u. H.-B. 1909, 75; 1910, 77. — Loeschigk, Ch.-Ztg. 1911, 228. — Kohler, Ch. U. 1919, 72. —

Lebach, Ch.-Ztg. 1909, Nr. 74. — Walker u. Steele, J. Soc. Chem. Ind. 1923, 42, 563 A. — Umney, The Pharm. J. 1905, 653. — Singh, Ch. Rev. 1911, 85; 1912, 234. — Grobley, Ch. U. 1921, 207. — Ilhiney, J. of Soc. of Chim. Ind. 1907; Ch.-Ztg. 1908, 361. — Ahrens, F.-Z. 1908, 11. — Langmuir u. White, Ch. Rev. 1911, 200. — Reinbeck, F.-Z. 1927, 1793. — Förster, Ann. Chim. analyt. 1909, 14. — Gupda, J. Ind. Inst. Soc. 1924, 142. — Harries, Ber. 1923, 1048; Koll. Ztschr. 1923, 181. — Harries u. Nagel, Ch. U. 1922, 135; Koll. Ztschr. 1923, 247; Ber. 1922, 3833—48; Wiss. Veröff. d. Siemenskonzerns 3, 3; Ch. Rev. 1909, 232; J. Soc. Chem. Ind. 1925, 450; Oil and Col. Trade J. 1914.

65. Styrax.

Balsamum Styracis.

Abstammung und Heimat. *Liquidambar orientalis* M. Hamamelideen. Kleinasien.

Chemische Bestandteile. Die genaue Zusammensetzung eines Styrax anzugeben ist unmöglich; es gibt nicht zwei Sorten, die hier übereinstimmen. Das Resultat der Studien über orientalischen Styrax fassen Tschirch und van Itallie wie folgt zusammen: Styrax liquidus besteht aus einem Gemisch von freier Zimtsäure, Vanillin, Styrol, Styresin, Zimtsäure-Äthylester, Zimtsäure-Phenylpropylester, Storesinöl, teils frei, teils als Zimtsäure-Ester. Storesinöl hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{26}O_2$.

Der untersuchte Styrax enthielt 23,1% freie und 24,2 als Ester gebundene Zimtsäure, davon die Hälfte im Harzester, 36% Harz, 24,5% Cinnamin, ca. 14% Wasser, 2,4% in Äther und 1—3% in Alkohol Unlösliches.

Über die Chemie des Styrax ist eingehend berichtet in Tschirch u. Stock: Handbuch der Harze.

Der amerikanische Styrax von *L. styraciflua* ist in der Zusammensetzung von dem orientalischen Styrax nur wenig abweichend, und in der Hauptsache durch das Fehlen von Zimtsäure-Äthylester bedingt. Sonst wurden gefunden: Gesamtzimtsäure 50,93%, freie Zimtsäure 23,40%, gebundene Zimtsäure 27,53%. Von dieser in Form aromatischer Ester gebunden 14,5%. Styrol und Vanillin 2,0%, Harz 45,0%.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Der gewöhnliche kleinasiatische Styrax ist ein trüber, wasserhaltiger, zäher, klebriger, grauer Balsam, der gewürzhaft kratzend schmeckt und benzoeartig riecht. In Benzol, Petroläther ist er teilweise, in Äther, Alkohol fast vollständig löslich. Unter dem Mikroskop zeigt er Krystalle. Im Altertum verstand man unter „Styrax“ auch das Harz von Styrax officinalis; aus diesem Grunde findet man diesen Baum heute noch öfters — jedoch fälschlich — als Styraxlieferant angegeben (vgl. w. u. Styrax calamitus“). Der mit Äther „gereinigte Styrax“ ist trübe, ziemlich dick, bald krystallinisch erstarrend, hellbraun, der mit Benzol, Benzin, Alkohol gereinigte von hell-dunkelbrauner Farbe und dickflüssiger Konsistenz. Ein sog. „kolerter Styrax“ ist ein von den größeren Verunreinigungen und Wasser befreiter Rohstyrax, der in der Mitte zwischen letzteren und dem gereinigten Styrax steht.

Ein „Styrax com oleo olidarum“ dient in ölicher Lösung resp. Emulsion zur bequemen Dispensation und Verwendung in den Apotheken; die Ärzte verschreiben letzteren gerade gerne in dieser Form, weil sich derselbe bei Krätze usw. gut verreiben und bequem handhaben läßt.

Der amerikanische Styrax ist als Sweet-Gum in Amerika bekannt und stammt von *Liq. styraciflua*; derselbe wird meist zum Kauen verwendet. Nach Guibourt ist dieser Balsam identisch mit dem weißen (indischen) Perubalsam (vgl. dort). Auch *Microstemon* (*Anacardiaceen*) liefert einen Styraxbalsam, der jedoch nur im Inland gegen Psoriasis verwendet wird. Die bei der Gewinnung des Styrax zurückbleibenden ausgepreßten Rindenreste werden als Räuchermittel unter dem Namen „Styrax Calamitus“ verwendet; auch geht unter diesem Namen ein Gemisch von Sägemehl und Styrax. Früher war auch unter obigem Namen, und zwar als Räuchermittel, das Harz von *Styrax officinalis* im Handel.

Über die Entstehung, Abstammung, überhaupt Pharmakognosie der Styraxsorten ist eine ausgedehnte Literatur vorhanden.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Terpentin, Kolophonium, Ricinusöl, Olivenöl, überhaupt fette Öle, pflanzliche Verunreinigungen, Wasser usw. Früher wurde auch *Ladanum* als Verfälschung des Styrax benützt.

Analyse. Über den Styrax sind ziemlich viele Untersuchungen angestellt worden, speziell über seine Reinigung und die Erzielung eines medizinisch-pharmazeutisch brauchbaren und gleichmäßigen Produktes. Auch ist verschiedentlich auf die Ungleichmäßigkeit und die Verfälschung des Styrax hingewiesen worden; zeitweise dürften überhaupt nur Kunstprodukte im Handel gewesen sein. K. Dieterich hat authentisch reine Proben von Styrax — vom Stammbaum direkt entnommen — untersucht und für die Beurteilung und Untersuchung eines Styrax die ersten Grundlagen geschaffen. Es hat sich bei diesen Untersuchungen — wie beim Perubalsam — gezeigt, daß die Handelsorten, von denen K. Dieterich zahlreiche Muster untersuchte, ganz anders zusammengesetzt waren als wie die reine Naturware. Das, worauf schon früher andere Autoren, wie Mylius, Gehe & Co. u. a. m. hingewiesen haben, scheint auch heute noch so zu sein; es scheint ganz reiner Styrax im Handel so gut wie nicht vorzukommen. In folgendem sollen die einzelnen Sorten und Formen des Styrax nacheinander abgehandelt werden.

I. Rohstyrax. (*Styrax liquidus crudus*.)

Die zahlreichen Untersuchungen und mitgeteilten Werte, wie S.-Z., E.-Z., V.-Z. und Jodzahl sind gerade für die Beurteilung des Styrax deshalb von nur relativem Wert, weil man meist nicht den Rohstyrax, sondern alkoholische Extrakte in alkoholischer Lösung verwendete. Aus den Arbeiten von Kremel, Beckurts und Brüche ist nicht deutlich ersichtlich, in welcher Weise verfahren wurde; es muß demnach hier unentschieden bleiben, ob das Extrakt oder das Rohprodukt ver-

wendet oder in einer ähnlichen Weise vorgegangen wurde. Jedenfalls haben E. Dieterich, Evers u. a. m. die Extrakte verwendet. K. Dieterich hat eine Methode ausgearbeitet, welche den Rohstyrax direkt verwenden läßt.

Ebenso wie Gehe & Co., Mylius auf zugesetzte Verfälschungen aufmerksam gemacht haben, ebenso sind verschiedentlich Vorschläge zur Prüfung auf Verfälschungen gemacht worden. So schlägt E. Dieterich vor, die S.-Z. d. zum Nachweis von Verfälschungen heranzuziehen, da diese beim Terpentin (nicht venetianischen, sondern gewöhnlichen) und Kolophonium höher liegen wie beim StyraX selbst. In ähnlicher Weise befürworten Beckurts und Brüche zum Nachweis von Verfälschungen die E.-Z., Jodzahl und V.-Z. h.; speziell die Jodzahl und das spez. Gew. glaubt Evers für die Prüfung empfehlen zu können.

Hirschsohn untersuchte mehrere Proben auf die von Petroläther aufgenommenen bei 17° C und 120° C getrockneten Mengen und fand folgende Werte:

	% löslich	
	bei 17° C	120° C getrocknet
1.	59,12 %	52,09 %
2.	43,30 %	32,82 %
3.	54,76 %	47,98 %

Nach dem Erhitzen auf 120° C waren die Rückstände farblos, fast geruchlos, ölig, bald krystallinisch erstarrend.

Eine Verfälschung mit Terpentin soll sich nach Hager mit Petroläther nachweisen lassen.

A. Kremel fand:

S.-Z. d.	47,6
E.-Z.	31,9
V.-Z. h.	79,5

Die Werte wurden nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) erhalten.

v. Schmidt und Erban fanden:

S.-Z. d.	179,5
E.-Z.	68,8
V.-Z. h.	198,3

Löslichkeit in:

Alkohol	} teilw. löslich	Petroläther	unlöslich
Äther		Aceton	} teilw. löslich
Methylalkohol		Eisessig	
Amylalkohol		Chloroform	
Benzol		Schwefelkohlenstoff	wenig löslich
		Terpentinöl	teilw. löslich

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurde, wie oben bei Kremel bestimmt.

E. Dieterich fand:

vom Extrakt	{ S.-Z. d.	37,19—96,65
	{ E.-Z.	74,60—168,00
	{ V.-Z. h.	134,60—249,00
% Asche		0,07—1,20 %
% Verlust bei 100° C		10,25—40,15 %

Löslichkeit in:

Alkohol 90%	56,14—84,00%
Essigäther	69,20—73,60%
Chloroform	69,20—72,60%
Äther	65,80—82,80%
Benzol	64,80—74,80%
Terpentinöl	54,40—57,80%
Schwefelkohlenstoff	62,30—67,80%
Petroläther	15,00—19,40%

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden wie oben bei Kremel, jedoch unter Verwendung der alkoholischen Lösung des alkoholischen Extraktes festgestellt.

Beckurts und Brüche fanden:

	Löslichkeit im gleichen		S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
	Spez. Gew.	Volumen Alkohol			
1.	1,116	61%	80	113	193
2.	1,121	72%	91	120	214
3.	1,113	62%	68	112	180
4.	1,113	66%	69	153	222
5.	1,120	71%	75	130	205
6.	1,118	64%	93	115	208

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden ebenfalls nach der meist üblichen Methode festgestellt, nur ist nicht genau ersichtlich, ob die unfiltrierte Lösung, also das Rohprodukt direkt oder eine alkoholische Lösung eines Extraktes verwendet wurde.

Auch K. Dieterich hat Zahlen — aus dem Extrakt gewonnen — mitgeteilt, und zwar folgende:

	I	II	
% Verlust bei 100° C	19,43	24,05	
% Asche	0,35	0,71	
% in Alkohol löslich	77,43	73,87	
% in Alkohol unlöslich	4,23	3,36	
vom Extrakt { S.-Z. d.	57,51	57,90	59,41
{ E.-Z.	—	—	—
{ V.-Z. h.	—	—	—

Die S.-Z. d. wurde unter Verwendung der alkoholischen Lösung, des alkoholischen Extraktes festgestellt:

Evers fand für gereinigten, entwässerten Styrax:

vom Extrakt {	Spez. Gew.	1,119	1,117	1,119	1,120
	S.-Z. d.	52,2	56,7	—	—
	E.-Z.	184,2	173,5	—	—
	V.-Z. h.	236,4	230,2	—	—

Außerdem empfiehlt er zum Nachweis von Verfälschungen Bestimmung der J.-Z. Diese ist aber beim Styrax nicht sehr zuverlässig.

Um nun Zahlen zu erhalten, welche unter allen Umständen der unveränderten Droge entsprechen und um eine Grundlage für die Beurteilung der Handelsprodukte zu schaffen, hat K. Dieterich ganz reine Styraxsorten — direkt vom Stammbaum, authentisch echt — untersucht und im Vergleich hierzu zahlreiche Handelssorten zur Prüfung herangezogen.

Die K. Dieterichsche Methode beabsichtigt vor allem die Verwendung der alkoholischen Lösung des Rohstyrax ohne Filtration an Stelle der bisherigen Extrakte und Erzielung einer hellen gut titrierbaren Verseifungsflüssigkeit auf kaltem Wege. Diese Methode ist auf zahlreichen Vorversuchen aufgebaut, welche jedoch nicht hier Platz finden können, sondern in der Originalarbeit eingesehen werden müssen.

Speziell sei auch noch auf die vergleichenden Versuche hingewiesen, welche dieser Autor zwischen dem Rohprodukte und dem Extrakt anstellte. Folgende kurze Aufstellung mag dies erläutern:

I. Unveränderte Droge:

S.-Z. d. . . .	49,045	50,053
V.-Z. k. . . .	156,726	157,460

II. Alkoholischer Extrakt, die Zahlen auf 1 g Extrakt, nicht auf 1 g Rohprodukt berechnet:

S.-Z. d. . . .	55,040	56,297
V.-Z. k. . . .	194,300	194,565

III. Alkoholischer Extrakt, die Zahlen auf 1 g Rohprodukt, nicht auf 1 g Extrakt berechnet:

S.-Z. d. . . .	40,208	40,873
V.-Z. h. . . .	141,913	142,122

Aus diesen Versuchen geht wohl beweisend hervor, daß

a) die Zahlen, welche aus dem Extrakt gewonnen und auf Extrakt berechnet sind, viel höher liegen als die aus dem Rohprodukt, da sie mehr als 1 g Ausgangsmaterial entsprechen; die so erhaltenen Zahlen dürfen also keinesfalls mit den Verseifungszahlen des Rohproduktes gleichgestellt oder als für das Rohprodukt maßgebend bezeichnet werden;

b) die Zahlen, welche aus dem Extrakt gewonnen und auf 1 g Rohprodukt berechnet wurden, viel tiefer liegen als die aus dem Rohprodukt, da bei der Gewinnung des Extraktes die flüchtigen Teile verloren gehen;

c) im allgemeinen alle aus dem Extrakt gewonnenen Zahlen keinesfalls mit denen aus dem Rohprodukt gewonnenen stimmen und keinesfalls für einen Schluß auf dasselbe maßgebend sein können, daß vielmehr nur die Zahlen des Rohproduktes für die Beurteilung desselben brauchbar sind.

K. Dieterich faßte seine Methode folgendermaßen zusammen:

a) *Verlust bei 100° C.*

Man trocknet 2 g StyraX im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

b) *Bestimmung des alkohollöslichen Anteils.*

10 g StyraX wiegt man in ein Becherglas von etwa 200 ccm Inhalt, löst durch Erwärmen in 100 ccm Alkohol von 96%, filtriert durch ein trockenes, gewogenes Filter in eine tarierte Porzellanschale und wäscht Becherglas und Filter mit 50 ccm heißem Alkohol nach. Die Filtrate

dampft man ein und trocknet den Rückstand bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht. Mit der Schale wägt man zweckmäßig einen kleinen Glasstab, welchen man zum Umrühren des Harzrückstandes beim Trocknen benützt. Um das beim Eindampfen von Harzlösungen so lästige Überkriechen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Porzellanschale nicht direkt auf das Wasser- oder Dampfbad zu setzen, sondern auf einer größeren Schale, welche man mit heißem Wasser gefüllt hat, schwimmen zu lassen. Die Harzlösung kriecht dann nicht höher, als das Niveau des heißen Wassers von außen an der schwimmenden Schale beträgt.

Wenn man das Filter und Becherglas ebenfalls trocknet und wägt, erhält man den Gehalt an Schmutz- und Holzteilen der Droge.

c) Bestimmung des alkoholischen Anteils.

Man wägt oben gebliebenen in Alkohol unlöslichen Rückstand und berechnet auf Procente.

d) Asche.

Der oben bei 100° C getrocknete Styrax wird verascht und geglüht, bis gleichbleibendes Gewicht eingetreten ist.

e) S.-Z. d.

ca. 1 g Styrax löst man kalt in 100 ccm 96° igem Alkohol und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm Lauge mit 28,08 multipliziert gibt die S.-Z. d.

f) V.-Z. d.

ca. 1 g Styrax übergießt man in einer Literflasche mit eingeschliffenem Stöpsel mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 50 ccm Benzin, 0,700 spez. Gew. Man läßt 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert dann ohne Wasserzusatz mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge mit 28,08 multipliziert gibt die V.-Z. k.

g) E.-Z. durch Subtraktion der S.-Z. d. von der V.-Z. k.

Hierzu ist noch zu bemerken, daß der Styrax, bevor er zur Analyse kommt, von dem Wasser, welches ihm mechanisch anhängt, zu befreien ist; selbstredend kann für die Bestimmung nur das durch Emulsion gewissermaßen gebundene Wasser in Frage kommen. Ein künstlich hoher Zusatz von Wasser neben der natürlichen, beim Auskochen verbleibenden Menge wird sich ja auch nie durch obenauf schwimmendes Wasser, sondern nur durch gut untergemischtes und emulgiertes Wasser mit Erfolg bewerkstelligen lassen.

Da sich beim Styrax genau 1 g schwer abwiegen läßt, auch das Einwägen in die Enghalsflasche unbequem ist, wirft man zweckmäßig das kleine Glasstäbchen, an dessen Spitze der Styrax haftet, mit in die Flasche hinein. (Vgl. S. 38).

K. Dieterich fand folgende Grenzwerte für die authentisch reinen Styrxsorten:

Echte, direkt bezogene Styrxsorten:

Wasser %	26,21—40,97		
Asche %	0,50—0,92	a. wasserhaltige Droge berech.	
„ %	0,74—1,25	a. wasserfreie	„ „
in Alkohol löslich %	57,14—65,49	a. wasserhaltige	„ „
„ „ „ %	88,75—100,20	a. wasserfreie	„ „
in Alkohol unlöslich	1,45—2,61	a. wasserhaltige	„ „
„ „ „ %	1,97—3,85	a. wasserfreie	„ „
S.-Z. d.	59,38—70,70	a. wasserhaltige	„ „
„ „	87,62—95,81	a. wasserfreie	„ „
E.-Z.	35,42—74,43	a. wasserhaltige	„ „
„	49,84—109,83	a. wasserfreie	„ „
V.-Z. k.	104,67—135,36	a. wasserhaltige	„ „
„	145,62—199,74	a. wasserfreie	„ „

Die zahlreichen untersuchten Handelssorten ergaben folgende Grenzwerte:

Handelssorten von Styrx:

Wasser %	19,58—31,95		
Asche %	0,24—3,64	a. wasserhaltige Droge berech.	
„ %	0,57—4,75	a. wasserfreie	„ „
in Alkohol löslich %	64,90—77,17	a. wasserhaltige	„ „
„ „ „ %	89,62—99,63	a. wasserfreie	„ „
in Alkohol unlöslich %	1,66—7,33	a. wasserhaltige	„ „
„ „ „ %	2,45—9,56	a. wasserfreie	„ „
S.-Z. d.	38,22—72,29	a. wasserhaltige	„ „
„ „	54,96—106,23	a. wasserfreie	„ „
E.-Z.	47,81—110,03	a. wasserhaltige	„ „
„	72,82—142,47	a. wasserfreie	„ „
V.-Z. k.	111,89—187,76	a. wasserhaltige	„ „
„	170,41—233,40	a. wasserfreie	„ „

K. Dieterich schließt daher: „Vergleicht man die Werte der reinen authentisch echten Muster mit denen der Handelsware, so sieht man, daß fast alle Handelssorten — wie beim Perubalsam — verfälscht, unecht oder minderwertig sind. Die Normen der reinen, echten Sorten auf die Handelssorten anzuwenden hieße fast alle Handelsstyrxsorten boykottieren.“

Anselmino, Seitz und Bodländer erhielten 15 Proben authentisch echten, unverfälschten Styrx aus der Provinz Aidin (Kleinasien), eine Probe aus Rhodos und besorgten sich außerdem zur Kontrolle 10 Proben aus deutschen Großdrogenhandlungen, die alle der Untersuchung unterworfen wurden. Für den echten kleinasiatischen Styrx sind gefunden worden:

Trockenverlust	25,5—32,5%
Wassergehalt	22,3—31,5%
Alkohollöslicher Teil	64,8—72,9%
Alkoholunlöslicher Teil . . .	1,0—3,0%
Gesamt-Zimtsäure absolut . .	14,6—19,4%
Auf wasserfreie Dr. berechnet	21,3—25,84%
Freie Zimtsäure abs.	0,08—4,43%
Phenole	19,93—29,42%

Ferner wurden folgende Kennzahlen ermittelt:

	S.-Z.	V.-Z.	E.-Z.	E.-Z. : S.-Z.
Authentischer Styrax aus Kleinasien	45—61	125—147	79—92	1,4 bis 1,9
Auf wasserfreie Droge berechnet	64—80	178—195	107—122	—
Aus dem Handel entnommene Proben	87—99	130—161	41—61	0,5 bis 0,7
Auf wasserfreie Droge berechnet	104—120	165—193	52—74	—

Trotzdem die Proben verschiedener Herkunft waren — aus Rhodos und Aidin —, war ein nennenswerter Unterschied bei den einzelnen authentisch echten Styrax nicht festzustellen. Sehr wichtig ist der Unterschied in dem Verhältnis der E.-Z. zur S.-Z.; es ist möglich, auch hier Rückschlüsse auf die Reinheit oder Verfälschtheit eines Styrax zu ziehen.

Die von K. Dieterich angegebenen Zahlen für authentischen Styrax stimmen mit denen der ebengenannten Autoren nicht überein, so daß sich unwillkürlich die Frage aufdrängt, ob K. Dieterich wirklich echte, unverfälschte Styraxsorten in Händen hatte. Oder ob unverfälschte Styraxsorten so weitgehende Unterschiede aufweisen? Diese Fragen zu klären bedarf es erneuter eingehender Untersuchungen. Auch die von Anselmino und Mitarbeitern untersuchten Handelsstyraxproben waren — wahrscheinlich mit Kolophonium oder Terpentin — verfälscht. K. Dieterich hat schon früher, gelegentlich einer Styraxuntersuchung durch Böhrisch, darauf hingewiesen, daß infolge zunehmenden Alters Umlagerungen und dadurch hervorgerufene Änderungen der Kennzahlen eintreten können; experimentell ist die Frage bis heute jedoch nicht geprüft worden.

Um nun ungefähre Anhaltspunkte für die Aufstellung der als Forderung vorzuschlagenden Grenzwerte zu haben, hat K. Dieterich aus den echten Sorten verfälschte Marken hergestellt und diese untersucht. Derselbe fand folgende, in umstehender Tabelle verzeichnete Werte:

Aus obigen Zahlen geht hervor, daß sämtliche zugesetzte Fremdkörper die Werte des normalen Styrax verändert haben, und zwar haben die fetten Öle die S.-Z. d. herabgedrückt, die E.-Z. und die V.-Z. k. jedoch erhöht. Terpentin hingegen hat die S.-Z. d. — wie schon E. Dieterich (s. w. u.) nachgewiesen hat — bedeutend erhöht, die E.-Z. herabgedrückt. An den übrigen Zahlen ist eine Abnormität nicht zu bemerken. Somit scheinen gerade die S.-Z. d., E. Z. und V.-Z. k. über die Reinheit, und außer ihnen die Bestimmung des alkohollöslichen Anteils über den Wert eines Styrax brauchbare Anhaltspunkte zu geben.

Auf Grund seiner Untersuchungen hatte K. Dieterich Grenzwerte aufgestellt, deren Innehaltung aber von anderen Autoren vielfach bezweifelt wurde. K. Dieterich hatte aber seinerzeit selbst gesagt, daß weitere Erfahrungen gesammelt werden müssen, um zu sehen, ob sie restlos haltbar seien. Heute sehen wir zwar etwas weiter, aber restloser Ausblick ist noch nicht erreicht. Es müßten von zuverlässigen Personen durch Reisen an Ort und Stelle in den verschiedenen Bezirken

Verfälschungen von *Styrax liquidus crudus*.

a = auf wasserhaltige Droge berechnet; b = auf wasserfreie Droge berechnet.

	% Wasser		% Asche		% in Alkohol löslich		% in Alkohol unlöslich		S.-Z. d.		E.-Z.		V.-Z. k.	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Styrax liquidus crudus „authentisch echt“														
+ 20% Olivenöl	33,73	0,62	0,94	96,38	63,87	2,46	1,63	80,96	72,98	110,12	126,63	191,08	127,07	191,74
+ 30% „	28,22	0,47	0,65	98,34	70,59	1,74	1,25	73,95	68,52	103,39	131,42	183,09	136,60	190,32
+ 20% Ricinusöl	33,96	0,51	0,77	98,00	64,72	2,00	1,32	86,84	80,87	112,68	124,05	187,84	125,19	189,57
+ 30% „	29,30	0,33	0,47	98,52	69,95	1,32	0,94	88,45	66,78	101,12	125,19	189,57	131,19	185,55
+ 20% gewöhnl. Terpentin .	39,56	0,61	1,01	98,11	59,30	1,94	1,17	74,06	79,88	112,98	131,31	185,73	48,86	107,93
+ 30% „	34,62	0,53	0,81	96,91	63,36	1,68	1,10	128,54	37,16	61,48	116,78	193,21	35,20	107,05
								84,43	23,01	35,20	107,44	164,34		

und zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und diese dann gründlich untersucht werden. Erst dann könnten wir endgültige Grenzwerte festlegen. Unter Benutzung der bis jetzt gesammelten Erfahrungen schlägt E. Stock vor, folgende Zahlen festzulegen:

1. Wassergehalt nicht über 30%.
 2. Asche nicht über 1%.
 3. Alkohollöslicher Anteil nicht unter 60%.
 4. Alkoholunlöslicher Anteil nicht über 3%.
 5. S.-Z. d. 45—75
 6. E.-Z. 55—70
 7. V.-Z. k. 100 bis 145
- } abgerundet.

Es wäre dann auch weiterhin darüber zu beraten, ob man die von K. Dieterich vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden weiterhin anwendet, oder ob die viel zweckmäßigere neuere Tschirchsche Methode (siehe unter „gereinigter Styrax“) eingeführt wird, denn Einheitlichkeit in den Untersuchungsmethoden muß herrschen. Ahrens ist schon ähnliche Wege wie Tschirch gegangen; er bestimmte den Petrolätherextrakt und fand bei reinen rohen Sorten 37,6—47,6%.

Von diesen Extrakten wurden S.-Z. und V.-Z bestimmt und gefunden:

S.-Z.	36,6— 62,9
V.-Z.	194,0—198,4

Verfälschte Styraxsorten ergaben Petrolätherextrakte von 55,1—63,7% und daraus

S.-Z.	116,3—120,9
V.-Z.	171,6—177,6

Es ist also auch auf diesem Wege möglich, eine Entscheidung zu fällen. Über die Ausführung der Methode siehe unter „gereinigter Styrax“. Gregor und Bamberger teilen folgende Werte mit:

	M.-Z.	
	I	II
Gregor.	4,5	3,6
Bamberger.	0,0	—

Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10. Nach Gorodkow ist Styrax stickstofffrei.

II. Gereinigter Styrax.

Über die Art der Reinigung ist eine große Literatur vorhanden. Während einige Autoren Alkohol, Benzol, Benzin, Petroläther befürworten, schlagen andere Äther vor. Besonders hat sich Mylius um diese Frage verdient gemacht. Derselbe schlägt vor, Petroläther zu nehmen, um das unwirksame Harz nicht mitzulösen. Allerdings sagt Mylius dann wieder an anderer Stelle, daß man die Ölmischung des Styrax nicht mit Olivenöl, sondern Ricinusöl herstellen soll, da Olivenöl das Harz ausscheidet, daß Harz aber beim Liniment wirksam sei. Schlickum und E. Dieterich befürworten den Äther, was auch K. Dieterich tut; nach ihm löst Äther große Mengen vom Styrax und verdunstet am leichtesten, so daß Verluste an Styrax resp. seinen aromatischen Teilen in sehr geringem Maße stattfinden. Die Reinigung mit Alkohol sei demnächst die beste, dann komme Petroläther, Benzin und zuletzt Benzol.

K. Dieterich hat hierüber wieder mit den authentisch reinen, oben beschriebenen echten Styraxsorten Versuche in dieser Richtung angestellt und gefunden, daß Alkohol 65%, Äther 69,5%, Benzin 56,5% und Benzol 64,3% Ausbeute gab. Der mit Alkohol gereinigte Styrax war dunkelbraun, fast ganz klar, der mit Äther emulsionsartig hell, der mit Benzin hellgelb, klar, der mit Benzol braun und klar. Es muß aber hier berücksichtigt werden, daß Äther nur eine geringe Menge Wasser aufnehmen kann, die gereinigte Droge also stark wasserhaltig ist. Dadurch wird der Ausfall der analytischen Kennzahlen stark beeinträchtigt, ein Umstand, auf den auch verschiedene andere Autoren hingewiesen haben. Sollte aber aus praktischen Gründen die Ätherreinigung beibehalten werden, dann ist es erforderlich, die Kennzahlen auf wasserfreie Droge zu berechnen. Außerdem wäre es stets wünschenswert anzugeben, mit welchen Lösungsmitteln der Styrax gereinigt wurde; meist dürfte dies mit Alkohol geschehen und, da dieser sehr viel Wasser aufnehmen kann, ist die Droge wasserfrei.

Evers teilt für gereinigten Styrax folgende Zahlen mit:

	Spez. Gew. bei 100° C	S.-Z. d.	V.-Z. h.	E.-Z.
	1,109	55,7	216,0	160,3
	1,109	67,0	216,0	149,0
	1,114	61,2	211,5	150,3
	1,110	56,0	217,9	161,9
	1,110	56,3	222,3	166,0
	1,111	62,8	221,3	158,5
	1,113	60,2	221,1	160,9
	1,110	58,0	218,6	160,6
	1,109	57,4	218,9	161,5
	1,113	59,0	216,6	157,6
	1,111	56,1	221,2	165,1
Mittel	1,111	59,1	218,3	159,2
Grenzzahlen	1,109—1,114	56,0—67,0	211,5—222,3	149,0—166,0

Die Werte wurden nach der meist üblichen Methode (s. Spez. Teil, Einl.) festgestellt.

Kremel fand:

S.-Z. d.	61,0
E.-Z.	76,0
V.-Z. h.	137,0

Diese Zahlen liegen, trotzdem sie wie die von Evers bestimmt wurden, bedeutend tiefer.

E. Dieterich fand:

S.-Z. d.	56,94—84,00
E.-Z.	105,77—173,00
V.-Z. h.	178,45—257,00
Asche	0,00—0,14%
Verlust bei 100° C	5,06—12,63%
in Petroläther löslich	37,54—58,96%
in Petroläther unlöslich	37,00—63,15%
in Alkohol von 90%	fast vollständig bis vollständig löslich
in Äther	93,14% bis vollständig löslich
in Chloroform	fast vollständig bis vollständig löslich
in Essigäther	vollständig löslich
in Benzol	95,75% bis fast vollständig löslich
in Petroläther	38,18—62,19%
in Terpentinöl	81,80—99,55%
in Schwefelkohlenstoff	86,80—93,39%

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurde wie oben bei Kremel festgestellt.

K. Dieterich hat, wie schon eingangs erwähnt, auch depurierte Styraxproben untersucht und vor allem Zahlen für die depurierten, authentisch echten Styraxsorten geschaffen. Die Methode, nach welcher K. Dieterich unter Verwendung des Rohproduktes, nicht eines Extraktes, verfährt, ist schon oben unter Styrax crudus in extenso angegeben.

K. Dieterich erhielt für die aus authentisch echten, unverfälschten Styraxsorten unter Verwendung von Äther hergestellten, gereinigten Präparate folgende Grenzwerte:

Wasser	15%		
Asche	0,03%	a. wasserhaltige Droge	berechnet
Asche	0,04%	a. wasserfreie	„ „
S.-Z. d.	85,97— 88,51	a. wasserhaltige	„ „
S.-Z. d.	101,73—104,73	a. wasserfreie	„ „
E.-Z.	52,11— 52,26	a. wasserhaltige	„ „
E.-Z.	61,66— 61,84	a. wasserfreie	„ „
V.-Z. k.	138,23—140,62	a. wasserhaltige	„ „
V.-Z. k.	163,57—166,39	a. wasserfreie	„ „

Nach derselben Methode untersucht gaben zahlreiche Handels-
sorten von depuriertem Styrax folgende Grenzwerte:

Wasser	5,91— 10,35%		
Asche	0,01— 0,47%	a. wasserhaltige Droge	berechnet
Asche	0,01— 0,52%	a. wasserfreie	„ „
S.-Z. d.	59,69— 95,06	a. wasserhaltige	„ „
S.-Z. d.	63,45—116,15	a. wasserfreie	„ „
E.-Z.	54,07—129,44	a. wasserhaltige	„ „
E.-Z.	66,08—137,27	a. wasserfreie	„ „
V.-Z. k.	148,16—192,61	a. wasserhaltige	„ „
V.-Z. k.	181,05—208,66	a. wasserfreie	„ „

Wetzel fand für Styrax dep.:

S.-Z. d.	49,4—95,4
S.-Z. ind.	54,6—97,0
V.-Z. k.	156,1—181,2

Tschirch und van Itallie fanden:

S.-Z. d.	81,0
V.-Z. h.	179,0

U. S. A. X verlangt:

S.-Z. d.	56—85
V.-Z. h.	160—200

Hooper untersuchte ebenfalls 4 Styraxsorten dep. des Handels,
wie sie für medizinische Zwecke in Indien verwendet werden, und
fand:

	Bombay-	Kalkutta-	Türkischer	Französischer
	Styrax			
Flüchtige Bestandteile	—	—	40,0%	31,5%
Nichtflüchtige „	—	—	60,0%	68,5%
In Alkohol unlöslich .	—	—	3,7%	1,7%
Verlust bei 100° C . .	10,65%	43,65%	—	—
Harze	88,74%	55,02%	—	—
Asche	0,61%	0,33%	1,1%	0,4%
S.-Z.	57,04	55,10	43,32	83,36
E.-Z.	—	—	75,12	72,27
V.-Z.	182,09	129,20	118,44	155,61
J.-Z.	63,6	54,6	46,0	94,7
In Petroläther löslich .	—	—	23,37%	48,12%
In Petroläther unlöslich	—	—	35,59%	15,12%
S.-Z. des Petroläther- extrakts	—	—	34,66	121,02
Zimtsäure	21,8%	2,2%	14,7%	4,0%

Man ersieht, in welcher gefährlicher Weise hier die Fälscher zu Werk
gegangen sind.

P. Bohrisch fand für 4 Proben:

	1	2	3	4
Aussehen	bräunlich mit flockiger Ausscheidung	wie 1	klar, bräunlichgelb	wie 3
Geruch	spez. styraxartig	spez. styraxartig	eigent. nach Zimtöl	eigent. nach Zimtöl
Spez. Gew. 15%	1,046	1,060	1,035	—
S.-Z.	106,7	110,5	127,8	111,4
E.-Z.	64,0	64,9	59,1	70,9
V.-Z.	170,7	175,4	186,9	182,3
Petrolätherextrakt	88,04%	85,04%	96,8%	83,3%
S.-Z. des Petrolätherextraktes	112,1	115,7	124,0	117,2
E.-Z. des Petrolätherextraktes	64,2	62,2	58,7	60,0
V.-Z. des Petrolätherextraktes	176,3	177,9	182,7	177,2
Zimtsäuregehalt	5,1%	4,3%	0%	0%
Auskochen des Styrax mit Wasser	mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat deutlicher Geruch nach Bittermandelöl	wie bei 1 aber schwächer	mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat kein Geruch nach Bittermandelöl	wie bei 3
Verdampfen des Filtrates	mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat erwärmt, wasserhell, nach Bittermandelöl riechend	wie bei 1	mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat erwärmt, feine braune Flocken, kein Geruch nach Bittermandelöl	mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat erwärmt, wasserhell, kein Geruch nach Bittermandelöl

Probe 1 stammte aus der pharmakognostischen Sammlung der Tierärztlichen Hochschule in Dresden; 2 war von K. Dieterich als „echt“ zur Verfügung gestellt (beide stammten aus der Zeit von vor 1914); 3 von einer Prager Drogenfirma, 4 von einem befreundeten Apotheker.

Wie schon bei den nicht gereinigten Handelssorten, so sind auch hier im Vergleich zu dem Normalmuster bei den gereinigten Handelssorten sehr große Schwankungen zu konstatieren, was bei dem schon so wechselnd zusammengesetzten Ausgangsmaterial nicht Wunder nehmen kann.

Betrachtet man diese Zahlen genauer, kommt man unwillkürlich zu der Überzeugung, daß es augenblicklich sehr schwer ist, bindende Grenzzahlen aufzustellen. K. Dieterich hat auf Grund seiner Untersuchungen solche aufgestellt, die aber heute nicht mehr ganz durchführbar sind.

E. Stock möchte daher, in Anlehnung an den K. Dieterichschen Vorschlag folgende Grenzzahlen zur Annahme empfehlen:

Wassergehalt höchstens	15%
Asche höchstens	0,5%
S.-Z. d.	50—90
V.-Z. k.	150—180

bemerkt aber ausdrücklich, daß die Bestimmung dieser Zahlen nicht allein maßgebend ist, über die Reinheit eines Styrax dep. zu entscheiden.

Für den Aschengehalt verlangen:

Pharm. Helv. IV.	1,0%
Pharm. Austr. VIII	0,5%
Pharm. U. S. A. IX	1,0%

Liegt der Verdacht vor, daß der Styrax dep. mit Kolophonium, Fichtenharz, fetten Ölen oder Terpentin verfälscht ist, muß die Petrolätherextraktmethode nach Ahrens herangezogen werden, die gute Dienste leistet. Sie beruht darauf, daß sich Styrax nur teilweise in Petroläther löst, die eben genannten Verfälschungsmittel aber restlos oder bis auf einen kleinen Teil. Eine Erhöhung des Petrolätherextraktes würde also auf eine Verfälschung mit den genannten Stoffen hinweisen. Von dem erhaltenen Extrakt werden weiter S.-Z. und V.-Z. bestimmt. Styrax hat eine niedrige S.-Z., dagegen eine hohe V.-Z., Kolophonium eine fast gleiche S.-Z. und V.-Z. Verschiebt sich der Wert für S.-Z. und V.-Z., kann man auf Kolophoniumzusatz schließen.

Die Ausführung der Methode geschieht wie folgt:

5 g gereinigter Styrax werden in einem kleinen innen rauhen Porzellanmörser mit 5 g gereinigtem Seesand verrieben und mit 20 ccm Petroläther übergossen. Dann wird mit dem Pistill sorgfältig durchgeknetet und nach kurzem Absetzenlassen vorsichtig vom Rückstand abgegossen. Die Durchknetung mit Petroläther wird noch viermal wiederholt und die vereinigten Auszüge nach längerem Stehenlassen in einem gewogenen Kolben filtriert. Der Petroläther wird verdunstet und der Rückstand im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er ist bei normalem Styrax hellgelb gefärbt, sehr dickflüssig, von angenehmem Geruch und stark lichtbrechend; starke Verfälschung mit Kolophonium macht sich hier bereits durch die dunklere Farbe und durch den Geruch sowie dadurch, daß der Rückstand nicht mehr fließt, bemerkbar.

Der gewogene Extraktionsrückstand wird nunmehr in etwa 30 ccm kaltem, neutralem Alkohol (95 Vol.-%) aufgelöst und die Lösung mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und Phenolphthalein zur Rötung titriert; dann werden weitere 25 ccm der Lauge zugefügt, der Kolben gut verschlossen und nach 24stündigem Stehen die nicht verbrauchte Lauge mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurücktitriert. Aus den verbrauchten Laugen- und Säuremengen wird die S.-Z. und V.-Z. des Petrolätherextraktes berechnet.

Nach den Untersuchungen von L. van Itallie und N. J. van Eerde kann ein Kolophoniumzusatz auch wie folgt nachgewiesen werden:

Etwa 0,5 g Styrax vermischt man mit der 10fachen Menge 10% igen Ammoniak und macht durch gelindes Erwärmen flüssig. Hierauf wird kräftig geschüttelt. Ein eintretender Schaum soll in 10 Minuten verschwunden sein, auch darf die Mischung nach 24 Stunden keine Gallertbildung zeigen.

Es wurde schon oben erwähnt, daß Tschirch bei der Untersuchung der Harze und Balsame neue Wege einschlägt. Auch beim *Styrax* ist diese Methode erfolgreich angewandt worden, wenn sich auch noch kein umfangreiches Zahlenmaterial herbeischaffen läßt.

Tschirch und Wetzel schlagen folgenden Arbeitsgang vor, der sowohl für *Styrax crud.* wie auch *dep.* zur Anwendung kommt:

2 g *Styrax crud.* oder *dep.* wiegt man in einem tarierten Kolben ab, schüttelt mit 40 g Äther gut durch bis der Balsam vollständig zerfallen ist und sammelt nach gutem Absetzenlassen auf einem tarierten Filter das braune (bei *dep.* hellbräunliche) in Äther Unlösliche. Mit etwas Äther nachgespült und getrocknet, darf das in Äther Unlösliche nicht mehr als 0,2 g (bei *dep.* 0,04 g) betragen. Die schwach gelbliche Ätherlösung gießt man jetzt vorsichtig und langsam in 130 g (bei *dep.* in 160 g) Petroläther (Sdp. bis 40° C), der vorher in einem tarierten Kolben abzuwiegen ist. Der entstehende flockige Niederschlag ist unbedingt sofort auf einem tarierten Filter zu sammeln, gut mit etwas reinem Petroläther nachzuwaschen und nach Verdunsten des anhaftenden Petroläthers im Exsiccator über Schwefelsäure einige Stunden zu trocknen. Gewogen darf der Niederschlag nicht weniger als 0,05 g und nicht mehr als 0,13 g (bei *dep.* 0,13—0,15 g) betragen. Von dem farblosen Filtrat destilliert man den Äther-Petroläther ab, löst den Rückstand in etwas Äther und spült ihn in eine tarierte Porzellanschale. Um das lästige Überkriegen der Harzlösung beim Verdunsten des Äthers zu vermeiden, ist die tarierte Porzellanschale in eine größere, die mit Wasser angefüllt ist, zu stellen. Den gelben Rückstand trocknet man bei 60—70° C im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht. Der Rückstand darf nicht weniger als 1,26 und nicht mehr als 1,30 g (bei *dep.* 1,73—1,80 g) betragen. Der Verlust, also der Wassergehalt, darf nicht mehr als 0,6 g = 30% (bei *dep.* 0,1 g = 5%) ausmachen.

Von dem Niederschlag sowie von dem Rückstand des Filtrates ist die S.-Z. und V.-Z. genau nach derselben Vorschrift wie bei *Siam-Benzoe* angegeben, zu bestimmen.

