

Erstes Dezennium
der
Helfenberger Annalen
1886/1895.

EUGEN DIETERICH

 Springer

Erstes Dezennium

der

Helfenberger Annalen

1886/1895.

Erstes Dezennium
der
Helfenberger Annalen
1886/1895.

Eine Zusammenstellung
der Werte, Methoden und Studien.

Herausgegeben
von
EUGEN DIETERICH,
Königl. Sächs. Hofrat.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1897

ISBN 978-3-642-51768-6 ISBN 978-3-642-51808-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-51808-9

Alle Rechte vorbehalten.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1897

Seinem lieben Freund

Herrn Professor Dr. Ewald Geissler

in Dresden

in aufrichtiger Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Vorwort.

Der Helfenberger Fabrik wurde bei ihrer Errichtung die Aufgabe gestellt, die galenisch-pharmaceutischen Präparate in bestmöglicher Qualität im Grossen herzustellen. Abgesehen vom technischen Teil, in welchem die notwendigen Maschinen erst konstruiert und die Herstellungsverfahren ausgearbeitet werden mussten, fehlten damals auch die wissenschaftlichen Mittel zur sicheren Beurteilung nicht nur der Präparate, sondern vielfach selbst der Rohstoffe. Die Untersuchung der letztgenannten musste in erster Linie meine ganze Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen; aber nicht minder hielt ich auch eine Kontrolle der eigenen Erzeugnisse für notwendig, um die Zweckmässigkeit der eingehaltenen Herstellungsverfahren nach den sich ergebenden Qualitäten und Ausbeuten beurteilen zu können. Bei den wenigen Litteraturangaben, welche damals vorhanden waren, sah ich mich zur Lösung meiner Aufgabe auch in diesem Teil auf mich selbst angewiesen.

Fabrikation auf wissenschaftlicher Grundlage sollte die ideale Seite meiner Thätigkeit bilden und ergänzt werden durch eine hoch zu entwickelnde pharmaceutische Technik. Nur von der Vereinigung der Wissenschaft mit der Technik versprach ich mir das Übergewicht des ins Auge gefassten Grossbetriebes gegenüber der Kleinarstellung und damit zugleich die Lebensfähigkeit des Unternehmens. Mit diesem Programm hatte ich, ohne es damals zu beabsichtigen, den Boden für die später erscheinenden „Helfenberger Annalen“ vorbereitet.

In den ersten Jahren durch die Herstellung von Maschinen und Apparaten, durch die Ausarbeitung von Darstellungsmethoden stark in Anspruch genommen, konnte ich der chemischen Analyse, von Studien ganz zu schweigen, nur wenig Zeit widmen. Nach Vollendung des Fabrikbetriebes änderte sich dies jedoch, so dass es sich notwendig machte, die zahlreichen kleinen wissenschaftlichen Arbeiten zusammen mit geschäftlichen Mitteilungen in sog. Geschäftsberichten herauszugeben. Das sich stetig vermehrende wissenschaftliche Material vom geschäftlichen später zu trennen, dazu gab Herr Medizinal-Assessor Dr. *Vulpinus* die Anregung — und so erschienen die „Helfenberger Annalen“ zum ersten Mal im Jahr 1886 in einem 63 Seiten starken Heft.

Das Programm für die neue Zeitschrift bestand darin, das bei der Prüfung von Rohstoffen und Präparaten gewonnene Zahlenmaterial festzulegen, Studien, ferner selbstausgearbeitete analytische Methoden zu veröffentlichen und die Methoden anderer Autoren auf Grund ihrer versuchsweisen Anwendung kritisch zu besprechen. Die „Annalen“ sollten nur Arbeiten bringen, zu welchen die Fabrikation veranlasste, und nicht alle Stoffe und Präparate behandeln, die sich z. B. im Deutschen Arzneibuch befinden. Ebenso sollten alle qualitativen Prüfungen, da sie keine Zahlen liefern, unberücksichtigt bleiben. Das schloss natürlich nicht aus, dem einen Artikel mehr Interesse, als einem anderen zu schenken, wie sich dies u. A. aus den Arbeiten über Morphinbestimmung, über die *Hübl'sche* Jodadditionsmethode, über indifferenten Eisenverbindungen, über Alkaloidbestimmung in den Extrakten usw. ergibt. Unter allen Umständen wollte ich ein grosses Zahlenmaterial schaffen. Ich glaubte die hier gefundenen Zahlen deshalb für besonders wertvoll halten zu dürfen, weil sie nicht aus kleinen, sondern aus grossen, oft viele Zentner betragenden Mengen gewonnen werden, und ferner weil sie das Ergebnis der mitunter in sehr grosser Anzahl ausgeführten Bestimmungen sind.

Ohne unbescheiden zu sein, darf ich wohl annehmen, dass die „Helfenberger Annalen“ ihren Zweck erfüllt und manche brauchbare Arbeit gebracht haben. Den Beweis dafür erblicke ich darin, dass Teile davon in wissenschaftliche Werke — mit-

unter sogar ohne Quellenangabe — übergegangen sind, und dann ganz besonders in der freundlichen Aufnahme, welche die „Helfenberger Annalen“ jedes Jahr fanden. Ich habe es aber auch übel empfunden, dass die verschiedenen Arbeiten trotz ihrer Zusammengehörigkeit in verschiedene Jahrgänge zerstreut sind und dadurch die Übersicht erschweren. Dem abzuhelfen habe ich mich entschlossen, alle in den Helfenberger Annalen von 1886 bis 1895 erschienenen Arbeiten nach Gruppen zu sichten, die höchsten und niedrigsten Werte in Tabellen zusammenzustellen und das Ganze als

„Erstes Dezennium der Helfenberger Annalen“

herauszugeben. Um dem Leser die Benützung der sehr umfangreichen Tabellen zu erleichtern, bez. zu ersparen, fügte ich für die wichtigeren Rohstoffe und Präparate Einzelbeschreibungen bei und zwar unter Aufführung aller gewonnenen Zahlen, gleichgiltig ob die dabei benützten Methoden zu Hoffnungen berechtigten oder nicht. Die Werte suchte ich durch die angegebene Anzahl der Bestimmungen, aus welchen sie hervorgegangen sind, zu charakterisieren. Nicht normale Zahlen, wie sie sich bei beanstandeten Warenproben häufig ergaben, liess ich unberücksichtigt. Infolgedessen dürfen die aus zahlreichen Bestimmungen gewonnenen Werte als normale gelten.

Die Wiedergabe einer ganzen Reihe von Originalarbeiten hat sich notwendig gemacht, weil dieselben in innigem Zusammenhang mit dem Verlauf und der Entwicklung der Themata stehen.

Das ganze Material teilte ich in zwei grosse Gruppen:

Rohstoffe und Präparate.

Die Untersuchungsmethoden, welche ich anwenden liess, beschrieb ich bei den betreffenden Unterabteilungen.