Von dem Rückstand des Filtrates betrage die

S.-Z.	56—115
V.-Z.	159—200

Ferner ist es sehr wichtig, den Gehalt an Zimtsäure zu bestimmen. Wie man aus den vorher genannten Analysendaten ersehen kann, sind *Styrax*sorten im Handel, deren Zimtsäuregehalt außerordentlich gering ist. K. Dieterich hat zwar die Vermutung ausgesprochen, daß mit zunehmendem Alter der Zimtsäuregehalt infolge von Umlagerungen abnehme; diese Annahme ist aber durchaus nicht bewiesen und so wird man stets einen *Styrax* mit geringem Zimtsäuregehalt als verdächtig ansprechen, auch wenn sonst die Kennzahlen in den üblichen Grenzen liegen. Für die Zimtsäurebestimmung stehen uns verschiedene Methoden zur Verfügung.

Zimtsäurebestimmung nach van Itallie und Lemkes.

Man kocht 1 g (genau gewogen!) *Styrax* mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge 1 Stunde am Rückflußkühler, dampft die Mischung im Wasserbade ab, löst den Rückstand in 25 ccm Wasser, schüttelt im Scheidetrichter mit 20 ccm Äther und sammelt die wässrige Flüssigkeit. Die Ätherschicht wird zweimal mit je 5 ccm Wasser geschüttelt. Alsdann vereinigt man die wässrigen Flüssigkeiten in einem Literkolben, verdünnt mit Wasser auf etwa 950 ccm, setzt 10 ccm verd. Schwefelsäure hinzu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Man filtriert die Flüssigkeit und setze zu 100 ccm Filtrat 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Kaliumbromatlösung,

1 g Kaliumbromid und 5 ccm Schwefelsäure. Nach 15 Minuten setzt man 1 g Kaliumjodid zu und titriert nach 5 Minuten mit $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat. Hierzu

dürfen nicht mehr als 6,5 ccm verbraucht werden. Jedes ccm $\frac{n}{10}$ -Kaliumbromat zeigt 5,4 g Zimtsäure an. Hierbei ist als Mindestgehalt 25% Zimtsäure angenommen.

Zimtsäurebestimmung nach Hill und Cocking.

2,5 g Styrax werden durch 1 stündiges Kochen am Rückflußkühler mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge verseift, worauf man den Alkohol abdunstet und die verseifte Masse in 50 ccm Wasser löst. Die wässrige Lösung wird mit 20 ccm Äther geschüttelt, zum Absetzen hingestellt und der Äther hierauf abgetrennt. Man wäscht den Äther nun dreimal mit je 5 ccm Wasser und mischt die Waschwässer mit der Seifenlösung, die man mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und daraus das Gemisch der Zimtsäure mit den Harzsäuren durch viermaliges Schütteln mit Äther gewinnt. Die ätherische Lösung wird nun nach Waschen mit Wasser in einen 200 ccm fassenden Kolben gegeben und der Äther daraus abdestilliert. Zum Rückstande gibt man 100 ccm Wasser und kocht ihn 15 Minuten lang stark am Rückflußkühler. Die heiße Flüssigkeit wird filtriert, worauf man sie auf 15° C abkühlen läßt und die Zimtsäurekrystalle auf einem gewogenen Filter sammelt. Mit dem Filtrate wiederholt man die Extraktion noch dreimal oder so lange, bis keine Abscheidung von Zimtsäure mehr eintritt, worauf man das Filter zwischen Filtrierpapier ausdrückt und dann über Schwefelsäure trocknet und wägt. Zum Resultate ist 0,03 g hinzuaddieren als Faktor der Löslichkeit der Zimtsäure in Wasser.

Nach diesem Verfahren fanden Hill und Cocking bei 5 Mustern echtem, gereinigten Styrax Zimtsäuregehalte von 21,6 bis 30,7%.

Beim Vorliegen ganz geringer Mengen Substanz kann die Mikrosublimation und der mikrochemische Nachweis der Zimtsäure erfolgen, wie es Tunmann mit so großem Erfolg bei einer ganzen Reihe von Harzen gezeigt hat. Der Autor sagt über den Nachweis der Zimtsäure folgendes:

Die schönsten Sublimate liefert von den in den Harzen vorkommenden Körpern die Zimtsäure.

Bekanntlich tritt die Zimtsäure, frei und als Ester, in vielen pflanzlichen Sekreten auf; sie dient der Pflanze ebenso wie die Benzoesäure als Schutzmittel. Reine Zimtsäure sublimiert leicht unzersetzt auf der Asbestplatte. Die Krystalle scheiden sich in wenigen Augenblicken ab und polarisieren lebhaft, anfangs in grau, später in allen Farben. Selten entstehen kurze Nadeln (10 μ), meist recht charakteristische Plättchen, die oft zu mehreren verwachsen sind. Die schönsten Krystalle sind am Rande des Sublimates. Die Krystallformen der Zimtsäure erleichtern die Diagnose ungemein. Die Abb. 32 zeigt Mikrosublimate der Zimtsäure rein (*a*), aus Styrax (*b*), aus Tolubalsam (*c*), aus Perubalsam (*d*) und solche von Dibromzimtsäure (*e*).

Bei der Untersuchung muß die Benzoesäure berücksichtigt werden, da beide Säuren oft nebeneinander auftreten. Die Unterscheidung beider Säuren ist leicht. Während sich die Benzoesäure in den ersten Sublimaten befindet, geht die Zimtsäure erst später über. Die Benzoesäurekrystalle erscheinen bei gekreuzten Nicols nur grau, löschen nicht vollständig aus und sind selten gut ausgebildet. Die Krystalle der Zimtsäure (und ihrer Ester) leuchten prächtig in allen Farben auf, besitzen schiefe Auslöschung und sind vorzüglich entwickelt. Selbst die Zerrformen der Zimtsäure, die aus kleinen Täfelchen zusammengesetzt sind, zeigen diese Eigenschaften. Läßt man das Sublimat einige Tage an der Luft liegen, haben sich die Benzoesäurekrystalle vollständig verflüchtigt. Setzt man Silbernitrat zu, werden die Krystalle von der Zimtsäure und ihrer Ester unansehnlich zum Teil braun, verlieren im polarisierten Licht ihre prächtigen Farben und leuchten nur noch schwach

grau auf; sie gehen zum großen Teil in Lösung. Benzoessäurekrystalle lösen sich zwar auf, erscheinen aber bald wieder in besser ausgebildeten Krystallen und polarisieren lebhaft.

Bromdämpfe verwandeln die Zimtsäure zunächst in braungelbe Tropfen, während Benzoessäure farblos bleibt. Nach ½stündigem Liegen des Sublimats auf der Bromflasche fügt man eine Spur Schwefelkohlenstoff zu, bedeckt mit dem Deckgläschen und läßt einige Zeit liegen. Die Zimtsäure findet sich nun in büschelförmig angeordneten Blättchen als Dibromzimtsäure auskrystallisiert. Die Krystalle stehen meist senkrecht auf dem Objektträger und erscheinen daher als feine Nadeln.

Da die Sublimation in wenigen Minuten ausgeführt werden kann, ist diese

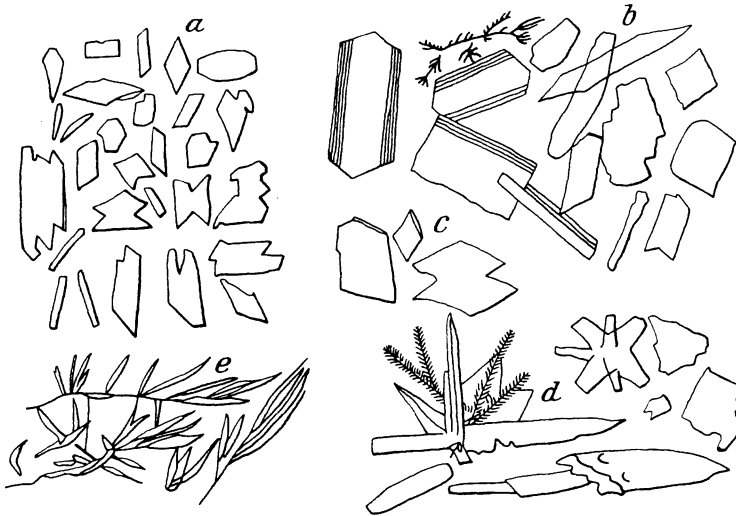


Abb. 32.

- a) Mikrosublimat von Zimtsäure.
 b) Krystalle von Zimtsäure (und Ester) im Sublimat von Styrax.
 c) Aus Tolubalsam sublimierte Krystalle von Zimtsäure.
 d) Sublimat von Perubalsam.
 e) Aus den Sublimaten von b, c und d mit Bromdampf direkt am Objektträger erhaltene Krystalle von Dibromzimtsäure (nach Tumann).

Methode ein wertvolles Hilfsmittel und ersetzt in vielen Fällen eine umständliche makrochemische Untersuchung, die zum Teil sehr viel Substanz erfordert.

III. *Styrax crudus colatus*.

Unter diesem Namen existiert ein Produkt im Handel, welches durch Kolieren von Schmutz, Holz, Harz und Wasser möglichst befreit ist. Da auch hierüber Zahlen vorhanden sind, so mögen dieselben an dieser Stelle Platz finden:

E. Dieterich fand:

vom Extrakt	{ S.-Z. d. . . .	63,03— 88,04
	{ E.-Z.	139,02—140,99
	{ V.-Z. h. . . .	203,13—227,16

Die Zahlen wurden vom Extrakt nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) bestimmt.

K. Dieterich fand für *Styrax crudus colatus* aus Handelssorten hergestellt:

Verlust bei 100° C	27,00—34,75 %
Asche	0,00—1,02 %
in Alkohol löslich	66,4 %
„ „ unlöslich	2,1 %

K. Dieterich hat weiterhin aus den erwähnten authentischen *Styrax*sorten einen *Styrax crudus colatus* hergestellt und denselben unter Verwendung des Rohproduktes, nicht eines Extraktes nach seiner unter *Styrax liquidus crudus in extenso* wiedergegebenen Methode untersucht.

Derselbe fand folgende Zahlen:

Wasser	%	37,83
Asche a. wasserhaltige Droge berechnet	%	0,57
„ a. wasserfreie „ „	%	0,92
in Alkohol löslich . a. wasserhaltige „ „	%	60,83
„ „ „ a. wasserfreie „ „	%	97,84
in Alkohol unlöslich a. wasserhaltige „ „	%	1,19
„ „ „ a. wasserfreie „ „	%	1,94
S.-Z. d. a. wasserhaltige „ „	%	70,18—70,89
„ a. wasserfreie „ „	%	110,03—112,88
E.-Z. a. wasserhaltige „ „	%	35,91—39,74
„ a. wasserfreie „ „	%	57,76—63,49
V.-Z. h. a. wasserhaltige „ „	%	106,09—110,36
„ a. wasserfreie „ „	%	170,64—177,52

IV. *Styrax calamitus*.

Der *Styrax calamitus* (gemeine *Styrax*) wird aus den Preßrückständen gewonnen, die beim Bereiten des flüssigen *Styrax* zurückbleiben. Er findet in der Hauptsache zu technischen Zwecken Verwendung. Die Abfälle enthalten meist noch bis zu 50% Balsam, werden mit gewöhnlicheren *Styrax*sorten und anderen wohlriechenden Harzen oder Rinden zusammengegeben und bis zum Braunwerden erhitzt.

Er bildet braune erdige Massen von *styraxartigem*, aber oft etwas dämpfem Geruch. Gewebsreste sind unter dem Mikroskop erst deutlich zu erkennen, wenn man mit Alkohol und dann mit verdünnter Chromsäure, die etwas Schwefelsäure enthält, behandelt.

Analysenzahlen über dieses Produkt liegen nicht vor.

Caesar und Loretz bestimmten die Asche und in 10%iger Salzsäure unlösliche Anteile und fanden:

	Asche	in HCl unlösl.
<i>Styrax calamitus</i> , min. conc. .	5,1 %	1,2 %
„ „ in Körnern .	5,0 %	1,3 %
„ „	3,6—5,0 %	0,8—1,76 %

Das ätherische Öl aus orientalischem *Styrax* ist oft untersucht worden, wird auch selbst stark verfälscht.

Styrax liefert bei der Wasserdampfdestillation 0,5%, bei Anwendung von gespanntem Dampf 1% ätherisches Öl. Es ist eine hellgelbe bis dunkelbraune, angenehm riechende Flüssigkeit, die je nach der angewendeten Destillationsart verschieden ausfällt. Sind die Kohlen-

wasserstoffe reichlicher vertreten, ist das Öl leichter als Wasser; bei größerem Gehalt an Alkoholen und Zimtsäureestern schwerer als Wasser.

Spez. Gew.	0,890—1,06
a_D	— 38° bis + 0° 30'
n_D^{20}	1,53950—1,56528
S.-Z.	0,5—33
E.-Z.	0,5—130

löslich in 1 Vol. 70%igem Alkohol, bei Zusatz von 2—5 Vol. tritt meist Opalescenz ein; in 80%igem Alkohol ist es in jedem Verhältnis löslich, doch zeigt auch hier die verdünnte Lösung Opalescenz. Öle mit hoher E.-Z. sind weniger leicht löslich.

Literatur.

Beckurts u. Brüche, A. d. Ph. Bd. 230; 84. — Biel, A. d. Ph. Bd. 227; 367; Bd. 218; 312. — Dieterich, E., I.-D. d. H. A. 20, 32; Ph. C. 1886, 192. — Dieterich, K., H. A. 1896, 103; 1897, 99; Ph. C. 1898, Nr. 20; 1899, Nr. 28 u. 29. — Evers, Ph.-Ztg. 1896, Nr. 81. — Gehe & Co., Ph. C. 1883, 444. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Guibourt, Ph. C. 1896, 354. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 325. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Maisch, A. d. Ph. Bd. 206; 545. — Mylius, Ph. C. 1883, 108, 139; 1888, 627; A. d. Ph. Bd. 224; 1025. — Schlickum, Ph. C. 1883, 162. — v. Schmidt u. Erban, R.-E. 5; 142—143. — Gildemeister u. Hoffmann, Die äther. Öle 3, 561. — Jönsson, Farm. 1921, 205. — Caesar u. Loretz, G.-B. u. H.-B. 1925, 133; 1927, 121. — Anselmino, Seitz, Bodländer, Arb. a. d. Reichsgesundheitsamt 1926, 162. — Tumann, Ph. C. 1913, 133. — van Itallie u. Lemkes, Pharm. Weekbl. 1918, 142. — Wetzels, I.-D. Bern 1927. — van Itallie u. van Eerde, Pharm. Weekbl. 1925, 510. — Bohrisch, Ph. C. 1920, 335; 1925, 359. — Zörnig, A. d. Ph. 1925, 197. — Hooper, Pharm. Journ. 1906, 107. — Ahrens, Ztschr. f. öff. Chem. 1912, 267. — Ahrens u. Helt, Ber. d. Ph. Ges. 1903, 2. — Langkopf, Ph. C. 1910, 323. — Weigel, Ph. C. 1904, 1. — Fourneau u. Crespo, Soc. chim. de France 1920, 60. — Tschirch, H. u. H., 2. Aufl.; H. d. Pha., 2; 3. — Tschirch u. van Itallie, A. d. Ph. 1901, 532, 690. — Gorodkow, Ch.-Ztg. 1900, Rep. 193. — Wolff, Die natürl. Harze. — Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, Bd. 1. — Adler, I.-D. Basel 1900.

66. Tacamahak.

Resina Tacamahaca.

Abstammung und Heimat. Das amerikanische und westindische Tacamahaca von *Jcica heptaphyllum* und *Elaphyrum tomentosum*, Burseraceen; das ostindische Tacamahaca von *Calophyllum Inophyllum*; das Bourbon-T. von *Calophyllum Tacamahaca*, Burseraceen. Im allgemeinen ist die Abstammung unsicher.

Ostindien, Maskarenen, Amerika.

Chemische Bestandteile. K. Dieterich ist der Meinung, daß es ähnlich zusammengefaßt ist wie Elemi und Anime. — Die Untersuchung eines Tacamahak nicht bekannter Herkunft ist von Tschirch und Saal durchgeführt worden; dieselben fanden: Gummi 3%, Tacamahinsäure $C_{43}H_{72}O_2$ $\frac{1}{2}$ %, Tacamaholsäure $C_{15}H_{36}O_2$ $\frac{1}{2}$ %, ätherisches Öl 3%, α -Takoresen $C_{21}H_{34}O$ 50%, β -Takoresen $C_{15}H_{26}O$ 30%, Bitterstoff $\frac{1}{2}$ %, Verunreinigungen 10%. Das Harz gehörte nicht zur Elemigruppe.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Tacamahak wird im allgemeinen als „westindische Anime“ bezeichnet, trotzdem Anime (s. d. und Elemi) wohl ähnliche, aber entschieden andere Harzkörper sind.

Das ostindische Tacamahak (alba, orientalis) stellt ein gelbliches, graubraunes, halb durchsichtiges, fettglänzendes, weiches und klebriges Harz von lavendelartigem Geruch und gewürzhaft bitterem Geschmack dar.

Das Bourbon-Tacamahak oder der „Marienbalsam“ ist ein weiches, dunkelblaugrünes, klebendes, etwas nach Foenum graecum riechendes, in Alkohol nur teilweise lösliches Harz; dasselbe soll mit Carannaharz (s. dort) identisch sein, was jedoch neuerdings bestritten wird.

Das amerikanische Tacamahak (occidentalis) ist ein festes Harz, aus größeren und kleineren Stücken bestehend, etwas durchscheinend, braun, leicht zerbrechlich, auf dem Bruch flach und glänzend. Heute ist nur mehr Tacamahaca alba im Handel anzutreffen. Ein dem Tacamahaca ähnliches Harz von Calophyllum Calaba ist unter dem Namen „Resina Ocuje“ bekannt, jedoch nicht im Handel.

Das von Tschirch und Saal untersuchte Harz bestand aus haselnußgroßen gelben bis gelbbraunlichen Stücken, war klar und durchsichtig und erweichte beim Kauen. Unter dem Mikroskop zeigten sich keine Krystalle.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Resina Anime, verschiedene Elemisorten, überhaupt nahestehende und ähnliche Harzkörper.

Analyse.

Hirschsohn fand für Tacamahak folgende Werte für die in heißem Petroläther löslichen, bei 120° C getrockneten Anteile:

Tacamahaca orientalis	44,11 %	} löslich
schwärzlich graues Tacamahaca	52,93 %	
„ „ „	26,99 %	
Tacamahaca mexicana „	69,64 %	

E. Dieterich hat Jodzahlen von Tacamahaca alba (70,93—77,72) bestimmt und K. Dieterich hat in neuester Zeit mehrere Sorten von Tacamahak untersucht und folgende Werte gefunden:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Bourbon-Tacamahak . . .	38,10	68,22	106,32
	39,06	78,47	117,53
Westindisches Tacamahak	28,40	68,43	96,83
	22,71	75,88	98,59
	20,39	77,33	97,72
	27,75	95,15	122,90
	32,99	38,81	71,80
	34,43	36,57	71,00
Ostindisches Tacamahak	21,41	32,67	54,08
	21,37	37,58	58,95
	22,20	60,90	83,10
	22,60	66,31	88,91

Da die Tacamahakharze sehr unrein, vielleicht auch mehr oder minder Kunstprodukte sind, so dürfen die Schwankungen, welche die

einzelnen Sorten zeigen, nicht Wunder nehmen. Die Werte der ostindischen Tacamahake liegen — was bemerkenswert ist — unter dem westindischen Produkt.

Alle oben mitgeteilten Werte wurden nach der meist üblichen Methode (vgl. Spez. T., Einl.) erhalten. Die von demselben Autor früher mitgeteilten V.-Z. (20—50) auf kaltem Wege sollen nicht haltbar sein, da Tacamahak kalt nicht verseifbar sei. Vergleichszahlen lagen seinerzeit nicht vor.

Tschirch und Saal fanden für das von ihnen untersuchte Tacamahak: das in Äther gelöste und aus demselben nach Abdestillieren erhaltene Harz war weingelb. Schm.P. 85—87° C.

Löslichkeit:

Wasser	} vollständig unlöslich
Äther	
Alkohol	} vollständig löslich
Chloroform	
Benzol	
Toluol	
Petroläther	
Methylalkohol	
Aceton	
Schwefelkohlenstoff	

Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

S.-Z. d.	8,4	V.-Z. k.	36,4
S.-Z. ind.	9,2	V.-Z. h.	36,4

Diese Zahlen liegen ganz außerhalb derjenigen, welche K. Dieterich erhalten hat. Eine endgültige Entscheidung kann erst getroffen werden, wenn authentisch echtes Material zur Untersuchung gelangt.

Nach Gorodkow ist der Stickstoffgehalt:

1,42% N, 2,12% N.

Literatur.

Dieterich, E. I.-D. d. H. A. 33. — Dieterich, K., Ph. C. 1899, Nr. 30. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211; 440. — Tschirch u. Saal, A. d. Ph. 1904, 395. — Gorodkow, Ch.-Ztg. 1900, Rep. 193.

67. Thapsiaharz.

Resina Thapsiae.

Abstammung und Heimat. Thapsia garganica L. Umbelliferen.

Nordafrika, Südeuropa.

Chemische Bestandteile. Die Pflanze enthält einen Milchsaft, der einen in Blättchen krystallisierenden, stickstofffreien, blasenziehenden Körper vom Schmelzpunkt 87° C enthält; ferner Caprylsäure und die zweibasische Thapsiasäure $C_{16}H_{30}O_4$. Das im Handel befindliche, wirksame, französische Extrakt der Wurzel enthält Thapsiasäure, ätherisches Öl, 66% Harz, Euphorbon, Cholesterin, Isocholesterin, Gummi, Fett, aliphatische Säuren, ein Terpen, bei 180° C siedend, ein Camphen, bei

170° C siedend und Wasser; das Euphorbon dürfte von einer Beimischung von Euphorbium herrühren (nach Canzoneri).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Das Harz der Pflanze, resp. der Wurzel, stellt ein dunkles, nicht durchsichtiges, meist wasserhaltiges, trübes Extrakt dar, welches höchst unangenehm riecht, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther zum größten Teil, in Benzin und Petroläther nur teilweise löslich ist. Zur Extraktion wird meist Wasser und Alkohol verwendet, auch wird das Extrakt von *Thapsia villosa* und *Euphorbium* beigemischt. Das Extrakt von *Thapsia villosa* enthält auch scharfe, in Petroläther lösliche Stoffe, jedoch ist die Wirkung milder wie bei *Thapsia garganica*. Die echten französischen Handelssorten sollen wirksamer als die durch den deutschen Handel bezogenen sein.

Leroux¹ berichtet über die Extraktion und die Gefährlichkeit des Harzes (in Übereinstimmung mit K. Dieterich) und gibt nähere Daten über die Eigenschaften des Harzes. Leroux sagt:

„*Thapsia garganica* ist eine große Umbellifere der Flora von Algier und kommt hauptsächlich auf den Hochebenen in Gesellschaft mit *Th. decussata* vor. Besonders in der Wurzelrinde dieser Pflanzen befindet sich der wirksame, blasenziehende Stoff. Das alkoholische Extrakt aus den zentralen Teilen beider Varietäten ist in Wasser unlöslich, dasjenige aus den Rindenteilen von *Th. garganica* ist zum großen Teile in Wasser unlöslich. Die grünen Blätter bringen sogar Rötung der Haut hervor, und große Vorsicht ist erforderlich bei der Extraktion des Harzes aus der Wurzel von *Th. garganica*, so daß man die Entrindung der frischen Wurzel unter Wasser vornimmt. (Vgl. hierzu die K. Dieterichsche Methode.) Man erhält das Thapsiaharz allgemein durch Destillation des von der Behandlung der mehr oder weniger pulverisierten Rinden mit 80 oder 90% igem Alkohol erhaltenen Colates. Dasselbe ist schaumig und fluorescierend infolge eines schwer trennbaren Saponins. Benzol löst das Harz leichter als Alkohol und liefert ein besseres Produkt. Das benzolhaltige Colat hinterläßt bei der Verdampfung das Harz als braune, transparente, teigartige Masse, während das alkoholische Colat das Harz als honigdicke, undurchsichtige, blonde Masse gibt, welche durch Behandlung mit Benzol in das durch dieses extrahierte Harz übergeht. Das Thapsiaharz ist unlöslich in ätherischen Ölen oder Petroleumbenzin.“

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Minderwertige Harze, die keine reizende Wirkung haben, *Euphorbium* und das Harz von *Thapsia villosa*.

Analyse. Außer den verschiedenen Angaben, daß das Thapsiaharz mit dem weniger wirksamen Harz von *Thapsia villosa* und mit *Euphorbium* vermischt wird, finden sich so gut wie keine analytischen Daten. Erst K. Dieterich hat sich mit der Untersuchung des Thapsiaharzes beschäftigt und eine Methode ausgearbeitet, welche einerseits ein gefahrloses Arbeiten gestattet und welche andererseits die ersten, wenn auch noch nicht abgeschlossenen Grundlagen zur Wertbestimmung und Beurteilung geschaffen hat.

Da schon das bloße Erhitzen oder Eindampfen einer Thapsialösung usw. große Gefahren für den Arbeitenden — äußerst schmerzhafte, juckende Entzündungen bringt, so hat K. Dieterich in seiner Methode auch darauf Rücksicht genommen, daß jedes Arbeiten mit

¹ Bull. commers. 27, 417 (1899).

Dieterich-Stock, Analyse der Harze. 2. Aufl.

heißen Flüssigkeiten und Eindampfen usw. vermieden oder nur unter den entsprechenden Vorsichtsmaßregeln vorgenommen wird.

Die Methode nach K. Dieterich umfaßt:

- a) Bestimmung des petrolätherlöslichen Anteils,
- b) V.-Z. h. des petrolätherlöslichen Anteils auf 1 g berechnet,
- c) Bestimmung des alkoholischen Anteils,
- d) Bestimmung des alkoholunlöslichen Anteils,
- e) V.-Z. h. des alkohol löslichen Anteils auf 1 g berechnet,
- f) Gesamt-V.-Z. h. des ursprünglichen Harzes,
- g) Wassergehalt,
- h) Aschegehalt.

Man verfährt folgendermaßen:

Ungefähr 1 g des Thapsiaharzes wird mit genügend viel reinem Sand vermischt, die krümelige Masse in eine Patrone (Schleicher und Schüll) gebracht, das Gesamtgewicht von Patrone + Sand + Harz, weiterhin von Patrone + Sand und endlich vom Harz allein notiert und im Extraktionsapparat (Soxhlet) mit Petroläther drei Stunden extrahiert. Man läßt erkalten und bringt die Patrone in den Trockenschrank, um sie bei 80° C so lange zu trocknen, bis sich kein Petroläthergeruch mehr wahrnehmen läßt. Längeres Trocknen ist in Rücksicht auf den Wassergehalt des Harzes zu vermeiden. Der erkaltete petrolätherische Auszug wird nun unter Verwendung des Rückflußkühlers und gutschließender Stopfen mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge versetzt und eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird die „V.-Z. h. des in Petroläther löslichen Anteils“ nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt und auf 1 g berechnet angegeben.

Die „Menge des in Petroläther löslichen Anteils“ wird indirekt aus dem Gewichtsverlust der obigen Patrone berechnet und in Prozenten angegeben. Die Patrone wird nun in den Extraktionsapparat zurückgebracht, der darunter befindliche Kolben mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 50 ccm Alkohol beschickt und wieder zwei Stunden extrahiert. Hierbei wirkt der Alkohol als Extraktionsmittel, während das unten befindliche Alkali das vom Alkohol gelöste sofort verseift. Nach zwei Stunden läßt man den ganzen Apparat erkalten und trocknet die Patrone bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

Der weitere Verlust gibt — auf % berechnet — die Werte für den „alkohollöslichen Anteil“; derjenige Rückstand, der sich leicht durch Berechnung ergibt, wenn man von dem Gesamtgewicht von Sand + Patrone + Harz das Gesamtgewicht von Patrone + Sand abzieht, ergibt die Werte für den „unlöslichen Rückstand“.

Die im Kolben vorhandene Verseifungsflüssigkeit wird titriert und die „V.-Z. h. des alkoholischen Anteils“ — auf 1 g berechnet — angegeben.

Verseift man nun circa 1 g des ursprünglichen Harzes am Rückflußkühler unter Zusatz von 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und titriert

nach dem Erkalten zurück, so erhält man die „Gesamt-V.-Vh.“ des ursprünglichen Harzes.

„Wassergehalt“ und „Aschegehalt“ werden nach bekannten Methoden festgestellt, nur mit der Vorsichtsmaßregel, daß man einen gutventiliierten Trockenschrank wählt, dessen Abzüge im Freien enden (leicht durch Gummischläuche und Glasröhren zu bewerkstelligen). Der petrolätherlösliche Anteil enthält die größte Menge der wirksamen Substanzen, der alkohollösliche nur noch geringe Mengen.

Verschiedene Handelssorten, vor allem 3 echte französische Harze und 2 minderwertige deutsche Handelssorten ergaben folgende, in umstehender Tabelle verzeichnete Werte.

Hieraus ergeben sich folgende Grenzwerte und Durchschnitte für die echten, wirksamen Harze, auf wasserfreie Droge berechnet:

	I. Grenzwerte	II. Durchschnitt
Wassergehalt	7,43—10,336%	8,88% rund 9%
Asche	0,16—0,415%	0,2875% „ 0,3%
petrolätherlöslicher Anteil	19,28—25,67%	22,475% „ 22,5%
seine V.-Z. h. auf 1 g berechnet	251,94—360,18	306,06 „ 305
alkohollöslicher Anteil	83,46—89,32%	86,39% „ 86,5
seine V.-Z. h. auf 1 g berechnet	367,86—405,55	386,05 „ 386
alkoholunlöslicher Rückstand	0,00—2,40%	1,2%
Gesamt-V.-Z. h.	336,33—384,47	360,40 „ 360

Gegenüber diesen Zahlen zeigt Nr. IV der Tabelle einen sehr hohen, abnormen Wassergehalt, einen sehr hohen petrolätherlöslichen Anteil und eine sehr niedrige V.-Z. h. desselben; das Harz Nr. V zeigt einen sehr hohen petrolätherlöslichen Anteil und eine niedrige V.-Z. h. desselben und ebenfalls eine sehr niedrige Gesamt-V.-Z. h. K. Dieterich wagt auf Grund dieser Untersuchungen nicht zu behaupten, daß diese abnormen Zahlen direkt mit der Wirksamkeit des betreffenden Thapsiaharzes zusammenhängen, immerhin hält er es für angebracht, diese abweichenden, schwankenden Zahlen gegenüber den relativ gutstimmenden und in engen Grenzen liegenden Werten der echten und wirksamen Thapsiaharze hervorzuheben.

In der Folgezeit ist lediglich von K. Dieterich selbst wieder analytisches Material herbeigeschafft worden; die Resultate sind folgende:

	1901	1902	1903		1905	
			I	II	I	II
Verlust bei 100° C	9,67%	8,30%	10,01%	12,21%	9,25%	6,88%
Asche	0,12 bis 0,13%	0,42%	0,20%	0,35%	0,41%	0,69%
In Petroläther löslich	46,78 bis 46,80%	38,10%	57,54%	30,79%	50,28%	56,67%
V.-Z. h. des in Petroläther löslichen Anteils	268,90	189,00	228,10	—	250,00	291,00
In Alkohol löslich	53,30%	61,90%	42,46%	65,98%	63,83%	49,07%
V.-Z. h. des in Alkohol löslichen Anteils	317,90	430,00	373,30	433,60	377,49	—
G.-V.-Z.	315,90	319,60	293,10	291,85	341,02	336,90
					24*	

	Nr. 1 Wasser- gehalt %	Nr. 2 Asche %	Nr. 3 Petroläther- löslicher Anteil %	Nr. 4 V.-Z.-h. von Nr. 3 (auf 1 g berechnet)	Nr. 5 Alkohol- löslicher Anteil %	Nr. 6 V.-Z.-h. von Nr. 5 (auf 1 g berechnet)	Nr. 7 Alkohol- unlöslicher Rückstand %	Nr. 8 G.-V.-Z.-h. des Rohharzes
Nr. I. Echt französischer Herkunft, sehr wirksam								
auf wasserhaltige Droge berechnet	10,336	0,403	23,02	225,90	74,83	340,17	2,15	{ 301,57 326,99
auf wasserfreie Droge berechnet. . .	—	0,450	25,67	251,94	83,46	379,38	2,40	{ 336,33 364,68
Nr. II. Echt französischer Herkunft, sehr wirksam								
auf wasserhaltige Droge berechnet	7,916	0,415	17,75	332,60	82,25	338,74	0,00	{ 317,55 333,24
auf wasserfreie Droge berechnet. . .	—	0,451	19,28	360,18	89,32	367,86	0,00	{ 344,84 361,88
Nr. III. Echt französischer Herkunft								
auf wasserhaltige Droge berechnet	7,43	0,16	19,73	282,83	72,81	375,42	0,199	{ 353,68 355,89
auf wasserfreie Droge berechnet. . .	—	0,173	21,31	305,53	86,71	405,55	0,215	{ 383,07 384,47
Nr. IV. Herkunft zweifelhaft, Wirkung weniger gut								
auf wasserhaltige Droge berechnet	32,38	0,388	{ 42,45 44,03	{ 114,38 113,04	{ 56,67 53,78	{ 383,80 384,41	0,88 2,19	{ 255,11 265,17
auf wasserfreie Droge berechnet. . .	—	0,574	{ 62,78 65,12	{ 169,15 167,17	{ 83,81 79,35	{ 567,59 568,49	1,30 3,24	{ 377,78 392,15
Nr. V. Herkunft zweifelhaft, durch deutsches Haus bezogen, Wirkung schlecht								
auf wasserhaltige Droge berechnet	9,032	0,380	{ 38,22 42,02	{ 249,21 236,59	—	{ 335,54 341,72	—	290,76
auf wasserfreie Droge berechnet. . .	—	0,418	{ 42,02 46,19	{ 273,96 260,08	—	{ 368,86 375,65	—	319,63

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Zahlen nicht immer mit den vorher aufgestellten Grenzwerten übereinstimmen und sich teilweise sehr verschoben haben. Auch beim Thapsiaharz ist die Beibringung weiteren Zahlenmaterials sehr erwünscht.

Literatur.

Canzoneri, Gazette chim. 13, 514; d. Ph.-Ztg. 1884, 375; Ap.-Ztg. 1896, 994. — Dieterich, K., Ph. C. 1899. Nr. 17.; H. A. 1901, 49; 1902, 40; 1903, 84; 1905, 50. — Heckel u. Schlagdenhauffen, A. d. Ph. Bd. 225; 1068. — Renard u. Eymard, Ph.-Ztg. 1896, 225. — Tschirch, H. u. H. 2. Aufl.; H. d. Pha. 3, 2.

68. Terpentine.

Terebinthina, Balsamum Terebinthinae (offizinell im D.A.-B. 6).

I. Gewöhnliche Terpentine:

Abstammung und Heimat. Zahlreiche Pinussorten, wie Pinus Pinaster, Pinus Laricio usw. Abietineen. Europa.

Chemische Bestandteile. Die Terpentine bestehen im allgemeinen aus Harzsäuren, Resenen, ätherischem Öl und Beisubstanzen. Die Säuren sind zum Teil in Ammoncarbonat löslich, zum Teil in Soda; aus der Sodalösung können sie zum Teil krystallinisch, zum Teil amorph erhalten werden und sind im letzteren Falle durch alkoholische Bleiacetatlösung trennbar. Die Terpentine sind in der Hauptsache durch Tschirch und seine Schüler analysiert worden; die einzelnen Bestandteile sind, soweit bis heute ermittelt, in der beifolgenden Tabelle zusammengestellt.

II. Lärchen-(Venetianischer) Terpentin:

Abstammung und Heimat. Larix decidua M. Abietineen.

Europa.

Chemische Bestandteile. Siehe Tabelle.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Der gewöhnliche Terpentin ist dünn- bis dickflüssig, krystallinisch, stark nach Terpentinöl riechend, mit Kalkhydrat (10 g T., 2 g K. h.) sofort erhärtend. Während die gewöhnlichen Terpentine balsamähnliche Konsistenz haben, sind die Fichtenharze — Resina Pini, welche ebenfalls von Pinusarten (s. Resina Pini) stammen — von festerer Konsistenz.

Der Lärchenterpentin ist fast klar und wird nicht krystallinisch, erstarrt mit Kalkhydrat nicht sofort.

Der Straßburger Terpentin von Pinus Picea (Abies pectinata) ist dünnflüssig, klar, gelb, von schwacher Fluoreszenz.

Die Chiosterpentine sind mastixähnlich und stammen von Pistaciaarten (s. Mastix).

Bordeaux-Terpentin ist trübe, klärt sich beim Erwärmen, wird aber beim Erkalten krystallinisch fest; stammt von Pinus Pinaster Sol.

Spanischer Terpentin gleicht dem Bordeaux-Terpentin, ebenfalls von Pin. Pinaster Sol.

Nordamerikanischer Terpentin von *Pinus australis* Mich. (*Pinus palustris* Mill.) weniger von *Pinus heterophylla*.

Österr. Terpentin von *Pinus Laricio* Poiret ist zähflüssig, undurchsichtig von Honigkonsistenz. Geruch angenehm terpeninölarig; Geschmack bitter kratzend.

Ungarischer Terpentin kommt von *Pinus Mughus* Scop.

Karpathischer Terpentin von *Pinus Cembra* L. („Balsamum Carpathicum“).

Griechischer (algerischer und türkischer) Terpentin von *Pinus halepensis* Mill. wird zur Darstellung des Resinatweins benutzt.

Finnischer Terpentin wird von *Pinus silvestris* gewonnen. Ob der russische Terpentin von derselben Stammpflanze abstammt, ist zweifelhaft.

Jura-Terpentin von *Picea vulgaris* Link. ist ein unsauberes Gemenge von Harz, Nadeln, Rinden und Holzstücken. Geruch angenehm.

Indischer Terpentin von *Pinus longifolia* ist weiß, undurchsichtig, zähe, klebrig und von körniger Beschaffenheit. Geruch angenehm terpeninartig, an Limonen erinnernd. In Niederländisch-Indien (Atjeh, Nordsumatra) wird *Pinus mercussii* gearzt, das Balsam gleicht demjenigen von Nordamerika; in Französisch-Hinterindien benutzt man *Pinus cambodgiana*. Der Balsam ist gelblich grauweiß, undurchsichtig und hat Honigkonsistenz. Geruch angenehm aromatisch, Geschmack etwas bitter.

Mexikanischer Terpentin (*Aceite de abeto*) ist körnig-krystallinisch von ziemlich heller, schwach zitronengelber Farbe. Geruch angenehm an Limonen erinnernd. Nach Hartwich ist die Stammpflanze *Pinus religiosa*.

Ostasiatischer Terpentin ist zähflüssig krystallinisch, hat bräunlich-gelbe Farbe und Pinengeruch.

Deutscher Terpentin ist grauweiß mit gelblichem Schimmer und angenehmem Geruch. Geschmack etwas kratzend.

Japanischer Terpentin von *Pinus Thunbergii* ist von Honigkonsistenz und durch und durch krystallinisch.

Canadabalsam und Mekkabalsam sind ebenfalls Terpentine im weiteren Sinn (vgl. deren spezielle Abhandlungen), *Terebinthina cocta*, siehe *Resina Pini*.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Künstliche Gemische aus Harz, Terpeninöl und Wasser.

Analyse. Von den zahlreichen Terpeninsorten haben vor allem Chiosterpentin, gewöhnliche Terpentine verschiedener Provenienz, Venetianischer Terpentin und auch russischer Terpentin eine analytische Untersuchung erfahren. Ebenso sind Kunstprodukte des Handels geprüft, und der Straßburger Terpentin und Canada- und Mekkabalsam beschrieben worden. Der Canadabalsam und Mekkabalsam sind an dieser Stelle ausgeschlossen, da sie im besonderen abgehandelt wurden (siehe „Canada- und Mekkabalsam“). Wenn ich die Terpentine nicht, wie vielfach üblich, unter die Balsame einreihe, so geschieht es in Rück-

	Lärchen-terpentin <i>Larix decidua</i>	Österr. Terpentin <i>Pinus Laricio Poir.</i>	Straßburger Terpentin <i>Abies pectinata</i>	Jura-terpentin <i>Picea vulgaris</i> Luck.	Bordeaux-Terpentin <i>Pinus Pinaster Solander</i>	Griechischer Terpentin <i>Pinus halepensis</i>	Terpentin von <i>Pinus silvestris</i>	Chios-terpentin <i>Pistacia Terbinthus</i>
In Ammoncarbonat löslich	—	Laricopiminsäure $C_{21}H_{30}O_3$ 25%	Abiensäure $C_{13}H_{22}O_2$ 8—10%	Piceapimarsäure $C_{13}H_{20}O_2$ 2—3%	Pimarsäure $C_{14}H_{22}O_2$ 6—7%	Halepopininsäure $C_{21}H_{32}O_3$ 4,8%	—	2,4% Harzsäuren
In Soda löslich	Laricolsäure $C_{20}H_{28}O_2$ 4—5%	Laricopionsäure $C_{20}H_{28}O_4$ 34%	Abietolsäure $C_{20}H_{28}O_2$ 2%	Piceapimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ 2%	Primarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ 8—10%	—	Silvolsäure $C_{14}H_{20}O_2$ 1,5%	43% Harzsäuren
amorph, fällt aus alkohol. Lösung mit alkohol. Bleiacetatlösung	α -Larinolsäure $C_{18}H_{26}O_2$	—	α -Abietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$	α -Piceapimarolsäure $C_{25}H_{44}O_2$	α -Pimarolsäure $C_{15}H_{26}O_2$	Halepopininsäure $C_{16}H_{26}O_2$ (krystallinisch)	α -Silvinolsäure $C_{15}H_{26}O_2$	—
amorph, fällt mit alkohol. Bleiacetatlösung nicht aus	β -Larinolsäure $C_{18}H_{26}O_2$ α - und β -Säuren zusammen 55—60%	—	β -Abietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$ α - und β -Säuren zusammen 50%	β -Piceapimarolsäure $C_{25}H_{44}O_2$ α - und β -Säuren zusammen 48%	β -Pimarolsäure $C_{15}H_{26}O_2$ α - und β -Säuren zusammen 48—50%	Halepopininsäure $C_{17}H_{26}O_2$ zusammen 59% Säure	β -Silvinolsäure $C_{14}H_{24}O_2$ α - und β -Säuren zusammen 58—60%	—
Ätherisches Öl	—	35%	30%	32—33%	28—29%	26%	15%	12%
Reson	Laricoreson 15%	Laricopinoreson 2%	Abietoreson $C_{12}H_{20}O$ 12—16%	Juroreson $C_{31}H_{36}O$ 10—12%	Bordoreson 5—6%	0,6%	Silvioreson 20—21%	22%
Bernsteinsäure, Bitterstoff u. Verunreinigungen	2—4%	3—4%	1—2%	1—2%	1—2%	—	—	—

sicht darauf, daß wir es hier nicht, wie bei den meisten Balsamen mit Lösungen von Harz in ätherischem Öl, sondern nur mit zum Teil kristallisierten, sehr dicken und zähflüssigen Mischungen zu tun haben, die den Harzen entschieden näher stehen wie den Balsamen, trotzdem sie zum Unterschiede von den Fichtenharzen — Res. Pini (s. d.) — bedeutend weicher sind, als die in fast ganz fester Konsistenz gehandelten Fichtenharze. Dasselbe gilt vom Styrax (s. d.).

Ich werde die Analyse der Terpentine in folgender Reihenfolge abhandeln:

- I. gewöhnliche Terpentine,
- II. Lärchenterpentin,
- III. Chiosterpentin,
- IV. Straßburger Terpentin.

I. Gewöhnliche Terpentine:

Hirschsohn fand, daß die Terpentine bis auf geringe Rückstände in Petroläther löslich sind.

Kremel fand:

	I	II
S.-Z. d.	128,7	124,4

Derselbe bestimmte nur die S.-Z. d., und zwar nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.).

E. Dieterich fand:

a) <i>Terebinthina communis</i> (<i>abietina</i>)		
S.-Z. d.	112,45—	136,81
E.-Z.	9,84—	32,75
V.-Z. h.	139,77—	160,93
b) <i>Terebinthina communis</i> (<i>Gallica</i>)		
S.-Z. d.	104,72—	140,93
E.-Z.	2,80—	9,80
V.-Z. h.	108,99—	149,33

Löslichkeit in:

Alkohol 90%	}	vollständig löslich
Äther		
Chloroform		
Essigäther		
Benzol		
Terpentinöl	}	fast löslich
Schwefelkohlenstoff.		
Petroläther		94,04—95,71 %

c) *Terebinthina communis* (*Pini Cembrae*)

S.-Z. d.	117,03—	118,56
E.-Z.	56,01—	60,19
V.-Z. h.	173,04—	178,75

d) *Terebinthina communis* (*Pini silvestris*)

S.-Z. d.	128,65—	144,94
E.-Z.	34,59—	38,75
V.-Z. h.	167,40—	179,53

Sämtliche Werte wurden nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) festgestellt, nur wurde die Verseifungsflüssigkeit erst eingedampft und dann wieder mit Alkohol aufgenommen und nun zurücktitriert.

K. Dieterich fand:

	I	II	III	IV
S.-Z. d.	107,98	107,69	112,42	113,36
E.-Z.	10,02	7,82	17,25	20,39
V.-Z. h.	118,00	115,51	129,67	133,65

Derselbe fand später:

	I	II	III	IV	V
S.-Z. d.	112,93	115,13	115,32	114,84	115,88
E.-Z.	7,77	6,30	7,15	4,29	4,14
V.-Z. h.	120,70	121,43	122,47	119,13	120,20

Auch diese Werte wurden nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) festgestellt.

Dietze fand für französischen Terpentın

S.-Z. d.	119,67—120,41
E.-Z.	1,76— 3,05
V.-Z. h.	121,43—123,46

Diese nach der meist üblichen Methode (Spez. T. Einl.) erhaltenen Zahlen stimmen mit denen von E. Dieterich (s. o. Tereb. comm. Gallica) gut überein.

Hartwich und Wichmann fanden für Terpentın aus Frz.-Hinterindien (von *Pinus cambodgiana*)

S.-Z. d.	144,61—146,02
S.-Z. ind.	147,42—148,82
V.-Z.	0

Rabak fand für indischen Terpentın (von *Pinus longifolia*)

spez. Gew.	0,990
opt. Dreh.-Verm.	— 7° 42'
S.-Z.	129
E.-Z.	11
V.-Z.	140

Weigel teilt für ostasiatischen Terpentın mit:

S.-Z.	145,45
V.-Z.	149,38

Tschirch und Emmanuel fanden für griechischen Terpentın (von *Abies Cephalonica*):

S.-Z. d.	111,16—116,76
S.-Z. ind.	123,48—130,20
V.-Z. k.	130,48—141,12
V.-Z. h.	126,84—209,72

Für den Terpentın von *Pinus halepensis* fand Vezes:

	I	II	III
Terpentınöl	27,0%	17,3%	14,7%
Harz	66,7%	71,9%	78,3%
Verunreinigungen	0,8%	6,6%	4,9%
Wasser und Verlust	5,5%	4,2%	21,0%

Tschirch und Schulz fanden:

S.-Z. d.	125,9
S.-Z. ind.	131,75
V.-Z. k.	145,31

Löslichkeit:

Alkohol	} löslich	Toluol	} löslich
Äther		Schwefelkohlenstoff	
Aceton		Eisessig	
Methylalkohol		Essigäther	
Benzol		Tetrachlorkohlenstoff	
Chloroform		Pyridin	
Terpentinöl		Petroläther	unvollständig löslich

Kitt bestimmte vom Harz von *Pinus halepensis* Carbonylzahlen und fand:

	I	II
C.-Z.	0,28	0,57

Für österreichischen Terpentin (von *Pinus Laricio*) fanden Tschirch und Schmidt:

S.-Z. d.	113,2	V.-Z. k.	113,2
S.-Z. ind.	117,6	V.-Z. h.	125,1

Löslich in den üblichen Harzlösungsmitteln, schwierig in Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

Für Juraterpentin (von *Picea vulgaris*) fanden Tschirch und Brüning:

	Delemontharz	Prunrutharz
S.-Z. d.	126,77—127,37	114,80—115,69
S.-Z. ind.	127,14—127,82	115,44—116,50
V.-Z. k.	129,36—129,89	117,51—118,94
V.-Z. h.	129,19—131,68	116,78—118,66

Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, nur teilweise in Petroläther.

Finnischer Terpentin (von *Pinus silvestris*) hatte nach Tschirch und Niederstadt

S.-Z. d.	156,8—165,2
S.-Z. ind.	156,8—162,4
V.-Z. k.	156,8—159,6
V.-Z. h.	159,6—162,4
J.-Z.	65,66

Löslich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

Für deutschen Terpentin derselben Stammpflanze fanden Goldschmidt und Weiß

V.-Z.	148,8	110,3	136,1
---------------	-------	-------	-------

Der erste Terpentin stammte aus Königsberger, der zweite aus bayerischem und der dritte aus Halleschem Bezirk.

Tschirch und Brüning fanden für Bordeaux-Terpentin

S.-Z. d.	122,9—123,67
S.-Z. ind.	123,6—124,01
V.-Z. k.	126,3—126,4
V.-Z. h.	125,7—126,4

Tschirch und Burchhardt fanden für japanischen Terpentin (von *Pinus densiflora*)

S.-Z. d.	149,52—150,08
S.-Z. ind.	156,32
V.-Z. k.	235,2
V.-Z. h.	238,05

Löslichkeit:

Alkohol	}	klar löslich
Methylalkohol		
Amylalkohol		
Äther		
Petroläther		
Aceton		
Schwefelkohlenstoff		
Chloroform		
Benzol	}	trübe löslich
Terpentinöl		
Toluol		
Essigäther		

Für nordamerikanischen Terpentin fanden Tschirch und Koritschoner

S.-Z. d.	79,57—82,04
S.-Z. ind.	81,20—90,16
V.-Z. k. 24 Std.	150,36
V.-Z. h. 1 Std.	168,28
J.-Z.	87,56—88,23

Löslichkeit:

Äther	}	löslich
Alkohol		
Aceton		
Chloroform		
Benzol		
Toluol		
Schwefelkohlenstoff	}	unvollständig löslich
Tetrachlorkohlenstoff		
Petroläther		

Weigel gibt für mexikanischen Terpentin an

S.-Z.	107,54
V.-Z.	115,12

K. Dieterich bestimmte beim gewöhnlichen Terpentin Acetylzahlen und fand:

A.-	{	S.-Z.	123,75—125,55
		E.-Z.	62,32— 93,79
		V.-Z.	187,87—217,04

Während das Ausgangsprodukt zähflüssig ist, zeigt das Acetylprodukt nach K. Dieterich feste Beschaffenheit.

Über den Wert der Carbonyl- und Acetylzahlen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

Über den Aschengehalt der Terpentine ist bisher in der Literatur nichts mitgeteilt worden. E. Stock¹ wies zuerst darauf hin, daß bis zu 6% mineralische Beimengungen in den Terpentinolen vorhanden seien. Das ist natürlich ein unhaltbarer Zustand, der in erster Linie durch die Inflationszeit hervorgerufen und begünstigt war. Der genannte Autor hat daraufhin jahrelang systematisch die verschiedensten Terpentine auf den Aschengehalt geprüft und konnte feststellen, daß hier eine Besserung zu verzeichnen ist. Gänzlich frei von Mineral-

¹ Stock, E.: Grundlagen, Bd. 3, S. 149.

stoffen wird man die Terpentine nicht erhalten können, das liegt schon in der Art der Gewinnungsmethode; aber man kann auf jeden Fall dafür Sorge tragen, daß eine Verunreinigung nach Möglichkeit nicht stattfindet. Auf Grund von etwa 80 Bestimmungen möchte E. Stock vorschlagen, den Höchstgehalt an Mineralstoffen auf 0,5% zu begrenzen.

Das D.A.-B. 6 läßt weder S.-Z. noch V.-Z. bestimmen, sagt auch über eine Aschenbestimmung nichts. Es verlangt:

„Terpentin ist dickflüssig, riecht eigenartig und schmeckt bitter. Die im Terpentin meistens vorhandenen Krystallausscheidungen schmelzen im Wasserbade; Terpentin ist dann gelblichbraun und fast klar, trübt sich jedoch beim Erkalten wieder. Mit 5 Teilen Weingeist gibt Terpentin eine klare Lösung, die mit Wasser angefeuchtet Lackmuspapier rötet.

10 g Terpentin werden mit Wasserdampf destilliert, bis etwa 250 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird nach Zusatz von 50 g Natriumchlorid dreimal mit je 25 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden durch ein trockenes Filter in ein trockenes, vorher gewogenes Kölbchen filtriert und durch Destillation vom Petroläther befreit. Das Gewicht des zurückbleibenden, völlig farblosen Öles muß mindestens 1,5 g betragen.“

Grenzwerte der S.-Z. und V.-Z. festzulegen ist bei den Terpentinen sehr schwer; die Zahlen schwanken in sehr weiten Grenzen, bedingt durch den mehr oder weniger hohen Gehalt an ätherischem Öl. Am meisten wurden beobachtet:

S.-Z.	110—145
E.-Z.	2—60
V.-Z.	105—180

Wollte man hiervon Grenzwerte ausscheiden, so könnte man auf Grund der praktischen Befunde vielleicht sagen:

S.-Z.	110—125
V.-Z.	115—130
E.-Z.	5—20

Im Gegensatz zum Kolophonium, welches den Destillationsrückstand vom Terpentin darstellt, enthalten alle Terpentine wie auch die Fichtenharze (s. Res. Pini) esterartige Verbindungen. Bei der Destillation scheinen gerade diese als solche, oder in Form ihrer Spaltungs- und Zersetzungsprodukte überzugehen, so daß das Kolophonium als esterfreies, aber äther- und laktonhaltiges Harz — ohne oder nur mit Spuren von ätherischem Öl — zurückbleibt. (Vgl. hierzu „Kolophonium“.)

Über die Unterscheidung der gewöhnlichen Terpentine von den feineren Terpentinen siehe später.

II. Lärchenterpentin.

Der Lärchenterpentin als eine wertvollere Sorte hat eine eingehendere Analyse erfahren als der gewöhnliche Terpentin.

Analytische Werte über den Lärchenterpentin wurden bisher mit ziemlicher Genauigkeit und auch in guter Übereinstimmung festgestellt:

Hirschsohn fand, daß der Lärchenterpentin fast vollständig in Petroläther löslich ist.

A. Kremel fand:

	I	II
S.-Z. d. . . .	68,4	70,3

Derselbe titrierte direkt, stellte aber E.-Z. und V.-Z. h. nicht fest.

v. Schmidt und Erban fanden:

S.-Z. d.	67,7
E.-Z.	29,8
V.-Z. h.	97,5

Löslichkeit in:

Alkohol	} löslich
Äther	
Methylalkohol	
Amylalkohol	
Benzol	} fast ganz löslich
Petroläther	
Aceton	} löslich
Eisessig	
Chloroform	
Schwefelkohlenstoff.	
Terpentinöl	löslich

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt.

Beckurts und Brüche fanden:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Spez. Gew.	1,091	1,121	1,160	1,100	1,180	1,190	1,060
S.-Z. d.	85	76	81	94	101	98	93
E.-Z.	9	5	0	3	0	0	6
V.-Z. h.	85	81	81	97	101	98	99

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt, fallen aber ganz aus dem Rahmen der üblichen Zahlen.

E. Dieterich fand:

S.-Z. d.	64,44—76,69
E.-Z.	35,41—55,94
V.-Z. h.	108,27—132,63

Löslichkeit in:

Alkohol 90%	} völlig löslich
Chloroform	
Essigäther	
Benzol	
Terpentinöl	} fast vollständig löslich
Schwefelkohlenstoff.	
Petroläther	98,89% bis vollständig löslich
Äther	fast vollständig löslich

Bei der Bestimmung der V.-Z. h. wurde die Verseifungsflüssigkeit wieder eingedampft, wieder aufgenommen und erst dann titriert. Die S.-Z. d. wurde durch direkte Titration der alkoholischen Lösung ermittelt. Die Löslichkeit stimmt gut mit der v. Schmidt und Erban (s. o.) gefundenen überein.

K. Dieterich fand:

S.-Z. d.	66,93—68,85
E.-Z.	46,27—54,94
V.-Z. h.	114,56—127,71

Auch diese Zahlen wurden nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt und stimmen mit denen der übrigen Autoren gut überein.

Tschirch und Weigel fanden:

spez. Gew.	1,185
S.-Z. d.	68,6—71,4
S.-Z. ind.	70,0—72,8
V.-Z. k.	128,8—134,4
V.-Z. h.	137,3—145,6

Der Balsam war rechtsdrehend.

E. Stock fand:

S.-Z. d.	68,67
E.-Z.	28,97
V.-Z. h.	97,64

Löslichkeit:

Alkohol	} löslich
Äther	
Benzol	
Chloroform	
Terpentinöl	
Petroläther	bis auf Spuren löslich

Diese Zahlen stimmen mit denen der anderen Autoren gut überein und sind ein erneuter Beweis dafür, daß die von Beckurts und Brüche untersuchten Lärchenterpentine entweder sehr geschickt gefälscht oder Kunstterpentine waren.

Als Grenzwerte für Lärchenterpentine könnte man aufstellen:

S.-Z. d.	65—100
V.-Z. h.	85—135

Auch Acetyl- und Methylzahlen wurden vom Lärchenterpentin bestimmt.

K. Dieterich fand:

A.-	{	S.-Z.	69,87—72,19
		E.-Z.	109,08—118,67
		V.-Z.	178,95—190,86

Gregor fand ebenso wie Bamberger als Methylzahlen die Werte 0.

Was nun die Verfälschung von Lärchenterpentin betrifft, so kommen für denselben vor allem Kunstprodukte, gewöhnliche Pinusterpentine und fremde Harze in Frage.

Über künstlichen venetianischen Terpentin berichtete Hoffmann. Nach demselben ist ein solches Produkt frei von Terpentinöl, und verhält sich vollkommen anders. Nach Schaal stellt man einen solchen künstlichen Terpentin aus Coniferenharzen, und zwar so dar, daß man diese im Vakuum bei 270° C abdestilliert und diese dann mit Terpentinöl im luftverdünnten Raum übertreibt. Über weitere Darstellungsverfahren siehe die Spezialliteratur.

E. Dieterich hat ein solches Kunstprodukt untersucht und fand:

S.-Z. d.	98,79
E.-Z.	0,88
V.-Z. h.	97,76

v. Itallie sagt:

„In den Helfenberger Annalen von 1893 erwähnt E. Dieterich Lösungen von Harzen in Harzöl, die für Terebinthina veneta verkauft werden. Von derartigen Lösungen sind S.-Z. d. und V.-Z. h. ungefähr gleich, während bei guten Terpentinartern die S.-Z. d. 70 und die V.-Z. h. 120 ist.

Ich erhielt nun zwei Terpentinartern mit den folgenden Werten:

S.-Z. d.	V.-Z. h.
97,0	108,0
99,5	109,3

Es lagen hier also Mischungen vor, die zum größten Teil aus Harz und Harzöl bestanden.“

E. Stock untersuchte einige Kunstterpentine und fand:

S.-Z.		E.-Z		V.-Z.	
100,6	101,2	3,9	9,4	104,5	110,6
98,8	97,9	3,5	5,9	102,3	103,8
99,2	99,1	9,5	1,3	108,7	100,4
96,5		0		96,0	

also die Angabe van Itallies, daß S.-Z. und V.-Z. gleich oder fast gleich seien, bestätigt.

Der Lärchenterpentin wird nun oft in der schlimmsten Art und Weise verfälscht und es ist wichtig zu wissen, auf welche Art und Weise ein solcher Zusatz kenntlich gemacht werden kann.

Die mikroskopische Prüfung leistet wertvolle Dienste; während gewöhnlicher Terpentin reichlich Abietinsäurekrystalle zeigt, fehlen diese im Lärchenterpentin. Man wird also hier schon ein Urteil fällen können, wenn man die Probe mit 80% igem Alkohol behandelt (und evtl. zentrifugiert) hat. Die wetzsteinartigen Abietinsäurekrystalle kommen unbedingt zum Vorschein.

Weiter ist die Löslichkeit in Petroläther charakteristisch. Gewöhnlicher Terpentin löst sich nur in beschränktem Maße in diesem Lösungsmittel auf, reiner Lärchenterpentin bis auf geringe Spuren. An der größeren oder geringeren Lösungsfähigkeit ersieht man eine evtl. Verfälschung.

E. Hirschsohn hat in dem Verhalten des Terpentins zu Ammoniakflüssigkeit ein Mittel gefunden, welches nicht nur die sichere Unterscheidung der beiden Terpentine, sondern bis zu einem gewissen Grade auch den Nachweis des gewöhnlichen Terpentins im Lärchenterpentin ermöglichen soll:

„Übergießt man eine kleine Menge des gewöhnlichen Terpentins in einem Reagensglase mit Salmiakgeist von 0,96 spez. Gew., so verteilt sich der Terpentin nach und nach in der Flüssigkeit zu einer Milch; behandelt man in der gleichen Weise den Lärchenterpentin, so bleibt die Flüssigkeit klar. Versucht man, den Terpentin mit einem Glasstäbchen in der Ammoniakflüssigkeit zu verteilen, so beobachtet man, wie der Lärchenterpentin sich anfangs, scheinbar ohne Veränderung, wie eine ölige Masse in der wässrigen Flüssigkeit verhält, um beim weiteren Rühren allmählich in eine halb feste, farblose, undurchsichtige Masse überzugehen, wobei die Flüssigkeit nur eine schwache Trübung zeigt; der gewöhnliche Terpentin dagegen zergeht sofort und bildet eine Milch, welche nach kurzer Zeit zu einer Gallerte erstarrt, namentlich, wenn auf 1 Teil Terpentin etwa 5 Teile Salmiakgeist genommen worden waren. Lärchenterpentin mit 50% gewöhnlichem Ter-

pentin verteilt sich sehr leicht im Salmiakgeist, die Mischung wird nach etwa 5 Minuten fest und beim Einstellen in kochendes Wasser klar; eine Mischung mit 30% gewöhnlichem Terpentin verteilt sich ebenfalls leicht, wird nach etwa 10 Minuten fest und im Wasserbade klar; mit 20% gewöhnlichem Terpentin versetzt, zergeht die Probe ziemlich leicht zur Milch, wird nicht fest, aber im Wasserbade klar; Beimengungen von weniger als 20% des gewöhnlichen Terpentins lassen sich jedoch nur nachweisen, wenn man einen unzweifelhaft reinen Lärchenterpentin zum Vergleich bei der Hand hat.

Mischungen von Lärchenterpentin mit nicht weniger als 30% gewöhnlichen Terpentins lassen sich auch einigermaßen sicher mit 80% igem Alkohol erkennen. Wird nämlich 1 Teil Terpentin mit 3 Teilen Alkohol übergossen und geschüttelt, so entsteht beim Lärchenterpentin eine fast klare Lösung, während vom gewöhnlichen Terpentin sich über die Hälfte des angewandten Quantum nach kurzer Zeit abscheidet.“

Die folgende Zusammenstellung ergibt nochmals die Hirschsohnschen Resultate, welche auf künstlichen Terpentin ausgedehnt sind:

Terpentinsorte	1 Teil Terpentin und 5 Teile Ammoniak 0,960 spez. Gew.	1 Teil Terpentin und 3 Teile Weingeist 80%
Terebinthina veneta (Lärchenterpentin)	verteilt sich nicht, gibt im Wasserbade eine Milch	gibt fast klare Lösung
Terebinthina communis (gewöhnlicher Terpentin)	zergeht schnell zu milchiger Flüssigkeit, wird bald gallertartig und im Wasserbade klar	Abscheidung großer Mengen, die Mischung wird im Wasserbade klar
Terebinthina artificialis (Kunstterpentin)	verteilt sich, wird im Wasserbade kurze Zeit klar, dann trübe	trübe Lösung und Abscheidung, im Wasserbade trübe und Ausscheidung (jedoch nicht bei allen Sorten Kunstterpentin! St.)

Die Hirschsohnsche Methode hat verschiedentliche Nachprüfung erfahren; absolut zuverlässig ist sie nicht. Walburn hat sie darum weitgehend verbessert.

Wenn man Lärchenterpentin in einer gewissen Menge Äther auflöst und dann Ammoniakflüssigkeit in passender Menge und Stärke zumischt, so wird eine gleichmäßige, gelbliche, klare Lösung erhalten, welche nach kurzer Zeit zur Gallerte erstarrt. Behandelt man gewöhnlichen Terpentin auf dieselbe Weise, erhält man auch eine gleichmäßige, gelbliche, klare Flüssigkeit; diese wird aber niemals erstarren. Verfälscht man Lärchenterpentin mit gewöhnlichem Terpentin und behandelt die Mischung wie oben beschrieben, so wird das Erstarren der Flüssigkeit erst nach längerer Zeit erfolgen als bei dem nicht verfälschten Terpentin, also eine Verzögerung der Reaktion eintreten. Die Erstarrungszeit ist von der Temperatur abhängig.

Folgende Übersicht ergibt die Resultate, die mit reinem Lärchenterpentin ausgeführt wurden:

Temperatur:	Erstarrungszeit:
12,2° C	3 Minuten
16,4° C	5,5 Minuten
20,5° C	9,0 Minuten
24,1° C	170 Minuten
36,5° C	nach 24 Std. noch nicht erstarrt

Ebenso ist die Erstarrungszeit abhängig von der Menge des zugesetzten gewöhnlichen Terpentins (und wieder von der Temperatur) wie diese Tabelle zeigt:

Lärchenterpentin mit ... % gew. Terpentin versetzt	Erstarrungszeit in Minuten	Temperatur °C	Lärchenterpentin mit ... % gew. Terpentin versetzt	Erstarrungszeit in Minuten	Temperatur °C
0	3	12,2	0	9	20,5
1	3	12,2	1	10	20,5
2	4	12,2	2	12	20,5
4	5	12,2	4	15	20,5
6	7	12,2	6	19	20,5
10	12	12,2	10	26	20,5

Die Ausführung der Methode geschieht so:

10 g Lärchenterpentin werden in 30 g Äther gelöst und in verschlossener Flasche in ein kleines Wasserbad bei gleichbleibender Temperatur von 20,5° C gestellt. Nach Verlauf von 10 Minuten werden 8 ccm $\frac{2}{1}$ -Normalammoniak, vorher auf dieselbe Temperatur gebracht, zugemischt. Es entsteht eine vollständig klare Flüssigkeit, die nach höchstens 11 Minuten langem Stehen zu einer Gallerte erstarrt.

Einen anderen Weg, um die Reinheit der Terpentine zu ermitteln, hat R. Peters eingeschlagen.

Er destilliert den Terpentin mit Wasserdampf, trennt das übergegangene Öl von dem Wasser und trocknet ersteres durch Kochsalz. Von den so behandelten Ölen (dieselben sind bei reinen Terpentinen farblos) wird sofort das Brechungs- und Drehungsvermögen (letzteres im 100-mm-Rohr) bei Zimmertemperatur festgestellt. Dann wird das Öl unter Zusatz von Natronlauge 1,3 spez. Gew. erneut der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis keine öligen Anteile mehr übergehen. Von dem auf diese Weise erhaltenen Destillat werden wie vorher Brechungs- und Drehungsvermögen und die Farbe im 100-mm-Rohr ermittelt. Außerdem wird die Bromzahl bestimmt, und die Storch-Morawskische Reaktion angestellt.

R. Peters hält die Ergebnisse der Wasserdampf- und Natronlauge-destillation für am charakteristischsten.

Die Ergebnisse einiger Untersuchungen sind in der umstehenden Tabelle wiedergegeben (die laufenden Nummern entsprechen den Petersschen Versuchen!).

Es wäre jedenfalls wünschenswert, an zahlreichem Material die Peterssche Methode zu erproben.

Bis dahin leisten uns die Kennzahlen und sonstigen Reaktionen gute Dienste.

Der Wert der S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. geht schon daraus hervor, daß der gewöhnliche Terpentin eine viel höhere S.-Z. d. als der Lärchenterpentin zeigt und größere Zusätze von gewöhnlichem zu Lärchenterpentin an diesen Werten wohl erkannt werden können. Als interessant und als bemerkenswert für den Wert der Acetylzahlen sei auch hervorgehoben, daß nicht nur die S.-Z. d., sondern auch die Acetylsäurezahlen beim gewöhnlichen Terpentin viel höher als beim Lärchenterpentin liegen. Die Menge der Hydroxylgruppen, durch die Acetylzahlen ausgedrückt, ist also je nach der Menge der hydroxylhaltigen Harzsäuren hoch oder niedrig ausgefallen. Dasselbe ist von den Acetyl-

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Probe	Bezogen durch: Herkunftsland	Äußere Beschaffenheit bei Zimmertemperatur	Farbe	Geruch	Löslichkeit in 5 Teilen Branntwein von 86,4 Gewichts-Proz.	Löslichkeit in 3 Teilen Branntwein von 80° Tralles	Mit 5 Teilen Ammoniak (0,960) entsteht	Spez. Gewicht 15° C	Brechungsvermögen n_D bei 20° C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	Terebinthina Gallica Ph. G. III	Gehe & Co. Frankreich	dick, trübe	gelbbraun	rauchig	fast klar löslich	nicht völlig, auch im Wasserbade nicht	milchartige Mischung, dann gallertartig und im Wasserbade klar	—	1,533 (?)
3	Dickterpentin 5210	? Frankreich	do.	do.	do.	do.	do.	do.	—	1,526 (?)
7	Echter Terpentin	Dr. K. Dieterich Frankreich	griechlich	gelblich	do.	vollkommen löslich	nicht völlig, wird im Wasserbade zieml. klar, kalt aber rasch trübe	do.	—	1,539 (?)
12	Echter Terpentin von Pinus maritima	Prof. Tschirch Frankreich	dünnflüssig, ziemlich klar	do.	angenehm terpen- tinölar- artig	do.	nicht völlig, im Wasserbade klar	do.	—	1,5150
15	Venetianischer Terpentin	Gehe & Co.	flüssig klar	do.	angenehm	fast klar löslich	nicht völlig, im Wasserbade klar, beim Erkalten trübe	verteilt sich nicht; gibt im Wasserbade milchartige Mischung	—	1,5200
16	Lärchenterpentin	Dr. K. Dieterich	dickflüssig ziemlich klar	do.	do.	do.	kalt fast löslich	do.	—	1,5220

ester- und Acetylverseifungszahlen zu sagen. Über den Wert der Methyl- und der Acetylzahlen der Harze s. Ch. Rev. 1898, H. 10.

III. Chiosterpentin.

Wenngleich der Chiosterpentin fälschlich öfters zu den Larixterpentin-ten gezählt wird, so sei er schon deshalb im besonderen abgehandelt, da sich mehrere Angaben in der Literatur über denselben finden.

Nach Wigner ist von Chiosterpentin folgendes zu verlangen:

„Das spez. Gew. ist 1,050, variiert jedoch ebenso wie die Konsistenz mit dem geringeren oder größeren Gehalt an flüchtigem Öl. Der Geschmack ist schwach aromatisch, terpentinartig, ganz ohne Bitterkeit und Schärfe, der Geruch angenehm aromatisch, schwach an Terpentin erinnernd. In Alkohol und Äther löst sich der Chiosterpentin, nur erdige Beimischungen hinterlassend. Die Auflösung in rektifiziertem Alkohol ist nicht ganz klar, setzt aber beim Abkühlen kaum etwas ab. Eine Beimischung von Coniferenterpentin läßt sich durch die Löslichkeit

Drehungsvermögen im 100-mm-Rohr	100 g ergeben ein Wasserdampfdestillat v. etwa ccm	Wasserdampfdestillat		Unter Natronlaugezusatz nochmals mit Wasserdampf übertriebenes Destillat					Unverseifbares im Destillationsrückstand	Befund nach R. Peters
		a) Brechungsvermögen bei 20° C	b) Drehungsvermögen im 100-mm-Rohr	a) Farbe im 100-mm-Rohr	b) Brechungsvermögen n_D bei 20° C	c) Drehungsvermögen im 100-mm-Rohr	d) Bromzahl	e) Reakt. nach Storch-Morawski		
12	13	14		15					16	—
—	16	1,4825	— 15° 0'	gelbgrün	1,4800	— 20° 0'	1,76	stark	—	verfälscht
—	31	1,4780	— 22° 0'	grünlich	1,4770	— 25° 0'	1,74	vorhanden	22%, ölig, Brechungsvermögen 1,537; Harzreaktion stark, in Branntwein schwer löslich	verfälscht (Kunstterpentin?)
—	16	1,4825	— 19° 0'	gelblich	1,4815	— 19° 0'	1,45	do.	—	verfälscht
—	30	1,4705	— 36° 0'	wasserhell	1,4705	— 36° 0'	1,99	nicht vorhanden	5%, dickflüssige Masse, Brechungsvermögen 1,524, Harzreaktion stark	rein
—	—	1,4725	— 8° 2'	grünlich	1,4730	— 8° 0'	1,87	ganz schwach	18%; dickfl. Masse, Brechungsvermögen 1,534, Harzreaktion stark; in Branntwein leicht löslich	—
—	14,5	1,4770	— 9° 0'	do.	1,4705	— 8° 0'	—	do.	—	—

erkennen. Man wird hierauf auch hingeleitet, wenn sich in dem Ungelösten unter dem Mikroskop die dem Coniferenholze so eigentümlichen getüpfelten Gefäße erkennen lassen. Zur Unterscheidung von anderen Terpentinarten dient auch noch das optische Verhalten des Chiosterpentins. Das ätherische Öl desselben ist nämlich stark rechtsdrehend, das der meisten Coniferen aber linksdrehend. Umgekehrt ist das Harz der meisten Coniferen rechtsdrehend, das des Chiosterpentins aber wahrscheinlich linksdrehend.“

W. Bettink verlangt, daß ein Chiosterpentin völlig löslich in siedendem Alkohol sei; diese Lösung muß sich beim Erkalten trüben. Der Geschmack darf weder bitter noch scharf sein. Der Terpentin selbst soll keine Krystalle enthalten. Die mechanischen Verunreinigungen dürfen keine getüpfelten Gefäße der Coniferen aufweisen. Da diesem Autor authentische Proben vorlagen, so sind diese Anhaltspunkte wertvoll; vor allem sei auf die mikroskopische Prüfung dieses Terpentins hingewiesen.

Hirschsohn prüfte zwei echte Chiosterpentine und sagt darüber folgendes:

„Äthylalkohol 97% löste fast vollkommen.

Methylalkohol (rein spez. Gew. 0,8055 bei 9° C) löste schwer, und es ergaben quantitative Bestimmungen bei der einen Probe 70,10% und bei der andern 67,87% in Methylalkohol lösliche Anteile. Äther (absol.) gab eine etwas trübe Lösung und es blieb die filtrierte Lösung auf Zusatz des doppelten Volumens Alkohol klar.

Ebenso gaben eine etwas trübe Lösung Chloroform (alkohol- und wasserfrei), Amylenhydrat, Paraldehyd, Benzol, Toluol, Xylol, Essigäther, Eisessig, Bromäthyl, Bromäthylen, Aceton, Anilin, Chinolin und Amylalkohol.

Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl (franz.) und Tetrachlorkohlenstoff lösten nur zum Teil.

Bromlösung (1 Brom, 20 Chloroform) zur Lösung der Harze in Chloroform zugefügt, gab eine auffallende Reaktion.

Bleiacetat (eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Bleiacetat in 97% igem Weingeist) der mit Äthylalkohol erhaltenen Lösung des Chiosterpentins (1:10) zugefügt, gab einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen zum Teil löste.

Eisenchlorid (1 Teil kryst. Eisenchlorid in 10 Teilen 97% igem Weingeist gelöst) gab mit der weingeistigen Lösung des Harzes eine Trübung, die sich weder beim Kochen noch auf Zusatz von Äther löste. Ammoniakflüssigkeit (0,96 spez. Gew.) gab mit der weingeistigen Lösung des Chiosterpentins eine trübe Mischung. Kupferacetat (gesättigte Lösung in 97% Weingeist) gab einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen zum Teil löste.

Petroläther (spez. Gew. 0,674 bei 9° C) löste nur zum Teil, und ergaben quantitative Bestimmungen, daß sich 33,28 bzw. 35,70% gelöst hatten. Schüttelte man den Petrolätherauszug (1:10) mit einem gleichen Volumen einer sehr verdünnten Kupferacetatlösung (1 Teil Kupferacetat, 1000 Teile Wasser), so färbte sich der Petroläther grün, und es schieden sich unlösliche grün gefärbte Massen aus.

Übergießt man den Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges mit flüssiger Trichloressigsäure (9 Teile Trichloressigsäure, 1 Teil Wasser) oder Trichloressig-Salzsäure (9 Teile Trichloressigsäure, 1 Teil Salzsäure, spez. Gew. 1,12), so wird es rosa gefärbt, von letzterem Reagens intensiver, und es geht diese Färbung allmählich in Gelbbraun über. Ganz ebenso verhält sich das Harz, indem auch hier die Trichloressigsäure-Salzsäure es mit schöner Rosafärbung löst, um allmählich in Gelbbraun sich zu verändern.

Ebenso rosa gefärbt wird der Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges von Essigsäurereagens (10 ccm Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure), und es wird diese Lösung bald gelblich.

Verreibt man das Harz mit konz. oder verdünnter (1:50) wässriger Natriumcarbonatlösung, filtriert und versetzt das Filtrat mit Essigsäure im Überschuß, so entsteht eine Trübung.

Ganz ebenso verhalten sich Ammoniak (0,96) und eine bei Zimmertemperatur gesättigte Boraxlösung.“

Landerer hat schon vor langer Zeit auf die Verfälschungen des Chiosterpentins aufmerksam gemacht und hat sogar bis 20 und 30% Sand und Steine im naturellen Produkt gefunden.

Kremel gibt für Chiosterpentin folgende Werte an:

	I	II
S.-Z. d. . . .	47,8	53,4

V.-Z. hat dieser Autor nicht bestimmt; die S.-Z. wurde durch direkte Titration ermittelt.

E. Dieterich hat auch Chiosterpentin genau untersucht und wertvolle Angaben gemacht. Nicht zu billigen ist es jedoch, daß in diesen Untersuchungen der Chiosterpentin, der von Pistaciaarten stammt, als

Tereb. „Laricina“ Chios abgehandelt wird. Gerade durch das Fehlen der Elemente (getüpfelte Gefäße) der Coniferen ist dieser Pistaciaterpentin von dem Pinus- und Larixterpentin unterschieden und keinesfalls von den Larixterpentin zu zählen.

E. Dieterich fand:

S.-Z. d.	47,13—48,53
E.-Z.	19,13—21,47
V.-Z. h.	66,26—70,00

Löslichkeit in:

Äther	} fast völlig bis vollständig löslich
Chloroform	
Essigäther	
Benzol	
Terpentinöl	} 98,64% bis vollständig löslich
Alkohol	
Schwefelkohlenstoff	
Petroläther	

IV. Straßburger Terpentin (Terebinthina argentoratensis).

Wenngleich eigentliche analytische Daten über den Straßburger Terpentin fehlen, und derselbe heute so gut wie vom Markt verschwunden ist und wohl nur noch selten gehandelt wird, so sei derselbe doch der Vollständigkeit halber an dieser Stelle erwähnt.

Nach Flückiger stimmt der Harzsaft der Weißtanne mit dem Canadischen Terpentin (siehe Canadabalsam) bis auf die Löslichkeit überein. Der erstere ist nach Flückiger in allen Verhältnissen mit Eisessig, absolutem Alkohol und Aceton klar mischbar; auch ist der Geruch des Weißtannenterpentins noch feiner, so daß er früher in Frankreich als Térébinthine au citron bezeichnet wurde. Der Geschmack zeigt nicht die Schärfe, auch weniger Bitterkeit als der Canadabalsam. Eine Fluorescenz ist nicht wahrnehmbar.

Tschirch und Weigel untersuchten den Terpentin und fanden:

Der Balsam war bernsteingelb-bräunlich, von der Konsistenz eines dicken Syrups, klar; der angenehme Geruch erinnerte etwas an Melisse und Zitronen. Er schmeckt etwas scharf und hinterher bitterlich. Er trocknet, in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, zu einem hellen durchsichtigen Firnis ein. Spez. Gew. 1,12. Er gibt keine Methylzahl und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, doch nur zum Teil in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Petroläther. Seine Lösung in Ätheralkohol reagiert schwach sauer.

S.-Z. d.	78,4— 84
S.-Z. ind.	81,2— 86,8
V.-Z. k.	140 —145
V.-Z. h.	151,2—154

Gorodkow prüfte den gewöhnlichen, den Lärchen- und den Chios-terpentin auf Stickstoffgehalt und fand in allen drei Terpentin-arten Spuren von Stickstoff.

Literatur.

Beckurts u. Brüche, A. d. Ph. Bd. 230; 83. — Bettink, A. d. Ph. Bd. 219; 149. — Dietze, F., Südd. Ap.-Ztg. 1897, Nr. 44. — Dieterich, E., I.-D. H. A. 33, 34. — Dieterich, K., H. A. 1896, 102; 1897, 39f., 101, 102; Ph. C. 1898, Nr. 19; Ch. R. 1898, H. 10. — Flückiger, Pharmacognosie des Pflanzenreiches 82. —

Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211; 153; Bd. 227; 999; Ph. C. 1889, 745; 1903, 17, 825. — Kitt, Ch.-Ztg. 1898, 358. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — van Itallie, Ap.-Ztg. 1895, 694. — Landerer, A. d. Ph. Bd. 171, 236. — v. Schmidt u. Erban, R.-E. 5; 142—143. — Wigner, A. d. Ph. Bd. 218, 227. — Gorodkow, Ch.-Ztg. 1900, Rep. 193. — Landre, F.-Z. 1901, 306. — Reutter, Journ. Suiss. Chim. Pharm. 1913, 492, 537. — Wynne, Pharm. Weekbl. 1910, 1410. — van Itallie, u. Weidner, Pharm. Weekbl. 1914, 249. — Mayer, F.-Z. 1901, 386. — Caesar u. Loretz, G.-B. u. H.-B. 1909, 68. — Rabak, Pharm. Review 1905, 44, 229. — Goester u. Franzen, Ch. U. 1923, 77. — Peters, Ph. C. 1901, 1; 1912, 331. — Asplund, Farmac. Notisblad 1910, 73. — Walbum, Ph. C. 1908, 911. — Weigel, Ph. C. 1906, 866; 1908, 976. — Miller, Oil, Paust and Drug. Rep. 1908, 10. — Wheeler u. Harris, Journ. americ. Chem. Soc. 1925, 2836. — Tschirch, H. u. H., 2. Aufl.; H. d. Pha. 3; 2. — van Hoek, F.-Z. 1925, 2339. — Hartwich u. Wichmann, A. d. Ph. 1912, 472. — Shinosaki u. Ono, Mat. Gr. 1921, 5745. — Weigel, Ph. C. 1906, 866. — Tschirch u. Eymannell, A. d. Ph. 1912, 104. — Tschirch u. Schulz, A. d. Ph. 1907, 156. — Dambergis, F.-Z. 1903, 841. — Vézes, Ch. Rev. 1909, 303. — Goldschmidt u. Weiß, Ch. U. 1921, 46. — Henrich, Ch.-Ztg. 1916, 673. — Wolff, Die natürl. Harze. — Stock, Grundl. Bd. II u. III.

69. Turpetharz.

Resina Turpethi.

Abstammung und Heimat. Ipomoea Turpethum R. Brown, Convolvulaceen. Ostindien.

Chemische Bestandteile. Das Harz „Turpethin“ soll mit dem Scammonin in der Zusammensetzung identisch sein; richtiger ist es in der Zusammensetzung identisch mit dem im Jalapenharz gefundenen Orizabin = Jalapin $C_{34}O_{56}O_{16}$ (nach Spirgatis). Nach Spirgatis ist das Scammonin wieder identisch mit Orizabin = Jalapin. Das Turpethin ist nach Spirgatis ein Glykosid von der Formel $C_{34}O_{56}O_{16}$.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Braungelbes, fast geruchloses Harz, von bitterem und scharfem Geschmack, leicht löslich in Weingeist, nicht löslich in Äther. Im Handel ist das aus der Wurzel extrahierte Harz, welches in Stangen geformt wird.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Pflanzliche und mineralische Verunreinigungen, Kunstprodukte.

Analyse. Das Turpetharz wird ähnlich wie das Jalapenharz und Scammoniumharz so hergestellt, daß man die Wurzel erst mit Wasser auskocht und dann durch Alkohol das Harz gewinnt.

Das Turpethharz ist an dieser Stelle vor allem deshalb mit abgehandelt worden, weil seine Bestandteile nach Spirgatis identisch sind mit Scammonin und Jalapin. Das Harz selbst ist in Stangen im Handel und zeigt einen Schmelzpunkt, der bei 183° C liegen soll. Von Resina Scammonium und Jalapae ist es dadurch unterschieden, daß es in Äther unlöslich ist; erstere Harze sind darin größtenteils löslich. In Alkohol sind alle drei Harze löslich. Der Aschegehalt soll, wie bei Resina Scammonium und Jalapae möglichst gering sein.

K. Dieterich hat das Turpethharz des Handels, das Resina Turpethi in Stangen nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) untersucht und folgende Werte gefunden:

	I	II	III	IV
S.-Z. d. . . .	20,73	24,45	22,93	20,55
E.-Z.	139,98	137,27	141,01	139,94
V.-Z. h. . . .	160,71	161,72	163,94	160,49

Nach diesem Ausfall der Zahlen scheint das Turpetharz des Handels ziemlich gleichmäßig zusammengesetzt zu sein. Weitere Untersuchungsergebnisse liegen nicht vor.

Literatur.

Dieterich, K., Ph. C. 1899, Nr. 30.