Möge diese Zusammenstellung als ein bescheidener Beitrag zur Kenntnis sowohl der galenisch-pharmaceutischen Präparate, als auch der dazu verarbeiteten Rohstoffe eine freundliche Aufnahme finden. Ich schliesse mit Abfassung derselben meine Thätigkeit für die Annalen ab.

Die fortlaufende und sehr anstrengende Bearbeitung meines Manuals sowohl, als auch meine schwankende Gesundheit machen

es notwendig, mich zu entlasten. Ich betraue deshalb hiermit meinen Sohn Karl, den jetzigen technischen Leiter der Fabrik, mit der weiteren Herausgabe der „Helfenberger Annalen“ und verabschiede mich hierdurch von ihren Lesern.

Helfenberg bei Dresden,

April 1897.

Der Verfasser.

Inhalts - Verzeichnis.

Erste Abteilung.

R o h s t o f f e.

	Seite
Albumin	3. 4
Aloë	4. 5
„ , Nachweis in Gemischen von A. Kremel	6
Balsame, Harze, Gummi- und gummihaltige Harze . . .	11—36
Tabelle 1 u. 2: Balsame	13. 14
Tabelle 3, 4, 5 u. 6: Harze	15—22
Tabelle 7 u. 8: Gummi- und gummihaltige Harze . .	23—26
Einzelbeschreibungen der Balsame, Harze, Gummi- und gummihaltigen Harze	27—36
Bleiverbindungen	37
Fette, Öle und ihre Säuren	38—91
Ein Wort für Hübls Jodadditionsmethode	41
Zur Hüblschen Jodadditionsmethode	45
„ „ „ (weiterer Beitrag)	51
Über Bromzahlen	58
Hübls Jodlösung und ihre Modifikation durch Waller . . .	59
Acetylzahlen	64
Refraktometerzahlen	65
Die Glyceride und ihre Säuren	65
Einzelbeschreibungen der versch. Öle, Fette usw. . .	73—91
Hausenblase	92
Honig	92—102
Dialysieren nach Haenle I und II.	94. 97
Tabelle 9	100. 101
Manna	102
Natriumbikarbonat	103
Opium	103—205
A. Methoden und Studien.	
Die Einwirkung der Schüttelbewegung auf die Morphin- und Kalk-Ausscheidung bei der Flückigerschen Methode . .	105
Beitrag zur Opiumprüfung	108

	Seite
Opium	103—205
Eine Verbesserung und Vereinfachung der Helfenberger Morphinbestimmungs-Methode	120
Neueste Erfolge in der Morphin-Bestimmung	130
Weitere Beiträge zur Morphinbestimmung und eine wesent- liche Abkürzung der Helfenberger Morphin-Bestimmungs- methode	138
Über die Schütteldauer bei der abgekürzten Helfenberger Morphin-Bestimmung und über die Temperatur beim Trocknen des Morphins	150
Schlickums Morphinbestimmung	154
Flückiger, Bestimmung des Morphingehaltes des Opiums . .	156
Morphin-Bestimmungsmethode nach A. Kremel	157
Neue Morphin-Bestimmungsmethoden von Squibb, Stillwell, der Ver. Stat. Pharmakopöe, Cornwall, Teschemacher und Venham-Smith, Rolland Williams, Cannepin und van Eijk	158—164
Zur Bestimmung des Morphins im Opium	165
Bleiessig als Entfärbungsmittel des Opiumauszuges	175
Entfärbung des Opiumauszuges mit Schwefelblei	176
Zerlegung von Chlorammonium durch x Morphin und Berechnung der Morphininmenge aus dem freiwerdenden Ammoniak	177
Versuche, den Farbstoff des Opiumauszuges beim Auskrystallisieren des Morphins in Lösung zu halten durch verschiedene Zusätze zum Äther	179
Entnarkotinisierung des Opiums nach Flückiger durch Extraktion mit Äther	180
Versuche, das im Opiumauszug enthaltene Narkotinsalz durch Calcium-, Baryum- und Magnesium-Karbonat zu zerlegen	182
Versuche, das Opium mit ammoniakalischem Wasser auszu- ziehen und so einen narkotinfreien Auszug zu erhalten	184
Morphin zerlegt, ein Narkotinsalz in wässriger Lösung . .	184
Hat das Trocknen des Opiums Einfluss auf die Löslichkeit der Morphinsalze?	184
Versuche, das Morphin aus Opiumauszügen mit Äther aus- zuschütteln	185
Indirekte Morphin-Bestimmung durch Titration der Morphinkalk- Lösung	185
Enthält Opium ausser dem Morphinsalz auch reines Morphin, welches beim Ausziehen mit Wasser im Rückstand bleibt?	186
Die Morphinbestimmung nach dem Helfenberger Verfahren bei morphinarmen Opiumsorten	188
B. Untersuchung seltener Opiumsorten	189
Der Morphingehalt seltener Opiumsorten	189
" " " " (zweite Arbeit).	190
Die Untersuchung seltener Opiumsorten	191
Opium als Drogue verschiedener Abstammung	205

Inhalts-Verzeichnis.	XIII
	Seite
Öle, ätherische	205
Olea aetherea	206
Paraffine und Vaseline	213
Ceresin	213
Paraffin aus Braunkohlen	213
Paraffinum liquidum D. A. III	214
„ „ flavum	214
„ „ solidum D. A. III	214
Vaselinum viscosum flavum	214
Vegetabilien	214
Cortices	217
Folia	218
Fructus	219
Herbae	220
Radices, Rhizomata, Tubera	220
Secale cornutum	222
Semen Sinapis	223
Wachs	224
Bienenwachs, weisses und gelbes	226
Japanwachs	227
Carnaubawachs	227
Belladiwachs	227
Dikafett	228
Pflanzenwachse	228
Zuckerarten	229
Saccharum Lactis	229
Invertzuckersirup	229
Flüssige Raffinade	229

Zweite Abteilung

P r ä p a r a t e .