C. Gummiharze.

Ebenso, wie bei vielen Harzen, so ist auch hier bei den Gummiharzen vorzuschicken, daß die früher erhaltenen analytischen Werte fast ohne Ausnahme aus Extrakten gewonnen wurden. Diesen Zahlen ist also — wie ja schon an mehreren Stellen ausführlich erörtert wurde — nur relativer Wert zuzumessen. Die aus den Extrakten erhaltenen Zahlen können nie denen des Rohproduktes entsprechen, geschweige einen maßgebenden Schluß auf die Beschaffenheit des letzteren zulassen (vgl. Allgem. T., allgemeine und spezielle Leitsätze). Der Vollständigkeit halber sollen trotzdem diese auf die Extrakte bezüglichen Werte registriert werden, da sie im Zweifelfall, mindestens zur Charakteristik der Extrakte der Gummiharze, eventuelle Anhaltspunkte geben werden. Es existieren übrigens heute für die meisten der Gummiharze Zahlen, welche aus dem unveränderten Rohprodukt erhalten worden sind. Besonders mag gerade hier bei den Gummiharzen hervorgehoben werden, daß die bisher für diese Produkte erhaltenen analytischen Werte die relativ größten Schwankungen unter allen Harzprodukten zeigen. Es ist dies allerdings zum Teil auf die Methoden, resp. auf die Verwendung von Extrakten zurückzuführen, zum größeren Teil muß aber der Grund hierfür in der sehr wechselnden Beschaffenheit der Gummiharze überhaupt gesucht werden. Von allen Harzkörpern sind es diese, welche im Gehalt an ätherischem Öl, Gummi, Harz usw. und im gegenseitigen Verhältnis dieser Körper sehr schwanken. Weiterhin zeigen auch die Gummiharze von allen Harzkörpern die größte Menge (bis 50%) Asche und Verunreinigungen. Schon aus diesem Grunde und in Rücksicht auf die schmierige Beschaffenheit der Gummiharze überhaupt ist es mit Schwierigkeiten verbunden, für die Analyse wirkliche Durchschnittsmuster zu gewinnen. Es empfiehlt sich, um die Gummiharze zerreiben zu können, dieselben kalt zu stellen, sei es im kalten Keller, oder noch besser im Eisschrank oder in einer Kältemischung und erst dann zu zerreiben. Das D. A.-B. 6 schreibt vor, die Gummiharze über gebranntem Kalk zu trocknen und dann zu zerreiben. Wärme ist nicht nur ohne Erfolg und unpraktisch, sondern auch irrationell, da Verluste an ätherischem Öl herbeigeführt werden. Gerade bei den Gummiharzen muß man 4—5 Muster herstellen und die definitiven Werte aus 4—5 Analysen berechnen.

70. Ammoniacum.

Gummi-resina Ammoniacum (offizinell in D. A.-B. 6).

Abstammung und Heimat. Dorema Ammoniacum, Don Umbelliferen.
Persien.

Chemische Bestandteile. Nach Mirgodin enthält das Harz 22—23% Gummi und 2% ätherisches Öl. — In Wasser und Alkohol unlösliche Bestandteile (3,5%), saures und indifferentes Harz (in summa 60%). Beide Harze sind schwefelfrei. Das saure Harz ist ein Ammoresinotannolsalicylsäureester. Das isolierte Ammoresinotannol hat die Formel $C_6H_{10}O$ resp. $C_{18}H_{26}O_2 \cdot OH$, ist also dem Galbaresinotannol (siehe Galbanum) analog zusammengesetzt. Ätherisches Öl (0,2—0,4%), aber kein Umbelliferon und kein Schwefel. Freie Salicylsäure in Spuren. Flüchtige Säuren, wie Essigsäure und Capronsäure (nach Tschirch und Lutz). Das Gummi (12—16%) ist dem Gummi arabicum ähnlich, stickstofffrei und gibt bei der Hydrolyse Galactose, Arabinose und Mannose (nach Frischmuth). Casparis kam auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden Ergebnissen:

Durch Acetylieren des mit verdünnter Natronlauge herausgelösten Anteils (58% des Reinharzes) hat er ein gut kryst. Monoacetylaminoresinol in farblosen Prismen erhalten. Durch vorsichtiges Verseifen konnte daraus das ursprünglich im Harz vorliegende Ammoresinol in farblosen sechseckigen Blättchen vom F. $110^{\circ} C$ erhalten werden; es besitzt die Formel $C_{16}H_{24}O_3$ und hat eine phenolische Hydroxylgruppe, die ihm stark sauren Charakter verleiht. Die Funktion der beiden andern Sauerstoffatome ist noch unbestimmt. Es ist gegen Brom gesättigt, gibt keine cholesterinähnlichen Reaktionen und mit Millons Reagens eine schmutzig rote Färbung. Aus alkalischen Lösungen wird es durch Kohlensäure wieder gefällt. Es bedingt die Pluggesche Chlorkalkreaktion der Droge, denn es löst sich in Chlorkalklösung mit orangeroter Färbung auf, die bald hellgelb wird; die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit. Das Ammoresinol ist optisch inaktiv. Unter dem Einfluß von Licht, Luft und Wärme färbt es sich leicht gelb und verharzt. Außer aus Benzol scheidet es sich aus allen Lösungsmitteln als klebriger, gelber Lack aus. Dieses leichte Verharzen ist wenigstens teilweise der phenolischen Hydroxylgruppe zuzuschreiben. Es ist kein Salicylsäureester (wie Lutz angab) und läßt sich in Parallele setzen zum Lubanolbenzoat der Benzoe. Beide sind krystallisierte Harzkörper und Phenole, beide gehen sehr leicht in verharzte Körper über und bedingen das eigentliche Harzigwerden und die Dunkelfärbung der Droge. Sie stellen beide sogenannte Protoretine dar, wie Tschirch diejenigen kryst. Harzkörper nennt, aus denen dann jene amorphen Substanzen hervorgehen, denen die Harze ihren eigentlichen Namen zufolge ihrer zähen schmierigen Klebrigkeit verdanken.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Das persische Ammoniacum stellt grauweiße Massen dar oder außen gelbe, innen weiße Tränen. In der Kälte ist es spröde, von eigentümlich aromatischem Geruch. Die Sorte „in massa“ enthält mehr ätherisches Öl, wie die Sorte „in lacrymis“ — erstere ist daher schmierig, letztere ist fest. Zwar ist eben genannte Sorte reiner, verdient aber wegen ihres geringen Gehaltes an ätherischem Öl, speziell für pharmazeutische Zwecke keinen Vorzug vor der ersteren Marke. In Wasser und Alkohol ist dieses persische Ammoniacum — übrigens die einzig übliche Handelsorte — nur teilweise löslich. Nach dem D. A.-B. 6 besteht Ammoniacum aus losen oder zusammenhängenden Körnern von bräunlicher, auf dem

frischen Bruch weißlicher Farbe. Der Geschmack ist bitter, scharf und würzig.

Das Gummiharz gelangt nach Ispahan und Bombay und von da in den Handel.

Das afrikanische Ammoniacum ist dem persischen Ammoniacum äußerlich nur wenig ähnlich. Mit Salzsäure und Ammoniak behandelt (wie bei Galbanum, s. d.) gibt dasselbe zum Unterschied vom persischen Ammoniacum die Umbelliferonreaktion. Auch unterscheidet es sich durch seine analytischen Werte vom persischen Ammoniacum und Galbanum.

In früheren Zeiten waren das marokkanische und das cyrenäische Ammoniacum (das Ammoniacum der Alten, das auch Dioscorodes beschreibt) handelsüblich. Als Stammpflanze für das marokkanische Harz ist *Ferula communis* var. *brevifolia* Mariz, als die für das in der Cyrenaica vorkommende *Ferula nearmarica* Aschers et Taub., eine von erstgenannter deutlich verschiedene Art, anzusehen. Das Harz der in Westmarokko heimischen erstgenannten *Ferula*art, das aus Verwundungen der reifen Pflanze austritt, die entweder durch Insekten oder durch Sammler verursacht werden, findet noch heute dort Verwendung zu medizinischen Zwecken und zu Räucherungen; die Eingeborenen nennen es Fashook, El clagh, Kelth oder Kilch, die europäischen Kaufleute Fasoy. Das afrikanische Ammoniacum war von jeher eine gröbere Sorte „in Klumpen“, mit viel Unreinigkeiten durchsetzt, es ist daher sehr früh schon von der besseren körnigen persischen Sorte verdrängt worden und spielt im europäischen Markt keine besondere Rolle mehr. Sein Geschmack ist viel weniger bitter und viel weniger scharf als der des persischen Gummiharzes; chemisch scheint es dem Galbanum nahe zu stehen, da es (wie vorher angegeben) die Umbelliferonreaktion zeigt. Die Zusammensetzung ist unbekannt. Trotzdem scheint marokkanisches Ammoniacum auch jetzt noch gehandelt zu werden, denn als Hauptverschiffungshafen wird Mazagan, von wo es über Gibraltar nach Alexandrien gelangt, angegeben; geringe Mengen exportiert auch Mogador.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Galbanum, afrikanisches Ammoniacum, minderwertige Harze, Pflanzenreste usw.

Analyse. Auf die Unreinheit des Ammoniacums ist verschiedentlich, besonders in bezug auf die Asche hingewiesen worden. E. Dieterich empfahl deshalb die elegierte oder gereinigte Ware zu nehmen und sie auch für das Arzneibuch zur Aufnahme zu befürworten. Weder die Aufnahme eines gereinigten Gummiharzes, wie es E. Dieterich und Thoms für die Arzneibücher befürworten, noch das Erhitzen des Ammoniacums vermögen hier Wandel zu schaffen, sondern nur eine strenge und genaue Festsetzung der Asche und der alkohollöslichen und alkoholunlöslichen Anteile, wie es zu öfterem von K. Dieterich betont worden ist. Von Reaktionen ist vor allem die von Picards und die von Plugge hervorzuheben, weiterhin die Prüfung auf Galbanum nach K. Dieterich. Picards fand, daß die alkoholische Lösung des Gummiharzes mit unterchlorigsaurem Natron eine schöne rotviolette Farbe gab.

Plugge empfiehlt statt unterchlorigsaurem Natron das unterbromigsaure und will bis zu 1% Ammoniacum im Galbanum und in anderen Gemischen nachgewiesen haben. K. Dieterich hat diese Reaktionen nachgeprüft; derselbe untersuchte sogar stark verunreinigte Sorten, welche nicht die charakteristische Färbung, sondern schmutzige, keinesfalls charakteristische Farbentöne gaben. Es dürfte also auch dieser, wie vielen Farbenreaktionen nur relativer Wert zuzumessen sein. Der Nachweis von Ammoniacum im Galbanum ist, wie unter Galbanum ausgeführt werden wird, auf quantitativem Weg wohl möglich. Plugge hat mit titrierter Bromlösung auch quantitativ das Ammoniacum in Gemischen zu bestimmen gesucht. Seine Untersuchungen haben folgende Bestandteile für Ammoniacum ergeben, wobei die älteren Autoren zum Vergleich beigegeben wurden:

Plugge und andere Autoren vor ihm fanden:

Bestandteile	Plugge %	Buchholz %	Bracon- not %	Moß %	Hirschsohn %
Ätherisches Öl	1,27	4,0	7,2	2,8	1,43— 6,68
Wasser	5,10				
Aschenbestandteile	2,00			2,3	0,81— 3,27
Harz	65,53	72,0	70,0	68,6	2,02—16,88
Gummi	26,10	22,4	18,4	19,3	47,12—69,22
Bassorin	—	1,6	—	—	—
Leimartige Stoffe	—	—	4,4	5,4	—
Extraktivstoffe	—	—	—	1,6	—
Zucker usw.	—	—	—	—	1,61— 4,59
In Wasser lösliche Bestandteile	—	—	—	—	11,85—25,74
Rest.	—	—	—	—	0,81— 3,09

Hirschsohn fordert von den persischen Sorten, daß der im Petroläther lösliche Anteil bei den Marken „in massa“ nicht unter 55%, bei den „in granis“ nicht unter 66% liege. Für den Aschegehalt forderte er 3%. Eine große Anzahl qualitativer Reaktionen vervollständigen die ausführlichen Arbeiten über Ammoniacum; auch wird eine Reaktion angegeben, welche persisches und afrikanisches Ammoniacum unterscheiden lassen. Es ist dies die Umbelliferonreaktion, deren Ausführung später beschrieben ist.

Eine Verfälschung von Ammoniacum mit Galbanum dürfte dagegen seltener stattfinden; sie ist aber schon deshalb ausgeschlossen, weil das Äußere vom Ammoniacum auf den ersten Blick vom Galbanum — ganz abgesehen von den analytischen Unterschieden vgl. Kremel und K. Dieterich — zu unterscheiden ist. Außerdem gibt auch Galbanum (ebenso wie afrikanisches Ammoniacum) die Umbelliferonreaktion.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt nach H. Wolff Körnchen und Tröpfchen, die in eine homogene Grundmasse eingebettet sind.

Über die von Caesar und Loretz angegebene Methode der Harzbestimmung in Harzen und Gummiharzen siehe unter „Galbanum“.

Kremel fand:

	% Harz	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
1. Ammoniacum persisch . .	67,7	112	30,6	142,6
2. „ „ . .	67,1	110	50,0	160,0
3. „ „ . .	70,7	100	50,5	150,5
4. „ „ afrikanisch . .	77,6	59,0	123,0	182,0
vom Extrakt				

Wie in der Einleitung ausgeführt, sind fast alle Zahlen, so auch obige unter Zugrundelegung des Extraktes bestimmt. Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. desselben wurde dann nach der meist üblichen Methode (s. Einl. zum Spez. T.) bestimmt.

Das persische und afrikanische Ammoniacum sind schon auf analytischem Wege leicht zu unterscheiden, ebenso ist letzteres auf demselben Wege von Galbanum (s. d.) zu unterscheiden. Die verschiedenen unzuverlässigen qualitativen Farbenreaktionen sind demnach überflüssig.

E. Dieterich fand:

	crudum	depuratum	
vom Extrakt	(S.-Z. d.	57,12—105,45	78,96—135,00
	E.-Z.	64,40— 91,22	73,00— 98,00
	V.-Z. h.	146,16—196,67	180,00—233,00
Verlust bei 100°C	3,8—12,20 %	2,15 %	
Asche	0,9—10,08 %	1,05—2,75 %	

Löslichkeit:

in Alkohol	96% löslich	46,0 —88,20 %	66,50—76,53 %
„ „	96% unlöslich	22,23—42,96 %	—

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h., wie oben bei Kremel bestimmt. Beckurts und Brüche fanden:

Nummer	Handelsorte	Spez. Gewicht bei 15°	Asche in %	In Alkohol löslich %	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
1	depurat.	1,214	4,47	59	69	37	106
2	„	1,198	3,20	63	75	22	91
3	„	1,190	0,79	68	80	19	99
4	„	1,200	3,97	61	76	38	114
5	in granis	1,200	3,84	56	70	35	105
vom Extrakt							

K. Dieterich hat eine neue Methode für die Untersuchung von Ammoniacum, unter Zugrundelegung des Rohproduktes, nicht eines Extraktes, ausgearbeitet. Es sind dies die ersten Zahlen, welche wirklich auf das unveränderte Rohprodukt Bezug haben. Die S.-Z. wird auf 2 Arten bestimmt. Entweder nach der Reichert-Meißischen Methode durch Übertreibung der flüchtigen Anteile oder durch Aufschließen des Ammoniacums und Zusatz von Lauge und Rücktitration nach genau 5 Minuten. Direkte Titration ist ausgeschlossen, da keinesfalls ein wirklich sichtbarer Umschlag, sondern undefinierbare Zwischenstufen von gelbrot eintreten. Die Aufschließung mit Wasser und Alkohol

ist deshalb nötig, um die sauren Bestandteile herauszulösen und sie der nur 5 Minuten einwirkenden, überschüssigen Lauge zugänglich zu machen. Längere Einwirkung der Lauge bewirkt Verseifung. Die G.-V.-Z. wird zusammen mit der H.-Z. und G.-Z. auf fraktioniertem Wege festgestellt.

K. Dieterich verfuhr folgendermaßen:

a) S.-Z. f.

0,5 g Ammoniakgummi übergießt man in einem Kolben mit etwas Wasser und leitet nun heiße Wasserdämpfe durch. Der erstere Kolben wird in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Wasserdampf-Kondensation erhitzt. Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm wässriger $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und das aus dem Kühler kommende Rohr taucht man in die Lauge ein. Man zieht genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit destilliertem Wasser ab und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein zurück. Die Menge der gebundenen ccm KOH lassen durch Multiplikation mit 28,08 die S.-Z. f. berechnen.

„In diesem Falle gibt die S.-Z. f. die Anzahl Milligramme KOH an, welche 500 ccm Destillat von 0,5 g Ammoniacum mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen.“

b) S.-Z. ind.

ca. 1 g Ammoniacum kocht man zur Aufschließung mit 50 g Wasser und 100 g Alkohol nacheinander je $\frac{1}{4}$ Stunde lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten ergänzt man das Gewicht mit angewandter Substanz auf 150 g, filtriert und setzt zu 75 g des Filtrats = 0,5 g Substanz 10 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge, läßt genau 5 Minuten stehen und titriert dann mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert und auf 1 g Substanz berechnet gibt die S.-Z. ind.

c) H.-Z. und G.-V.-Z.

Zweimal je 1 g Ammoniakgummi zerreibt man und übergießt mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew. bei 15° C), dann fügt man je 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge zu und läßt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei Glasstöpselflaschen von 1 Liter Inhalt 24 Stunden verschlossen stehen. Die eine Probe titriert man nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken nach Verlauf dieser Zeit mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Diese Zahl ist die „H.-Z.“. Die zweite Probe behandelt man weiter, und zwar setzt man noch 25 ccm wässrige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 75 ccm Wasser zu und läßt unter häufigem Umschütteln noch 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm Wasser und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein unter Umschwenken zurück. Diese Zahl ist die „G.-V.-Z.“.

Die betreffenden Mengen an gebundenen ccm KOH lassen die entsprechenden Zahlen durch Multiplikation mit 28,08 berechnen.

Die G.-Z. ist die Differenz der H.-Z. und G.-V.-Z.

d) Verlust bei 100° C.

2 g Ammoniacum werden im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Alle Zahlen sind auf die unveränderte Rohdroge zu berechnen.

e) Prüfung auf Galbanum.

5 g des möglichst fein zerriebenen Ammoniakgummis kocht man in einem Schälchen mit 15 g starker Salzsäure (1,19 spez. Gew.) eine Viertelstunde lang und filtriert dann durch ein doppeltes — vorher genäßtes — Filter. Das blanke Filter übersättigt man vorsichtig mit Ammoniak. Bei Anwesenheit von Galbanum zeigt dieses so behandelte Filtrat im auffallenden Licht die charakteristische blaue Fluorescenz des Umbelliferons.

Die untersuchten Handelssorten gaben nach K. Dieterich folgende Grenzwerte:

S.-Z. f.	100—200
S.-Z. ind.	90—105
H.-Z.	99,4—155,40
G.-Z.	7,0—46,2
G.-V.-Z.	145,60—162,40
Verlust bei 100° C	2,15—12%
Asche	nicht über 10%

Weiterhin hat K. Dieterich diese Methode auf Verfälschungen angewandt und gefunden, daß Verfälschungen mit Galbanum die H.-Z. und G.-V.-Z. herabdrücken, wie folgende Tabelle zeigt:

Ammoniacum mit:	H.-Z.	G.-Z.	G.-V.-Z.
5% Galbanum . .	112,00	15,4	127,40
10% „ . .	124,60	5,2	129,80
20% „ . .	120,40	15,4	135,80

Was die S.-Z. betrifft, so ist die S.-Z. der flüchtigen Anteile zum Nachweis von Verfälschungen nicht brauchbar, auch ist die Ausführung zur Bestimmung der flüchtigen Anteile sehr umständlich und erfordert, wie die Reichert-Meißlsche Zahl bei den Fetten, viel Übung. K. Dieterich empfiehlt deshalb als bequemer und leichter die S.-Z. ind.; noch sei bemerkt, daß ein gutes Ammoniacum eine möglichst hohe S.-Z. f., eine möglichst hohe H.-Z., aber eine möglichst niedrige G.-Z. zeigen soll.

Afrikanisches Ammoniacum gab nach der K. Dieterichschen Methode folgende Werte:

S.-Z. ind.	47,59—92,21
H.-Z.	103,89—104,59
G.-V.-Z.	105,30—108,10

Durch die verhältnismäßig große Unreinheit des afrikanischen Ammoniacums liegen besonders die S.-Z. d. in weiten Grenzen. Im allgemeinen liegen alle Werte weit unter denen des persischen Ammo-

niacums und soweit es H.-Z. und G.-V.-Z. betrifft, auch unter den Zahlen des Galbanums (s. d.). Ein „Ammoniacum depuratum“ gab die S.-Z. ind. 82,34—100.

Im allgemeinen gestattet die K. Dieterichsche Methode die Verwendung des Rohproduktes zur Analyse — unter Berücksichtigung der in der Einleitung zu der Abteilung Gummiharze angegebenen Kautelen — und weiterhin gestattet sie einen genauen Umschlag zu fixieren.

Mauch stellte fest, daß das Gummiharz, wie fast alle Gummiharze in 60% iger Choralhydratlösung löslich sei und empfiehlt zur Bestimmung des Gummis die mit Chloralhydrat hergestellte Lösung (1—2 g in 10—15 g) in 100 g starken Alkohol hinein zu filtrieren. Er erhielt auf diese Weise bis 21% ganz reines Gummi.

Gregor und Bamberger fanden:

	Gregor	Bamberger
M.-Z.	8,6	11,0
	9,0	—

Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 18 8, H. 10.

Das D. A.-B. 6 prüft auf Verfälschungen mit Asant, Galbanum und afrikanischem Ammoniacum durch die Umbelliferonreaktion (s. d.).

Beim Zerreiben von 1 g Ammoniacum mit 3 ccm Wasser bildet sich eine weiße Emulsion, die nach Zusatz von Natronlauge gelb, dann braun wird.

Werden 3 g Ammoniacum mit siedendem Weingeist vollkommen ausgezogen, dann darf der bei 100° C getrocknete Rückstand höchstens 1,2 g wiegen.

Über die Bestimmung des Aschengehaltes liegen verhältnismäßig wenig Daten vor und auch die Angaben der einzelnen Arzneibücher schwanken sehr; so fordern

D. A.-B. 6	7,5%
Pharm. Austr. VIII	2,0%
Pharm. Svecica X	6,0%
Pharm. Danica VI	5,0%
Pharm. Brit. V	7,0%
Pharm. Gallica V	5,0%
Pharm. Ital. III	6,0%

Tschirch sagt, die Asche betrage bei in granis 0,8—4%, bei guter Droge nicht über 2%; bei in massis 4—8%; bei schlechter Droge oft 15,4, 16,88 ja bis 25,7%.

Caesar und Loretz fanden zu verschiedenen Zeiten

	(1900).	5%
	(1911).	7,5%
in lacrimis (trockene Droge)	(1912).	5,3—3,48%
pulvis	(1913).	18,05%
in lacrimis	(1924).	1,66—4,7%
	(1927).	5,4—10,42%

Man kann sich daher den Ausführungen von Caesar und Loretz nur anschließen, wenn sie sagen, daß der vom Arzneibuch verlangte

Gehalt von 7,5% oft überschritten werden muß und die Forderung K. Dieterichs bis zu 10% Asche zuzulassen nicht zu stark ist.

Neben der Asche bestimmen Caesar und Loretz noch den in 10% iger Salzsäure unlöslichen Anteil und fanden bei

in lacrimis (1924)	0,34—3,4%
(1927)	2,6—6,24%

Hierfür Grenzzahlen festzulegen ist noch zu früh, da das Zahlenmaterial zu gering ist.

Der Wassergehalt der Droge beträgt nach

Hirschsohn	0,8—4%
Plugge	bis 5,10%

Über das ätherische Öl des Ammoniacums liegt sehr wenig Material vor. Die Kenntnis desselben ist aber deshalb von Wert, weil Ammoniacum häufig zur Fälschung von *Asa foetida* benutzt wird. Die Ausbeute an Öl beträgt nach

Schimmel & Co.	0,1—0,3%
Harrison & Self	0,08—0,2%
Plugge	1,27%
Hirschsohn	1,43—6,68%

Dasselbe ist rechtsdrehend und zeigt nach Schimmel & Co. folgende Konstanten:

	1915	1917
spez. Gew. 15° C	0,8875	20° C 0,8855
α_D	+ 1° 37'	+ 1° 42'
n_D^{20}	1,47250	1,47233
S.-Z.	3,7	—
E.-Z.	40,5	—
E.-Z. n. Actlg.	106,4	—

Das Öl löste sich in 0,5 Vol. u. m. 90% igen Alkohols. Die Farbe des Öles ist tiefgelb und der Geruch erinnert lebhaft an *Angelica*. Es siedet hauptsächlich zwischen 250 und 290° C; zwischen 155 und 170° C geht nach Tschirch und Lutz nur ein kleiner Teil über. Das Öl ist schwefelfrei.

Literatur.

Beckurts u. Brüche, A. d. Ph. 1892. — Dieterich, E., I.-D. d. H. A. 34. — Dieterich, K., H. A. 1896, 82, 83; 1897, 321, 322; Ph. C. 1898, Nr. 21; 1899, Nr. 31; Chem. Rev. 1898, H. 10. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 209; 187. — Mauch, I.-D. Straßburg 1898. — Picards, Ph. C. 1897, 596. — Plugge, Ph. C. 1884, 121; A. d. Ph. Bd. 221; 801—811. — Thoms, Ph. C. 1890, 543. — uaesar u. Loretz, Ber. 1900, 1911, 1912, 1913, 1924, 1926, 1927, 1928. — Sechler C. Becker, Amer. Journ. Pharm. Bd. 84; 4. — Harrison u. Self, Pharm. Journ. (4), 35; 141. — O. Stapf, Kew. Bull. 1907, Nr. 10, S. 375. — Weigel, Ph. C. 48; 960, (1908). — P. Casparis, Schweiz. Ap.-Ztg., Sonderbeilage 1924, 33. — Mirgodin, La Parfumerie moderne 14, 82. — Schimmel & Co., G.-B. u. H.-B Okt. 1914, April 1915. — H. Wolff, Die natürl. Harze, 266.

71. Bdellium.

Gummi-resina BdeUium.

Abstammung und Heimat. Afrikanisches BdeUium: *Commiphora*¹ (*Balsamea*) *africana* Engl. (*Balsamodendron africanum* Arnoth, *Heudelotia africana* Rich). Nach Thiselton Dyer ist *Balsamodendron Kua*, nach Parker *Balsamodendron Playfairii* die Stammpflanze. Burseraceen, ostindisches BdeUium: *Balsamodendron indicum*, oder *Balsamodendron Mukul* Hook. oder *Balsamodendron Commiphora Roxb.* Burseraceen. Senegal, Ostindien.

Chemische Bestandteile. Da, wie Flückiger ausführt, die Untersuchungen dadurch voneinander abweichen, daß über die Herkunft der untersuchten Produkte — ob afrikanisch oder ostindisch — Zweifel bestehen, so sind die Bestandteile nicht mit Sicherheit anzugeben.

Flückiger fand in einem afrikanischen BdeUium Harz (70%), geringe Mengen ätherisches Öl und Gummi (29%).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Ostindisches BdeUium stellt unförmige, 4—5 cm große, äußerlich schlechte, Myrrha ähnliche, zusammengeklebte Massen dar, die sehr unrein sind. Außen sind sie uneben, rauh, matt, schwarzbraun, im Bruch wachsglänzend, von scharfem und bitterem Geschmack, ähnlich wie Bisabol-Myrrha riechend. Mit Wasser gibt das Gummiharz eine weißliche Emulsion.

Afrikanisches BdeUium stellt rötliche, ovale oder runde, etwa 2 cm starke Stücke, außen fettglänzend, dar, in der Wärme weich und knetbar. Das Gummiharz gibt mit Alkohol eine goldgelbe Tinktur, die durch Wasser getrübt wird. Während ein mit Myrrhentinktur getränkter und getrockneter Streifen durch Salpetersäure blaurot gefärbt wird, ist dies bei BdeUium nicht der Fall (nach Berg).

BdeUium gibt, wie auch bei Myrrhe erwähnt, die Reaktion mit Bromdampf nicht, auch ist es analytisch von beiden Myrrhensorten unterschieden (s. w. u.). Über die Abstammung und die verschiedenen Sorten von BdeUium äußert sich Thiselton Dyer, indem er zunächst mitteilt, daß diese Droge von Berbera, einem kleinen ostafrikanischen Hafen exportiert wird. Sie wird gewöhnlich mit der Droge identifiziert, welcher Guibourt den Namen gab, und welche von Westafrika stammte. Nach Royle stammt BdeUium von *Balsamodendron africanum* Arnott, Guibourt ist derselben Ansicht; Beschreibungen geben Dymock und Parker. In Royles *Materia medica* findet sich die Angabe, daß Johnston bei Besprechung der Myrrhe mitteilt, es fänden sich bei Adel zwei Varietäten der Stammpflanze; die eine ein niedriger, dorniger, gerissen aussehender Baum sei von Ehrenberg beschrieben worden und liefere die beste Myrrhe des Handels (*Balsamodendron Myrrha* oder eine der Formen von *B. Opobalsamum*), die andere, ein blattreicher Baum, mit großgesägten, dunkelgrünen Blättern, welche zu vier oder fünf an einem gemeinsamen Zentrum entspringen, mit kleinen grünen Blättern und

¹ Die Abstammung von BdeUium ist ebensowenig mit voller Sicherheit ermittelt, wie diejenige der Myrrhe. Vgl. Holmes, *Ph.-Ztg.* 1899, Nr. 28, S. 237 bis 238 und P. Siedler, *Ap.-Ztg.* 1897, Nr. 2.

vertrocknenden Beerenfrüchten, ist wahrscheinlich *B. Kua*. Thiselton Dyer ist der Ansicht, daß *B. Myrrha* Myrrhe, *B. Kua* aber afrikanisches Bdellium gibt. Poucher sagt folgendes über im Londoner (Pharmaceutical Societys) Museum befindliche afrikanische Bdelliumarten:

1. Große, rohe Massen mit schieferartigem Bruch. Es riecht unangenehm.
2. Das von den Arabern so genannte „Gafol“ besteht aus verschiedenartigen, leicht aromatischen Stücken mit gelb und schwarz durchscheinenden Massen. Stammpflanzen sollen *Boswellia Papyrifera* Hochst. oder *Commiphora africanum* Endl. sein.

Von opakem Bdellium gibt Parker eine Beschreibung, nach welcher die Farbe opak, gelblich-ockerfarbig, muschelrig brechend, sehr hart, geruchlos und von bitterem Geschmacke ist und oft in großen elliptischen Stücken mit granulierter Oberfläche vorkommt. — Sie gelangt über Berbera nach Indien. Nach Dymock wird opakes Bdellium häufig in den Ballen von Myrrhe gefunden, wenn diese in Bombay sortiert werden; die Droge heißt „Meena harma“ und wird zum Abtreiben des Guinea-Wurmes benutzt; nach diesem Autor ist das opake Bdellium von gelblichweißer Farbe, dem *Ammoniacum* ähnelnd. Parker hält die Dymocksche Droge aber für das von Vaughan „Hotai“ genannte Gummiharz. Nach ihm gibt die Tinktur von echtem opakem Bdellium eine intensiv grünlichschwarze Reaktion mit Eisenchlorid, während die Hotai-Tinktur keine Reaktion gibt. Nach Parker stammt das Bdellium von Balsamodendron *Playfairii*. Poucher beschreibt es als sphärische, ockergelbe Stücke mit unangenehmem Geruch.

Von indischem Bdellium beschreibt Dymock in seiner Pharmakognosie Indiens zwei Sorten. Die erstere stammt von Balsamodendron *Mukul*, sie ähnelt im allgemeinen der afrikanischen Droge, doch ist die Farbe heller, oft grünlich; Geruch und Geschmack sind abweichend. Manche Stücke sind wurmförmig und so dick wie der kleine Finger. Die Sorte ist ein Drittel weniger wert als die afrikanische. — Die zweite Sorte stammt von *B. Roxburghii*, kommt in unregelmäßigen, klumpigen, mehr oder weniger mit Schmutz, Rinde und Haaren bedeckten Stücken vor. Sie ist von grünlichgelber Farbe mit einem Stich ins rötliche. Die Konsistenz ist wachsartig, weich und zerbrechlich; der Geruch ist eigentümlich balsamisch, an Cedernholz erinnernd, der Geschmack bitter. Mit Wasser bildet die Sorte eine grünlichweiße Emulsion. — Es ist nicht unmöglich, daß beide Sorten identisch sind und beide von *B. Mukul* abstammen. Auch Poucher gibt dieselbe Stammpflanze an. Nach ihm besteht die indische Droge aus unregelmäßigen dunkelrotbraunen Massen, die mit charakteristischen nadelkopfförmigen Erhebungen von sprödem Harz (*refractile resin*) bedeckt sind.

Auch heute noch sind die Angaben der Literatur über die Stammpflanze der Myrrhe, Bdellium und verwandte Harze sehr widersprechend, so daß definitive Angaben auch für Bdellium noch verfrüht sind.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Anorganische und pflanzliche Verunreinigungen.

Analyse. Wie auch bei Myrrha erwähnt, zeigt nach K. Dieterich

das Bdellium gegenüber den Myrrhensorten die niedrigsten analytischen Werte, auch gibt es die Bromreaktion nicht wie Herabolmyrrha.

Hirschsohn hat zahlreiche Sorten untersucht und folgende in Petroläther lösliche bei 17° C und 120° C getrocknete Anteile gefunden:

	bei 17° C	bei 120° C getrocknet	
Bdellium indicum . .	13,37	11,29	} % löslich
„ „ . .	16,57	9,87	
„ african. . .	36,09	35,61	
„ „ . .	35,68	34,79	
„ „ . .	21,70	20,31	

Hiernach nimmt Petroläther aus den afrikanischen Sorten bedeutend mehr als aus den indischen auf. (Vgl. auch w. u. die analytischen Unterschiede.)

Kremel fänd:

	74,3% Harz
vom Extrakt	{ S.-Z. d. 28,3
	{ E.-Z. 119,3
	{ V.-Z. h. 147,6

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurde vom Extrakt nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt.

K. Dieterich hat Bdellium als myrrhenähnliches Gummiharz genau nach seiner für Myrrhe ausgearbeiteten Methode — unter Verwendung des Rohproduktes, nicht eines Extraktes — untersucht. Die Methode ist folgende:

a) S.-Z. d.

1 g der möglichst fein zerriebenen und einer größeren Menge zerriebenen Bdelliums als Durchschnittsmuster entnommenen Droge übergießt man mit 30 ccm destilliertem Wasser und erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler. Man setzt nun 50 ccm starken Alkohol zu und kocht noch $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler im Dampfbad. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, titriert man mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein bis zur wirklichen Rotfärbung. Man verwendet nicht $\frac{n}{10}$, sondern $\frac{n}{2}$ -Lauge, weil der Umschlag bei Hinzufügung eines Tropfens stärkerer Lauge schärfer, intensiver und rascher eintritt als bei schwächerer Lauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 28,08 erhält man die S.-Z. d.

b) V.-Z. h.

Ein weiteres Durchschnittsmuster, und zwar 1 g des Bdelliums übergießt man mit 30 ccm Wasser, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und fügt nun 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge hinzu. Man kocht $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Dampfbad am Rückflußkühler, läßt erkalten und titriert nach der Verdünnung mit Alkohol zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert gibt die V.-Z. h.

- c) E.-Z. erhält man durch Subtraktion der S.-Z. d. von der V.-Z. h.
 d) Alkohollöslicher Anteil.

Man erschöpft 10 g mit starkem 96% igem Alkohol und dampft das Extrakt ein, bis es nach dem Trocknen bei 100° C konstantes Gewicht zeigt.

K. Dieterich erhielt folgende Werte:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Bdellium afrikanisch . . .	12,79	70,00	82,79
	14,43	69,33	83,76
	9,73	96,39	106,12
	11,96	95,57	107,53
	19,21	90,66	109,87
	20,81	90,14	110,95
„ indisch	35,69	46,75	82,44
	37,19	48,46	85,65

Ebenso wie der petrolätherlösliche Anteil (s. o.), so sind auch diese Zahlen wohl zur Unterscheidung beider Sorten brauchbar. Analytische Daten über das Bdellium sind außerordentlich selten. Eine eingehende Untersuchung des Harzes ist noch nicht erfolgt. Nach der Methode von K. Dieterich untersuchte E. Stock (1928) einige Bdelliumharze und fand für

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Bdellium afrikanisch . . .	21,70	95,40	117,70
	20,50	86,16	106,66
	22,06	98,30	120,36
	42,19	54,41	96,60
„ indisch	32,68	47,65	80,33
	44,45	58,15	102,60

Die Zahlen stimmen mit denen von K. Dieterich gut überein und können mit Vorteil zur Unterscheidung der afrikanischen und indischen Sorte herbeigezogen werden.

Solange aber noch keine Zahlen von authentisch echtem, den Stamm- pflanzen direkt entnommenem Material vorliegen, muß mit der Mög- lichkeit gerechnet werden, daß sich Verschiebungen einstellen. Dies ist schon der Fall bei einer Untersuchung, die Labrande durchführte; er fand:

spez. Gew. 15° C	1,276
Erweichungspunkt	80—83° C
S.-Z.	84—90
V.-Z.	116
J.-Z.	140
α_D	— 35°

Er isolierte je eine Harzsäure mit alkoholunlöslichem bzw. löslichem Bleisalz mit der S.-Z. 112 bzw. 135.

Über das ätherische Öl liegen keinerlei Angaben vor.

Literatur.

Dieterich, K., Ph. C. 1899, Nr. 31. — Dyer, Th., Ap.-Ztg. 1897, 104. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 213; 316. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Poucher, W. A., Amer. Perfumer 19; 141 (1924). — Schimmel & Co., G.-B. u. H.-B. 1925. — Labrande, Ann. Musée Colon. Marseille 1925, H. 1. — Tschirch, H. u. H.; H. d. Pha. 3; 2.

72. Galbanum.

Gummi-resina Galbanum (offizinell im D. A.-B. 6).

Abstammung und Heimat. *Ferula galbaniflua* Boissier et Buhse und verwandte Arten. Umbelliferen. Persien.

Chemische Bestandteile. Ätherisches Öl (9,5%), $C_{10}H_{16}$ und $C_{15}H_{24}$ (nach Wallach und Brühl) und Ölester (nach Conrady) enthaltend, spirituslösliches Harz (63,5%), Gummi und Unreinigkeiten (27%). Im Reinharz sind gebundenes Umbelliferon (20%), Galbaresinotannol $C_6H_{10}O$ resp. $C_{18}H_{29}O_2OH$ und freies Umbelliferon (0,25%), Galbaresinotannol und Umbelliferon sind als Umbelliferongalbaresinotannol-ester vorhanden (nach Conrady). Nach Morgodin enthält Galbanum 6 ½ % ätherisches Öl, ca. 19% Gummi, 66% Harz. Die Zusammensetzung schwankt nach ihm in ziemlich weiten Grenzen.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Zusammengeklebte, wachsglänzende Tränen oder Massen von gelber oder grünlicher Farbe. Die Sorte „in massa“ ist unreiner, enthält aber viel ätherisches Öl, was ihm die schmierige Beschaffenheit verleiht. Wegen des Öles ist gerade die Sorte in massa für pharmazeutische Zwecke sehr brauchbar. Die Sorte „in lacrymis“ ist reiner und stellt graue, kugelige Gebilde dar, die auf dem Bruch weiße Farbe zeigen. Pflanzenteile sind der Droge stets beigemischt. Der Geruch ist stark balsamisch, Geschmack bitter, scharf und brennend. In Wasser und Weingeist, auch in anderen Lösungsmitteln ist das Galbanum nur teilweise löslich. Mit Salzsäure gekocht, dann mit Ammoniak übersättigt, zeigt das Filtrat die schöne blaue Fluoreszenz des Umbelliferons. Das sogenannte persische flüssige Galbanum stammt nach Holmes von einer der *Ferula galbaniflua* verwandten Spezies und ist in terpentinähnlicher Beschaffenheit auch heute im Handel anzutreffen. Die früher bestehenden Unterschiede von levantinischem Galbanum (in Tränen und Masse) und persischem Galbanum (in Masse und dickflüssigem Zustand) ist heute kaum noch aufrecht zu halten, da eben verschiedene *Ferula*-arten derartige Gummiharze liefern und Persien als Hauptlieferant anzusehen ist. Nach Holmes ist alles Galbanum persisch, wenn auch von verschiedenen Spezies stammend. Die von Hirschsohn angegebenen Unterschiede zwischen persischem und levantinischem Gummiharz sind somit zweifelhaft. Als Ersatz des Galbanums wird neuerdings von Thoms das *Laretia*harz von *Laretia acaulis* (Umbelliferen), aus Chile stammend, empfohlen. Das Harz enthält Umbelliferon, gibt in geringem Maße die Salzsäure-, nicht aber die Ammoniakreaktion. Wiesner untersuchte Galbanum mikroskopisch und fand:

In einer homogenen Grundsubstanz sind kleine Körnchen und (optisch) rötlich erscheinende Tröpfchen eingebettet. Bei Behandlung mit Wasser quillt die Grundmasse, die das Gummi darstellt, auf. Die Harzkörnchen und Tröpfchen bleiben suspendiert. Die Körnchen sind kugelige, elliptische und stabförmige Gebilde. Die letzteren sind außerordentlich klein und durch Verdunsten des ätherischen Öles, das das Harz gelöst hatte, ausgeschieden worden, während die größeren runden Gebilde durch Ausfällung aus Lösung entstanden sein dürften.

Marsden beschreibt eine vom persischen Golf stammende Galbanumprobe, welche in einem ausgehöhlten Umbelliferenstamm verpackt war. Die Droge bestand aus einer orangefelben, klebrigen Masse, die matte Tränen von gelber Farbe enthielt, einen terpentinartigen, aber nicht moschusartigen Geruch und einen stark bitteren Geschmack besaß. Die Probe enthielt 7,36% Wasser und 2,29% Asche, gab die Umbelliferonreaktion, mit Salzsäure erst beim Erwärmen eine rotviolette, mit Chloroform und Kalilauge beim Erhitzen eine braune Färbung. 78,55% des Gummiharzes waren in kaltem Alkohol löslich; von 5,93 g wurden gelöst. im Soxhletapparat 0,25 g von Petroläther, 2,78 g von Äther, 0,060 g von Methylalkohol, 0,340 g von 49° C heißem Wasser. Der Petrolätherextrakt lieferte bei der Wasserdampfdestillation eine geringe Menge eines farblosen Öles von charakteristischem Galbanumgeruch.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Minderwertiges, extrahiertes Galbanum, Sand, fette Öle, Ammoniacum (persisch und afrikanisch), Terpentin. Über schlechte Handelsqualitäten wird des öfteren Klage geführt; Caesar und Loretz berichteten 1910 über eine Partie „Galbanum“, die anscheinend aus Kolophonium und Olibanum zusammengesmolzen war, auch schon äußerlich keine Ähnlichkeit mit der Originaldroge hatte.

Analyse. Ganz abgesehen vom Geruch unterscheidet sich das Galbanum durch das Umbelliferon und seine Reaktion vom Ammoniacum und durch sein Äußeres sofort vom afrikanischen Ammoniacum, welches ja auch die Umbelliferonreaktion gibt; Hirschsohn hat mehrere Sorten Galbanum untersucht und auch zwischen persischem und levantinischem Gummiharze Unterschiede auf chemischem Wege angegeben, die jedoch, wie schon oben erwähnt, nicht mehr haltbar sind. Nach diesem Autor soll Galbanum in massis nicht unter 60% in Petroläther lösliche, bei 120° getrocknete Anteile zeigen. Ebenso wie Holmes, leitet auch Hirschsohn das flüssige persische Galbanum von einer besonderen Spezies Ferula ab.

Kremel fand:

	I	II
% Harz	74,3	74,2
vom Extrakt { S.-Z. d.	28,3	28,3
{ E.-Z.	119,3	132,2
{ V.-Z. h.	147,6	160,5

Die Zahlen wurden vom Extrakt nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt.

E. Dieterich fand:

	G. crudum	G. depuratum
vom Extrakt { S.-Z. d.	5,16— 68,80	19,32— 46,26
{ E.-Z.	82,10—179,00	55,70— 91,40
{ V.-Z. h.	108,00—241,00	75,02—121,80
Verlust bei 100° C	1,10— 30,98 %	8,61 %
Asche	0,45— 31,31 %	0,15— 2,10 %
in Alkohol von 96% löslich	17,83— 71,50 %	45,6 — 92,16 %
„ „ „ 96% unlöslich	45,58— 91,33 %	11,40— 37,24 %
Wasser	21,40 %	—

E. Dieterich befürwortet die Reinigung des Galbanumharzes, da der Aschegehalt auf ungefähr die Hälfte herabgedrückt wird.

Conrady, welcher sich eingehend mit Galbanum beschäftigt hat, äußert sich wörtlich:

„Meine Beobachtungen über Aschegehalt usw. decken sich völlig mit den E. Dieterichschen Angaben. Was das Sinken der S.-Z. und E.-Z. beim Galbanum dep. anbetriift, so ist dies sehr erklärlich, indem nach Privatmitteilungen das ätherische Öl zunächst mit Wasserdämpfen übergetrieben wird und mit ihm die freien Fettsäuren, denn bei der schweren Verseifbarkeit des Galbanums kann es sich lediglich um den flüssigen Ester handeln, der durch diese Behandlung verseift wird. Man könnte jedenfalls leicht von der Destillation Abstand nehmen und nur kalt mit Petroläther extrahieren und das unverseifte Öl dem depurierten Harze wieder zusetzen. Dann würde das Galbanum depuratum wirklich diesen Namen verdienen und allen Anforderungen der Pharmacopöe entsprechen; denn ich konnte sowohl das freie Umbelliferon, als auch bei der Verseifung gebundenes nachweisen. Die Salzsäurereaktion des Rohgalbanums kommt dem depurierten Präparate ebenfalls zu, weshalb wohl ein Teil des Öles nicht völlig verseift sein dürfte.

Es ist lediglich das Sinken der E.-Z., die bemerkbare Differenzen mit dem Rohgalbanum zeigt und dürfte daher bei Galbanum ganz allgemein eine E.-Z. von mindestens 130 zu fordern sein. Selbstverständlich müßte, wie auch schon Lüdý für die Benzoe gefordert hat, die Dauer der Verseifung genau normiert sein. Besser noch wäre es bei den Galbanumsorten, wenn man 10,0 Galbanum mit Wasserdämpfen verseifte und direkt das Destillat titrierte, wobei lediglich die Säure aus dem flüssigen Ester titriert würde, was den Vorteil hätte, daß bei den verhältnismäßig geringen Schwankungen der gebräuchlichen Handelsware an ätherischem Öl die Normierung der S.-Z. und E.-Z. in engeren Grenzen möglich wäre.“

K. Dieterich hat später (s. w. u.) gezeigt, daß die Bestimmung der S.-Z., wie Conrady anregt, so einfach nicht möglich ist und besonderer Kautelen bedarf. Weiterhin weist K. Dieterich darauf hin, daß seine auf dem Reichert-Meißelschen Prinzip aufgebaute Säurezahlbestimmung viel Übung erfordert und umständlich ist. Hierüber wird weiter unten noch eingehend berichtet werden.

Beckurts und Brüche fanden:

	Spez. Gew. bei 15° C	Asche %	In Alkohol löslich %	Vom Extrakt		
				S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
1. G. depuratum	1,110	4,0	63	22	82	104
2. do.	1,130	8,7	56	19	91	110
3. do.	1,109	4,1	58	40	69	109
4. do.	1,133	8,4	54	19	63	82
5. in granis	1,121	4,9	60	25	90	115

Die Zahlen für die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden vom Extrakt festgestellt.

Verfasser bemerken, daß der Aschegehalt in direktem Zusammenhang mit dem spez. Gew. steht, so daß Galbanum mit dem höchsten spez. Gew. auch den höchsten Aschegehalt zeigte. Im übrigen empfehlen diese Autoren die S.-Z., E.-Z. und V.-Z. zum Nachweis von Verfälschungen, ohne hierfür Versuche mitzuteilen.

K. Dieterich hat für Galbanum eine neue Methode ausgearbeitet, zahlreiche Sorten untersucht und gefunden, daß die S.-Z.-Bestimmung,

wie sie Conrady vorschlug (s. o.) nicht in praxi möglich ist; vielmehr muß man, um Verlust zu vermeiden, Alkali vorlegen. Da diese Methode jedoch umständlich ist und auch praktische Übung erfordert, so hat K. Dieterich eine bequeme Methode der S.-Z.-Bestimmung in Anlehnung an Ammoniacum (s. d.) geschaffen. Auch hier wird vorher abgeschlossen und aus den bei Ammoniacum angegebenen Gründen zurücktitriert. Die H.-Z., G.-V.-Z. und G.-Z. werden auf kaltem, fraktioniertem Weg festgestellt. Die Methode K. Dieterichs hat den Vorteil, gut titrierbare Flüssigkeiten zu liefern, das Naturprodukt, kein Extrakt zu verwenden und gut übereinstimmende Zahlen, soweit dies a priori überhaupt bei Gummiharzen erwartet werden darf, zu geben.

K. Dieterich verfuhr folgendermaßen:

a) S.-Z. f.

0,5 g Galbanum, so fein als möglich zerrieben, werden in einem Kolben mit etwas Wasser übergossen und nun heiße Dämpfe durchgeleitet. Der erstere Kolben ist in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Kondensation zu erhitzen. Die Vorlage wird mit 40 ccm wässriger $\frac{n}{2}$ -Kalilauge beschickt und das aus dem Kühler kommende Rohr in die Lauge eingetaucht. Man zieht genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit destilliertem Wasser ab und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein zurück. Die Menge der gebundenen mg KOH mit 28,08 lassen leicht die S.-Z. f. berechnen.

In diesem Falle gibt die S.-Z. f. die Menge mg KOH an, welche 500 ccm Destillat von 0,5 g Galbanum mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen.

b) S.-Z. ind.

Ca. 1 g des Galbanums kocht man zur Aufschließung mit 50 g Wasser und 100 g Alkohol nacheinander je $\frac{1}{4}$ Stunde lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten ergänzt man das Gewicht mit angewandter Substanz auf 150 g, filtriert und setzt zu 75 g des Filtrats = 0,5 g Substanz 10 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge, läßt genau 5 Minuten stehen und titriert dann mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm mit 28,08 multipliziert und auf 1 g Substanz berechnet, gibt die S.-Z. ind.

c) H.-Z. und G.-V.-Z.:

Zweimal 1 g Galbanum zerreibt man und übergießt mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew. bei 15° C), fügt dann je 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge zu und läßt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei verschlossenen Flaschen von je 1 l Inhalt 24 Stunden stehen. Die eine Probe wird nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken nach Verlauf dieser Zeit mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und

Phenolphthalein zurücktitriert. Diese Zahl ist die „H.-Z.“. Die zweite Probe wird weiter behandelt, und zwar setzt man noch 25 ccm wässrige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 75 ccm Wasser zu und läßt unter häufigem Umschütteln abermals 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm Wasser und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein unter Umschwenken zurück. Diese Zahl ist die G.-V.-Z.

Die betreffende Anzahl an gebundenen ccm KOH gibt mit 28,08 multipliziert, die entsprechenden Zahlen.

Die G.-Z. ist die Differenz der H.-Z. und G.-V.-Z.

Tschirch und Wetzels schlagen auf Grund ihrer neuesten Untersuchungen vor, die von K. Dieterich eingeführten H.-Z. und G.-V.-Z. der natürlichen Droge ganz zu streichen, dafür die V.-Z. h. zu bestimmen und im übrigen so zu arbeiten, wie es bei *Asa foetida* beschrieben ist. Sie schlagen vor:

Die quantitative Trennungsmethode ist genau wie bei *Asa foetida* auszuführen. Von 1 g gut gepulvertem Galbanum darf das in Äther Unlösliche nicht mehr als 0,3 g ausmachen. Der farblose Äther-Petrolätherniederschlag betrage 0,14 g. Als Rückstand des Äther-Petrolätherfiltrats erhalte man einen bräunlich-gelben bis braun-gelben, balsamartigen Rückstand von 0,54 g.

S.-Z. und V.-Z. des Niederschlages und Rückstandes ist wie bei Asant zu bestimmen.

Die S.-Z. betrage:

für den Niederschlag (Harz a): 42—45,
für den Rückstand des Filtrats (Harz R): 49—54.

Die V.-Z. betrage:

für den Niederschlag (Harz a): 160—168,
für den Rückstand des Filtrats (Harz R): 119—125.

Die E.-Z. des Niederschlages (Harz a) betrage 69—72.

Es muß hier noch weiteres Material gesammelt werden, um genaue Grenzzahlen feststellen zu können.

d) *Aschebestimmung.*

Man verascht vorsichtig 1 g Galbanum und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator ein gleichbleibendes Gewicht resultiert.

e) *Verlust bei 100° C.*

Man trocknet 1 g Galbanum im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

K. Dieterich fand für zahlreiche Sorten folgende Grenzwerte:

S.-Z. f.	73,5 —114,0
S.-Z. ind.	21,24—63,45
H.-Z.	107,5 —122,5
G.-V.-Z.	116,2 —135,8
G.-Z.	8,4 —16,1
Asche	1 —10%
Verlust bei 100° C . . .	0,35—31,5%

Weitere Analysen desselben Autors zeigen, daß die E.-Z. und V.-Z. resp. H.-Z., G.-V.-Z. und G.-Z. — entgegen Beckurts und Brüche — zum Nachweis von Verfälschungen nicht brauchbar sind, wohl aber die S.-Z. nach beiderlei Methode.

K. Dieterich fand:

	S.-Z. f.		Durchschnitt	S.-Z. ind.
1. Galbanum m. 5% Ammoniacum .	75,60	83,44	75,52	29,00—37,68
2. „ „ 10% „ .	70,00	79,52	74,67	33,00—47,00
3. „ „ 20% „ .	59,92	64,40	62,16	42,34—66,51
4. „ „ 5% Asa foetida .	105,00	117,60	111,30	34,77—46,13
5. „ „ 10% „ „ .	119,28	120,96	120,12	29,84—36,66
6. „ „ 20% „ „ .	schon durch den Geruch			21,45—29,87
	wahrnehmbar, ebenso wie Nr. 4 und 5.			

Hieraus geht hervor, daß Verfälschungen mit Ammoniacum die S.-Z. der flüchtigen Anteile herabdrücken, während solche mit Stinkasant dieselben erhöhen. Schon 5% Stinkasant lassen sich bei der Destillation deutlich durch den penetranten Geruch wahrnehmen. Entgegengesetzt liegen die Verhältnisse bei der S.-Z. ind., wo Ammoniacum mit der a priori höheren S.-Z. ind. die Werte herauf, Stinkasant hingegen die Zahlen herabgedrückt hat.

Das D.A.-B. 6 läßt außer der obengenannten Salzsäure- und Ammoniakreaktion den Weingeistauszug ermitteln. Derselbe soll bei Anwendung von siedendem Weingeist und Trocknen des Rückstandes bei 100° C höchstens 50% betragen.

Caesar und Loretz berichteten 1900, daß derselbe damals nur 18 ½% betragen habe.

Die S.-Z. f. und ind., überhaupt der quantitative Weg ist also, wenn man von den qualitativen Reaktionen nach Picards und Plugge absieht, wohl zu empfehlen.

Wichtig ist ferner die Aschebestimmung. Die meisten Arzneibücher, so das deutsche, schweizerische, österreichische, schwedische, dänische, französische, italienische und japanische, schreiben einen Höchstgehalt von 10% Asche vor; lediglich das niederländische Arzneibuch begrenzt die Zahl auf 8%. Diese Forderungen lassen sich erfüllen. So teilten Caesar und Loretz zu verschiedenen Zeiten folgende Zahlen mit:

(1900) granis elect.	2,5%
(1912) Handelsware	6,5%
(1925) depur.	6,2%
alcohole depur.	0,4%
in massa Ia.	8,2%
(1927) Handelsware	7,2%
	5,0%
pulv. gross.	12,36%

Der hohe Aschegehalt — bis 30% — ist natürlich abnorm, 10% ist das höchste, was ein gutes Galbanum haben darf.

Caesar und Loretz bestimmten ferner noch das in 10% iger Salzsäure Unlösliche (Sand) und fanden:

(1925) dep.	4,0%
in massa Ia.	4,0%
(1927) Handelsware	4,5%
	2,7%
pulv. gross.	6,5%

Über die Harzbestimmung in Gummiharzen sagen Caesar und Loretz folgendes:

Eine größere gut ausgesuchte Durchschnittsprobe wird in einer Porzellanreischale mehr durch Klopfen als durch Reiben gröblich gepulvert und nach guter Durchmischung 3—5 g davon in einem zuvor auf der chemischen Waage mit Filter tarierten Erlenmeyerkolben gebracht, das Gewicht festgestellt, darauf mit 50 ccm Spiritus 90% übergossen und nach mehrstündigem Stehenlassen bei Tagetemperatur 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Hierauf wird durch das mit dem Kolben tarierte Filter der alkoholische Auszug mit der Vorsicht abfiltriert, daß möglichst nichts von dem Bodensatz auf das Filter kommt. Der Rückstand wird noch zweimal mit je 20 ccm Spiritus in gleicher Weise heiß ausgezogen, die alkoholischen Auszüge ebenfalls filtriert, Kolben mit Rückstand und Filter mit heißem Alkohol einige Male nachgewaschen, schließlich bei 100°C zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet und gewogen.

Beispiel: Galbanum + Kolben + Filter 33,4380 g

Kolben + Filter	<u>29,9575 g</u>
Galbanum	3,4805 g

Nach der Extraktion:

Rückstand + Kolben + Filter	31,0580 g
Kolben + Filter	<u>29,9575 g</u>
Rückstand	1,7005 g

Nach der Gleichung $3,4805:1,7005 = 100:x$ berechnet sich der Prozentgehalt auf 48,86.

Bis in unsere Tage bewertete man Galbanum nach den vorstehend angegebenen Methoden. War es schon ein bedeutender Fortschritt, daß K. Dieterich an Stelle der Extrakte die Verwendung der naturellen Droge zur Analyse heranzog, so erschließt uns Tschirch neuerdings viel feinere Wege dadurch, daß er die Droge in Äther löst, die ätherische Lösung in Benzin eingießt und nun von dem Abgeschiedenen S.-Z. und V.-Z. bestimmt. „Man erhält viel bessere Resultate, namentlich einen viel besseren Einblick in das Alter und die Reinheit des Produkts, wenn man die Bestimmung an einem abgeschiedenen Teil vornimmt.“

Man muß das Resultat einer Reihe von Untersuchungen abwarten.

Gregor und Bamberger fanden:

	M.-Z.
Gregor.	3,7
Bamberger.	3,7

Über den Wert dieser Zahlen vgl. Ch. Rev. 1898, H, 10. Endlich sei noch erwähnt, daß Galbanum nach Mauch in einer Lösung von Chloralhydrat (60%) zu einer gelben Flüssigkeit gelöst wird, die mit

Wasser milchig, mit Alkohol trübe wird und Gummi absetzt. Die Umbelliferonreaktion tritt auch in dieser Lösung auf.

Wichtig ist für uns noch das ätherische Öl; dasselbe ist in Mengen von 10—22% in der Droge enthalten. Es ist eine aromatisch riechende wasserhelle Flüssigkeit, und besteht aus *d*-Pinen, Cadinen, Cadinol. Dasselbe ist rechts- (persisches) wie auch linksdrehend (levantinisches) und wurde verschiedentlich untersucht.

Spez. Gew.	0,905—0,955
n_D^{20}	+ 20° bis — 10°
n_D^{20}	1,494—1,506

Das Galbanumöl wird häufig zum Fälschen der *Asa foetida* benutzt.

Literatur.

Beckurts u. Brüche, A. d. Ph. Bd. 230; 90. — Conrady, A. d. Ph. Bd. 232; 98—126. — Dieterich, E., Ph. C. 1882, 612; I.-D. d. H. A. 35. — Dieterich, K., H. A. 1896, 117—125; 1897, 323; Ph. C. 1899, Nr. 31; 1898, Nr. 21; Ch. Rev. 1898, H. 10. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 209; 187. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Mauch, I.-D. Straßburg 1898. — Tschirch, A. d. Ph. 1927, H. 3/4. — Caesar u. Loretz, G.-B. u. H.-B. 1900, 1910, 1912, 1924, 1925, 1926. — Sechler u. Becker, Amer. Journ. Pharm. Bd. 84; 4. — Küyhlenstjerna, A. d. Ph. 1904, 533. — Mirgodin, La Parfumerie mod. 14; 82. — Abromeit, Ph. C. 51; 1140 (1910). — Small, C. 1913, 1, 1372. — Marsden, Pharm. Journ. 4, 41, 356. — Harrison u. Self, Pharm. Journ. 4; 35, 141. — Adler, I.-D. Basel 1921; D.A.-B. 6. — Schimmel & Co., G.-B. u. H.-B. 1914/15. — Wolff, Die natürl. Harze. — Gildemeister-Hoffmann, Die äther. Öle 3, 395. — Tschirch, H. u. H.; H. d. Pha. 3, 2.

73. Gutti.

Gummi-resina Gutti (offizinel im D.A.-B. 6).

Abstammung und Heimat. *Garcinia Morella* D. Clusiaceen.
Siam, Ceylon.

Chemische Bestandteile. Gummi (15—25%), Harz, Cambogiasäure (70—80%), Wachs und Asche, Pflanzenreste, kein ätherisches Öl.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Röhren bis 7 cm dick oder Stücke oder Kuchen von rotgelber Farbe, großmuschelig, glänzend brechend. Bei 20° C schwimmen dieselben auf Schwefelkohlenstoff und sinken in der Wärme unter; mit Wasser geben sie eine gelbe Emulsion. Bei 100° C wird Gutti knetbar; in Wasser, Alkohol, Äther ist es nur teilweise löslich; die Lösung reagiert sauer. Die „Röhren“ sind die beste Sorte, dann kommen die „Kuchen“, endlich die „Masse“. In der Hauptsache gibt es zwei Handelssorten: Siam-Gutti und Ceylon-Gutti, letzteres ist jedoch selten.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Pflanzliche Verunreinigungen, Reismehl, Sand, Baumerde, Stärke, Dextrin und Kolophonium, letzteres speziell zur Verfälschung des Pulvers. Über Verfälschung mit Reismehl wird verschiedentlich geklagt; derartige Ware hatte ein schmutzig-gelbes Aussehen und brach nicht glatt, sondern grießlich. Die Händler im Produktionslande stehen auf dem Standpunkt, daß

eine als „gesunde Qualität“ zu billigerem Preis angebotene Ware derartige Zusätze (nach Beobachtungen bis zu 30%!) enthalten darf. Das ist natürlich verkehrt; der reelle Handel versteht darunter nur eine abfallende, d. h. etwas mindere, aber trotzdem reine Ware, die höchstens durch Rinden- oder Holzteile verunreinigt und daher nicht vollwertig ist.

Analyse. Das Gutti ist mehrfach analytisch untersucht worden.

Williams fand:

S.-Z. d.	80,6	Asche	0,48%
E.-Z.	67,2	Wassergehalt	3,70%
V.-Z. h.	147,8		

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) bestimmt.

Costelo erschöpfte 10 g verschiedener Sorten mit Alkohol und fand:

	In 10 g	Harz	Gummi	Verunreinigungen	in summa in Alkohol löslich
Gutti	{ Klumpen . . .	6,76	2,74	0,38	9,88
	{ Röhren . . .	7,93	1,94	0,15	9,89
	{ Pulver . . .	7,66	2,25	0,07	9,98

Der Rest, welcher an 10 g fehlt, ist Feuchtigkeit.

v. Schmidt und Erban fanden:

Löslichkeit in:

Alkohol	} teilweise löslich
Äther	
Methylalkohol	
Amylalkohol	
Benzol	
Petroläther	
Aceton	
Eisessig	
Chloroform	}
Schwefelkohlenstoff	
Terpentinöl	

vom Extrakt	{ S.-Z. d.	80,3
	{ E.-Z.	nicht bestimmt
	{ V.-Z. h.	„ „

Die Zahlen dieser Autoren entstammen Extrakten und sind für einen maßgebenden Schluß nur relativ brauchbar (vgl. Allgem. T., Leitsätze).

A. Kremel fand:

vom Extrakt	{ Harz	79,6%
	{ S.-Z. d.	100,0
	{ E.-Z.	56,7
	{ V.-Z. h.	156,7

Die Kremelschen Zahlen entstammen ebenfalls einem Extrakt und sind für einen maßgebenden Schluß nur relativ brauchbar (siehe Allgem. T., Leitsätze).

Beckurts und Brüche fanden:

	I	II	III	IV
vom Extrakt	Asche % . 0,49	0,63	0,58	0,71
	S.-Z. d. . . 89	81	69	71
	E.-Z. . . . 61	50	43	44
	V.-Z. h. . 150	131	112	115

Von den letzteren Zahlen ist dasselbe zu sagen wie oben von den Kremelschen.

Als relativ bestes Lösungsmittel (indifferent) für Gutti empfiehlt K. Dieterich zwei Teile starken Alkohol und einen Teil Wasser, aber nicht gemischt, sondern nacheinander angewendet.

K. Dieterich hat unter Verwendung des Naturproduktes — keines Extraktes — von Gutti S.-Z. d., H.-Z., G.-V.-Z. und G.-Z. (s. Allgem. T., Verseifungsmethoden, spez. fraktionierte Verseifung) bestimmt und verfährt folgendermaßen:

a) S.-Z. d.

1 g möglichst fein zerriebenes, naturelles Gutti erwärmt man mit 100 g Alkohol $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler, setzt 50 g Wasser hinzu und läßt stehen, bis sich möglichst alles gelöst hat. Nun titriert man, nach völligem Erkalten mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge so lange, bis ein einfallender Tropfen Lauge nicht mehr rotgefärbt wird, sondern die ganze Flüssigkeit rot gefärbt erscheint.

b) H.-Z. und G.-V.-Z.

Zweimal 1 g fein zerriebenes Gutti — als Durchschnittsmuster einer größeren Menge entnommen — übergießt man mit je 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und läßt in einer Glasstöpselflasche wohl verschlossen 24 Stunden stehen. Die eine Probe titriert man unter Wasserzusatz nach 24 Stunden und erhält durch Multiplikation der gebundenen ccm KOH mit 28,08 die „H.-Z.“. Zur zweiten Probe setzt man noch 25 ccm wässrige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge, läßt noch 24 Stunden stehen und erhält nach der Rücktitration die G.-V.-Z.

Die Differenz von letzterer und ersterer ist die „G.-Z.“.

Diese Methode läßt die Naturdroge verwenden und gestattet einen vorzüglich zu fixierenden Umschlag. Die vorherige Aufschließung mit Alkohol und Wasser im Verhältnis 2 : 1 zur Säurezahlbestimmung läßt eine fast vollständige, gut zu titrierende Lösung erzielen.

K. Dieterich fand folgende S.-Z. d.:

	S.-Z. d.	
Gutti naturale (Röhren) . 1.	71,45	5. 86,46
	2. 78,60	6. 83,60
	3. 79,31	7. 84,31
	4. 85,03	

und folgende H.-Z., G.-Z. und G.-V.-Z.:

	H.-Z.	G.-V.-Z.	G.-Z.
1. Gutti naturale .	{ 109,20 110,60	127,40 131,60	18,20 21,00
2. „ pulvis . .	{ 110,60 112,00	124,60 133,00	14,00 21,00
3. „ naturale .	{ 105,00 107,80	121,80 124,60	16,80 16,80
4. „ „ .	{ 110,60 110,60	128,80 128,80	18,20 18,20
5. „ electum .	{ 114,80 116,20	137,20 138,60	22,40 22,40

Die Sorte „pulvis“ scheint, wie fast alle Harzpulver, mit Kolophonium verfälscht zu sein.

Panchaud prüfte die K. Dieterichschen Angaben nach und fand, daß genauere Angaben bezüglich Mengenverhältnisse von Lösungsmitteln und Verdünnungsmitteln, der Indikatormengen usw. wünschenswert seien, verließ hingegen die Methoden selbst nirgends. K. Dieterich verwendet große Mengen Alkohol zur Lösung der Untersuchungsstoffe; Panchaud fand, daß in zahlreichen Fällen die leichte Hydrolyse bei der Titration eine Beschränkung des Alkoholzusatzes nicht erlaubte, in einigen Fällen aber die erhaltenen Zahlen sich vom Alkoholzusatz der Lösungen unabhängig erwiesen. Er schlägt daher folgende Vorschriften vor:

a) S.-Z. d.

1 g feinst geriebenes Guttin wird mit 50 ccm Alkohol $\frac{1}{4}$ Std. am Rückflußkühler erwärmt, 20 ccm Wasser zugegeben und, bis sich fast alles gelöst hat, stehen gelassen. Nach dem Erkalten titriert man, nach Zugabe von 5 Tropfen Phenolphthalein mit $\frac{n}{2}$ -Kalilauge bis zur Rotfärbung. Verbrauchte ccm Kalilauge $\times 28,08$ ist S.-Z.

b) H.-Z. und G.-V.-Z.

Man übergießt getrennt in je eine Literkolben zweimal 1 g zerriebenes Guttin mit je 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und läßt, gut verschlossen, 24 Stunden stehen. Darauf titriert man die eine Probe nach Zugabe von 300 ccm Wasser und 5 Tropfen Phenolphthalein mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück und erhält, nach Multiplikation der gebundenen ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge mit 28,08 die „H.-Z.“. Zur anderen Probe setzt man noch 25 ccm wässrige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge, 300 ccm Wasser und 5 Tropfen Phenolphthalein, titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück und erhält nach Multiplikation mit 28,08 die „G.-V.-Z.“.

Einen weiteren, bemerkenswerten Beitrag zur Guttiprüfung lieferte Eberhardt.

Eberhardt läßt vor allem auf Stärke prüfen:

1 g des zu prüfenden Pulvers löst man in 5 ccm Kalilauge, gibt 45 ccm Wasser hinzu und zuletzt einen Überschuß von Salzsäure; man filtriert alsdann die trübe Flüssigkeit durch Watte und gibt zu dem klaren Filtrat 1—2 Tropfen Jodlösung.

Bei Gegenwart von mehr als 2% Stärke entsteht sofort eine dunkelblaue Färbung oder ein ebenso gefärbter Niederschlag. Die gepulverte Handelsdroge gibt gewöhnlich eine gelbe, später blau werdende Färbung; reines Gummigutti mit 1% Stärke verursacht ein mattes, beim Stehen dunkel werdendes Blau und eine leichte Fällung. 2% Stärkegehalt gibt sofort ein dunkles Blau, nach einigen Stunden einen Niederschlag. 5—10% Stärke geben sofort eine blaue Fällung. 5% und weniger Curcumagehalt geben deutliche Stärkereaktionen. Erhält man sofort einen Niederschlag, so kann man Verfälschungen annehmen, doch kann auch die gänzlich stärkefreie Droge unter Umständen verfälscht sein, in welchem Falle die beste Prüfung die Ermittlung des Harzgehaltes ist. Verf. bestimmte in einigen stärkefreien Mustern durch Auflösen in Alkohol den Harzgehalt und den Rückstand und fand ersteren zu 75,9—81,4, letzteren zu 18,6—24,1%.

Auch Woolsey berichtet über verfälschtes Gutti und verlangt mindestens 70—80% Harz, nicht mehr als 3—4% (!) Asche und 4—6% Wasser.

Auf die Bestimmung des Aschengehaltes wird jetzt mehr Wert gelegt. Die Forderung von Woolsey, 3—4% Asche zuzulassen, ist entschieden viel zu weit gesteckt. Lediglich das schwedische und amerikanische Arzneibuch gestatten einen Aschengehalt von 2%, dagegen das deutsche, schweizerische, österreichische, französische, italienische und japanische nur 1%. Zahlreiche Aschenbestimmungen ergaben, daß diese Forderung sehr gut zu erfüllen ist.

Caesar und Loretz bestimmten noch den in 10% iger Salzsäure unlöslichen Teil (Sand) und fanden bei

pulv. mittelfein	0,2%
„ subtt.	0,2%

Nach Mauch ist Gummigutti schon in fünf Teilen 60% iger Chloralhydratlösung löslich. Bestimmt man durch Ausfällen mit Alkohol das Gummi, so erhält man ein sehr reines Gummi, welches nach Mauch nur 16% beträgt. Auch zur Bestimmung der Verunreinigungen ist die Chloralhydratmethode brauchbar. (Vgl. Stinkasant.)

Kitt bestimmte von Gummigutti Carbonylzahlen und fand:

C.-Z.	1,25—1,38
---------------	-----------

Bamberger und Gregor bestimmten Methylzahlen und fanden:

	M.-Z.	
Gregor	3,7	0,0
Bamberger	3,7	0,0

Über den Wert dieser Bestimmungen siehe Ch. Rev. 1898, H. 10.

Das D.A.-B. 6 prüft noch wie folgt:

Beim Verreiben von 1 g Gummigutti mit 2 ccm Wasser entsteht eine gelbe Emulsion, die sich nach dem Verdünnen mit 15 ccm Wasser nach Zusatz von 1 g Ammoniakflüssigkeit klärt und eine feurigrote, dann braune Farbe annimmt. Übersättigt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheiden sich unter Entfärbung der Flüssigkeit gelbe Flocken ab.

Ein Tropfen der Emulsion darf bei mikroskopischer Betrachtung nach Zusatz von 2 Tropfen Jodlösung nur vereinzelte Stärkekörnchen erkennen lassen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigen in fettes Öl eingelegte Splitter eine homogene glasartige Grundmasse und darin

suspendiert, eine Unzahl kleiner kugelförmiger Körper. Die Grundmasse ist Gummi, die Körnchen sind Harz.

Über die Capillaranalyse des Gummigutti nach E. Stock siehe Farbentafel. Die Bestimmung wurde nach der allgemein üblichen Methode ausgeführt und ergab bei Tp. 21,5/22/22,5 und r. F. 70/68/69%.

Aufsicht: Gesamtsteighöhe: 6,2. Bis 1,2 kräftiges Gold. Von da bis 2,1 etwas orange gefärbt. Diese Zone schließt nach oben bogenförmig ab. Die dann folgende Zone ist kräftig orange gelb, wird nach oben heller und reicht bis 4,7. Es folgen zwei Auslaufzonen. Beide schließen mit einem gelben Strich ab. Bei der ersten Zone geht der Streifen links von 5,1 und reicht bis 5,5; bei dem zweiten ist er bogenförmig, geht links von 6,1 und reicht rechts bis 6,2. In der Mitte bis etwa 6,3.

Durchsicht: Bis 1,3 gleichmäßig gelb, undurchsichtig. Von 1,3 bis 2,2 orange, teilweise durchscheinend und nach oben bogenförmig. Von da ab bis etwa 4,5 hellorange durchscheinend, von etwa 6,3 hellgelblich, erst etwas dunkler, dann etwas heller mit den beiden Zonenstreifen.

Hooper untersuchte das Harz der *Garcinia cowa* aus Chittagong und fand darin dieselben Bestandteile wie im Gummigutti; das Harz enthält aber mehr Harzstoffe und ist heller gefärbt. Er fand:

Feuchtigkeit . . .	6,5%	Unlösliches . . .	2,5%
Harzstoffe . . .	84,3%	Asche . . .	1,1%
Gummi . . .	5,6%		

Literatur.

Beckurts u. Brüche, A. d. Ph. Bd. 230; 92. — Costelo, D., A. d. Ph. Bd. 115; 553. — Dieterich, E., I.-D. d. H. A. 36. — Dieterich, K., H. A. 1896, 92; Ph. C. 1898, Nr. 21; Ch. Rev. 1898, H. 10. — Eberhardt, Ap.-Ztg. 1896, 687. — Gregor u. Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Kitt, Ch.-Ztg. 1898, 358. — Kremel, A., N. z. Pr. d. A. 1889. — Mauch, I.-D. 1898. — v. Schmidt u. Erban, R.-E. 5, 142ff. — Williams, Ph. C. 1889, 151. — Woolsey, Ap.-Ztg. 1898, 842. — Hooper, Amer. Rep. of Ind. Mus. 1907/08, Nr. 13. — Caesar u. Loretz, G.-B. u. H.-B. 1925. — Panchaud, F.-Z. 1903/04, IX, 510. — Weigel, Ph. C. 45, 149 (1904); 46, 165 (1905). — Wolff, Die natürl. Harze. — D. A.-B. 6. — Tschirch H. u. H.; H. d. Pha. — Stock, F.-Z. 1927, 1903ff.

74. Lactucarium.

Lactucarium Germanicum.

Abstammung und Heimat. *Lactuca virosa* L. Compositen.

Europa.

Chemische Bestandteile. Lactucin (Bitterstoff, krystallisierbar) $C_{11}H_{14}O$, Lactucasäure (bitter und krystallisierbar) (nach Kromayer), Lactucon (indifferent und krystallisierbar) $C_{15}H_{24}O$ (nach Ludwig), $C_{19}H_{30}O$ (nach O. Schmidt), $C_{23}H_{36}O_2$ (nach Sperling), Asparagin (?), Kautschuk, Asche (10%), Mannit (?). Das englische Lactucarium ist ähnlich, ohne erhebliche Abweichungen, zusammengesetzt.

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Das Lactucarium Germanicum bildet derbe, gleichförmige, gelbbraune, im Bruch etwas wachsartige Massen, die hygroskopisch sind. Der Geschmack ist kratzend, bitter, narkotisch. In Wasser, Äther, Alkohol ist das Lactucarium nur teilweise löslich.

Das Lactucarium Anglicum, auch von *Lactuca virosa* stammend, besteht aus unregelmäßigen, kleineren und größeren, mehr oder weniger stumpfkantigen, matten, zerreiblichen, dunkelbraunen Körnern, die nicht hygroskopisch sind.

Das Lactucarium gallicum, das „*Thridax*“ der Alten stammt von *Lactuca sativa* und stellt ein fettes Extrakt von schwarzbrauner Farbe dar. Auch *Lactuca canadensis* liefert ein Lactucarium.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Minderwertige Pflanzenextrakte, verschiedene Sorten Brot.

Analyse. Da speziell das deutsche Lactucarium — früher officinell — in jeder Apotheke zu finden ist, so sei dasselbe hier nebst den anderen Handelssorten besprochen, trotzdem eigentliche analytische Daten so gut wie fehlen.

Hanausek berichtet über eine Lactucarium-Imitation, die aus Körnern verschiedener Größe und bräunlicher Farbe bestand. Die Körner waren geruch- und geschmacklos; im Wasser quollen dieselben auf und zerfielen in kleine Körner. Die Untersuchung ergab, daß die Ware aus altem Weizengebäck hergestellt war.

Kremel hat in verschiedenen Lactucariumsorten eine Beimengung von Brotkrumen gefunden. Diese Verfälschung läßt sich sowohl mikroskopisch, als auch chemisch nachweisen. Extrahiert man Lactucarium in einem Extraktionsapparat mit einem Gemenge von 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Chloroform, so geht vorwiegend das Lactucon in Lösung, und es beträgt das so gewonnene Extrakt bei reinem Lactucarium 55—69%. Bei einer Beimengung von Brot wird natürlich die Extraktmenge um so geringer sein, je größer der Brotzusatz war. Auch selbst der Feuchtigkeits- und Aschegehalt wird durch einen solchen Zusatz alteriert. Als Beispiel mögen die Analysen folgender drei Lactucariumsorten dienen:

	Feuchtigkeit	Aschengehalt	Chloroform- Alkohol-Extrakt
I	5,80 %	6,50 %	57,46 %
II	5,88 %	4,51 %	40,00 %
III	10,84 %	1,61 %	11,54 %

Nr. I war ganz reines Lactucarium german., Nr. II und III verfälschtes *L. austriacum*. Mikroskopisch konnten in II und III gequollene Amylumkörner nachgewiesen werden. Wurde eine Probe mit Wasser aufgeköcht, so erfolgte nach dem Erkalten auf Jodzusatz intensive Blaufärbung.

Das Lactucarium mit einer Mischung von 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Chloroform extrahiert, gibt nach Kremel mindestens 50% lösliche Bestandteile an obige Mischung ab.

K. Dieterich hat deutsches und englisches Lactucarium untersucht und die H.-Z. und G.-V.-Z. mittels fraktionierter Verseifung nach folgender Methode festgestellt:

„Zweimal 1 g Lactucarium werden zerrieben und mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew.) übergossen, dann je 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge zugefügt und kalt unter häufigem Umschwenken in zwei verschlossenen Flaschen von je 1 l Inhalt 24 Stunden stehen gelassen. Die eine Probe wird nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken sofort mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurücktitriert. Diese Zahl ist die „H.-Z.“. Die zweite Probe wird weiterbehandelt, und zwar setzt man 25 ccm wässrige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 75 g Wasser zu und läßt unter häufigem Umschütteln noch 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm Wasser und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein unter Umschwenken zurück. Die so erhaltene Zahl repräsentiert die perfekte „G.-V.-Z.“. Durch Subtraktion der H.-Z. von der G.-V.-Z. erhält man die G.-Z.“

K. Dieterich fand folgende Werte:

	H.-Z.	G.-V.-Z.	G.-Z.
1. Lactucarium Germanicum pulvis	{ 203,00 207,20	215,60 217,00	12,60 9,80
2. „ „ in massa	{ 154,00 156,80	166,60 169,40	12,60 12,60
3. „ „ pulvis	{ 189,00 191,80	191,80 191,80	2,80 0,00
4. „ „ „ „	{ 249,20 252,00	310,80 313,60	61,60 61,60
5. „	{ 163,80 162,40	190,40 184,80	26,60 22,40
6. „ Anglicum	{ 68,60 67,20	75,60 75,60	7,00 8,40
7. „ „	{ 225,40 225,40	232,40 238,00	7,00 12,60
8. „ „	{ 50,40 51,80	75,60 78,40	25,20 26,60

Während sich die Zahlen bei dem deutschen Lactucarium — wenn man die Sorte „in massa“ (Nr. 2 und 5) für sich und die Sorte „in pulvis“ (Nr. 1, 3 und 4) ebenfalls für sich betrachtet — in verhältnismäßig engen Grenzen bewegen, zeigen diejenigen des englischen Lactucariums, daß dieser Milchsaft äußerst unregelmäßig zusammengesetzt ist. Wie bei fast allen Harzprodukten haben die Sorten „pulvis“ des deutschen Lactucariums die höchsten Werte ergeben, so daß wohl auch hier eine Verfälschung mit Kolophonium vermutet werden kann (s. Allgem. T., Spez. Leitsätze, Schluß). H. Wolff glaubt, daß keine Verfälschung mit Kolophonium vorliege, sondern daß die Oxydation des Pulvers an der Luft die Abweichungen bedinge.

Über den Nachweis des Kolophoniums auf Grund der Storch-Morawskischen Reaktion vgl. „Kolophonium“.

Lactucarium hat im Erg.-Buch 4 zum D.A.-B. Aufnahme gefunden. Die dort aufgestellte Forderung lautet:

Lactucarium ist schwer zerreiblich und liefert mit Wasser erst unter Zusatz von Gummi eine Emulsion. In siedendem Wasser erweicht es; das klare, sehr bittere Filtrat trübt sich beim Erkalten und wird durch Schütteln mit gepulvertem Jod nicht gefärbt. Ammoniakflüssigkeit sowohl als Weingeist klären das Filtrat. Calciumsulfatlösung, welche man dem ammoniakalischen Filtrat zusetzt, ruft einen reichlichen Niederschlag hervor.

100 Teile Lactucarium dürfen nicht mehr als 7,5 Teile Asche geben.

Die Forderung bezüglich des Aschengehaltes ist zu erfüllen. Caesar und Loretz fanden (1912):

Asche 6,9%

Das niederländische und amerikanische Arzneibuch lassen sogar 10% Asche zu, dagegen das japanische nur 0,5%, eine Forderung, die wohl nie zu erfüllen ist.

Neuere Analysendaten über Lactucarium liegen nicht vor.

Literatur.

Dieterich, K., H. A. 1896, 69. — Hanausek, A. d. Ph. Bd. 225; 829. — Kremel, Ph. C. 1888, 512; N. z. Pr. d. A. 1889, 116—117. — Caesar u. Loretz, B. 1912. — Sperling, Ztschr. allg. österr. Ap.-Verein 1904, 273. — E.-B. 4 z. D. A.-B. — Wolff, Die natürl. Harze. — Adler, I.-D. Basel 1921.

75. Myrrhe.

Gummi-resina Myrrha (Herabol-Myrrhe officinell im D.A.-B. 6).

Abstammung und Heimat¹. I. Herabol-Myrrhe (die gew. Handelsorte). Nach Tschirch ist die Stammpflanze *Commiphora Myrrha* (Nees), Engl. var. *Molmol* Engl. Jedenfalls gehört die Stammpflanze zu den Balsamodendron- und *Commiphora*arten. Burseraceen.

Arabien.

Chemische Bestandteile. Die Zusammensetzung der Myrrhe ist außerordentlichen Schwankungen unterworfen und darum ist auch die Chemie der Myrrhe nicht ganz aufgeklärt. Tschirch führt die sehr abweichenden Resultate der einzelnen Autoren darauf zurück, daß das ätherische Öl der Myrrhe in ganz außergewöhnlichem Maße der autoxydativen Verharzung unterliegt. Je nachdem, in welchem Stadium sich der Verharzungsprozeß befindet, entstehen durch Kondensationen und Aufspaltungen die verschiedensten Stoffe, die dann bei der Analyse gefunden werden. Tschirch und Bergmann gaben die ungefähre Zusammensetzung der Myrrhe wie folgt an: Harz, in Alkohol löslich 28—30%, davon unlöslich in Äther 5% (3% α -Heerabo-Myrrholol, 2% β -Heerabo-Myrrholol), löslich in Äther 21—23% (6% α -Heerabo-Myrrholol, 2% β -Heerabo-Myrrholol, 6% Heeraboresen), Gummi und Enzym 61%, Verunreinigungen 3—4%, Wasser ca. 5%. Der Gehalt

¹ Trotz zahlreicher Forschungen sind die Widersprüche in der Literatur über die Abstammung von Myrrhe, *Bdellium* und von ähnlichen Körpern noch nicht ganz geklärt. Eine definitive Angabe ist somit noch verfrüht.

an Gummi schwankt sehr; es liefert mit Salpetersäure Schleimsäure (Tschirch) bei der Hydrolyse Arabinose (Tschirch und Bergmann), Galactose und Xylose (Tollens und Hauers). Es gibt Stickstoffreaktion, denn es enthält eine Oxydase, von der es nicht zu trennen ist (Tschirch und Stevens). Asche 3,1—12,3%, meist 3—5%. Ätherisches Öl (8,8%).