Acetum aromaticum D. A. III u. Ph. Austr. VII.	233
„ Digitalis	233
„ Scillae D. A. III u. Ph. Austr. VII	234
Aquae aromaticae centuplices	234
Aqua aromatica centuplex	235
„ Chamomillae „	235
„ Cinnamomi „	235
„ Foeniculi „	235
„ Melissae „	235
„ Menthae piperitae centuplex	235
„ Petroselini „	235

	Seite
Aquae aromaticaе centuplices (Fortsetzung)	234
Aqua Rosarum centuplex	235
„ Rubi Idaei „	235
„ Salviae „	235
„ Sambuci „	235
„ Tiliae „	235
„ vulneraria spirituosa centuplex	235
Charta exploratoria	235
Die Empfindlichkeit der Reagenspapiere	235
Reagenspapiere zum Nachweis von Metallen	239
Charta sinapisata	241
Der quantitative Nachweis des ätherischen Senföls	241
Zusammenstellung der Werte	245
Emplastra	246
Über Pflasteruntersuchung	246
Zusammenstellung der Werte	249
Extracta	250—347
Zur Prüfung der Extrakte	251
Der Alkaloidgehalt der narkotischen Extrakte	255
Die Bestimmung der Asche in aus Pflanzenteilen gewonnenen Extrakten, Tinkturen und Pulvern	270
Untersuchungsmethode für Malzextrakt	274
Identitätsreaktionen verschiedener Extrakte	275
Tabelle 10: Extracta spissa et sicca	302
Einzelbeschreibungen der Extracta spissa et sicca	310—333
Tabelle 11: Extracta fluida	334
Einzelbeschreibungen der Extracta fluida	337—346
Ferrum	347—407
Eisenoxyd-Verbindungen, indifferente	347
Die sogenannten indifferenten Eisenverbindungen	358
Ferrum albuminatum solubile	369
Drei neue sogenannte indifferente Eisenoxydverbindungen	370
Die Herstellung des Ferrialbuminatliquors aus trockenen Präparaten	379
Das Dialysieren sogenannter indifferenten Eisenoxydverbin- dungen	381
Ferrum oxydatum saccharatum verum	388
Über Eisenpeptonat und Eisenpeptonatflüssigkeiten	392
Einzelbeschreibungen der verschiedenen Eisen- und Eisen- mangan-Verbindungen	402
Liquores Ferri, Einzelbeschreibungen	404
Manganum saccharatum	407
Oxymel Scillae simplex, decemplex	407

	Seite
Oleum Hyoscyami	408
Enthält Oleum Hyoscyami wirksame Bestandteile?	408
Verbessertes Verfahren für die Herstellung von Oleum Hyoscyami	409
Pulpa Tamarindorum depurata	411
Zusammenstellung der Werte. Tabelle 12.	411
Pulver, gröbliche	413—419
Tabelle 13. Zusammenstellung der Werte im Vergleich mit fremden Fabrikaten	413—419
Pulver, feine	420—424
Tabelle 14. Zusammenstellung der Werte im Vergleich mit fremden Fabrikaten	420—424
Sapones	425
Tabelle 15. Zusammenstellung der Werte	427
Tincturae	428—440
Tabelle 16. Zusammenstellung der Werte im Vergleich mit fremden Fabrikaten	428—440
Unguenta	441—451
Über den Einfluss verschiedener Salbengrundlagen auf die Diffusion untergemischter Jodkaliumlösung	441
Der Quecksilbergehalt in der grauen Quecksilbersalbe	449
Der Feinheitsgrad der Salbenverreibungen	449
Zusammenstellung der Werte	450
Vina, Einzelbeschreibungen	451



Zur Erklärung der analytischen Werte sei vorausgeschickt:

Man versteht unter

Säurezahl die mg KOH, welche zur Sättigung notwendig sind von

- a) 1 g Fett, Öl, Wachs, Harz usw. (ausnahmsweise von 10 g Kakaöl);
- b) 10 g einer Tinktur;
- c) 10 g Honig.

Verseifungszahl die mg KOH, welche 1 g Fett, Öl, Wachs, Harz zum Verseifen erfordert;

Esterzahl jenen Rest, welcher durch Abziehen der Säure — von der Verseifungszahl bleibt;

Jodzahl die Prozente Jod, welche ein Fett, Öl, ätherisches Öl, Wachs, Harz usw. zu addieren vermag.



—> Alle Rechte vorbehalten! <—

Helfenberger Annalen

1896.

Erster Band des zweiten Dezenniums.

Im Auftrage der

Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden

EUGEN DIETERICH

herausgegeben von

DR. KARL DIETERICH,

Mitinhaber der Firma.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1897

ISBN 978-3-642-51768-6 ISBN 978-3-642-51808-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-51808-9

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1897

VORWORT.



nachdem Herr Hofrat Eugen Dieterich eine Übersicht über seine langjährigen Forschungen, wie sie sich in den Helfenberger Annalen seit 1886 verzeichnet finden, durch die Herausgabe eines Dezenniums geschaffen und somit für die ersten zehn Jahrgänge einen Abschluss gegeben hat, ist von der unterzeichneten Firma dem Teilhaber derselben Herrn Dr. Karl Dieterich die Herausgabe der folgenden Helfenberger Annalen übertragen worden.

Bei der Einteilung des Stoffes wurden vor allem drei grosse Hauptabteilungen geschaffen und zwar I. Besprechung der Resultate und der im Laufe des Jahres erschienenen Originalarbeiten, II. eine Zusammenstellung der hier erprobten und zum Teil neu-geschaffenen Untersuchungsmethoden für pharmazeutische Drogen, Rohstoffe und Präparate, und III. Mitteilungen aus dem elektro-technischen Teil der Fabrik. Während die beiden ersten Abteilungen von Karl Dieterich, dem technischen Leiter der Fabrik, bearbeitet wurden, hat Hans Dieterich, dem neben der kaufmännischen noch die elektro-technische Leitung obliegt, seine Erfahrungen in der letzten Abteilung niedergelegt.

Die Besprechung der Resultate und der Originalarbeiten wurde — dem E. Dieterich'schen Dezennium folgend — wieder in zwei grosse Gruppen gegliedert: A. Drogen und Rohstoffe, B. Präparate. In diesen Gruppen wurden, soweit zugänglich, zusammenfassende

Unterabteilungen geschaffen und somit die Übersichtlichkeit bedeutend erhöht.

Neben den Originalarbeiten mussten selbstverständlich auch die stattgehabten Diskussionen und die einschlägige Litteratur Berücksichtigung finden.

Noch nicht veröffentlicht, sondern speziell für die Annalen 1896 fertiggestellt wurden zwei Studien von K. Dieterich: I. Über die Untersuchung von Balsamen, Harzen und Gummiharzen durch kalte und fraktionierte Verseifung und II. Über Säurezahlen von Balsamen, Harzen und Gummiharzen.

Was die zweite Abteilung: „Untersuchungsmethoden“ betrifft, so sei bemerkt, dass nicht nur die neuerdings hier erprobten und zum Teil neu geschaffnen Methoden derjenigen Produkte aufgenommen wurden, die im verflossenen Jahre zur Analyse kamen, sondern der Vollständigkeit wegen auch die Methoden von Drogen, Rohstoffen und Präparaten, welche sich in früheren Berichten zerstreut finden.

Eine grössere Anzahl neuerer Methoden, von anderer Seite empfohlen, wurden auf Grund eigener Erfahrung oder Diskussionen über betreffende Fragen einer Besprechung unterworfen und dadurch eine möglichste Sichtung des Materials auf kritischem Wege zu erreichen gesucht.