Allgemeine Eigenschaften. Nußgroße Körner oder Massen von gelblichroter oder brauner Farbe, Bruch fettglänzend, kleinkörnig, nicht glatt und großmuschelartig. Wasser gibt eine weiße Emulsion, Alkohol löst nur das Harz; stark würzig riechend, nachhaltig bitter und kratzend schmeckend. Die Herabol-Myrrhe ist die sogenannte „männliche Myrrhe“.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Extrahiertes Myrrhenharz, Bdelium, Gummi arabicum, Bisabolmyrrha. Über Verfälschungen der Myrrhe wird häufig geklagt, auch über geringwertige Qualitäten.

II. Bisabol-Myrrhe.

Abstammung und Heimat. Balsamea erythrea¹. Engl. Burseraceen, Somaliländer.

Chemische Bestandteile. Wasserlösliches Gummi (22,1%), in Natronlauge lösliches Gummi (29,85%), Rohharz (21,5%), Bitterstoff (1,5%), ätherisches Öl (7,8%), Wasser (3,17%), Pflanzenreste (13,4%). Im ätherischen Öl ist ein Kohlenwasserstoff Bisabolen von der Formel $C_{10}H_{16}$ enthalten, außerdem enthält das ätherische Öl noch esterartige Verbindungen und einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{56}H_{96}O$ (!), welches das Doppelte minus ein Atom Sauerstoff vom Chironol $C_{28}H_{48}O$ (s. Opopanax) beträgt. Das Reinharz enthält freie Säuren, ein Resen, das Bisabolresen und einen neutralen Körper (nach Tucholka).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Ähnlich, wie die Herabol-Myrrhe, aber mehr nach Bdelium, milder und nicht so stark riechend und schmeckend. Diese Bisabol-Myrrhe heißt „weibliche Myrrhe“.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Die Bisabol-Myrrhe kann nur mit der Herabol-Myrrhe verwechselt werden; erstere wird nur im Produktionsland gebraucht und ist kaum im Handel anzutreffen.

Andere Myrrhensorten, wie arabische Myrrhe, Meetiya-Myrrhe, persische Myrrhe und Chinaibol-Myrrhe (Siam) sind nur für die Produktionsländer, nicht für den europäischen Handel von Interesse. Als Ersatz der Myrrhe sind von Hooper das Gummiharz von Balsamodendron Berryi, in seiner Heimat Ostindien Mulkilivary genannt, als vorzüglicher Ersatz empfohlen. Diese Myrrhe enthält 84% Gummi, 5% Wasser und 6,6% mineralische Teile. Das Gummi ist durch Bleiacetat nicht fällbar, entgegengesetzt dem Gummi der gewöhnlichen Myrrhe, das weiche Harz ist rechtsdrehend, in Äther, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Ein ähnlicher Myrrhenersatz ist der Bayeebalsam, welcher das Gummiharz von

¹ Vgl. Anm. I auf Seite 419.

Balsamodendron pubescens darstellt. Das bei der Bereitung der alkoholischen Myrrhenpräparate zurückbleibende Gummi wird technisch vielfach auf Klebgummi verarbeitet.

Analyse. Die früher empfohlene und sogar von mehreren Arzneibüchern akzeptierte Bromreaktion ist als unzuverlässig fallen gelassen worden. Ebenso die frühere Reaktion, Betupfen der Myrrhe mit Weingeist und Salpetersäure. Dagegen schreibt heute das D.A.-B. 6 eine ähnliche Reaktion vor:

„Schüttelt man 1 g zerriebene Myrrhe mit 3 ccm Äther, filtriert und läßt zu dem Verdunstungsrückstande des gelben Filtrats Dämpfe von rauchender Salpetersäure hinzutreten, so färbt es sich rotviolett.“

Eine weitere Reaktion ist die:

„Übergießt man einige Körnchen Myrrhe mit 1 Tropfen 80%iger Schwefelsäure und gibt ein Kryställchen Vanillin hinzu, so färbt sich die Säure rot. Die Rotfärbung bleibt beim Verdünnen mit Wasser bestehen.“

Neben diesen officinellen Arzneibuchreaktionen ist die Hirschsohn'sche Trichloracetol-Chloralhydratreaktion sehr empfehlenswert. Der Autor fand, daß die prachtvoll violette Färbung, welche das von ihm früher¹ angegebene Chloralreagens mit dem Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges der Heerabol-Myrrhe erzeugt, auf Rechnung des in dem Reagens enthaltenen Trichloracetats zu setzen ist und in gleich vorzüglicher Weise auch von einer Lösung von 4 Teilen Chloralhydrat in 1 Teil Trichloracetol gegeben wird. Letzteres Reagens ist lange Zeit haltbar. Das beste Verfahren zur Darstellung des Trichloracetols ist das von Baysson angegebene.

Man leitet, am besten im Sonnenlichte, so lange Chlor in 75%igen Alkohol ein, bis eine Trübung entsteht, und sich die Flüssigkeit beim Stehen in zwei Schichten trennt; die untere derselben zieht man ab, wäscht sie mit dem gleichen Volumen Wasser und darauf mit gebrannter Magnesia und filtriert.

Kein anderes Harz oder Gummiharz gibt die erwähnte Reaktion.

Weiter hat sich eingehend mit Farbenreaktionen Hauke beschäftigt, jedoch sind die Ergebnisse nicht immer als sicher zu bezeichnen.

Tucholka gibt folgende Reaktion zur Unterscheidung von Herabol- und Bisabol-Myrrhe an:

„Sechs Tropfen eines Petrolätherauszuges (1:15) mit 3 ccm Eisessig gemischt und mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, zeigen an der Berührungsstelle sofort eine schön rosarote Zone; nach kurzer Zeit ist die ganze Eisessigschicht rosa, welche Farbe längere Zeit bleibt. Wird der Petrolätherauszug konzentrierter gewählt, so ist die entstehende Färbung braun. Die officinelle Myrrhe gibt mit diesem Reagens nur ganz schwache Rosafärbung der Eisessigschicht, die an Intensität nicht zunimmt; die Berührungsfläche beider Flüssigkeiten zeigt erst grüne Farbe, die beim Stehen in Braun mit grüner Fluorescenz übergeht.“

Nach S. Dezani läßt sich Myrrhe (bis zu 0,0005 g) durch folgende Farbenreaktion nachweisen:

Die Probe wird mit einem Gemisch von 8 Teilen Chloroform, 3 Teilen Eisessig und 1 Teil Essigäther behandelt; nach Zugabe von 1 oder 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure tritt eine intensive Violett- oder Blaufärbung auf, die mehrere Stunden anhält.

¹ A. d. Ph. 1877 und 1878.

Die für die officinelle Myrrhe angegebenen Farbenreaktionen sind derart charakteristisch, daß eine Verwechslung mit Bisabol-Myrrhe und Bdellium unmöglich ist. Auch analytisch unterscheiden sich die beiden Myrrhenarten nicht nur voneinander, sondern auch vom Bdellium.

Die Arzneibücher haben sich meist auf Farbenreaktionen, auf die Forderung bestimmter Mengen alkohollöslicher Anteile und Asche beschränkt. Das D.A.-B. 6 sagt:

„Der beim vollkommenen Ausziehen von 3 g zerriebener Myrrhe mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 2 g betragen. Der Rückstand muß sich fast völlig in Wasser zu einem trüben Schleim lösen.“

„1 g Myrrhe darf nach dem Verbrennen höchstens 0,07 g Rückstand hinterlassen.“

Bezüglich des Aschengehaltes stellen die anderen Arzneibücher verschiedene Forderungen, so

Pharm. Helv. IV, Austr. VIII, Svecica X, Danica VI, Ital. III, Japon. III . . .	6%
„ Nederl. IV und Brit. V	5%
„ U. S. A. IX.	8,5%

(siehe auch S. 425/26).

Über die Harzbestimmung in Gummiharzen nach Caesar und Loretz siehe unter „Galbanum“.

Die alkohollöslichen Anteile betragen nach K. Dieterich bei der Herabol-Myrrhe bedeutend mehr (bis 50%) als bei der Bisabol-Myrrhe (bis 20%).

Kremel fand für Herabol-Myrrhe:

		I	II	III
	% Harz	39,5	42,0	23,9
vom Extrakt	{ S.-Z.	64,0	60,2	70,3
	{ E.-Z.	95,0	116,5	145,8
	{ V.-Z. h.	159,0	176,7	216,1

Derselbe fand für indische Myrrhe:

	% Harz	
		30,7
vom Extrakt	{ S.-Z. d.	42,1
	{ E.-Z.	130,8
	{ V.-Z. h.	172,9

Die Werte wurden vom Extrakt nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt.

E. Dieterich fand:

Löslichkeit in

Wasser	37,30—52,50%
Alkohol von 96%	22,60%

Tucholka arbeitete bei seinen Untersuchungen über die Bisabol-Myrrhe nach der Kremelschen Methode und konnte, wie es zu erwarten war, keine analytischen Unterschiede zwischen beiden Myrrhenarten herausfinden. Hieran anschließend hat K. Dieterich dieselbe Bisabol-Myrrhe nach seiner Methode untersucht und führt folgendes aus:

„Ebenso wie bei vielen anderen Harzen und Gummiharzen hat man auch hier bei der Bisabol-Myrrhe den Fehler begangen — ich habe auf diese Verhältnisse schon

ausführlich in den Helfenberger Annalen 1896, S. 126 sub I hingewiesen — ein alkoholisches Extrakt herzustellen und dieses zu untersuchen. Es ist das, wie bei jedem anderen Gummiharz, aus dem Grunde falsch, weil bei der Herstellung des Extraktes erstens Veränderungen innerhalb der Substanz selbst vor sich gehen und weil — das ist der Hauptfehler — beim Verdampfen des Auszuges, speziell bei solchen Gummiharzen, die wie Ammoniacum, Galbanum, Myrrhe usw. ätherische Öle, flüchtige Bestandteile enthalten, je nach dem Gehalt an solchen eine gewisse, nicht bekannte und nicht in Rechnung gezogene Menge an diesen flüchtigen Substanzen verloren geht. Die daraus hervorgehenden Schwankungen sind um so größer, weil der Gehalt an alkohollöslichen Anteilen einerseits, an flüchtigen Anteilen andererseits nicht bestimmt wird, sondern einfach nur der alkohollösliche Anteil als dem Gummiharz gleichwertig behandelt wird. Bedenkt man, daß der alkohollösliche Anteil bei der Bisabol-Myrrhe nur zwischen 20 und 30 % schwankt und somit kaum $\frac{1}{2}$ der Droge ausmacht, so kann man ermessen, wie wenig die erhaltenen Zahlen der Droge selbst entsprechen und welchen Schwankungen die Zahlen eo ipso unterworfen sein müssen. Bei manchen Gummiharzen hat man sogar nicht einmal die 1 g Droge entsprechende Menge Extrakt verwendet, sondern hat ein Extrakt hergestellt und von 1 g Extrakt die Zahlen bestimmt. Da 1 g des Extraktes aber weit mehr als 1 g Gummiharz entspricht, so repräsentiert die erhaltene Zahl auch nicht, wieviel Milligramm KOH 1 g Droge zu binden vermag, sondern etwas der Definition „S.-Z.“ überhaupt nicht Entsprechendes.

Es ist somit auch nicht zu verwundern, wenn Tucholka bei der S.-Z. und V.-Z. zu Resultaten gelangt ist, die nicht befriedigend waren und eine Unterscheidung beider Sorten von Myrrhe nicht zuließen. Wie verschieden und unzuverlässig die Zahlen ausfallen, wenn man das Extrakt und nicht die ursprüngliche Droge untersucht, mögen folgende Werte erläutern. Es erhielt Kremel für Herabol-Myrrhe unter Verwendung des Extraktes die S.-Z. d. 60,2—70,3, E.-Z. 95,0—148,4, V.-Z. h. 159—260,1. Ich erhielt nach seiner Methode bei einer Ausbeute von 20 % Extraktes 11,2 als S.-Z. d., 33,6 E.-Z. und 44,8 als V.-Z. h. Diese ungeheuren Differenzen zeigen wohl zur Genüge, wie ungenau die Untersuchung des Extraktes ist. Noch deutlicher veranschaulichen sich die großen Unterschiede an der Bisabol-Myrrhe. Tucholka erhielt unter Verwendung des Extraktes die S.-Z. d. 55,7, als E.-Z. 87,6 und als V.-Z. h. 143,3. Ich erhielt bei einer Ausbeute von 50 % Extrakt die S.-Z. d. 5,6, die E.-Z. 51,4 und die V.-Z. h. 57,00.

Ganz anders, und zwar bedeutend höher fallen die Zahlen aus, wenn man die Droge in natura zur Bestimmung obiger Zahlen verwendet. Die bedeutend höheren Zahlen liefern zur Genüge den Beweis, daß bei der Herstellung des Extraktes große Mengen von flüchtigen Bestandteilen verloren gehen, und daß der in Alkohol unlösliche Rückstand auch noch säure- und esterartige Bestandteile enthält.

Ich habe nun auf Grund zahlreicher Versuche eine Methode ausgearbeitet, die gestattet, die Myrrhe in natura zu untersuchen und die nach Möglichkeit beide Teile der Myrrhe, alkohollösliches Harz und wasserlösliches Gummi, zu berücksichtigen gestattet.“

Die Methode von K. Dieterich ist folgende:

a) S.-Z. d. 1 g der möglichst fein zerriebenen und einer größeren Menge zerriebener Myrrhe als Durchschnittsmuster entnommenen Droge übergießt man mit 30 ccm destilliertem Wasser und erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler. Man setzt nun 50 ccm starken Alkohol zu und kocht noch $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler im Dampfbad. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, titriert man mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein bis zur wirklichen Rotfärbung. Man verwendet nicht $\frac{n}{10}$, sondern $\frac{n}{2}$ -Lauge, weil der Umschlag bei Hinzufügung eines Tropfens stärkerer Lauge schärfer, intensiver und rascher eintritt als bei schwächerer Lauge.

Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 28,08 erhält man die S.-Z. d.

b) V.-Z. h. Ein weiteres Durchschnittsmuster, und zwar 1 g der Myrrha übergießt man mit 30 ccm Wasser, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und fügt nun 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge hinzu. Man kocht $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Dampfbad mit Rückflußkühler, läßt erkalten und titriert, nach der Verdünnung mit Alkohol, zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert gibt die V.-Z. h.

c) E.-Z. erhält man durch Subtraktion der S.-Z. d. von der V.-Z. h. Außerdem muß noch der alkohollösliche Anteil durch Erschöpfen der Droge im Soxhlet mit starkem Alkohol festgestellt werden. (Hierüber siehe die Methode des D.A.-B. 6 und das Caesar-Loretzsche Verfahren Seite 410. St.)

Die nach obiger Methode erhaltenen Werte sind schon in Rücksicht auf den verschiedenen Gehalt der Myrrhe an ätherischen Substanzen ebenfalls gewissen Schwankungen unterworfen, sie entsprechen aber, besonders wenn man bemüht ist ein wirkliches Durchschnittsmuster herzustellen, in allen Teilen der ursprünglichen Droge.

K. Dieterich fand für Herabol- und Bisabol-Myrrhe folgende Werte:

Myrrha	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. k.	alkohollösl. Anteil %
Bisabol-Myrrhe .	20,06	125,54	145,60	20
Herabol-Myrrhe .	25,48	204,12	229,60	50

Ein Vergleich der Zahlen, welche K. Dieterich und Tucholka bei Untersuchung des Extraktes erhalten hatte, zeigt deutlich, daß es nur auf diesem letzteren Wege möglich ist, Unterschiede zwischen beiden Myrrhensorten festzustellen. Während beide Sorten fast dieselbe S.-Z. d. zeigen, sind sie in E.-Z. und V.-Z. h. deutlich unterschieden, und zwar so, daß die Herabol-Handelsmarke eine bei weitem höhere E.-Z. und V.-Z. h. zeigt als die Bisabol-Myrrhe. Neben obiger quantitativen Untersuchungsmethode können die qualitativen noch besonders empfohlen werden.

Vergleicht man mit den Myrrhensorten noch die unter Bdelium für dieses erhaltenen Werte, so ergibt sich, daß Bdelium (ostindisch und afrikanisch) von diesen drei verwandten Gummiharzen die niedrigsten, die Herabol-Myrrhe die höchsten analytischen Werte zeigt, während die Bisabol-Myrrhe ungefähr in der Mitte steht.

Für die Asche dürfte 8% die höchste zulässige Grenze für die offizinelle Herabol-Myrrhe sein (siehe auch Seite 422). Über den wirklichen Aschengehalt der Handelssorten der Myrrhe liegen sehr sorgfältige Bestimmungen vor.

So fand K. Dieterich für

pulv. subt. (1901) . .	10,95%
„ „ (1903) . .	15,50—15,90%
„ „ (1905) . .	11,28 12,46%

Caesar und Loretz klagen wiederholt darüber, daß die kuranten Marken teils grusig und sehr unrein sind. Diese Klagen drücken sich in den Aschengehalten aus. Sie fanden:

(1908)	durchweg	7%			
(1912)	4,1	6,3	15,65	5,23	10,0 9,6%
(1925)	elect				4,7%
	dept.				5,6%
	nat.				8,9—9,2%
	elect pulv. gross.				5,6—7,0%
	pulv. gross.				7,1—9,0%
	„ subt.				8,4—9,1%
	elect pulv. subt.				6,0%
(1926)	4,40				10,60%
	elect p. gross.				5,1%
	dep. elect				10,64%
	elect p. gross.				7,6—8,4%
	dep. p. gross.				15,68%
	elect p. subt.				9,7%
	elect Erbsen				10,50%
(1927)	elect				6,6%
	„ natur.				14,6%
	pulv. gross.				6,7—11,6%
	dep. Pulv. Abfall				11,9—12,0%
(1928)	pulv. gross. elect.				
	7,30	10,00	10,50		13,50%
	pulv. subt. elect.				6,54 9,2%
	„ „ dept.				8,7%
	„ „				12,0%
	„ „ natur.				11,0%
	feinere Granen				5,90—12,80%

So wird sich der Aschengehalt des D.A.-B. nicht immer halten lassen, und man sollte, wie eben gesagt, 8% als Grenze setzen.

Neben der Aschenzahl haben Caesar und Loretz noch die Sandzahl (Bestimmung des in 10% iger Salzsäure Unlöslichen) eingeführt. Sie fanden:

(1925)	elect				0,4%
	dept.				0,8%
	nat.				3,4—3,8%
	elect pulv. gross.				1,4%
	pulv. gross.				1,6—2,8%
	„ subt.				2,6—5,0%
(1926)					3,2—5,3%
	elect pulv. gross.				1,1%
	dep. elect				7,3%
	elect pulv. gross.				2,2—3,1%
	dep. pulv. gross.				8,3%
	elect pulv. subt.				3,92%
	elect Erbsen				4,58%
(1927)	elect				1,2%
	„ natur.				9,08%
	pulv. gross.				1,1—4,2%
	dep. pulv. Abfall				5,1—5,6%

(1928) pulv. gross. elect.	6,20	3,70	4,00	6,00 %
pulv. subt. elect.	1,70	4,60 %		
„ „ dept.	2,68 %			
„ „ natur.	3,60 %			
feinere Granen	1,08—6,70 %			

1926 klagen dieselben Autoren, daß elect-Qualitäten zwar in schöner Ware zu haben seien, dagegen die geringeren und naturellen Waren nur für technische Zwecke in Frage kommen, da sie den Anforderungen des Arzneibuches niemals entsprechen. Eine als „elect“ angebotene Ware ergab folgendes:

Mineralstoffe (Asche)	14,6 %
Sandgehalt	9,7 %
Alkohollösl. Rückstand	79,44 u. 81,9 %

Dieselbe Klage wird 1928 laut; „elect“-Qualitäten sind kaum zu bekommen, alles andere ist höchst minderwertig. „Die Partien bestehen zumeist aus sehr dunkler, blockiger und schlackiger Ware und sind stark mit anderen Stoffen, wie Bdelium, Gummi arabicum und falschem Opopanax vermenget.“

Wolff und Toeldte glauben mit Hilfe der Quarzlampe Verschnitte mit anderen Harzen aufdecken zu können.

Gregor und Bamberger fanden folgende Methylzahlen:

	M.-Z.
Gregor.	13,5
Bamberger.	13,2—13,6

Über den Wert dieser Zahlen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

Mauch bestimmte in der Herabol-Myrrhe das Gummi, indem er das Gummiharz (1—2 g) in 10—15 g 60% iger Chloralhydratlösung auflöste, das Gummi mit 100 g starken Alkohol fällte und wog. Er fand 75,2% Gummi. Die Herabol-Myrrhe löst sich nach Mauch in 8—10 Teilen 60% iger Chloralhydratlösung zu einer gelbbraunen, klaren Flüssigkeit auf.

Über das ätherische Öl der Myrrhe liegen nur ganz wenige Angaben vor. Das Myrrhenöl des Handels wird von der Herabol-Myrrhe gewonnen, ist dickflüssig, von gelber bis grünlicher oder bräunlicher Farbe und hat einen starken Myrrhengeruch. Die Zusammensetzung schwankt sehr; es wurden gefunden Cuminaldehyd, Zimtaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Palmitinsäure, Eugenol, m-Kresol, Pinen, Dipenten, Limonen, Myrrholsäure, Herabolen. Ausbeute an Öl 2,5—10%; Konstanten:

spez. Gew. 15° C.	0,988—1,024
α_D	— 31 bis — 93°
n_D^{20}	1,5197—1,5274
S.-Z.	0,8—6
E.-Z.	16—40
E.-Z. n. Actlg.	32—65
löslich in 8—10 Vol. und mit 90%igem Alkohol	

Das Bisabol-Myrrhenöl ist dünnflüssig und von hellgelber Farbe. Ausbeute 7,8%.

spez. Gew. 24° C	0,8836
α_D	- 14° 20'
S.-P.	220—270

Literatur.

Dieterich, E., D. d. H. A. 36. — Dieterich, K., H. A. 1897, 34ff. — Gregor und Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 213; 311. — Mauch, I.-D., Straßburg, 1898. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Tucholka, A. d. Ph. Bd. 235; 290. — Dezani, Giorn. farm. chim. 1924, 731, 5. — Lewinsohn, A. d. Ph. 1906, 142. — Caesar u. Loretz, G.-B. 1906—1909, 1912—1913, ab 1925. — Alcock, Pharm. Journ. 1906, 406. — Hauke, Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 38; 274, 314, 341. — Hirschsohn, Ph. C. 44; 809. — Weigel, Ph. C. 46; 167, 1905. — Mitlacher, Ztschr. österr. Apoth.-Verein. 1904, Nr. 52/52. — Tollens, A. d. Ph. 1908, 70. — v. Friederichs, A. d. Ph. 1907, 727. — Holmes, Ph. Journ. 1906, 254. — Adler, I.-D. Basel 1926. — Schimmel & Co., G.-B. u. H.-B. Okt. 1913. — Tschirch, H. u. H., 2. Aufl.; H. d. Pha. 3, 2. — Gildemeister-Hoffmann, Die äther. Öle II, Bd. III. — Wolff, Die natürl. Harze.

76. Opopanax.

Gummi-resina Opopanax.

Abstammung und Heimat. Man unterscheidet:

- I. Burseraceen-Opopanax von Balsamodendron Kafal Knuth.
Persien.
- II. Umbelliferen-Opopanax von Chironium Opopanax Koch.
Südeuropa.

Auch andere Commiphoraarten liefern noch dem Opopanax ähnliche Gummiharze. Das jetzige Handelsprodukt für Parfümeriezwecke ist Burseraceen-Opopanax.

I. Burseraceen-Opopanax:

Chemische Bestandteile. Ätherisches Öl (6,5%), Gummi und Pflanzenreste (70%), Feuchtigkeit und Verlust bei 100° C (4,5%), Harz (19%). Letzteres besteht aus α -Panaxresen $C_{32}H_{54}O_4$, β -Panaxresen $C_{32}H_{52}O_5$, Panaxresinotannol $C_{34}H_{50}O_8$ und einem Alkohol Chironol $C_{28}H_{48}O$ (nicht vorgebildet) und Bitterstoff (nach Baur). Nach Mirgodin enthält Opopanax 3—4% ätherisches Öl, 40—42% Harz, 30—33% Gummi.

II. Umbelliferen-Opopanax:

Chemische Bestandteile. In Äther lösliches Harz: Ferulasäureester des Opoparesinotannols (51,80%), ätherunlösliches Harz: freies Opoparesinotannol $C_{12}H_{13}O_5OH$ (1,9%), Gummi, ein Gemisch von der annähernden Formel $C_8H_{14}O_7$ (33,782%), ätherisches Öl mit dem daraus isolierten Oponal $C_{20}H_{10}O_7$ (8,3%), freie Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$ (0,216%), Vanillin (0,00272%), Feuchtigkeit (2%), Bassorin und Pflanzenreste (2%) und Bitterstoff (nach Knitl).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Das Burseraceen-Opopanax ist jetzt fast ausschließlich im Handel und stellt größere, braungelbe Stücke, in die stellenweise hellere Gummikörner eingestreut

sind, neben völlig weißen kleineren Stücken dar. Der Geruch ist eigenartig, etwas an Sumbul, auch an Bisabol-Myrrhe erinnernd. Manche Sorten haben einen wunderbar schönen Geruch, der sofort den Wert dieser Sorten für die Parfümeriebranche erkennen läßt. Das Parfüm, welches als „Opopanax“ im Handel ist, soll mit dem Gummiharz nichts zu tun haben, sondern nach Holmes das ätherische Öl von Commiphora Kataf sein. Der Name „Myrrhe“ ist von dem Parfüm, als von einer der Myrrhe nahestehenden Commiphoraart stammend, schließlich auch auf das Gummiharz übertragen worden, obgleich das letztere, speziell das Umbelliferen-Opopanax nichts mit Myrrhe zu tun hat.

Das Umbelliferen-Opopanax bildet frisch schmierige, etwas nach Levisticum und Galbanum, jedenfalls stark und unangenehm riechende Massen oder braugelbe Stücke dar, die stark bitter und balsamisch schmecken.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Beide Sorten untereinander, Myrrhe, Bdellium, Galbanum.

Analyse. Hirschsohn hat mehrere Sorten Opopanax untersucht, jedoch sind die Angaben so widersprechende, daß an dieser Stelle auf die Wiedergabe dieser Daten verzichtet werden muß.

Erst in neuerer Zeit hat K. Dieterich einige analytische Daten über Burseraceen- und Umbelliferen-Opopanax veröffentlicht. K. Dieterich verfuhr, wie bei Myrrhe, unter Verwendung des Naturproduktes, keines Extraktes, in folgender Weise:

a) S.-Z. d.

1 g der möglichst fein zerriebenen und einer größeren Menge zerriebener Opopanax als Durchschnittsmuster entnommenen Droge übergießt man mit 30 ccm destilliertem Wasser und erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler. Man setzt nun 50 ccm starken Alkohol zu und kocht noch $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler im Dampfbad. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, titriert man mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein bis zur wirklichen Rotfärbung. Man verwendet nicht $\frac{n}{10}$, sondern $\frac{n}{2}$ -Lauge, weil der Umschlag bei Hinzufügung eines Tropfens stärkerer Lauge schärfer, intensiver und rascher eintritt als bei schwächerer Lauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 28,08 erhält man die S.-Z. d.

b) V.-Z. h.

Ein weiteres Durchschnittsmuster, und zwar 1 g Opopanax übergießt man mit 30 ccm Wasser, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und fügt nun 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge hinzu. Man kocht $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Dampfbad mit Rückflußkühler, läßt erkalten und titriert nach der Verdünnung mit Alkohol zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert gibt die V.-Z. h.

c) E.-Z. erhält man durch Subtraktion der S.-Z. d. von der V.-Z. h.

Derselbe Autor erhielt folgende Werte:

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Bursraceen	1. Opopanax	23,84	105,85
		30,92	128,16
	2. „	10,46	96,20
		16,40	98,34
	3. „	24,03	149,04
		28,20	152,82

Die folgenden Umbelliferen-Opopanaxsorten waren zum Teil direkt aus Teheran in Persien bezogen.

	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Umbelliferen	1. Opopanax flüssig Teheran (Jovishir Drops)	32,43	137,89
		33,06	152,64
	2. Opopanax fest Teheran (Jovishir Dry)	35,00	149,07
		36,86	163,76
	3. Opopanax fest (alt) . . .	53,40	196,00
		58,57	199,07

Die obige Methode lehnt sich an diejenige von Myrrhe, Bdellium und Sagapen an, unterscheidet sich aber wesentlich von derjenigen des Ammoniacum und Galbanums, weil letztere kalt, resp. fraktioniert, erstere nur heiß verseifbar sind. Wie bei Ammoniacum und Galbanum, ist auch hier das vorherige Aufschließen des Gummiharzes unerlässlich.

Nach obigem Ausfall der Werte liegen die Werte beim Umbelliferen-Opopanax höher als beim Bursraceen-Opopanax.

Weitere Analysendaten sind nicht bekannt geworden.

Über das ätherische Öl des Opopanax berichteten Gildemeister und Hoffmann. Bei der Destillation des Bursraceenharzes werden 5—10% Öl von grügelber Farbe und angenehmem balsamischen Geruch erhalten; es verharzt leicht an der Luft. In demselben wurde neben einem Alkohol Bisabolen nachgewiesen. Die Konstanten des Öles sind:

spez. Gew. bei 15° C	0,870—0,905
opt. Drehung	—8 bis —14°
Brechungsindex 20°	1,489—1,494
S.-Z.	bis 3
E.-Z.	7—20
E.-Z. nach Actlg.	40—55

Zur Lösung sind zwischen 1 und 10 Vol. 90% igen Alkohols erforderlich.

Literatur.

Dieterich, K., Ph. C. 1899, Nr. 31. — Mirgodin, La Parfumerie mod. 14, 82. — Wolff, Die natürlichen Harze. — Tschirch, Harze und Harzbehälter. — Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Öle III.

77. Sagapen.

Gummi-resina Sagapenum.

Abstammung und Heimat. Nicht genau bekannt, jedenfalls eine persische Umbellifere. Persien.

Chemische Bestandteile. Ätherlösliches Harz (56,8%), Gummi (23,3%), Wasser (3,5%), Verunreinigungen (10%), ätherisches, schwefelhaltiges

Öl (19,2%). Im Reinharz: freies Umbelliferon (0,11—0,15%), gebundenes Umbelliferon (15,7%), und zwar als Umbelliferon-Sagaresinotannolester (ca. 40,0%). Das Sagaresinotannol hat die Formel: $C_{24}H_{27}O_4OH$ (nach Hohenadel).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Dunkelbraune Massen mit zahlreichen weißen Stücken von spröder Konsistenz, in der Hand erweichend und knetbar. Der Geruch erinnert schwach an Galbanum, nähert sich jedoch auch dem Stinkasant. Die ätherische Lösung mit Salzsäure versetzt, zeigt rotviolette Farbe. In Äther, Alkohol, Alkalien und Schwefelsäure ist Sagapen löslich. Im Handel waren früher besonders die „persische Sorte in massa“ und die „levantinische in Tränen“. Heute ist Sagapen fast ganz vom Markte verschwunden.

Verfälschungen resp. Verunreinigungen. Galbanum, mineralische und pflanzliche Verunreinigungen.

Analyse. Analytische Daten über Sagapen sind so gut wie gar nicht vorhanden. Erst in der Neuzeit haben K. Dieterich und Mauch einige Beiträge geliefert. K. Dieterich hat Sagapen genau nach der für Myrrhe, Bdellium und Opopanax angewendeten Methode — unter Verwendung des Rohproduktes, nicht eines Extraktes — untersucht. Die Methode ist folgende:

a) *S.-Z. d.* 1 g des möglichst fein zerriebenen und einer größeren Menge zerriebenen Sagapens als Durchschnittsmuster entnommenen Droge übergießt man mit 30 ccm destilliertem Wasser und erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler. Man setzt nun 50 ccm starken Alkohol zu und kocht noch $\frac{1}{4}$ Stunde mit Rückflußkühler im Dampfbad. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, titriert man mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein bis zur wirklichen Rotfärbung. Man verwendet nicht $\frac{n}{10}$, sondern $\frac{n}{2}$ -Lauge, weil der Umschlag bei Hinzufügung eines Tropfens stärkerer Lauge schärfer, intensiver und rascher eintritt als bei schwächerer Lauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 28,08 erhält man die *S.-Z. d.*

b) *V.-Z. h.* Ein weiteres Durchschnittsmuster, und zwar 1 g des Sagapens übergießt man mit 30 ccm Wasser, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und fügt nun 25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ -Kalilauge hinzu. Man kocht $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Dampfbad mit Rückflußkühler, läßt erkalten und titriert, nach der Verdünnung mit Alkohol, zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert, gibt die *V.-Z. h.*

3. *E.-Z.* erhält man durch Subtraktion der *S.-Z. d.* von der *V.-Z. h.*

K. Dieterich fand folgende Werte für das Rohprodukt:

	I	II
S.-Z. d.	13,96	14,81
E.-Z.	31,29	39,37
V.-Z. h.	45,25	54,18

Mauch fand, daß Sagapen Umbelliferon enthält und sich in 60% iger Chloralhydratlösung mit brauner Farbe auflöst. Sagapen gibt überhaupt, wie Galbanum alle Reaktionen des Umbelliferons.

Literatur.

Dieterich, K., Ph. C. 1899, Nr. 31. — Mauch, I.-D., Straßburg 1898.

78. Stinkasant.

Gummi-resina Asa foetida (offizinell im D.A.-B. 6).

Abstammung und Heimat. Die wirkliche Stammpflanze der Asa foetida ist auch heute noch nicht bekannt. Das D.A.-B. 6 gibt als solche an: *Ferula assa foetida* Linné, *Ferula Narthex* Boiss; *Ferula foetida* (Bunge) Regel. Dieselben Stammpflanzen gibt auch Tschirch an (Handb. d. Pharm.). Small glaubt an Hand zahlreicher mikroskopischer Bilder über die Lokalisation der Gummiharze in den verschiedenen Ferulaarten und der in den Pflanzen vorkommenden Früchte *Ferula rubricaulis* und *foetida* angeben zu können. Persien.

Chemische Bestandteile. In Äther lösliches Harz = Ferulasäureester des Asaresinotannols (61,40%), freies Asaresinotannol $C_{24}H_{33}O_4 \cdot OH$ (0,6%), Gummi (25%), ätherisches, schwefelhaltiges Öl (6,7%), Vanillin (0,06%), freie Ferulasäure (1,28%), Feuchtigkeit (2,36%), Verunreinigungen (2,5%) (nach Polasek).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Die Asa foetida „in massa“ und „in lacrymis“ sind diejenigen Sorten, welche heute im Handel sind. Erstere ist sehr unrein, letztere in Tränen hingegen bedeutend reiner. Der Milchsaft ist frisch weiß, bald rot und mißfarbig werdend und stark knoblauchartig riechend; außen ist der Stinkasant dunkelviolet. Der Geschmack ist sehr scharf und anhaltend brennend. Die Sorte in massa ist, wie bei *Ammoniacum* und *Galbanum* für pharmazeutische Zwecke insofern vorzuziehen, als sie reicher an ätherischem Öl als die Sorte in Tränen ist.

Die schlechteste Sorte „Asa foetida petraea“, die sogenannte „steinige“ Asa ist eine sehr unreine Masse, welche zu verwerfen ist.

Nach Dymok unterscheidet man auf dem Markte von Bombay drei Sorten:

Abus ha heree (aus den Häfen des persischen Meerbusens, Bunder Abbar), Kanda haree und Hingra.

Während die erste Sorte von *Ferula alliacea* kommt, soll Hingra die Asa foetida des europäischen Handels sein, und zwar soll *Scorodisma foetidum* die persische und *Narthex Falconer* die afghanistanische Ware erzeugen.

Die sehr teure Sorte „Hing aus Abushaher“ (Provinz Kerman) kommt nach Flückiger in geringen Mengen aus persischen Häfen und soll nach Dymok mit Gummi verfälscht sein.

Im deutschen Handel werden ferner unterschieden zwischen: hochfein 0000, fein 000, prima 00, prima 0. Außerdem ist auch ein Pulv. gross. cum. Sem foerngraeec 1 : 1 anzutreffen (Großmann).

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Schlechte Sorten, schon extrahiert mit über 50% Asche, afrikanisches Ammoniacum, fremde Harze, Pflanzenreste, Galbanum, Sand, Gips, Alabaster, Quarz, Kalkspat, Granit, Amphibol usw. Es ist dauernd über verfälschte *Asa foetida* Klage zu führen und hauptsächlich über die Sorte „in massa“. Die Sorte „in lacrymis“ dürfte einer Verfälschung nur selten unterliegen.

Verfälschungen der „*Asa in massa*“ mit 40 und 70% Kalkspat sind schon beobachtet worden; Claaßen teilt folgende Analyse mit:

<i>Asa foetida</i>	54,45 %
Calcit	35,51 %
Granit	10,04 %

und sagt, daß eine andere Probe mit 50% Calcit (Kalkspat) vermengt war.

Ein Trick des Asanthandels besteht darin, minderwertige Ware zu zerkleinern und in Pastenform an den Mann zu bringen. Nach dem Augenschein ist es gute Ware, aber bei näherer Prüfung zeigt sich das wahre Gesicht; so enthielt eine derartige Probe 72,5% Asche, die in Salzsäure stark aufbrauste, die alkohollöslichen Anteile betrug nur 14,2%.

Analyse. Von allen Gummiharzen ist die *Asa foetida* dasjenige, bei welchem bisher die größte Menge an Asche und Verunreinigungen aufgefunden worden ist. Waage hat darauf hingewiesen, daß auch Reste der Mutterpflanze usw. vielfach zu finden sind. Muter beschreibt Sorten bis mit 70% (!) Steinen. Schon Dymok hat mitgeteilt, daß derartige absichtliche Verfälschungen mit Sand und Gummi usw. sehr häufig vorkommen. E. Dieterich empfiehlt in Rücksicht auf den hohen Aschegehalt das gereinigte Produkt anzuwenden und zeigt, daß dann die Asche von 46 auf 18% herabgesetzt und der alkohollösliche Anteil von 29 auf 57% erhöht werden kann. Auch Jones hat vorgeschlagen, die *Asa foetida* zu reinigen; er schlägt vor, das Handelsprodukt mit dem fünffachen Gewichte 90% igen Alkohols im geschlossenen Gefäße zu erwärmen, die Lösung zu filtrieren und in das 10fache Volumen Wasser, welches mit Salzsäure eben angesäuert ist, zu gießen, und 24 Stunden stehen zu lassen. Dann wird durch ein Tuch koliert und an der Luft getrocknet. Das Produkt soll die Harze und fast das ganze ätherische Öl enthalten und namentlich für Pillen brauchbar sein. — Hier scheint mir denn doch, daß der Verlust an ätherischem Öl bedeutend ist.

Während das deutsche Arzneibuch 15% Asche als höchste Grenze zuläßt, gehen die Anforderungen der anderen Arzneibücher sehr auseinander; so verlangt

	in gran.	in massa
Pharm. Helv. IV	6 %	20 %
„ Austr. VIII	10 %	—
„ Nederl. IV pulv.	10 %	—
„ Noro. IV	15 %	15 %
„ Svecica X	10 %	10 %
„ Danica VI	10 %	—

	in gran.	in massa
Pharm. Brit. V	15 %	—
„ Gallica V	10 %	10 %
„ Ital. III	10 %	10 %
„ Hispan. VI	10 %	10 %
„ U. S. A. IX tot.	15 %	—
„ pulv.	30 %	—
„ Japon. III	10 %	10 %

Über die Aschenbestimmung liegen zahlreiche Untersuchungen vor, aus denen ersichtlich ist, daß diese unbedingt vorgenommen werden muß. Bezüglich der D. A.-B. 6-Forderung sagen Caesar und Loretz:

„Die Aschenzahl von 15 % für *Asa foetida* in massa wird sich nur für beste und teuerste Ware halten lassen. Die Forderung des D. A.-B. 6 ist hier zu streng.“

Caesar und Loretz fanden:

(1900) kurante Ware	35—60 %
extrafeine Mandelware	2 %
(1901) verfälschte Ware	50—80 %
Mandelware feinst gesiebt	12—15 %
(1902) steinige Ware	30—80 %

Mittlacher fand:

(1905) bei 6 Proben über 20 %	
„ 4 „ „	30 %
„ 8 „ „	40 %
„ 5 „ „	50 %
„ 2 „ „	60 %

Caesar und Loretz fanden:

(1906) bei Handelsware	20—60 %
wenn mit Hand verlesen	5 %
(1907) Handelsware	30—70 %
(1909) hochfeine Mandelware	6 %

Weigel fand:

(1909) Handelsware	28,5	30,2	21,9	34,5 %
------------------------------	------	------	------	--------

Das New Yorker Drogenhaus Lehn und Fink fand 1908:

	% Asche	% alkohollösliche Bestandteile
Pulver	21,7	43,3
hartes Harz	34,6	34,1
„ „	26,3	45,0
Pulver	28,4	47,2
weiches Harz	5,4	61,5
hartes Harz	34,6	39,4

Caesar und Loretz fanden:

(1911) lose elegierte Körner	6—10 %
verklebte Körner	30—50 %
(1912) Handelsware	40—55 %
in lacrymis elect	6,65 %
„ „ geflossen	16,35 15,44 18,35 %
„ pulv. Ia	44,0 %
„ „ Ib	51,4—51,8 %
(1913) in massa	6,93 %
„ pulvis	40,0 45,0 63,0 %
Handelsware	6,93—29,15 %

pulvis	57,40	58,30	39,90	40,40	48,10
	55,20	63,7	58,56	59,33	45,4%
(1914) in massa	39,9	13,1	44,7	8,30%	
(1915) „ „	34,8	47,7	6,6	7,3	7,1 30,9
	55,1	4,7	56,5	63,8%	

Während die Autoren sagen konnten, daß sich 1914 die Qualitäten wesentlich gebessert haben, sagen sie 10 Jahre später (1924):

„Niedrig veraschende Qualitäten nicht zu beschaffen. Gute lose Mandeln selten zu finden, auch hier keine niedrig veraschenden Qualitäten. Bei Pulverware 30—50% Asche!“

Sie bestimmten ab 1924 auch den in 10% iger Salzsäure unlöslichen Teil (Sand) und fanden:

	Asche				
lose Mandeln	6%				
„ Tränen	2,3%				
geblockte Mandeln	11,9%				
in granis	9,8%				
in massa	51,5%				
„ „ Ia	52,3%				
„ „ Ib	50,3%				
ziemlich weiche Masse	6,8%				
grusige Ware	19,6%				
pulv. gross.	51,5	51,65	27,5	45,2	30,4 29,95
	31,1	20,9			

	Asche (Mineralstoffe)	in 10% HCl unlöslich
	%	(Sand) %
(1924) in lacrymis	6,38	2,8
in massa extrafein	8,67	4,38
„ „ Ia	6,45	3,58
„ „ Ib	12,62	7,0
pulv. Ia	39,88	22,08
„ Ib	45,63	36,63
(1926) pulv. subt.	39,48	31,60
„ „	39,80	21,80
„ „	45,00	21,20
„ „	45,80	29,20
(1927) in lacrymis	11,54	9,8
„ „	9,00	6,12
„ massa	5,8—24,86	0,48—13,0
pulv.	14,00	4,60
„	8,06	3,12
„ mittelfein	8,10	1,20

Auch Gehe & Co. klagen in ihren Berichten sehr über die mangelhafte Beschaffenheit der Handelswaren und darüber, daß feinere Sorten selten angeboten werden.