Die Prüfungen nach dem D. A. III fanden nur dort Erwähnung, wo solche für nötig erachtet wurden, dafür wurde zur Erleichterung und zur Vervollständigung eine Tabelle für Normalflüssigkeiten aufgestellt, welche nicht nur die Herstellung der Normalflüssigkeiten behandelt, sondern auch angiebt, wieviel der zu titrierenden Flüssigkeit ein Cubikcentimeter der betreffenden Normalflüssigkeit entspricht.

Es soll somit durch diese zweite Abteilung dem Apotheker eine möglichst bequeme Handhabe geboten werden, nicht nur die hiesigen Fabrikate, sondern überhaupt pharmazeutische Drogen, Rohstoffe und Präparate auf ihren Wert beurteilen zu können.

Da diese Abteilung immer mehr ausgebaut und vervollkommt

werden soll, so dürfte sie im Laufe der Jahre gewiss zu einem bescheidenen Kompendium der pharmazeutischen Untersuchungsmethoden heranwachsen und sich auch in diesem Sinne an das erste Dezennium der Helfenberger Annalen anschliessen.

Wie schon im vorigen Jahre, so konnte auch diesmal eine Arbeit des Leiters unserer Wiener Filialfabrik, des Herrn Apotheker und Gremialvorstands Alois Kremel, in Form eines analytischen Beitrages zur Untersuchung pharmazeutischer Drogen und Präparate aufgenommen werden.

Was die dritte und letzte Abteilung betrifft, so sind in derselben alle praktischen Erfahrungen, welche die ziemlich ausgedehnte elektrische Anlage der Fabrik im Laufe des Jahres ergeben hat, niedergelegt, mit der Absicht, diese Abteilung jährlich fortzusetzen.

Zum Schluss sei Herrn Chemiker Hermann Mix, welcher bei der Bewältigung des oft überreichlichen Materials ein ebenso thatkräftiger wie unermüdlicher Mitarbeiter war, besonderer Dank an dieser Stelle ausgesprochen.

Möge nun den Helfenberger Annalen 1896 unter ihrem neuen Herausgeber eine ebenso freundliche und wohlwollende Aufnahme beschieden sein, wie sie diese Berichte zehn Jahre unter ihrem Begründer gefunden haben.

März 1897.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichnis.

Siehe am Schluss.



Erste Abteilung.

Rohstoffe.



Albumin.

Albumen Ovi siccum. Eieralbumin.

Das defibrinierte getrocknete Hühnereiweiss nimmt im Arzneischatz erst seit einigen Jahren eine Stelle ein; es fehlen deshalb bis jetzt noch — auch im Deutschen Arzneibuch — geeignete Prüfungsmethoden, so dass man beim Einkauf am besten fährt, wenn man mit einer Kleinigkeit der Ware Liquor Ferri albuminati bereitet und dabei feststellt, ob sich der entstandene und ausgewaschene Niederschlag klar in der vorgeschriebenen verdünnten Lauge löst. In der Regel ist dies der Fall, wenn die wässrige Albuminlösung sich leicht filtrieren lässt und ein klares Filtrat liefert.

Wir bestimmen ferner noch das spez. Gewicht einer 10prozentigen Lösung, den Trockenrückstand bei 100⁰ und den Aschengehalt. Für letztere Bestimmung halten wir folgendes Verfahren ein:

Man wägt 2 g in einer ausgeglühten, tarierten flachen Platinschale ab und verascht, indem man vom Rande aus allmählich mit einer gewöhnlichen Spirituslampe bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Tritt keine vollständige Veraschung ein, so weicht man den Rückstand mit etwas Wasser auf, dampft im Wasserbade ein und glüht noch einmal. Sollte die Asche auch jetzt noch Kohle enthalten, so wiederholt man das Verfahren noch ein oder einige Male oder man zieht die Asche mit Wasser aus und filtriert die Salzlösung ab. Der unlösliche Rückstand verascht jetzt leicht und vollständig. Sobald er verascht ist, bringt man die Salzlösung in das Schälchen zurück, dampft im Wasserbade

ein und erhitzt bis zur dunklen Rotglut. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Da wir der praktischen Erprobung den grösseren Wert beilegen und da stets grosse Mengen dieses Artikels eingethan werden, sobald sich eine für die hiesigen Zwecke geeignete Ware am Markt befindet, so kommen die Untersuchungen verhältnismässig nicht oft vor. Wir führen die in den letzten Jahren erhaltenen Werte hier an.

Albumin.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Spez. Gew. der Lösung 1+9.	pCt Trockenrückstand bei 100 ⁰	pCt Asche
11 Bestimmungen	$\frac{2}{1,024}$	$\frac{2}{80,00-84,10}$	$\frac{7}{3,32-5,55}$

Es wird sich ein grösseres Zahlenmaterial notwendig machen, bevor zur Feststellung von Grenzzahlen geschritten werden kann.

Aloë.

Es gelangte nur Kap-Aloë zur Untersuchung.

Ausser der vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfung stellen wir noch den Gehalt an Feuchtigkeit fest und beziffern ferner ihre Ergiebigkeit bei der Verarbeitung auf Extrakt, wobei wir das vom Deutschen Arzneibuch für Extractum Aloës vorgeschriebene Bereitungsverfahren einhalten und hierzu den erwähnten Feuchtigkeitsgehalt in Berücksichtigung ziehen. Wir halten folgende Verfahren ein zur Bestimmung

1) der Feuchtigkeit:

2 g trocknet man bei 100⁰ C bis zum konstanten Gewicht.

2) des Extraktgehaltes:

Man löst 20 g in 100 g siedendem Wasser, lässt 24 Stunden absetzen und giesst klar ab. 10 ccm dieser Lösung, = 2 g Substanz, dampft man in einem tarierten Platinschälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

Den Extraktgehalt berechnen wir auf naturelle Aloë.

Nachstehend die in 10 Jahren erhaltenen Werte:

Aloë.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	pCt Wasser	pCt Asche	pCt bei 100° C getrocknetes wässriges Extrakt auf naturelle Aloë berechnet
35 Bestimmungen	$\frac{8}{8,85-12,00}$	$\frac{1}{0,60}$	$\frac{26}{45,00-69,12}$

Ein einziges Mal kam eine Aloë mit 14 pCt Feuchtigkeit vor und wurde zurückgewiesen. Man könnte aber nach unserer Ansicht 12 pCt als höchsten Feuchtigkeitsgehalt zulassen, andererseits müsste man einen auf naturelle Aloë berechneten Extraktgehalt von mindestens 45 pCt verlangen. Ein Extraktgehalt von 43 pCt kam ebenfalls nur einmal vor und war Veranlassung, die Ware zurückzuweisen.

Wenn eine Fabrik den Extraktgehalt zur Beurteilung der Aloë heranzieht, so thut sie es, um günstig zu arbeiten; für die Wirkung der Aloë, wenn sie rein zu Medikamenten verbraucht wird, dürfte es aber ebenfalls nicht gleichgiltig sein, in welchem Verhältnis die wasserlöslichen Teile zu den harzigen stehen.

In einem einzigen Fall bestimmten wir die Asche und erhielten nur 0,6 pCt.

Vergleichen wir unsere Werte mit denen, welche im Kommentar zum Deutschen Arzneibuch von Hager — Fischer — Hartwig angegeben sind, so weichen sie erheblich ab. Besonders fanden wir bei der Kap-Aloë den Feuchtigkeitsgehalt viel höher (dort 7 pCt) und die Asche dafür niedriger (dort 2,1 pCt). Der Unterschied rührt vielleicht daher,

dass die hiesigen Proben aus Originalkisten, welche noch den vollen Feuchtigkeitsgehalt besaßen, entnommen waren, während jene Werte von zum Teil ausgetrockneter Lagerware herkommen dürften.

Jedenfalls sind diese Unterschiede für die Folge im Auge zu behalten.

Ueber den Nachweis der Aloë in Gemischen hat Kremel eine interessante Arbeit geliefert, die wegen der Bedeutung, welche sie hat, hier ungekürzt folgen mag.

Nachweis der Aloë in Gemischen.*)

Vortrag gehalten in Karlsbad am 4. September 1895 bei der XV. ord. Generalversammlung der österr. pharmac. Gesellschaft,
von Alois Kremel, Apotheker in Wien.

Für den Nachweis von Aloë sind eine Reihe von Identitätsreaktionen bekannt, die jedoch nur dann volle Beweiskraft besitzen, wenn Aloë für sich allein vorliegt. In der Mehrzahl der Fälle handelt es sich jedoch hauptsächlich darum, Aloë in Elixieren, Pillen, Pulvern und ähnlichen Gemischen nachzuweisen, und da lassen die bisher gebräuchlichen Methoden insofern im Stiche, als in diesen Arzneizubereitungen zumeist auch solche Körper vorhanden sind, welche die Identitätsreaktionen der Aloë entweder gleichfalls geben oder die Aloëreaktionen verdecken oder behindern. Ferner kommt der Umstand hinzu, dass nicht sämtliche bekannten Aloësarten sich bei den einzelnen Reaktionen gleich verhalten, was den Nachweis der Aloë um so schwieriger gestaltet.

Wir Apotheker haben jedoch ein Interesse daran, einen zuverlässigen Weg zum Nachweise der Aloë in solchen Gemischen kennen zu lernen, denn erstens ist die Abgabe von Aloë in nicht officinellen Arzneizubereitungen verboten, und sind wir daher verpflichtet, derartige, nicht selbsterzeugte Arzneizubereitungen auf die Abwesenheit von Aloë zu prüfen, andererseits ist der Fall nicht ausgeschlossen, dass nach dem heutigen Stand der Analyse von einem Sachverständigen in einer uns interessierenden Arzneizubereitung Aloë nachgewiesen werden könnte, in welcher sich in Wirklichkeit keine Aloë befindet.

Schliesslich kann der Apotheker auch als fachlicher Experte in die Lage kommen, sich mit dem Nachweise der Aloë beschäftigen zu müssen.

*) Helfenb. Annal. 1895 S. 25.

Die bisher gebräuchlichsten Reaktionen zum Nachweise der Aloë sind folgende:

1. Bromwasser giebt mit einer wässerigen Aloëlösung je nach Konzentration einen gelben bis gelbbraunen Niederschlag von Tribromaloïn, welcher gesammelt und getrocknet aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisiert. Diese Reaktion geben sämtliche bekannten Aloësorten, man hat jedoch bei der Untersuchung darauf Rücksicht zu nehmen, dass Phenol und eine grosse Reihe von dessen Derivaten, sowie auch einige Pflanzenauszüge, z. B. Cascara Sagadra, mit Bromwasser einen Niederschlag geben, welcher leicht zu Verwechslungen führen kann.

2. Klunges Cupro-Aloïnreaction. Eine bis nahe zur Farblosigkeit verdünnte wässerige Aloëlösung, ungefähr 1:500 giebt mit 1 bis 2 Tropfen Kupfersulfatlösung eine ziemlich intensive Gelbfärbung. Setzt man dieser Lösung Kochsalz zu und erwärmt oder überschichtet man mit Alkohol, so entsteht mehr oder weniger intensive Rotfärbung. Zu dieser Klungeschen Probe möchte ich hinzufügen, dass, soweit es mir möglich war festzustellen, wohl alle Aloësorten mit Kupfersulfat eine Gelbfärbung geben, die Rotfärbung auf nachträglichen Zusatz von Chlornatrium tritt jedoch nur bei einzelnen Sorten auf. Von der reichen Sammlung des pharmacognostischen Institutes der Wiener Universität, welche mir durch die Güte des Herrn Hofrat Prof. A. Vogl zu diesem Zwecke zur Verfügung stand, gaben nur Barbados-, Curaçao- und Zanzibar-Aloë mit Kupfersulfat und Chlornatrium Rotfärbung, während die am häufigsten vorkommende Cap-Aloë, sowie auch echte Socotra-Aloë wohl mit Kupfersulfat allein Gelbfärbung, jedoch auf weiteren Zusatz von Chlornatrium und Alkohol keine Rotfärbung zeigen.

Eine Gelbfärbung mit Kupfersulfat geben jedoch auch einige Pflanzenauszüge und kommen hier namentlich Auszüge von Cascara Sagadra und Senna in Betracht.

3. Borotraegers Aloëreaction ist eine recht augenfällige; nach der Schweizer Pharmacopoe wird dieselbe ausgeführt, indem man 3 ccm einer 10 % weingeistigen Aloëlösung mit 3 ccm Wasser mischt und mit 1 bis 2 ccm Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Petroläther während einer Minute ausschüttelt. Mischt man hierauf die ätherische Schicht mit dem gleichen Vol. Ammoniak, so entsteht eine sehr stabile fuchsinrote Färbung der Ammoniakschicht.

Diese sonst auffallende Reaktion eignet sich zum Nachweis der Aloë in Gemischen jedoch deshalb nicht, weil eine ganze Reihe anderer Körper, wie Rheum, Senna, Cascara Sagrada, Gallae u. s. w., die gleiche oder doch ähnliche Reaktion geben.

4. Schonteten hatte vor einiger Zeit gleichfalls eine Aloëreaction angegeben, welche im ersten Augenblicke sehr brauchbar erscheint, Sättigt man eine verdünnte (1:1000) Aloëlösung mit Borax, so zeigt die Lösung

nach 20 bis 25 Minuten eine intensive grüne Fluorescenz. Wie ich mich durch eine Reihe von Versuchen überzeugte, geben sämtliche Aloësorten diese Reaktion, welche auch bis zu mehreren Tagen anhält. Bedingt wird diese Reaktion durch Einwirkung des Borax auf Aloïn, denn reine Aloïnlösungen zeigen mit Borax diese Fluorescenz-Erscheinung in hervorragender Weise. Alkohol, Kalilauge, Glycerin, beeinflussen diese Reaktion nicht, dieselbe verschwindet jedoch bald auf Zusatz von Säuren.