Auch J. N. Lloyd hat sich mit der Untersuchung des Stinkasant beschäftigt.

Derselbe hat vornehmlich sein Augenmerk auf die Verfälschung mit Kolophonium oder weißen Terpentin gerichtet, die sich durch eine höhere S.-Z. leicht kundgibt. Die untersuchten Muster erwiesen sich indes von beiden Beimischungen frei. Die trockne harte, in Tränen geformte Droge hatte die höchsten S.-Z. (61,9—68,2), die halbflüssige

dagegen viel niedere (31,1—40,4). Der Aschegehalt der gewöhnlichen Handelsware ist ein ganz enormer, durchschnittlich beträgt er 16—20%, in einzelnen Fällen wurden sogar 50% beobachtet. Die reinsten Tränen hinterließen jedoch nur sehr wenig Asche, und zwar 1,78—2,55%; in Alkohol lösten sich gegen 76% ihres Gewichtes. Zum offizinellen Gebrauch sollte lediglich *Asa foetida depurata* verwendet werden. Es scheint nahezu unmöglich, auf dem amerikanischen Markt eine Droge zu erhalten, die den Anforderungen der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten entspricht.

Morner und Fristedt haben eine raffinierte Verunreinigung von *Asa foetida* in *lacrymis* entdeckt. Nur 5% der Droge waren echt; von dem Übrigen waren 5% kleine Stücke krystallisierter Gips, den Rest bildeten Alabasterstücke, die mit einer dünnen Schicht *Asa foetida* überzogen waren. Der Überzug machte bei den meisten Stücken nur 7%, bei anderen 20% aus.

Hirschsohn untersuchte zahlreiche Sorten und fand folgende in Petroläther lösliche Anteile, bei 17° C und 120° C getrocknet:

Nr.	Bezeichnung der untersuchten Proben	bei 17° C getrocknet	bei 120° C getrocknet
1	<i>Asa foetida</i> in <i>granis</i> . .	8,25	3,27
2	„ „ „ „ . .	5,33	2,12
3	„ „ „ „ . .	1,85	1,02
4	„ „ „ <i>massis</i> . .	10,88	3,44
5	„ „ „ „ . .	1,50	1,01
6	„ „ „ <i>granis</i> . .	7,40	1,73
7	„ „ <i>petraea</i> I. .	2,00	1,01
8	„ „ „ II. .	3,20	2,21
9	„ „ <i>ordinair.</i> . .	5,10	3,20
10	„ „ von Bombay	11,44	4,65
11	„ „ von Hanbury	13,45	3,44

Hirschsohn faßt sein Urteil folgendermaßen zusammen:

„Von einer gewöhnlichen guten Handelssorte der *Asa foetida* in *granis* muß die vom Petroläther aufgenommene Menge mindestens 7%, die von *Asa foetida* in *massis* mindestens 5% betragen. Die Menge des bei 120° C sich verflüchtigenden Körpers darf bei der Sorte in Körnern nicht unter 5%, bei der in *massis* nicht unter 3% vom Gesamtgewicht der Droge betragen.

Eine gute Sorte der indischen *Asa foetida* muß an Petroläther mindestens 11% abgeben und dieser Rückstand darf beim Erwärmen auf 120° C nicht weniger als 6% verlieren.“

Kremel fand:

	I	II
% Harz . .	72,1	35,6
S.-Z. d. . .	26,8	54,8
E.-Z. . .	145,2	182,1
V.-Z. h. . .	172,0	236,9

Die Zahlen wurden vom Extrakt nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) festgestellt.

E. Dieterich fand:

		Asa foet. cruda	Asa foet. depurata
vom Extrakt	{ S.-Z. d. . . .	11,20— 55,00	23,52— 82,30
	{ E.-Z.	110,60—129,00	82,30—101,70
	{ V.-Z. h. . . .	121,80—184,00	164,60—171,70
	Asche	6,5 — 66,05%	1,60— 4,40%

Löslichkeit in:

Alkohol v. 96% . . .	15,43—59,66%	66,00—78,83%
----------------------	--------------	--------------

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden wie oben bei Kremel festgestellt.

Beckurts und Brüche fanden:

	Spez. Gew.	Asche %	In Alkohol löslich %	vom Extrakt		
				S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Asa foet. in massa	1,730	1,2	36	40	141	181
„ „ „ depurat.	1,290	3,1	43	29	180	209
„ „ „	1,280	2,9	50	31	183	214
„ „ „ massa	1,293	5,0	58	43	162	205
„ „ „ granis	1,316	5,8	44	27	179	206

Die Gegenwart von Terpentin wird man, wie Beckurts und Brüche ausführen, stets mit Sicherheit aus der S.-Z. d. erkennen können.

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurden wie bei Kremel und E. Dieterich vom Extrakt festgestellt.

K. Dieterich hatte, wie bei Galbanum und Ammoniacum, so auch für Asa foetida eine neue Methode ausgearbeitet, welche vor allem das Rohprodukt, kein Extrakt zur Analyse verwendet und zur Bestimmung der S.-Z. das Rücktitrationsverfahren einschlägt. Er behauptete, daß dasselbe in der nachstehend beschriebenen Form anzuwenden ist, weil Stinkasant zu den schwer verseifbaren Gummiharzen gehört und weder kalt noch fraktioniert verseift werden kann.

K. Dieterich verfuhr folgendermaßen:

„1 g Stinkasant übergießt man mit je 10 ccm alkoholischer und wässriger $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und läßt in einer Glasstöpselflasche verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen. Nun setzt man 500 ccm Wasser hinzu und titriert mit Phenolphthalein und $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH gibt mit 28,08 multipliziert die S.-Z. ind.“

Diese von K. Dieterich angegebene Vorschrift erscheint nicht unbedenklich, denn Tschirch und Wetzel haben festgestellt, daß Stinkasant nicht so schwer zu verseifen ist wie K. Dieterich angibt, und daß schon bei dem vorgeschriebenen 24stündigem Stehen in der Tat eine Verseifung stattfindet. Es ist daher die eben angegebene Aufschlußmethode zu streichen und dafür folgende Vorschrift zu verwenden:

a) S.-Z. ind.

1 g feinst gepulverten oder als gute Durchschnittsprobe entnommenen Stinkasant übergießt man mit 30 ccm destilliertem Wasser und erwärmt

$\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler. Man setzt nun 25 ccm starken Alkohol zu und kocht noch $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler im Dampfbad. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, setzt man weitere 25 ccm Alkohol und nunmehr 10 ccm alkoholische und 10 ccm wässrige $\frac{n}{2}$ -Kalilauge zu, schüttelt gut um und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH gibt mit 28,08 multipliziert die S.-Z. ind.

b) V.-Z. h.

Man übergießt 1 g der möglichst fein zerriebenen, als Durchschnittsmuster entnommenen Droge mit 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und kocht eine Stunde am Rückflußkühler. Nach Verlauf dieser Zeit verdünnt man mit 200 ccm Weingeist und titriert nach dem Erkalten unter Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH gibt mit 28,08 multipliziert die V.-Z. h.

c) E.-Z.

Die E.-Z. erhält man durch Subtraktion der S.-Z. ind. von der V.-Z. h.

d) Aschebestimmung.

2 g Stinkasant verascht man vorsichtig, glüht bis zum konstanten Gewicht und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator.

Die Untersuchung zahlreicher Handelssorten ergab nach K. Diete- rich für das Rohprodukt folgende Werte:

S.-Z. ind.	65—80	} abgerundet
E.-Z.	80—130	
V.-Z. h.	120—185	
Asche	1—10%	

A. Hellström untersuchte 30 Proben *Asa foetida* und fand folgende Werte:

Aschengehalt	4—39%
Alkohollösliche Anteile	50—66%
S.-Z.	20—39
V.-Z.	98—112
E.-Z.	67—80

Nach ihm soll das Verhältnis von Harz und Öl zum Gummi gleich 3 : 2 : 1 sein.

Das D. A.-B. 6 hat auf die Bestimmungen der S.-Z., E.-Z. und V.-Z. verzichtet. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Verwendung der naturellen Droge zur Analyse gegenüber dem Extrakt ein bedeutender Vorteil war. Im Verlauf ihrer Arbeiten kamen nun Tschirch und Wetzel zu dem Resultat, daß es zweckmäßiger ist, auch die Bestimmung der S.-Z. und V.-Z. an der naturellen *Asa* zu verlassen, da die erhaltenen Werte, besonders durch die großen Verunreinigungen der Droge bedingt, nicht als zuverlässig zu betrachten sind. Bei ruhiger Überlegung muß man den Autoren unbedingt beipflichten. Sie emp-

fehlen daher, die Asa quantitativ nach ihrer neuen Methode zu zerlegen und erst mit den erhaltenen reinen Substanzen S.-Z. und V.-Z. zu bestimmen. Das vorliegende Zahlenmaterial ist indes noch viel zu gering, um jetzt schon Grenzwerte festzulegen; „das Verhältnis der isolierten Bestandteile zueinander sowie die Bestimmung der S.-Z. und V.-Z. an diesen reinen Substanzen kann uns erst einen Einblick verschaffen und neuen Anhalt geben, welche Anforderungen an eine gute, unverfälschte Asa foetida zu stellen sind“ (Wetzel).

Tschirch und Wetzel schlagen folgenden Arbeitsgang vor:

„1 g gut gepulverte Asa foetida schüttelt man zweimal hintereinander mit 20 g Äther tüchtig durch, sammelt auf einem tarierten Filter das in Äther Unlösliche, das getrocknet und dann gewogen nicht mehr als 0,62 g betragen darf. Den farblosen Ätherauszug gießt man vorsichtig in 120 g Petroläther (Siedepunkt bis 40°), der vorher in einem tarierten Kolben abzuwiegen ist. Den farblosen flockigen Niederschlag sammelt man sofort auf einem tarierten Filter und spült mit etwas reinem Petroläther gut nach. Nach Verdunsten des anhaftenden Petroläthers im Exsiccator getrocknet und dann gewogen, darf der farblose Niederschlag nicht weniger als 0,09 g und nicht mehr als 0,15 g betragen. Von dem Filtrat destilliert man den Äther-Petroläther ab, löst den erhaltenen Rückstand in etwas Äther auf und spült ihn in ein tariertes Becherglas. Der gelbbraune, balsamartige Rückstand nach Verdunsten des Äthers im Exsiccator getrocknet, betrage nicht weniger als 0,27 g und nicht mehr als 0,30 g.

Von dem farblosen Niederschlag sowie von dem Rückstand des Filtrats ist die S.-Z. und V.-Z. zu bestimmen.

Die S.-Z. betrage:

für den Niederschlag (Harz a)	83—122
für den Rückstand des Filtrates (Harz R)	63—144

Die V.-Z. betrage:

für den Niederschlag (Harz a)	186—230
für den Rückstand des Filtrates (Harz R)	157—174

Für den Niederschlag (Harz a) betrage die E.-Z. 103—113.“

Da bei dem neuen Arbeitsgang jeweils nur wenig Material erhalten wird, ist eine Abänderung desselben erforderlich. Außerdem sind Mikrobüretten zu verwenden:

a) S.-Z.

Man löst 0,1 g Substanz in 10 ccm säurefreiem starken Alkohol, setzt 4 Tropfen Alkaliblauf und dann erst 1 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und titriert nach gutem Umschütteln mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure. Die Anzahl der verbrauchten ccm KOH mit 10 (auf 1 g bezogen!) und dann mit 28,08 multipliziert, ergibt die S.-Z.

b) V.-Z.

Man löst 0,1 g Substanz in 10 ccm säurefreiem starken Alkohol, fügt 2 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und erhitzt eine Stunde am Rückflußkühler im Wasserbade. Dann setzt man noch 10 ccm Alkohol hinzu und titriert unter Zusatz von 4 Tropfen Alkaliblauf mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure. Die Anzahl der verbrauchten ccm mit 10 und dann mit 28,08 multipliziert, ergibt die V.-Z. h.

Eine weitere analytische Konstante ist die von Rippetoe eingeführte Bleizahl.

Nach genanntem Autor wird eine gute Durchschnittsprobe mit Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser erhitzt und die wässrige Flüssigkeit nach dem Erkalten abfiltriert. Das Harz wird in ätherischer Lösung mit Wasser gewaschen, bis letzteres sich nicht mehr trübt, sodann zur Trockne verdampft. 1,1 g des so erhaltenen Reinharzes werden 5 Stunden bei 110° C getrocknet und der Gewichtsverlust festgestellt. Lösen in 70 ccm 95% iger Alkohols, in einem 100-ccm-Schüttelzylinder mit 25 ccm 4% iger Bleiacetatlösung (4 g Bleiacetat gelöst in 20 ccm Wasser und mit 95% igem Alkohol zu 100 ccm aufgefällt) versetzen und mit Alkohol zur Marke auffüllen; schütteln, über Nacht stehen lassen. Nach mehrmaligem Schütteln durch ein feuchtes Filter filtrieren, 25 ccm Filtrat nach Zusatz von 10 ccm Wasser auf 10 ccm einengen, mit 5 ccm 10% iger Schwefelsäure und 100 ccm Alkohol versetzen. Das ausgeschiedene Harz durch Schütteln in Lösung bringen, wohingegen das Bleisulfat durch einen Goochtiiegel abfiltriert, gegläht und gewogen werden muß. Die Anzahl g Bleisulfat $\times 0,6830$ ergeben in mg = Bleizahl. Nach einer Vorschrift des Customs Department der U. S. A. soll eine gute *Asa foetida* mindestens die Bleizahl 200 haben; meist gefundener Wert 222.

Der Autor beweist an Hand umfangreicher Versuche, daß die Versuchsbedingungen genau eingehalten werden müssen, weil sonst die erhaltenen Werte stark differieren.

Seil definiert so: Die Bleizahl gibt die Anzahl mg metallisches Blei an, welche 1 g äthergereinigtes Harz aufnehmen kann.

Gregor und Bamberger fanden folgende Zahlen:

	M.-Z.	
	I	II
Gregor	11,9	6,9
Bamberger	18,0	—

Kitt fand die C.-Z. 0,2.

Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

Mauch fand, daß Gummi und Harz der *Asa foetida* in 60% iger Chloralhydratlösung (10—15fache Menge) löslich ist, und zwar vollkommen klar. Derselbe empfiehlt diese Art zur Bestimmung der Verunreinigungen. Mauch sagt:

„Da dieses Gummiharz sehr häufig mit Sand, Steinen u. a. verfälscht in den Handel kommt, ist eine Bestimmung der mineralischen Bestandteile bei der Prüfung desselben von Wichtigkeit. Dieselbe geschieht stets durch Veraschung. Man kann aber ebensogut und, da die Veraschung bei den Gummiharzen nicht immer leicht zu bewerkstelligen ist, mit größerer Sicherheit die Bestimmung der mineralischen Beimengungen bei diesen und bei anderen Gummiharzen mit Beihilfe des Chloralhydrats in der Art vornehmen, daß man die gepulverte Droge mit dem 10- bis 15fachen Gewicht 60% iger Chloralhydratlösung behandelt, wobei sich sowohl Harz als Gummi, nicht aber mineralische Beimengungen langsam auflösen. Falls ein unlöslicher Rückstand bleibt, filtriert man durch ein Filter von bekanntem Aschegehalt ab, wäscht denselben zuerst mit 60% iger Chloralhydratlösung, dann mit etwas Alkohol nach, trocknet, glüht und wägt.“

Eine weitere sehr schöne Untersuchungsmethode hat Tunmann angegeben; er benutzt die Methoden der Mikrochemie, deren Handhabung er vorzüglich beherrschte. Nach seinen Angaben arbeitet man wie folgt:

„Die zu prüfende Substanz (Pulver, Schnitte, Flüssigkeit) wird auf das eine Ende eines Objektträgers gebracht, den man auf eine Asbestplatte legt. Als Brenner

benutzt man eine kleine Spiritusflamme, die 3—4 cm von der Asbestplatte entfernt ist. Der zur Aufnahme des Sublimats dienende 2. Objektträger kommt über den ersten zu liegen und ruht mit einem Ende auf einem 3—5 cm hohen, auf der Asbestplatte liegenden Korkstückchen. Dadurch verhindert man das bei Anwendung höherer Temperatur häufig vorkommende Springen der Objektträger. Bei den ersten Versuchen dürfte es sich empfehlen, eine größere Glasplatte aufzulegen oder zwei nebeneinander gelegte Objektträger zum Auffangen des Sublimats zu benutzen. Dadurch wird ein zuweilen vorkommendes seitliches Entweichen der sublimierenden Dämpfe ausgeschlossen. Durch Wechseln der Objektträger werden mehrere Sublimate erzielt, die sämtlich mit dem Mikroskop, zunächst ohne Anwendung von Deckgläsern, geprüft werden. Um mit den Sublimaten später Reaktionen bequem anstellen zu können, achte man darauf, das Sublimat mehr in der Mitte des Objektträgers zu erhalten.“

Bei der Mikrosublimation des Stinkasant tritt zunächst ein ganz spezifischer nicht unangenehmer, kräftiger Geruch nach „gebrannten Zwiebeln“ auf und nach etwa 3 Minuten hat man die Sublimate. Es geht nicht nur die freie, sondern auch die gebundene Ferulasäure über. Die Sublimate sind mattweiß, bei zu hoch gesteigerter Wärme gelblich und ölarartig. Sie führen prismatische Krystalle, die zu strauchartigen Gebilden zusammenwachsen. Mit Phlorogluzinsalzsäure werden die Sublimate rot, dann violett und geben mit Kaliumpermanganatlösung erwärmt Vanillingeruch. Dadurch wird die Droge scharf von Galbanum und Ammoniacum unterschieden, welche letztere keine Ferulasäure enthalten.

Die Anwendung der Mikrosublimation ist auch deshalb zu empfehlen, weil zur Ausführung der Reaktion nur wenig Substanz erforderlich ist.

Die Abb. 33 bis 35 zeigen die erhaltenen Sublimate.

Wichtig ist es ferner, dem ätherischen Öl des Stinkasant Aufmerksamkeit zu widmen. Durch Wasserdampfdestillation kann dasselbe in Mengen von 3—19,6% erhalten werden. Es ist farblos bis gelb oder bräunlich und hat sehr unangenehmen, an Zwiebeln und Knoblauch erinnernden Geruch. Harrison und Self haben eine große Anzahl persischer *Asa foetida*-Sorten destilliert; die erhaltenen Öle zeigten folgende Konstanten:

$d_{15,5^{\circ}}$	0,915—0,993
α_D	+10° 58' bis —17° 3'
$n_D 20$	1,4942 bis 1,5259
Schwefelgehalt	8,9—31,4%

Eine *Asa foetida* aus Bombay lieferte ein Öl folgender Konstanten:

$d_{15,5^{\circ}}$	0,993
α_D	—35° 55'
$n_D 20$	1,5250
Schwefelgehalt	37,8%

Schimmel & Co. teilen (1925) nachstehende Ergebnisse mit:

Farbe	blaßgelb
$d_{15^{\circ}}$	0,9218
α_D	+5° 28'
$n_D 20$	1,49696
löslich in 3,5 bis 4 Volumen und mehr 90% igen Alkohols	
Ausbeute	8,54%

Harrison und Self nahmen die Schwefelbestimmung wie folgt vor:

Etwa 0,5 g Öl werden in ein ca. 150 ccm fassendes, mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenes Kőlbchen gewogen und dazu durch das Kőhlrohr nacheinander je

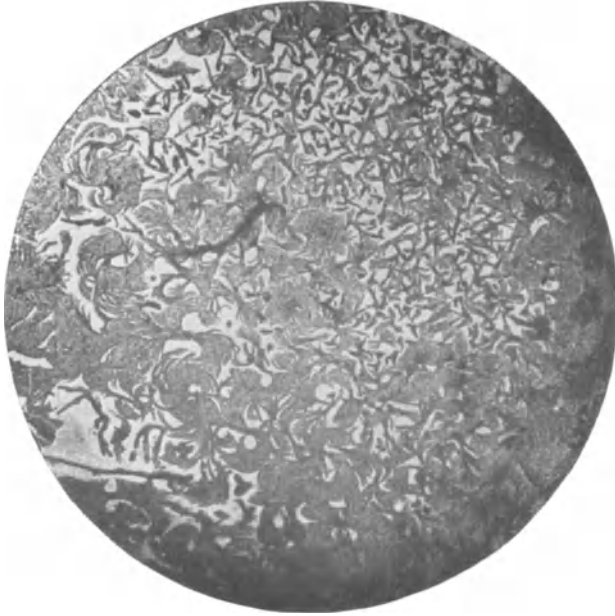


Abb. 33. Mikrophotogramm des Asa foetida-Mikrosublimates nach Tunmann.
(Aus Gehes Bericht 1911.)

5 ccm Wasser und Salpetersäure ($d_{15,50}$ 1,42) gebracht. Das Kőlbchen wird nötigenfalls schwach erwärmt, um die Reaktion einzuleiten, die dann ziemlich lebhaft vor sich geht. Hierauf gibt man wiederum durch das Kőhlrohr 3 g gepulvertes Bromkalium zu, kocht die Flüssigkeit 10 Minuten lang, läßt erkalten und setzt

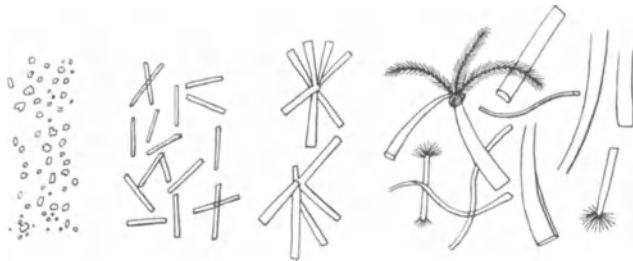


Abb. 34. Verschiedene Typen der durch direkte Mikrosublimation aus Asa foetida-Harz oder -Tinktur erhaltenen Krystalle, der Ferulasäure (nach Tunmann). (Aus Gehes Bericht 1911.)

noch 5 g Natriumhydroxyd hinzu, das in wenig Wasser gelöst ist. Das nunmehr alkalische Gemisch wird in einer Platinschale vorsichtig zur Trockne verdampft und geglüht, der Glührückstand in Wasser gelöst, die Salpeter- und salpetrige Säure durch Eindampfen mit Salzsäure entfernt und das Sulfat in der üblichen Weise bestimmt.

Die Autoren sind der Meinung, daß man den Wert einer *Asa foetida* am besten bestimmen kann, wenn man den Schwefelgehalt des Öles auf aschefreie Droge umrechnet. Nach den bisherigen Erfahrungen soll diese Zahl nicht unter 1,5 betragen.

Von den als Verfälschungsmittel der *Asa foetida* in Betracht kommenden Harzen (*Olibanum*, *Ammoniacum* und *Galbanum*) sind alle Öle schwefelfrei, dementsprechend ist die Dichte geringer, ebenso der Brechungsindex; dagegen die Drehung stets stark positiv.

Sechler und Becker wollen eine Verfälschung der *Asa foetida* mit den genannten Harzen durch sorgfältige Prüfung des ätherischen Öles nachweisen.

Daß andererseits aber auch *Asa foetida* selbst als Fälschungsmittel benutzt wird, darüber berichtet Malfatti. Gelegentlich des Streites um

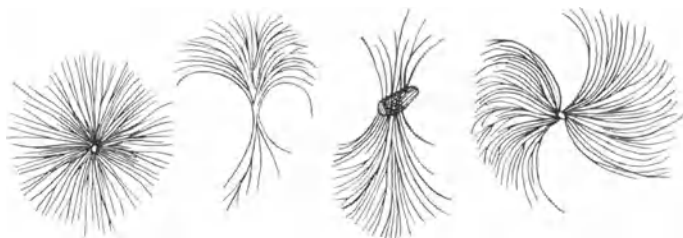


Abb. 35. Weitere Typen der durch direkte Mikrosublimation aus *Asa foetida*-Harz oder -Tinktur erhaltenen Krystalle der Ferulsäure (nach Tunmann)
(Aus Gehes Bericht 1911.)

die Echtheit der Florabüste konnte er bei der Analyse alter Wachsproben aus dem Innsbrucker Museum feststellen, daß *Asa foetida* benutzt worden war. Die Annahme, daß Asant den starken Wachsgeruch des betreffenden Siegels bewirke, ließ sich weiter erhärten. Als der Autor etwas Asant mit gewöhnlichem Kerzenwachs zusammenschmolz, verschwand der eigentliche Asantgeruch und machte dem feinen, kräftigen Geruche feinsten Bienenwachses Platz, ein Seitenstück zur Verwendung schlecht riechender Stoffe (Indol, Skatol usw.) in der Parfümerie. Das Siegel stammt aus dem Jahre 1430.

Literatur.

Beckurts und Brüche, A. d. Ph. Bd. 230; 91. — Dieterich, E., Ph. C. 1882, 612; I.-D. d. H. A. 35. — Dieterich, K., H. A. 1896, 81, 82; Ch. Rev. 1898, Heft 10; Ph. C. 1898, Nr. 21. — Dymock, A. d. Ph. Bd. 208; 476. — Holmes, Ap.-Ztg. 1895, 187. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 213; 306. — Gregor und Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 u. 9. — Kitt, Ch.-Ztg. 1898, 358. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Mauch, I.-D., Straßburg 1898. — Muter, A. d. Ph. Bd. 218; 316. — Morner und Fristedt, Ph. C. 1889, 295. — Waage, Ap.-Ztg. 1893, 270. — Claaßen, Americ. Journ. Pharm. Bd. 91; 164 (1919). — Schimmel & Co., G.-B. 1925. — Gilde-meister-Hoffmann, Die ätherischen Öle III. — Wetzel, I.-D., Bern 1927. — Adler, I.-D., Basel 1921. — Wolff, Die natürlichen Harze. — Tschirch, H. d. Pha. III, 2. — Tschirch, H. u. H., 2. Aufl. — Malfatti, Ztschr. f. arkt. Chem. 1911, 50, 693. — Sechler und Becker, Americ. J. Pharm. Bd. 84; 4. — Harrison und Self, Pharm. Journ. Bd. 4, 35, 139; Bd. 4, 36, 218. — Tunmann, A.-Ztg. 33, Nr. 56 bis 59. — Caesar und Loretz, G.-B. u. H.-B. 1900—1928. — Gehe & Co., G.-B. u.

H.-B. 1900—1914. — Rippetoe, *Americ. Journ. Pharm.* Bd. 85; 199. — Wiebelitz, *Ph. C.* 1912, 435. — Hellström, *Farm. Notisbl.* 1907, 175. — Moore, *J. Soc. Chem. Ind.* 25; 627. — Weigel, *Ph. C.* Bd. 46, 128, 1905; Bd. 50, 784, 1909. — Mittlacher, *Ztschr. österr. Ap.-Ver.* 1904, 50/52. — Jones, *Ch.-Ztg.* 1900, 728. — Kühl, *A.-Ztg.* 23; 161. — Weiß, *Ztschr. österr. Ap.-Ver.* 1903, 1349. — Weigel, *Ph. C.* 45; 110, 1904. — La Wall, *Pharm. Journ.* 1903, 63. — Mirgodin, *La Parfumerie mod.* 14; 82. — Small, *Pharm. Journ.* 4; 36, 287.

79. Weihrauch.

Olibanum, Gummi-resina Olibanum.

Abstammung und Heimat. *Boswellia Carterii*, *B. serrata* und andere Burseraceen. Somaliküste.

Chemische Bestandteile. Boswellinsäure $C_{32}H_{52}O_4$ frei und als Ester, gebunden an Olibanoresen $(C_{14}H_{22}O)_n$. Ätherisches Öl $(C_{16}H_{16})_n$, Pinen, Dipenten, Phellandren, Gummi mit Arabinsäure $C_6H_{10}O_5$, Bassorin und Bitterstoff (nach Halbey).

Allgemeine Eigenschaften und Handelssorten. Kleine tränenförmige, spröde Körner von blaßgelber, matter Farbe, außen bestäubt; in Alkohol, Äther, Chloroform, überhaupt allen Lösungsmitteln nur teilweise löslich. Beim Kauen wird der Weihrauch pulverig, erweicht dann, und schmeckt etwas bitter und aromatisch.

Das Olibanum electum ist die beste und reinste Sorte.

Das Olibanum in sortis ist schon unreiner und entspricht ungefähr der Sorte „in massa“ bei den übrigen Gummiharzen.

Über Gewinnung und botanischen Ursprung des Weihrauchs macht Holmes interessante Angaben. Die für das Harz auch geläufige Bezeichnung „Olibanum“ kommt vom hebräischen Wort „Lebonoh“, welches Milch bedeutet. Auch das chinesische Wort für Weihrauch („Ju-siang“) heißt Milch. Carter entdeckte um die Mitte des 19. Jahrhunderts (er bereiste Südarabien in den Jahren 1844/46) die Stamm-pflanze des Weihrauchs, die später von Birdwood *Boswellia Carterii* genannt wurde. Neben dieser Pflanze gibt es noch eine ganze Reihe andere, die Weihrauch liefern. Von den Somalis wird der Weihrauch Beyo oder Hanji-beyo genannt. Die Araber unterscheiden Loban Dakar (Mohor oder Mohur der Somalis) von *B. Carterii* und Loban Maida (Yehar der Somalis) von *B. Frereana*. Die einzelnen Weihrauchstücke unterscheiden sich durch Farbe, Größe der Tränen usw. Über die Gewinnung des Weihrauchs sagt Carter, daß das Gummi aus Einkerbungen erhalten wird, die in den Monaten Mai und Dezember angebracht werden; es sieht anfangs wie Milch aus und erstarrt bald. Die Loban Maida genannte Sorte (von *B. Frereana*) wird im Somalilande gesammelt (s. u.).

Der sogenannte „wilde Weihrauch“, das *Olibanum silvestre* ist ein Fichtenharz, welches früher als Verfälschung des echten benutzt wurde. Das Olibanum von *Boswellia Frereana* und *sacra* (vgl. auch Elemi) ist mit afrikanischem Elemi identisch und heißt „Luban-Matti“. Richtiger wird letzteres zu den Elemi- und nicht zu den Weihrauchsorten gezählt. Die Harze anderer *Boswellia*arten, wie *B. papyrifera*,

thurifera, *B. oblongata* und *B. socotrana* geben dem Weihrauch ähnliche, im Handel nicht anzutreffende Harze. Cayenne-Weihrauch von *Icica heptaphylla* zählt ebenfalls zu den Elemisorten.

Auch Protiumarten, wie *Pr. multiflorum* (heißt *Paú de inçenço* = Weihrauchbaum) liefern Weihrauchsorten, resp. Ersatzmittel des Weihrauchs. Dieselben werden meist in Brasilien im Inlande verwendet, ebenso wie der Weihrauch der Composite *Flourensia thurifera* nur in Mexiko bekannt ist.

Der indische Weihrauch stammt ebenfalls von einer *Boswellia*-art (*B. serrata*) und nicht, wie früher angenommen wurde, von *Juniperus phoenicea*, *J. thurifera* oder *Amyris Kafal*. Der Name „indisch“ ist nach Kosteletzky und Hirschsohn daher zu erklären, daß indische Schiffe den Weihrauch über Ägypten und Arabien nach Europa brachten. Schon die relativ gute Übereinstimmung der betreffenden analytischen Daten (s. w. u.) beweist, daß der gewöhnliche und indische Weihrauch identisch sind.

Verfälschungen resp. Verwechslungen. Kolophonium, wilder Weihrauch, Mastix, Sandarak.

Analyse. Der Weihrauch ist schon durch seinen Geruch beim Erhitzen und durch seine Löslichkeit, Verhalten beim Kauen und durch seine analytischen Werte (vor allem dadurch, daß Weihrauch V.-Z. wie Bernstein gibt, die dem Sandarak und Mastix fehlen) scharf von Sandarak und von Mastix unterschieden. Es existieren auch zahlreiche analytische Daten über Weihrauch.

Hirschsohn untersuchte arabischen, indischen, afrikanischen Weihrauch und fand für in Petroläther lösliche, bei 120° C getrocknete Anteile die Zahlen: 22,08—38,81%. Derselbe glaubt, daß, wie schon oben ausgeführt, alle Sorten auf die afrikanische Handelsmarke zurückzuführen sind.

Die Südd. Apoth.-Ztg. 1899, Nr. 12 berichtet über Tannenzharz (wildem W.) im echten Weihrauch folgendes:

„Es soll nach öfterem Schütteln des Körner-Weihrauchs mit Wasser und zweitägigem Stehenlassen der harzige Bestandteil des Weihrauchs als weiße zuckerige Masse zurückbleiben — das Gummi geht in Lösung —, während beigemengtes Tannenzharz als glänzend gelbe Körner sich zu erkennen geben; durch Abwaschen und Trocknen sollen letztere sogar annähernd quantitativ zu bestimmen sein.“

Kremel fand:

	% Harz	S.-Z. d.	E.-Z.	V.-Z. h.
Olibanum	64,0	59,3	6,6	65,9
„	72,1	46,8	41,0	87,8
„ indicum	67,0	50,3	60,5	110,8

vom Extrakt

Die S.-Z. d., E.-Z. und V.-Z. h. wurde vom Extrakt nach der meist üblichen Methode (s. Spez. T., Einl.) bestimmt.

E. Dieterich fand:

S.-Z. d.	45,40	} vom Extrakt
E.-Z.	71,60	
V.-Z. h.	117,00	

Die Zahlen wurden wie oben bei Kremel festgestellt.

K. Dieterich hat für Weihrauch folgende Methode ausgearbeitet, welche nicht das Extrakt, sondern den Weihrauch als solchen zu nehmen gestattet.

Derselbe verfuhr folgendermaßen:

a) S.-Z. ind.

1 g *Olibanum* übergießt man mit je 10 ccm alkoholischer und wässriger $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 50 ccm Benzin (0,700 spez. Gewicht). Man läßt 24 Stunden in einer Glasstöpselflasche stehen und titriert unter Zusatz von 500 ccm Wasser und Phenolphthalein mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multipliziert, gibt die S.-Z. ind.

Bezüglich der S.-Z. ist dasselbe zu sagen, was bei den anderen Gummiharzen auch gesagt wurde. H. Wolff hat die langdauernde K. Dieterichsche Methode durch folgende ersetzt:

1 g *Olibanum* wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit 20 ccm 50% igem Alkohol erwärmt und nach Lösung bzw. der Bildung einer homogenen Flüssigkeit unter Zusatz von mindestens 50 ccm Alkohol mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge titriert.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte lagen innerhalb der von K. Dieterich angegebenen Grenze.

b) V.-Z. h.

Man übergießt 1 g der möglichst fein zerriebenen Droge mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und kocht eine Stunde am Rückflußkühler. Nun titriert man unter Zusatz von 100 ccm Alkohol mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein als Indikator zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH gibt mit 28,08 multipliziert die V.-Z. h.

c) E.-Z.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der S.-Z. ind. von der V.-Z. h.

d) Aschebestimmung.

Man verascht vorsichtig 2 g *Olibanum* und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator gleichbleibendes Gewicht resultiert.

Berücksichtigt man die weiter unten mitgeteilten Aschenzahlen, dann dürfte die Frage berechtigt sein, ob es nicht besser ist, sich dem neuesten Vorgehen von Tschirch anzuschließen und S.-Z., V.-Z. und E.-Z. von dem Äther-Petrolätherauszug zu bestimmen, denn bei den enormen Verunreinigungen, welche die Droge gerade in den letzten Jahren aufweist, geben die Zahlen, von der naturellen Droge bestimmt, ein zu unsicheres Bild.

K. Dieterich erhielt folgende Werte für die S.-Z. ind.

	S.-Z. ind.
1. Olibanum pulvis . . .	46,20
„ „ . . .	43,40
„ „ . . .	46,20
„ „ . . .	44,80
2. „ in granis . . .	42,00
„ „ . . .	42,00
„ „ . . .	42,00
„ „ . . .	42,00
3. „ naturale I. . .	50,40
„ „ . . .	46,20
„ naturale II . . .	44,80
4. „ „ . . .	46,20
„ „ . . .	42,00
„ „ . . .	43,30
5. „ electum . . .	32,20
„ „ . . .	33,60
„ „ . . .	30,80
„ „ . . .	35,00

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß wieder die Sorte „electum“ als die reinste Droge die niedrigste S.-Z. ind., das „pulvis“ hingegen die höchste S.-Z. ind. hat, was auf eine Verfälschung des Pulvers schließen läßt.

Für die E.-Z. und V.-Z. h. fand derselbe Autor folgende Werte:

E.-Z.	110—170
V.-Z. h.	140—230
Asche	Spuren.

Bezüglich der Aschenbestimmung befindet sich K. Dieterichs Befund in Übereinstimmung mit der Forderung des Erg.-Buch. 4 des D. A. V. Weiter fordern die

Pharm. Danica VI	6%
„ Gallica V	5,6%

Caesar und Loretz haben in den letzten Jahren nicht nur die Asche, sondern auch die in 10% iger Salzsäure unlöslichen Bestandteile (Sand) ermittelt und fanden:

	Asche %	in 10% HCl unlöslich %
(1925) elect. alb. großkörnig	1,3	—
„ „ Erbsengröße	1,3	—
dep. kleinstückig	7,3	0,9
„ in granis	16,0	2,0
conc	1,6	0,1
pulv. subt.	6,7	1,1
(1927) unsortierte Original-Importware mit viel elect. Tränen	3,32	Spuren
„ „	3,28	„
„ „	2,70	„
„ „	10,40	0,60
elect. handgel. Tränen	4,88	0,06
„ „	17,20	Spuren
erbsengroße Granen	32,58	11,40
„ „	32,70	17,20

	Asche %	in 10% HCl unlöslich %
erbsengroße Granen	38,34	13,26
" "	44,40	21,06
" "	46,90	13,58
feine Äbfälle	30,20	10,30
Pulvermahlungen	24,54	12,72
"	18,46	2,40
"	4,30	0,40
"	15,60	4,70
"	4,24	0,30
"	3,20	Spuren
(1928) Erbsen und Granen	1,50	0,04
natur.	59,10	31,76
pulv. subt.	3,24	0,20
" "	8,70	0,80
" "	3,70	0,10

Wie man sieht, eine fortwährende Verschlechterung der Droge. Um Grenzwerte aufstellen zu können, drängt sich jetzt schon die Frage auf, ob die Forderung des E.-B. zum D. A.-B. überhaupt noch gehalten werden kann und ob es nicht besser ist, sich dem Vorbilde der oben genannten Pharmakopöen anzuschließen. Zur endgültigen Entscheidung müßte aber noch weiteres Zahlenmaterial herbeigeschafft werden.

Weiterhin hat K. Dieterich speziell die S.-Z. ind. für den Nachweis von Verfälschungen ausprobiert und folgende Zahlen mitgeteilt:

1. Weihrauch + 10% Dammar . .	} S.-Z. ind.	47,60
2. " + 20% " " " . .		47,60
3. " + 10% Sandarak . . .		46,20
4. " + 20% " " " . . .		46,20
5. " + 10% Gallipot		58,80
6. " + 20% " " "		58,80
		56,00
		58,80
		57,40
		65,80
		65,80
		74,20
		71,40

Während Dammar auf diese Weise nicht nachweisbar ist — wohl nur durch E.-Z. und V.-Z. h., welche logischerweise herabgedrückt werden müssen — steigen die Zahlen erheblich bei Verfälschungen mit Sandarak und Fichtenharz. Vermutet man einen dieser beiden Zusätze, so empfiehlt es sich, das Wasser bei der Titration wegzulassen, um eine Zersetzung der Kolophonium- oder Sandarakseife durch das Wasser zu vermeiden. K. Dieterich schlug zum Nachweis von Kolophonium die Anstellung der Storch-Morawskischen Reaktion vor. Diese ist aber durchaus unzuverlässig, denn auch Olibanum gibt Färbungen, die sich auf keinen Fall von der Abietinsäurereaktion unterscheiden lassen. H. Wolff hat zum Kolophoniumnachweis folgenden Arbeitsgang empfohlen:

Die Droge wird mit Petroläther ausgezogen, dieser aus der Lösung verdampft und der Rückstand mit höchstens der gleichen Menge Aceton aufgenommen.

Verdunstet man langsam, dann krystallisiert aus der Lösung die Abietinsäure aus, welche aus Essigäther umkrystallisiert werden muß. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes (etwa 165°) der S.-Z. (180—184) und des gelatinösen Ammoniumsalzes beim Schütteln der petrolätherischen Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak kann dann Kolophonium identifiziert werden.

K. Dieterich hat weiterhin die Löslichkeitsverhältnisse studiert; er benutzt das von ihm ausgearbeitete und benannte „Osmoseverfahren“ (obwohl die Bezeichnung „Osmose“ nicht ganz zutreffend ist), um einestheils das Arbeiten mit dem teuren Soxhletapparat zu vermeiden und weil das neue Verfahren bessere Werte geben soll. Außerdem kann man auf einmal eine größere Anzahl Bestimmungen durchführen und auch Lösungsmittelgemische verwenden, was beim Soxhletapparat nicht oder nur schwer möglich ist. Das Prinzip des Verfahrens ist das, daß nicht der lösliche, sondern der unlösliche Anteil der Droge bestimmt wird; ersterer wird dann durch Rechnung ermittelt. Das Verfahren ist folgendes:

Die betreffenden Harze werden in kleineren Mengen in zerriebenem Zustande (1—2 g) abgewogen und in eine gewogene, aus gewöhnlichem Filtrierpapier hergestellte Patrone oder in ein gefaltetes kleines Filter hineingebracht, und um das evtl. Zusammenbacken zu vermeiden, evtl. mit feinem Glaspulver oder gereinigtem Sand gemischt. Das Ganze wird in ein Gasesäckchen eingebunden. Das so beschickte, zum Ausziehen fertige Harz wird mit Patrone + Filter + Gaze in den Trockenapparat gebracht und nach einigen Stunden nochmals genau gewogen. Die fertigen Säckchen hängt man nun in gewöhnliche Weithalsflaschen oder Bechergläser ein, und zwar so, daß das Säckchen zur Hälfte in die Extraktionsflüssigkeit eintaucht, das auszuziehende Harz also vollkommen überdeckt ist unter der Vorsichtsmaßregel, daß die Flüssigkeit nicht von oben in das Filter und Säckchen einfließen kann. Wenn man die fertigen Säckchen eingehangen hat, so sieht man darauf, daß der Rand des Glases möglichst mit einem Pappdeckel bedeckt ist, durch welchen der Bindfaden als Träger des Säckchens hindurchgeht, um einem Verdunsten möglichst vorzubeugen. Nach 2—3 maligem Erneuern des Lösungsmittels in 1—2 Tagen wird mit der Spritzflasche das Säckchen auf das Genaueste abgespült und auch von oben her nochmals der Inhalt nachgewaschen. Die vom Säckchen ablaufenden Tropfen dürfen auf dem Uhrglas verdunstet keinen Rückstand mehr hinterlassen. Das Säckchen wird dann erst in den Exsiccator gebracht und getrocknet. Eine Temperatur von 50—60° C ist zweckmäßig und sollte nicht überschritten werden, weil sonst bei einzelnen Harzen infolge Oxydation Gewichtszunahme eintreten kann. Der niedrigste Stand des Gewichts wird als der maßgebende angesehen und aus diesem der unlösliche Rückstand berechnet.

Schon K. Dieterich hat mit der Möglichkeit der Verdunstung von Lösungsmitteln gerechnet und darum angegeben, daß die Gläser mit einem Pappdeckel zu bedecken seien. Bei leicht flüchtigen Stoffen, z. B. Äther und Benzin, können die Verdunstungsverluste enorme sein. Es wurde daher nach einem zweckmäßigen Hilfsmittel gesucht und dieses in dem einfachen Korkstopfen gefunden. Vor Beginn der Untersuchung versehe man jede Flasche mit einem gut schließenden und dichten Korkstopfen. Durch diesen führe man so einen Draht doppelt hindurch, daß er nach unten eine Schleife bildet, dagegen außen umgebogen werden kann. Die Schleife dient dazu, das Säckchen mit einem Bindfaden zu befestigen. Nunmehr kann man in der üblichen Art in die Flüssigkeit einhängen und braucht keine großen Verdunstungsverluste zu befürchten.

K. Dieterich hat Olibanum ungeschmolzen und geschmolzen auf seine Löslichkeit geprüft und gefunden:

a) Olibanum ungeschmolzen.

Lösungsmittel	Qualitative Löslichkeit	Quantitative Löslichkeit nach dem „Osmoseverfahren“ % Unlösliches
Spiritus 96%	teilweise löslich	21,81
Spiritus 90%	„ „	24,51
Aceton	„ „	22,87
Äther	„ „	23,72
Petroläther	„ „	32,54
Chloroform	„ „	22,28
Chloralhydratlösung 50%	zum größten Teil löslich	—
Epichlorhydrin	teilweise löslich	—
Dichlorhydrin	„ „	—
Benzol	„ „	22,52
Benzin	„ „	28,82
Petroleum	zum größten Teil löslich	31,79
Terpentinöl	teilweise löslich	22,82
Schwefelkohlenstoff	zum größten Teil unlöslich	25,45
Methylalkohol	teilweise löslich	24,25
Amylalkohol	„ „	23,73
Spiritus—Äther ää	„ „	24,91
Spiritus 90%—Petroläther ää	„ „	22,57
Äther—Chloroform ää	„ „	24,39
Benzin—Terpentinöl ää	„ „	26,22
Spiritus 90%—Äther—Benzin ää	„ „	23,72

b) Olibanum geschmolzen.

Lösungsmittel	Qualitative Löslichkeit	Quantitative Löslichkeit nach dem „Osmoseverfahren“ % Unlösliches
Spiritus 96%		28,25
Spiritus 90%		28,44
Aceton		27,46
Äther		26,83
Petroläther		29,33
Chloroform		27,48
Chloralhydratlösung 50%		—
Epichlorhydrin		—
Dichlorhydrin		—
Benzol	Es wurden im allgemeinen dieselben Löslichkeitsverhältnisse ermittelt wie bei der ungeschmolzenen Droge. Die Löslichkeit wird durch den Schmelzprozeß scheinbar weniger beeinflusst	25,21
Benzin		29,25
Petroleum		38,06
Terpentinöl		27,78
Schwefelkohlenstoff		28,05
Methylalkohol		26,87
Amylalkohol		—
Spiritus 96%—Äther ää		26,79
Spiritus 90%—Petroläther ää		27,65
Äther—Chloroform ää		26,76
Benzin—Terpentinöl ää	29,18	
Spiritus 90%—Äther—Benzin ää	27,94	

Beim Vergleich der Tabellen findet man, daß durch den Schmelzprozeß die Löslichkeit eher ab- als zugenommen hat.

Gregor und Bamberger fanden folgende Methylzahlen:

	M.-Z.
Gregor	6,4
Bamberger	5,3

Kitt fand:

C.-Z.	0,36
---------------	------

Über den Wert dieser Bestimmungen vgl. Ch. Rev. 1898, H. 10.

Mauch fand, daß der Weihrauch in 60% iger Chloralhydratlösung nur trübe löslich ist, und daß sich die Lösung erst allmählich klärt. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß das zu 7% in der Droge vorhandene ätherische Öl nur schwer in obigem Lösungsmittel löslich ist.

Durch Wasserdampfdestillation werden bis zu 9% ätherisches Öl aus der Droge gewonnen. Dasselbe ist farblos oder gelblich und riecht angenehm balsamisch schwach zitronenartig. Es enthält Pinen, Phellandren, Dipenten, Kadinen und sauerstoffhaltige Körper, die zum Teil noch nicht bekannt sind.

Schimmel & Co. fanden:

$\alpha_{15^{\circ}}$	0,876—0,892
α_D	—17° bis +29°
$n_D^{20^{\circ}}$	1,472—1,482
S.-Z.	bis 3
E.-Z.	5—16
E.-Z. nach Actlg.	46,7

Löslich in 4—6 Vol. 90% igen Alkohols, manchmal mit geringer Trübung. Die Autoren sagen, daß seit etwa 1906 die Öle eine Rechtsdrehung aufweisen, während früher das Gegenteil der Fall war; sie schließen daraus, daß die Droge jetzt von anderen Pflanzen gewonnen wird.

Literatur.

Dieterich, E., I.-D. d. H. A. 36. — Dieterich, K., H. A. 1896, 79 u. 80; 1902, 42—44. — Gregor und Bamberger, Ö. Ch.-Ztg. 1898, Nr. 8 und 9. — Hirschsohn, A. d. Ph. Bd. 211, 445. — Kitt, Ch.-Ztg. 1898, 358. — Kremel, N. z. Pr. d. A. 1889. — Mauch, I.-D., Straßburg 1898. — Holmes, Perfum. Record J. (1916) 78; Nachr. f. Ind., Hand. u. Landw. 1918, Nr. 124, S. 3. — Caesar und Loretz, G.-B. u. H.-B. 1925, 1927, 1928. — Adler, I.-D., Basel 1921; Erg.-Buch 4 zum D.A.-B. — Wolff, Die natürlichen Harze. — Tschirch, H. u. H. 2. Aufl. — Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Öle 2. Aufl., 3.

Sachverzeichnis.

- Abus ha heree — Asant 431.
 Accrakopal 14, 254.
 Acetylzahl 24.
 Acumeharz 162.
 Afrikan. Elemi 183, 173, 174.
 — Kino 215.
 Agathisharz 282.
 Akaroidharz 114, 336.
 — gelb 14, 28, 29, 114.
 — rot 14, 28, 29, 115.
 Albertol 31.
 Aleppo Scammonium 319.
 Algaribokopal 290.
 Algerischer Terpentin 374.
 Aliphatoretine 7.
 Allingit 122.
 Almessega-Elemi 173, 185.
 Amabilisbalsam 45.
 Ambarakopal 290.
 Amboina Kino 209.
 Ambroid 123.
 Amerikanische Kopale 288.
 Ammoniacum 37, 392.
 — cyrenäisches 393.
 — in lacrimis 392.
 — marokkanisches 393.
 — in massa 392.
 — Öl 399.
 — persisches 392.
 Amyrin 172, 173.
 Anacardiaceenharze 7.
 Analysenquarzlampe 30.
 Angolakopal 19, 260.
 — naturell 260.
 — rot 260.
 — weiß 260.
 Angosturakopal 288, 289.
 Angostura-Copaiva-Balsam 49, 37.
 — — Öl 50.
 Anhydridzahl 23.
 Anime 119, 174, 187, 232.
 — orientalisches 121.
 — ostindisches 121.
 — westindisches 121, 367.
 Aramyharz 162.
 Arizona Schellack 328.
 Asa foetida 38, 431.
 — — afghanische 431.
 — — in lacrimis 431.
 — — in Masse 431.
 — — Öl 440.
 — — persische 431.
 — — petraea 431.
 — — steinige 431.
 Asant 431.
 Asche 13, 15.
 Ätherzahl 23.
 — konstante 23.
 Autoxydation 3.
 Australisches Kino 214.
 Australische Kopale 271.
 Bahia-Balsam 37, 50.
 — — Öl 51, 52.
 Bakelite 31.
 Balsam 2.
 — Amabilis- 45.
 — Angostura- 37, 49.
 — Baum 86.
 — Bahia- 37.
 — Bolivianischer 77.
 — Cabureiba- 108.
 — Canada- 43.
 — Carpathicum- 374.
 — Carthagena 37, 52.
 — Cativo- 84.
 — Columbia- 52.
 — Copaiva- 31, 37, 46.
 — Definition 3.
 — echte 6.
 — Gurjun- 63.
 — Guyana- 74.
 — Hardwickia- 79.
 — harz 217.
 — Illurin- 74.
 — Ka-tel- 86.
 — Lagam- 81.
 — Manaos- 78.
 — Maranham- 68.
 — Maracaibo- 37, 53.
 — Maturin- 37, 61.
 — Mekka- 37, 86.
 — Mopane- 84.
 — Oregon- 45.
 Balsam, ostindischer 63.
 — Para- 37, 68.
 — Peru- 37, 88.
 — Quino-Quino- 107.
 — Segura- 83.
 — Surinam- 72.
 — Tolu- 108.
 — Venezuela- 53.
 — westafrikanischer 74.
 — westindischer 37.
 Balsam de Caranna 147.
 — — cascara 89.
 — — panal 89.
 — — trapo 89.
 — — Tolu dep. 110.
 Batjankopal 278, 285.
 Baumkopal 232.
 Bayebalsam 420.
 Bdelium 400, 419.
 — afrikanisches 400.
 — indisches 401.
 — opakes 401.
 — ostindisches 400.
 Beckerit 123.
 Beisubstanzen 10.
 Bengalisches Kino 216.
 Benguelakopal 264.
 — gelb 265.
 — weiß 265.
 Beninkopal 267.
 Benzaldehyd 140.
 Benzharze 6.
 Benzoe 31.
 — Block- 129.
 — Mandel- 129.
 — Padang- 37, 146.
 — Palembang- 37, 143.
 — Penang- 37, 146.
 — Saigon- 129.
 — Säure 9, 140.
 — — Ester 128.
 — Siam- 14, 37, 128.
 — Sumatra- 37, 140.
 — Tränen- 129.
 Benzoresinol 128, 140.
 Benzoresinotannol 140.
 Benzoylessigsäure 9.
 Benzylalkohol 128.

- Bernstein 14, 19, 31, 121.
 — baltischer 122.
 — geschmolzener 123.
 — Guajakharz- 122.
 — mürber 122.
 — Ostsee- 122.
 — Preß- 123.
 Bildung der Harze 1.
 Birchtree 297.
 Bitterstoffe 10.
 Bleizahl 439.
 Blockbenzoe 129.
 Bolivianischer Cop.-Bal-
 sam 77.
 — — Öl 78.
 Bombaykopal 233.
 Bombaymastix 297.
 Bordeaux-Terpentin 373,
 378.
 Borneo-Kopal 278, 283.
 — — kauriartig 287.
 Botany-Bay-Gum 116.
 Bourbon-Tacamahak 147,
 367.
 Brasilkopal 288.
 Brasil-Kugel-Kopal 289,
 291.
 Brauerpech 307, 309.
 Brechungsindex 18.
 British-Guyana-Balsam
 74.
 Bromzahl 27.
 Bryoidin 172, 173.
 Burgunderpech 307.
 Burseraceenharze 6.
 Buschkopal 271, 277.
 Butea Kino 216.
 Button Lac 330.
 Cabureiba-Balsam 108.
 Callitrichharz 309.
 Canadabalsam 43, 374.
 Capillaranalyse 29.
 Carana-Elemi 173.
 Carannaharz 147, 172,
 187.
 — d. Antillen 147.
 Carbonsäuren 9.
 Carbonylzahl 24.
 Caricari-Elemi 173, 186.
 Carthagera-Balsam 37,
 52.
 — — Öl 52, 53.
 Cativo-Balsam 84.
 Cayenne-Weihrauch 172.
 Caesalpinoideenharze 7.
 Ceylongutti 41.
 Chakazzikopal 233.
 Chiosmastix 299.
 Chiosterpentin 297, 373,
 386.
 Chromoretine 7.
 Colophonia Elemi 173.
 Colophonium 216.
 Coniferenharze 7.
 Convolvulaceenharze 7.
 Copaivabalsam 31, 37, 46,
 74.
 Copáivo 77.
 Courbarilkopal 19, 120,
 291.
 Creek-Cum 210.
 Dammar 14, 18, 31, 148.
 — Amboina- 149.
 — Batavia- 149, 156, 163.
 — Batjan- 149, 156, 158,
 163.
 — Batu- 160.
 — Borneo- 149, 158.
 — Cochinchina- 149, 156.
 — Daging- 148, 157, 160.
 — Hitan- 160.
 — Indragiri- 149, 163.
 — Kambodja- 149, 156.
 — Kumus- 150.
 — Maranti- 150.
 — Mata- 159.
 — — Kuching- 150, 159.
 — Meranti- 160.
 — Meravan- 150, 160.
 — Molukken- 149.
 — Padang- 149, 156, 158,
 163.
 — Papua- 149, 156.
 — Penak- 149.
 — Pontianak- 149, 156,
 158.
 — Renkong- 150, 160.
 — Repong- 160.
 — Rose- 157.
 — Saraya- 160.
 — schwarzer 161.
 — Senggi- 160.
 — Singapore- 149, 156,
 158.
 — Soongyi- 150, 159.
 — Sumatra- 149.
 — Strayah- 150, 161.
 — weißer 232.
 Demerarakopal 288, 289,
 290, 292.
 Deutscher Terpentin 374,
 378.
 Differenzzahl 23.
 Dipterocarpeenharze 7.
 Drachenblut 14, 19, 31,
 37, 166.
 — amerikanisches 167.
 Drachenblut kanarisches
 166.
 — v. Kolumbia 167.
 — Palmen- 166.
 — Socotrinisches 166.
 — v. Venezuela 167.
 — westindisches 167.
 Dracoalban 166.
 Drehung 17.
 Duhmul-Balsam 86.
 Eigentliche Elemisorten
 174.
 Eiweißsubstanzen 10.
 Elemi 18, 172.
 — afrikanisches 174.
 — amerikanisches 172.
 — ähnl. Harze 174, 175.
 — brasilianisches 172.
 — hartes 172, 174.
 — indisches 174.
 — mexikanisches 172.
 — ostindisches 174.
 — weiches 172.
 — westindisches 172, 174.
 — Säure 174.
 — Sorten, eigentl. 174.
 Enzyme 10.
 Enzymoretine 7.
 Erweichungspunkt 13.
 Ester, aromatische 10.
 Esterharze 6, 8, 31.
 Esterzahl 23.
 — Ausführg. 34.
 Euphorbia resinifera 191.
 Euphorbium 37, 191.
 Euphorbon 191.
 Farbenreaktionen 12.
 Farbharze 7.
 Farbzahl 218.
 Fällungspunkt 28.
 Ferulasäure 9.
 Fettharze 7.
 Fettsäure-Harzsäure,
 Trennung 27.
 Feuchtigkeit 17.
 Fichtenharz 304.
 Finnischer Terpentin 374,
 378.
 Fungus Laricis 200.
 Gabonkopal 268.
 Galbanum 37, 393, 404.
 — äth. Öl 411.
 — flüssiges 404.
 — in Masse 404.
 — in Tränen 404.
 — in lacrimis 404.
 — levantinisches 404.

- Galbanum, persisches 404.
Galipot 14, 305.
Garnetlac 331.
Gedanit 122.
Ges. Vers. Zahl 23.
Giftsubstanzen 10.
Gileadbalsam 86.
Glessit 122.
Glucoretine 7.
Gomartgummi 174, 294.
Gommier 297.
Grainlac 331.
Grastree Gum 115.
Griechischer Terpentin 374, 377.
Guajacinsäure 195.
Guajacum officinale 195.
— peruvianum odoriferum 196.
Guajakgelb 195.
Guajakharz 14, 31, 195, 324, 326.
— in Masse 196.
— in Tränen 196.
— künstliches 196.
— gereinigtes 196.
— Säure 195.
Guajaköl 195.
Guajakonsäure 195.
Gum rosin 217.
Gum spirits of Turpent. 217.
Gummi 10.
— gutti 37, 411.
Gummiharze 2, 6, 391.
— Definition 3.
— gerüchl. 5.
— geruchreiche 6.
— Harzbestg. 410.
Gummilack 327.
Gummi Thus 229.
Gummizahl 23.
Gurjun Cop. Balsam 63.
— Balsam-Öl 67, 68.
Guttaperchaharz 14.
Gutti 411.
— Ceylon 411.
— in Masse 411.
— Kuchen 411.
— Röhren- 411.
— Siam- 411.
Guyanakopal 288, 290.
- Hardwickia-Balsam** 79.
— äth. Öl 80, 81.
Harze, Äußeres 3.
— als Oxydationsprod. 1.
— Anacardiaceen- 7.
— Benz- 6.
— Brechungsindex d. 18.
- Harze, Burseraceen-** 6.
— Caesapinoideen- 7.
— Coniferen- 7.
— Convolvulaceen- 7.
— Definition 1.
— Drehung 17.
— Einteilung 4.
— Entstehung 4.
— Gewinnung 4.
— Löslichkeit 18.
— Mikroskopie d. 3.
— Oberflächenbeschaffenheit 3.
— opt. Eigensch. 17.
— pathologische 1.
— physiologische 1.
— rezentfossile 7.
— Scharr- 7.
— Unterschied v. Fetten 3.
— Verwendung der 11.
— v. physikal. Standp. 2.
— Vorkommen 4.
— wahre 5.
Harzalkohole 9, 26.
Harzbestimmung 410.
Harzbildung 1.
Harzester 8.
Harzfarbsätze 218.
Harzkörper, Chem. Best. 8.
— Kolloidnatur d. 10.
Harzbildung, lysigene 1.
— schizogene 1.
— schizo-lysigene 1.
— Namen d. 39.
— Übergänge 39.
Harzsäuren 8, 9, 26.
Harzsäure-Fettsäure Trennung 27.
Harzzahl 23.
Hing Asant 431.
Hingra-Asant 431.
Hoepal Oil 72.
Hopeaharze 162.
Holzterpentinöl 217.
Hondurasbalsam 94.
Hooper-Oil 72.
- Illurin-Cop.-Balsam 74.
— Öl 76.
Incense Trees 174.
Indisches Elemi 185.
Indischer Terpentin 374, 377.
— Weihrauchbaum 229.
Ipomoea Purga Hayne 199.
- Jalapenharz 199, 326.
Jalapin 199.
- Jamaicakino 209, 215.
Japanischer Terpentin 374, 378.
Jodzahl 27.
Juraterpentin 374, 378.
- Kala 328.
Kamerun Elemi 184.
— Kopal 256.
Kanadischer Waldweihrauch 229.
Kanda haree-Asant 431.
Karpatischer Terpentin 374.
Kât-Jadikai Kino 209.
Kauharz 306.
Kaurikopal 14, 19, 31, 271.
— Buschkop. 271, 277.
— Staub 273.
Keeri 331.
Kiefernharz 305.
Kikekunemelo 174.
Kino 209, 327.
— afrikanisches 209.
— australisches 209.
— ähnliche Säfte 209
— bengalisches 209.
— flüssiges 210.
— Gerbsäure 210.
— kultiviertes 210.
— rot 210.
— südfranzösisches 210.
— von Bangley-Cook 210.
— — Blue mountaines 210.
— — Botang 210.
— — Butea frondosa 210.
— — Colombo 210.
— — Eastwood 210.
— — Myristica malabaricum 210.
— westindisches 209.
Kiri 331.
Knopflack 328, 330.
— schwarz 332.
Kolloide 10.
Kolophonium 14, 28, 29, 31, 216, 326.
— amerikanisches 217.
— deutsches 217.
— Ersatz 228.
— französisches 217.
— griechisches 217.
— portugiesisches 217.
— spanisches 217.
— Standards 218.
Kolumbiakopal 288, 289, 290, 291, 292.

- Kongokopal 31, 258.
 — ausgeschmolzen 259.
 Kopale 231.
 — Accra- 14, 254.
 — Angola- 19, 260.
 — Analyse 232.
 — Aschengehalt 236.
 — australischer 232, 271.
 — Benguela 264.
 — Benin- 267.
 — Bernstein-Unterscheidung 240.
 — Brasil- 288.
 — Chem. Best. 231.
 — Courbaril- 19, 288.
 — Demerara- 288.
 — Form u. Aussehen 233.
 — fossile 232.
 — Gabon- 268.
 — Handel 233.
 — Härteskala 233.
 — Herkunft 232.
 — Kauri- 14, 19, 31, 232, 271.
 — Kamerun- 256.
 — Kolophonium-Unterscheidung 240.
 — Kolumbia- 288.
 — Kongo- 31, 258.
 — Kugel- 289.
 — Lindi- 14, 249.
 — Loango- 269.
 — Löslichkeit 237.
 — Madagaskar- 14, 246.
 — Manila- 14, 19, 28, 29, 31, 232.
 — Mosambik- 249.
 — mikroskop. Prfg. 239.
 — opt. Prfg. 238.
 — ostafrikanischer 232.
 — ostindischer 232.
 — rezent 232.
 — rezent-fossil 232.
 — Sambas- 281.
 — Sierra-Leone 14, 250.
 — Sansibar- 14, 19, 232, 241.
 — spez. Gew. 236.
 — südamerikanischer 232.
 — Schmelzpunkt 234, 235.
 — Schmelzverlust 234.
 — Verf. resp. Verw. 241.
 — westafrikanischer 232.
 — Zansibar- 14, 19, 232, 241.
 Körnerlack 328, 331.
 Kugelkopal 289.
- Kunstschellack 346.
 Kunststyrax 349.
 Labdanum 294.
 Lac dye 328.
 Lactoretine 7.
 Lactucarium 37, 416.
 — deutsches 417.
 — englisches 417.
 — Ersatz 417.
 — französisches 417.
 Ladanum 294.
 — deutsches 296.
 — französisches 296.
 — gewundenes 294.
 — in Masse 294.
 — in pani 294.
 — in Stangen 294.
 — in tortis 294.
 — künstliches 295.
 — Öl 296.
 — usu Candia 295.
 — zyprisches 294.
 Lagam-Balsam 81.
 — äth. Öl. 82.
 Lappenbalsam 89.
 Laretiaharz 404.
 Lärchenterpentin 373, 380.
 Leitsätze 35.
 Lindikopal 14.
 Loangokopal 269.
 Lobakopal 287.
 Loewekopal 286, 287.
 Löslichkeit 13, 18.
 Lösungsmittel 18.
 Luban Matti 174, 183, 443.
 Lysigene Harzbildg. 1.
- Madagaskarkopal 14, 120, 246.
 Madagaskarschellack 328.
 Malabar Kino 209, 211.
 Malengketkopal 285.
 Manaos-Cop.-Balsam 78.
 — — Öl 78, 79.
 Mandelbenzoe 129.
 Manila Elemi 172, 173, 178.
 Manilakopal 14, 19, 28, 29, 31, 278.
 — hart 279.
 — spritlösl. 279.
 — weich 279.
 Manitpech 307, 309.
 Maracaibo-Cop.-Balsam 37, 53.
 — — Öl 57, 58, 59.
- Maranham-Cop.-Balsam 68.
 — — Öl 70, 71.
 Marienbalsam 367.
 Mastix 14, 18, 31, 297, 326.
 — Albertol- 303.
 — amerikanischer 297.
 — Anal. 297.
 — Bombay- 297.
 — destillierter 302.
 — electa 297.
 — indischer 297.
 — künstliches 302.
 — in lacrimis 297.
 — levantinisches 297.
 — naturalis 297.
 — Öl 304.
 — türkischer 297.
 Maturinbalsam 37, 61.
 — Öl 62, 63.
 Maurituselemi 173, 183.
 Mekkabalsam 37, 86, 374.
 Methylzahl 24.
 Mexikanisches Elemi 172.
 Mexikanischer Terpentin 374.
 Mikrosublimation 112.
 Minjak-Lagam 81.
 Mogador-Sandarak 310.
 Mopane-Balsam 84.
 Muccocoto-Gummi 232.
 Mulukilivary 420.
 Myrrhe 31, 37, 419.
 — arabische 420.
 — Bisabol- 420.
 — Chinaibol- 420.
 — Herabol- 419.
 — männliche 420.
 — Meetiya- 420.
 — Öl 426.
 — persische 420.
 — weibliche 420.
 Myrocarpus-Balsam 108.
- Nauliharz 151.
 Naval Stores 217.
 Neuseeländisches Dammar 232.
 Nigeria Elemi-185.
 Niger-Kopal 256.
 Nordamerikanischer Terpentin 374, 378.
- Ocota Cocoto 232.
 Occumze Harz 174.
 Ölharze 6.
 Österreichischer Terpentin 374, 378.
 Olibanum 14, 37, 443.

- Olibanum silvestre 443.
 Opopanax 427.
 — äth. Öl 429.
 — Burseraceen 427.
 — Umbelliferen- 427.
 Optische Eigensch. 17.
 Oregonbalsam 45.
 Ostasiatischer Terpentin 374, 377.
 Ostindischer Balsam 37, 63.
 — — Öl 67, 68.
 Oxydationsprodukte, Harze als 1.
 Oxysäuren 9.

 Padang-Benzoe 37, 129, 146.
 Palembang-Benzoe 37, 129, 144.
 Parabalsam 37, 68.
 — Öl 70, 71.
 Paracumarsäure 114.
 Pathologische Harze 1.
 Penak-Dammar 157.
 Penang-Benzoe 37, 129, 146.
 Perubalsam 37, 88.
 — künstlicher 98, 105.
 — Lappenbalsam 89.
 — Öl 88.
 — Rindenbalsam 89.
 — schwarzer 89.
 — weißer 88.
 Perugen 105.
 Peruöl 105.
 Peruresinotannol 88.
 Phlobaphene 166.
 Physiologische Harze 1.
 Pistacienharz 310.
 Pontianakkopal 278, 285.
 Preßbernstein 123.
 Protium Caranna 147.
 — Elemi 147, 173, 185.

 Quino-Quino-Balsam 107.

 Resene 8, 10, 27, 232.
 Resenharze 6, 8.
 Resenretine 6.
 Resina Gommart 187.
 — Hedwigiae 174.
 — Hyowae 174.
 — lutea 116.
 — Ocuje 367.
 — Pini 304.
 Resinole 9.
 Resinolresine 6.
 Resinolretine 7.
 Resinolsäuren 8, 9.

 Resinolsäureharze 7, 8.
 Resinolsäureretine 7.
 Resinotannole 9.
 Resinotannolresine 6.
 Resinretine 6.
 Retinharze 6.
 Rezentfossile Harze 7.
 Rindenbalsam 89.
 Rio-Elemi 172.
 Rosin 217.
 Rubinschellack 331.
 Russischer Terpentin 374.

 Sagapen 429.
 Saigonbenzoe 129.
 Salemkopal 233.
 Salharz 150.
 Salicylsäure 9.
 Sambaskopal 278, 281.
 Sandarak 14, 19, 31, 309, 326.
 — afrikanischer 310.
 — australischer 309, 310, 316.
 — deutscher 310.
 — elect. 310.
 — kleinasiatischer 317.
 — naturell 310.
 — Staubware 310.
 — tasmanischer 310.
 — westindischer 310.
 Sansibarkopal 14, 19, 232, 241.
 Saulharz 150.
 Säuren, aromatische 9.
 Säurezahl 13, 20, 32, 33, 34.
 Scammonium 319.
 — Aleppo 319.
 — künstliches 322.
 — französisches 320.
 — levantinisches 324.
 — mexikanisches 324.
 — v. Smyrna 320.
 — in Tränen 320.
 Seedlac 331.
 Segurabalsam 83.
 — Öl 84.
 Sekretbehälter 1.
 Siam-Benzoe 37, 128, 144.
 Siamgutti 411.
 Sierra-Leone-Kopal 14, 250.
 Singaporekopal 283.
 Sommerharz 306.
 Sonoragummi 328.
 Spanischer Terpentin 373.
 Spez. Gewicht 13, 15.
 Spruce Gum 229.
 Succinit 121, 122.

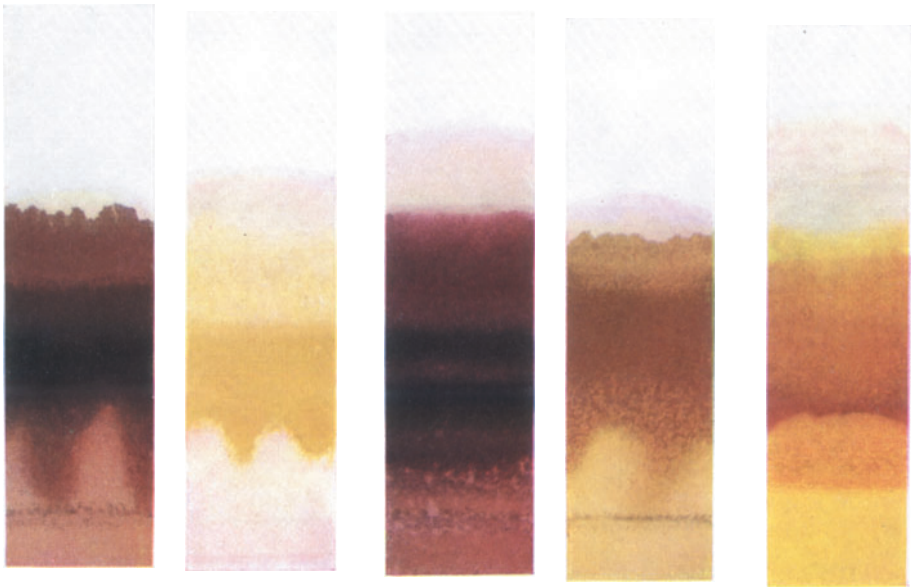
 Succinum 121.
 Sumatra-Benzoe 37, 129, 140, 144.
 Surinam-Copaiva-Balsam 72, 97.
 — Öl 74.
 Südamerikan. Kopal 288.
 Südnigeria-Elemi 185.
 Sweet Gum 349.

 Scharrharz 7, 123, 306.
 Scharrpech 306.
 Schellack 14, 19, 28, 29, 31, 327.
 — Arizona- 328.
 — Ersatz 346.
 — gebleicht 321.
 — Lemon 329, 330.
 — Rubin 331.
 — T. N. 328.
 Scherrpech 306.
 Schizogene Harzbildg. 1.
 Schizo-lysigene Harzbildung 1.
 Schmelzpunkt 13.
 Schusterpech 307.

 Sticklac 331.
 Stinkasant 38, 431.
 Stocklac 14, 328.
 — Koossmi- 329.
 Straßburger Terpentin 373, 389.
 Styrax 37, 348.
 — äth. Öl 365.
 — amerikanischer 348.
 — calamitus 348, 365.
 — cum oleo olidarum 349.
 — crudus 349, 364.
 — gereinigter 348, 357.
 — kleinasiatischer 348.
 — kolierter 348.
 — künstlicher 349.
 — orientalischer 348.
 — roher 349.
 Styrcin 140.
 Styrol 140.

 Tacamahak 147, 187, 366.
 — amerikanischer 366, 367.
 — Bourbon- 367.
 — Elemi 173, 181.
 — westindischer 366.
 Tacuasonte-Balsam 89.
 Taguasonte-Balsam 89.
 Talloel 228.
 Terebinthina communis 376.
 — cocta 374.
 Terpene 10.

- Terpentin 31, 373.
 — algerischer 374.
 — Bordeaux- 373, 378.
 — Chios- 373, 386.
 — deutscher 374, 378.
 — finnischer 374, 378.
 — gewöhnlicher 373, 376.
 — griechischer 374, 377.
 — indischer 374, 377.
 — japanischer 374, 378.
 — Jura- 374, 378.
 — karpathischer 374.
 — Lärchen- 373, 380.
 — mexikanischer 374.
 — nordamerikanischer 374, 379.
 — ostasiatischer 374, 377.
 — österreichischer 374, 378.
 — russischer 374.
 — spanischer 373.
 — Straßburger 373, 389.
 — türkischer 374.
 — ungarischer 374.
 Terpentinöl 217.
 Thapsiaharz 368.
 Tolubalsam 108.
 — Java- 110.
 Toluresinotannol 110.
 Tränenbenzoe 129.
 Truly native 328.
 Tug kada 306.
- Turpetharz 390.
 Türkischer Terpentin 374.
- Ü**berwallungsharze 6, 305.
 Uganda-Elemi 185.
 Ultraviolett-Lampe 30.
 Umbellsäure 9.
- Ungarischer Terpentin 374.
 Untersuchungsmethoden 32.
 Utu-Balsam 86.
- Vanillin 128, 129, 140.
 Venezuela-Balsam-Öl 57, 58, 59.
 — Copaiva-Balsam 53.
 Verakruz Elemi 172, 182.
 Verseifung, frakt. 22.
 — kalte 22.
 Verseifungszahl 13, 22.
 — Gesamt- 23.
 — heiß 34.
 — kalt 35.
- W**ahre Harze 5.
 Waldweihrauch 229, 306.
 Wassergehalt 13, 17.
 Weihrauch 38, 443.
 — äth. Öl 450.
 — baumharz 229.
 — elect 443.
- Weihrauch, geschmolzen 449.
 — indischer 444.
 — in massa 443.
 — in sortis 443.
 — ungeschmolzen 449.
 — wilder 443.
 Westafrikanischer Cop. Balsam 74.
 — Kopale 250.
 Westindischer Balsam 37.
 — Kino 215.
 Winterharz 306.
 Wood rosin 217.
 — turpentin 217.
 Wurzelpech 306.
- X**anthorrhoeaharz 114.
 Xylobalsamum 86.
- Yukatan Elemi 172, 173, 181.
- Zansibarkopal 14, 19, 232, 241.
 Zimtalkohol 128.
 Zimtsäure 9, 140.
 Zimtsäurebestimmung 99, 362, 363.
 Zimtsäureester 140.
 Zungenlaack 328.



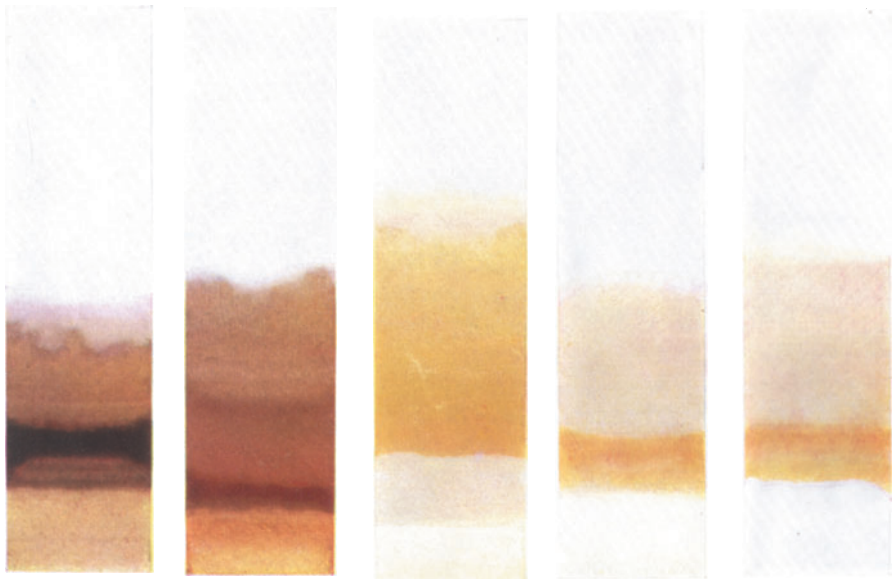
a

b

c

d

e



f

g

h

i

k

Harz-Capillarbilder in natürlichen Größen und Farben nach Erich Stock.

- a*) Akaroidharz rot, fein pulverisiert
Tp. 18/18/17' C; r. F. 70/70/69%.
- b*) Amerikanisches Kolophonium M
Tp. 18/18/17' C; r. F. 70/70/69%.
- c*) Palmen-Drachenblut
Tp. 18/18/17' C; r. F. 70/70/69%.
- d*) Akaroidharz gelb
Tp. 18/18/17' C; r. F. 70/74/65%.
- e*) Gummi gutti in Röhren
Tp. 21,5/22/22,5' C; r. F. 70/68/69%.

- f*) Schellack echt AC-Granat
Tp. 23,5/24,5/21' C; r. F. 80/76/74%.
- g*) Stocklack
Tp. 23,5/24,5/21' C; r. F. 80/76/74%.
- h*) Manila Elemi hart
Tp. 23/22/23' C; r. F. 60/65/69%.
- i*) Sandarak depurata
Tp. 23/22/23' C; r. F. 60/65/69%.
- k*) Manila Kopal spritlöslich
Tp. 24/23,5/21,5' C; r. F. 65/69/64%.

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von Ing.-Chem. Dr. Ernst Berl, Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 4 Bänden.¹

Erster Band: Mit 291 in den Text gedruckten Figuren, einem Bildnis und 85 Tafeln. XXII, 1100 Seiten. 1921. Gebunden RM 36.—

Zweiter Band: Mit 313 in den Text gedruckten Figuren und 19 Tafeln. XLIV, 1412 Seiten. 1922. Gebunden RM 48.—

Dritter Band: Mit 235 in den Text gedruckten Figuren und 23 Tafeln. XXXI, 1362 Seiten. 1923. Gebunden RM 44.—

Inhaltsübersicht: Gasfabrikation, Ammoniak. — Die Industrie des Steinkohlenteers. — Braunkohlenteerindustrie. — Mineralöle (Erdöl, Benzin, Leuchtöl, Gas, Heiz-, Treiböle usw., Paraffin, Asphalt u. dgl.) — Untersuchung der Schmiermittel. — Fette und Wachse. — Erzeugnisse der Fettindustrie. — Die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze. — Drogen und galenische Präparate. — Ätherische Öle. Allgemeines über die Untersuchung. — Chemische Präparate. — Die Weinsäure-Industrie. — Die Zitronensäurefabrikation. — Die Milchsäure-Industrie. — Kautschuk und Kautschukwaren. — Mechanisch-technologische Prüfung von vulkanisierten Gummiwaren. — Kolloidchemische Untersuchungsmethoden. — Namen- und Sachverzeichnis.

Vierter Band: Mit 125 in den Text gedruckten Figuren und 56 Tafeln. XXV, 1139 Seiten. 1924. Gebunden RM 40.—

Ernst Schmidt, Anleitung zur qualitativen Analyse.

Herausgegeben und bearbeitet von Dr. J. Gadamer †, o. Professor der pharmazeutischen Chemie und Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Instituts der Universität Marburg. Zehnte, verbesserte Auflage. VI, 114 Seiten. 1928. RM 5.60

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse.

Von Professor Dr. Hermann Staudinger, Freiburg i. Br. Zweite, neubearbeitete Auflage unter Mitarbeit von Dr. Walter Frost, Freiburg i. Br. XV, 144 Seiten. 1929. RM 6.60

Praktikum der qualitativen Analyse

für Chemiker, Pharmazeuten und Mediziner. Von Dr. phil. Rudolf Ochs, Assistent am Chemischen Institut der Universität Berlin. Mit 3 Abbildungen im Text und 4 Tafeln. VIII, 126 Seiten. 1926. RM 4.80

Der Gang der qualitativen Analyse.

Für Chemiker und Pharmazeuten bearbeitet von Dr. Ferdinand Henrich, o. ö. Professor an der Universität Erlangen. Zweite, erweiterte Auflage. Mit 4 Textfiguren. IV, 44 Seiten. 1925. RM 2.40

Die Maßanalyse.

Von Dr. I. M. Kolthoff, o. Professor für analytische Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis, U. S. A. Unter Mitwirkung von Privatdozent Dr.-Ing. H. Menzel, Dresden.

Erster Teil: Die theoretischen Grundlagen der Maßanalyse. Mit 20 Abbildungen. XII, 254 Seiten. 1927. RM 10.50; gebunden RM 11.70

Zweiter Teil: Die Praxis der Maßanalyse. Mit 18 Abbildungen. IX, 512 Seiten. 1928. RM 20.40; gebunden RM 21.60

Biochemisches Handlexikon. Bearbeitet von Fachgelehrten. Herausgegeben von Professor Dr. med. et phil. h. c. Emil Abderhalden, Direktor des Physiologischen Institutes der Universität Halle a. S. In 7 Bänden nebst Ergänzungsbänden.

Der siebente Band enthält: Gerbstoffe, Flechtenstoffe, Saponine, Bitterstoffe, Terpene und Campher, Atherische Öle, Harze, Harzalkohole, Harzsäuren, Kautschuk. 822 Seiten 1912. Gebunden RM 43.—

Band VII ist auch geheftet in zwei Teilen lieferbar. 1. Hälfte RM 22.—
2. Hälfte RM 18.—

Der Kautschuk. Eine kolloidchemische Monographie von Dr. Rudolf Ditmar, Graz. Mit 21 Figuren im Text und auf einer Tafel. VIII, 140 Seiten. 1912. RM 6.30

Die Chemie des Kautschuks. Von B. D. W. Luff, Edinburgh. Deutsch von Dr. Franz C. Schmelkes, Prag. Mit 32 Abbildungen. VII, 213 Seiten. 1925. Gebunden RM 13.20

Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. Von Carl Dietrich Harries. Mit 9 Textfiguren. IX, 258 Seiten. 1919. RM 14.50

Die officinellen ätherischen Öle und Balsame. Zusammenstellung der Anforderungen der 14 wichtigsten Pharmakopöen in wortgetreuer Übersetzung. Im Auftrage der Firma E. Sachsse & Co., Fabrik ätherischer Öle, Leipzig, bearbeitet von Apotheker C. Rohden. VIII, 175 Seiten. 1911. RM 7.—; gebunden RM 8.—

Analyse der Fette und Wachse sowie der Erzeugnisse der Fettindustrie.

Erster Band: Methoden. Von Professor Dr. Adolf Grün. Mit 77 Abbildungen. XII, 575 Seiten. 1925. Gebunden RM 36.—

Zweiter Band: Systematik. Analysenergebnisse. Bibliographie der natürlichen Fette und Wachse. Unter Mitwirkung von Professor Dr. Adolf Grün, verfaßt von Dr. Wilhelm Halden. XV, 806 Seiten. 1929. Gebunden RM 98.—

Handbuch der gesamten Parfumerie und Kosmetik.

Eine wissenschaftlich-praktische Darstellung der modernen Parfumerie einschließlich der Herstellung der Toiletteseifen nebst einem Abriß der angewandten Kosmetik. Von Dr. Fred Winter, Wien. Mit 138 Abbildungen im Text. VIII, 947 Seiten. 1927. Gebunden RM 69.—