Bedauerlich ist jedoch, dass auch diese Reaktion nicht der Aloë allein zukommt, indem ich fand, dass auch wässrige Auszüge von Senna mit Borax eine ähnliche nur schwächere Fluorescenz-Erscheinung geben, wässrige Auszüge der Rinde von Cascara Sagrada jedoch eine ebenso intensive Reaktion zeigen, wie Aloë. Alkoholische Auszüge der Rinde von Cascara sagrada, sowie das officinelle entbitterte Fluidextrakt derselben zeigen diese Reaktion nicht.

5. Ein weiterer Nachweis von Aloë beruht auf der Bildung von Paracumarsäure durch Kochen einer Aloëlösung mit verdünnter Schwefelsäure und nachherigem Ausschütteln mit Äther, in welchem die Paracumarsäure neben Aloïn in Lösung geht.

Die wässrige Lösung der Alkalisalze dieser Säure zeigt zwar augenfällige Fluorescenz, diese Reaktion lässt sich jedoch zum Nachweise der Aloë nicht gut verwenden, da das gleichzeitig in den Äther übergehende Aloïn die Fluorescenz-Erscheinung verdeckt und eine weitere Identifizierung der Paracumarsäure zu umständlich ist.

6. Ferner geben, wie ich gefunden habe, einige Aloëlösungen beim Unterschichten mit konz. Salpetersäure nach kurzer Zeit an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten einen intensiven blaugrünen Ring; doch kommt diese Reaktion hauptsächlich nur der Cap-Aloë zu und kann daher nicht zum einwandfreien Nachweise der Aloë im allgemeinen herangezogen werden. Curaçao-Aloë giebt bei gleicher Behandlung beispielsweise eine orangefarbige Zone.

7. Eine sehr charakteristische Reaktion auf Aloë ist schliesslich diejenige, welche auf der Umwandlung des Aloïns in Chrysaminsäure mittels konz. Salpetersäure beruht.

Zu diesem Zwecke wird Aloïn oder auch Aloëpulver mit der 6-fachen Gewichtsmenge konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,45) übergossen, mehrere Stunden digeriert, hierauf werden 3 Teile destilliertes Wasser zugesetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; nach weiterem Zusatz von Wasser und Erkaltenlassen scheidet sich die Chrysaminsäure in dunkelgelben bis organefarbenen Flecken oder Krystallen aus. Hat man hinreichend viel Chrysaminsäure erhalten, so digeriert man dieselbe zweckmässig nochmals mit konz. Salpetersäure, um die Säure möglichst rein zu erhalten und fällt dann abermals mit Wasser.

Die Chryaminsäure zeigt mehrere charakteristische Eigenschaften, von denen die karminrote Färbung ihrer Alkalisalze, die violette Färbung

der Ammoniakverbindung, sowie die Unlöslichkeit des Barytsalzes in Wasser hervorragend sind. Neben der Chrysaminsäure entsteht bei obigem Vorgang auch Pikrinsäure, welche man einfach durch Echtfärbung von Schafwolle nachweisen kann. Ausser Natal-Aloë geben sämtliche Aloësorten die Chrysaminsäurereaktion. Um aber die Chrysaminsäurereaktion zum einwandfreien Nachweise der Aloë benützen zu können, ist erst experimentell festzustellen, ob nicht der eine oder der andere jener Körper, welche in den verschiedenen arzneilichen Zubereitungen neben der Aloë oder an Stelle der Aloë vorzukommen pflegen, die gleiche oder eine ähnliche Reaktion zeigt.

Eine längere Reihe von diesbezüglichen Versuchen haben mich zur Erkenntnis geführt, dass nicht nur die Chryaminreaktion, sondern die meisten der früher angeführten Reaktionen ihre Beweiskraft für den Nachweis der Aloë behalten, wenn es gelingt, die übrigen, diese Reaktionen gleichfalls zeigenden oder diese Reaktionen störenden Körper zu entfernen, und gelang es, folgenden verhältnismässig einfachen Analysengang zu diesem Zwecke festzustellen:

Alkoholische Tinkturen, die auf einen Gehalt von Aloë zu prüfen sind, werden vorerst auf dem Wasserbade bis zur Extraktkonsistenz eingedampft und dieser Rückstand in Wasser unter Erwärmen gelöst und zwar in einem Verhältnisse, dass voraussichtlich eine Lösung entsteht, welche ungefähr 1% Aloë enthält. Liegen Pulver oder Pillen zur Untersuchung vor, so sind dieselben vorerst in Alkohol zu lösen, und ist diese Lösung in gleicher Art wie oben zu behandeln. Handelt es sich um wässrige Auszüge, die auf Aloë zu prüfen sind, dann werden dieselben vorerst zur Trockene auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, filtriert, das alkoholische Filtrat abermals eingedampft und in Wasser aufgenommen. Dieser Vorgang bezweckt bei alkoholischen Auszügen die Entfernung von Harzen etc., bei wässrigen Auszügen die Entfernung von Eiweiss-Körpern und des in wässrigen Auszügen der Rinde von Rhamnus Pursh. enthaltenen, mit Borax eine gleiche Fluorescenz, wie Aloë zeigenden Körpern.

Die so erhaltene wässrige Lösung wird nun mit basisch-essigsaurem Blei im Überschusse gefällt, filtriert, aus dem Filtrate mittels hinreichender Menge von schwefelsaurem Natron das überschüssige Blei ausgefällt und abermals filtriert. Durch Fällen mit Bleiessig werden alle jene Körper, welche gleichfalls die verschiedenen Aloëreaktionen zeigen, gefällt (hauptsächlich Gerbsäure, Chrysothansäure etc.) wie dies durch Versuche festgestellt wurde, während ja die Aloë resp. das Aloin durch sämtliche Prozeduren nicht gefällt wird und in der schliesslich erhaltenen Lösung sich befindet. Mit der so erhaltenen Lösung werden nun die früher beschriebenen Spezialreaktionen auf Aloë ausgeführt.

Ist Aloë vorhanden, so giebt die Lösung mit Bromwasser einen gelben Niederschlag, Kupfersulfat in der bis zur Farblosigkeit verdünnten Lösung Gelbfärbung.

Borntraegers Reaktion tritt gleichfalls, wenn auch nicht mit so intensiver Färbung auf. Dampft man schliesslich die mit Bleiessig etc. behandelte Lösung zur Trockene, behandelt, wie früher angeführt, mit konz. Salpetersäure, so erhält man auch die sehr charakteristische Chrysaminsäurereaktion, wenn Aloë zugegen war. Bei Gegenwart von Aloë nimmt beim Behandeln mit konz. Salpetersäure nach vorhergehender lebhafter Reaktion die Flüssigkeit die Färbung einer konz. Chromsäurelösung an und nach längerem Erwärmen im Wasserbade und Verdünnen mit Wasser scheiden sich Flocken von Chrysaminsäure aus. Diese sammelt man auf einem Filter, wäscht mit Wasser nach, löst den Niederschlag in reinem, am besten absolutem Alkohol und stellt mit der alkoholischen Lösung die Chrysaminsäurereaktionen an. Diese charakterisiert sich, wie schon erwähnt, durch karminrote Färbung bei Zusatz von kohlen saurem oder Kochen mit essigsaurem Kali, durch Violettfärbung beim Schütteln mit Ammoniak und durch Entstehen eines rotvioletten Niederschlages bei Zusatz von Chlorbaryum etc.

Um diesen vorher geschilderten Prüfungsmodus zu kontrollieren, wurde eine Tinktur von Jalapa, Sennesblätter, Rhabarberwurzel, Catechu, Galläpfel, Faulbaumrinde, Cascararinde, Safran, Zimt, Lerchenschwamm, Myrrha, Weihrauch und Styrax mit 70 % Alkohol im Verhältnisse von 1:5 hergestellt und ein Teil dieser Tinktur für sich nach obigem Verfahren auf Aloë mittels der Brom-, der Borntraegerschen, der Borax- und der Chrysaminsäurereaktion geprüft. In sämtlichen Fällen fielen die Reaktionen negativ aus.

Hierauf wurde der ursprünglichen Tinktur 1 pCt Cap-Aloë zugesetzt und die Prüfung in gleicher Weise durchgeführt. Jetzt fielen die angeführten 4 Reaktionen sämtlich positiv aus und traten mit einer Intensität auf, die keinen Zweifel übrig lässt.

Da diese vier zuletzt angeführten Reaktionen dem Aloin, also dem Hauptbestandteile der Aloë zukommen, so ist auf deren Eintreten bei der vorgenannten Prüfung das Hauptaugenmerk zu lenken, während die Cuproaloin-, die Paracumarsäure- und die Salpetersäurereaktion von untergeordneter Bedeutung sind, und häufig bei diesem Analysengange auch ausbleiben. Ich glaube, aus dem Vorhergehenden schliessen zu dürfen, dass der Nachweis von Aloë in Gemischen in der Zukunft keine Schwierigkeiten mehr bieten wird.



Balsame, Harze, Gummi- und gummihaltige Harze.

Die Prüfung dieser Gruppe von Drogen hat, trotzdem ihr dauernd von allen Seiten Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, verhältnismässig wenige Fortschritte gemacht. Wir haben uns ebenfalls bemüht, Beiträge zur Charakteristik der einzelnen Nummern zu liefern, ohne aber Bemerkenswertes zu Tage zu fördern. Erst in neuester Zeit ist es Karl Dieterich gelungen, die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze in neue Bahnen zu lenken. Da diese Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind, so müssen sie hier unberücksichtigt bleiben.

Erwähnen wollen wir aber, dass nach demselben die Harzester schwer verseifbar sind, und dass hierdurch die verschiedenen Forscher je nach der Zeitdauer, welche sie die Lauge einwirken liessen, abweichende Zahlen erhielten. Die im Laufe von 10 Jahren hier gewonnenen Werte werden also, soweit es sich bei den Balsamen, Harzen und Gummiharzen um die Säure- und Esterzahlen handelt, als „vorläufige“ angesehen werden müssen. Als solchen kommt ihnen aber ein Platz an dieser Stelle zu.

Bei den Balsamen sind die Säure-, Ester-, Verseifungs- und die Jodzahlen nebst dem spezifischen Gewicht, wie sie sich aus 187 Bestimmungen ergeben haben, in Tabelle 1 niedergelegt. Um das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel zu studieren (s. Tabelle 2), führten wir 111 Bestimmungen aus. Das spezifische Gewicht wurde nur in einem einzigen Falle bestimmt. Die Werte dieser Tabellen stützen sich im Ganzen also auf 298 Bestimmungen,

Bei den Harzen wurden die Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahlen festgestellt, die letzteren mit den in Chloroform einerseits und mit den in Alkohol andererseits löslichen Teilen. Im Ganzen wurden für diese Zwecke (s. Tabelle 3) 639 und 14 Bestimmungen ausgeführt. Des Weiteren wurde das Verhalten einiger Harze gegen Alkohol neben der Bestimmung von Asche und Trockenverlust in 311 Bestimmungen (s. Tabelle 4), ausserdem noch das Verhalten des rohen

und gereinigten Storax gegen verschiedene Lösungsmittel in 75 Bestimmungen (s. Tabelle 5) und ferner eine Reihe von Harzen auf ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (s. Tabelle 6) in 272 Bestimmungen studiert. Es wurden demnach mit den unterschiedlichen Harzen 1311 Bestimmungen verschiedener Art ausgeführt.

Die Gummi- und gummihaltigen Harze erfuhren dieselbe Behandlung, wie die Balsame und Harze, d. h. es wurden festgestellt: Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahlen, die letzteren einerseits mit den in Alkohol, andererseits mit den in Chloroform löslichen Teilen. Diese aus 295 Bestimmungen gewonnenen Werte sind in Tabelle 7 niedergelegt. Weiter wurde noch in 233 Bestimmungen die Alkohollöslichkeit und die Asche (Tabelle 8) festgestellt.

Tabelle 1.

Die über den Werten stehenden Ziffern geben die Zahl der Bestimmungen an.

Balsame.

	Bestimmungen	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl nach 24 Std.	Spez. Gew. b. 15,0 C.
Balsamum Canadense naturale	15	$\frac{3}{84,00 - 86,80}$	—	—	$\frac{12}{180,42 - 236,07}$	—
" " depuratum	3	—	—	—	$\frac{3}{208,97 - 227,24}$	—
Copaivae Maracaiβο	77	$\frac{28}{76,52 - 94,90}$	$\frac{23}{0,47 - 8,75}$	80,27 — 100,80	$\frac{26}{113,60 - 248,68}$	—
" " Ostindicum	9	$\frac{3}{6,50 - 7,40}$	$\frac{3}{10,30 - 11,20}$	16,80 — 18,60	$\frac{3}{186,48 - 202,84}$	—
" " Para	10	$\frac{5}{29,40 - 65,80}$	$\frac{2}{1,90}$	31,30 — 67,70	$\frac{3}{196,96 - 200,99}$	—
" Mecca naturale	13	$\frac{4}{42,70 - 94,08}$	—	—	$\frac{9}{117,38 - 128,08}$	—
" " depuratum	4	$\frac{1}{40,10}$	—	—	$\frac{3}{122,00 - 124,55}$	—
" Peruvianum	29	$\frac{8}{30,90 - 61,60}$	$\frac{5}{159,60 - 223,60}$	221,20 — 254,80	$\frac{15}{48,00 - 68,60}$	$\frac{1}{1,139}$
" Tolutanum naturale	6	$\frac{3}{121,00 - 126,00}$	—	—	$\frac{3}{134,05 - 150,28}$	—
" " depuratum	21	$\frac{4}{114,80 - 158,60}$	$\frac{2}{31,20 - 40,50}$	155,30 — 187,40	$\frac{15}{93,13 - 136,58}$	—
Sämtliche Bestimmungen						187

Tabelle 3.

Harze.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Be- ziff.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl des in Chloroform lös- lichen n. 24 Std.	Jodzahl d. in Al- kohol löslichen n. 24 Std.
Benzoë Siam.....	11	$\frac{1}{140,00}$	$\frac{1}{35,00}$	175,00	$\frac{6}{106,95 - 132,11}$	—
„ Sumatra.....	47	$\frac{7}{93,76 - 186,60}$	$\frac{6}{29,40 - 170,80}$	160,64 — 265,05	$\frac{12}{82,50 - 103,43}$	$\frac{22}{104,38 - 131,16}$
Colophonium.....	80	$\frac{62}{151,70 - 176,70}$	—	—	$\frac{18}{141,78 - 180,16}$	—
Elemi, weich.....	8	$\frac{1}{26,30}$	$\frac{1}{103,60}$	129,90	$\frac{6}{100,19 - 111,23}$	—
„ hart.....	9	—	—	—	$\frac{6}{56,40 - 110,34}$	—
Resina Guajaci alcohole dep....	3	—	—	—	$\frac{3}{148,45 - 180,40}$	—
„ „ in massa.....	3	—	—	—	$\frac{3}{170,20 - 189,12}$	—
„ „ naturalis.....	3	—	—	—	$\frac{3}{151,90 - 168,03}$	—

Harze.

Fortsetzung von Tabelle 3.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Best.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl des in Chloroform löslichen n. 24 Std.	Jodzahl des in Alkohol löslichen n. 24 Std.
Resina Guajaci cruda	12	—	—	—	$\frac{12}{61,34 - 138,96}$	—
" Jalapae	4	—	—	—	$\frac{4}{10,37 - 21,95}$	—
" " e tubere ponderoso	3	—	—	—	$\frac{3}{40,44 - 41,60}$	—
" Pini raffinata	12	—	—	—	$\frac{12}{125,50 - 164,81}$	—
" " cruda (Gallipot)	26	$\frac{10}{145,44 - 161,16}$	$\frac{9}{9,95 - 13,30}$	157,16 — 173,86	$\frac{7}{139,51 - 181,88}$	—
" " Abietis. (selbst gesammelt)	3	$\frac{1}{160,30}$	$\frac{1}{28,66}$	188,96	$\frac{1}{173,16}$	—
" Thapsiae	3	—	—	—	$\frac{3}{51,66 - 53,15}$	—
" Turpethi	3	—	—	—	$\frac{3}{27,23 - 27,93}$	—
Sandaraca in granis	3	—	—	—	$\frac{3}{146,63 - 147,87}$	—

Sandaraca naturale	20	97,53 — 123,20	3	35,47 — 77,93	2	133,00 — 194,60	13	122,14 — 145,42	2	79,56 — 114,97
Sanguis Draconis	6	—	—	—	—	—	6	99,82 — 116,34	—	—
" " in Bast	3	—	—	—	—	—	3	92,08 — 97,66	—	—
Styrax liquidus depuratus	54	56,94 — 84,00	15	105,77 — 173,00	13	178,45 — 257,00	26	70,36 — 98,51	—	—
" " crudus colatus	11	63,03 — 88,14	5	139,02 — 140,99	3	203,13 — 227,16	—	—	3	72,30 — 85,25
" " crudus	133	37,19 — 96,65	44	74,60 — 168,00	35	134,60 — 249,40	12	76,20 — 86,61	42	39,08 — 100,50
Tacamahaca alba	9	—	—	—	—	—	9	70,93 — 77,72	—	—
Terebinthina Abietis I	6	112,45 — 128,18	2	27,32 — 32,75	2	139,77 — 160,93	2	120,51 — 145,43	—	—
(selbst gesammelt)										
" Abietis II	6	129,78 — 136,81	2	9,84 — 15,22	2	145,00 — 146,65	2	169,93 — 189,65	—	—
(selbst gesammelt)										
" Chios	13	47,13 — 48,53	2	19,13 — 21,47	2	66,26 — 70,00	9	94,22 — 144,75	—	—
" communis (Gallica)	35	104,72 — 140,93	11	2,80 — 9,80	9	108,99 — 149,33	15	179,32 — 212,42	—	—

Fortsetzung von Tabelle 3.

Harze.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Best.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl des in Chloroform löslichen n. 24 Std.	Jodzahl des in Alkohol löslichen n. 24 Std.
Terebinthina laricina (gekauft)	88	$\frac{28}{65,56 \text{ --- } 73,27}$	$\frac{27}{35,41 \text{ --- } 53,25}$	108,27 --- 122,31	$\frac{33}{128,91 \text{ --- } 203,72}$	---
" (selbst ges.)	6	$\frac{2}{64,44 \text{ --- } 76,69}$	$\frac{2}{50,12 \text{ --- } 55,94}$	114,56 --- 132,63	$\frac{2}{142,71 \text{ --- } 157,87}$	---
" Pini Gembra (selbst gesammelt)	6	$\frac{2}{117,03 \text{ --- } 118,56}$	$\frac{2}{56,01 \text{ --- } 60,19}$	173,04 --- 178,75	$\frac{2}{97,52 \text{ --- } 130,02}$	---
" Pini silvestris (selbst gesammelt)	6	$\frac{2}{128,65 \text{ --- } 144,94}$	$\frac{2}{34,59 \text{ --- } 38,75}$	167,40 --- 179,53	$\frac{2}{91,91 \text{ --- } 118,96}$	---
" artificialis *) 1....	2	$\frac{1}{79,04}$	$\frac{1}{6,01}$	85,07	---	---
" **) II....	2	$\frac{1}{40,75}$	$\frac{1}{4,57}$	45,32	---	---
Stimliche Bestimmungen	639					
7 Muster Terebinthina laricina wurden wegen folgender Werte beanstandet.....	14	$\frac{7}{96,60 \text{ --- } 123,57}$	$\frac{7}{0,44 \text{ --- } 24,88}$	99,43 --- 148,45	---	---

*) Erhalten durch Zusammenschmelzen von 50 Harzöl, 50 Kolophonium, 1,0 Terpentiniöl.
 **) Erhalten durch Zusammenschmelzen von 75 Harzöl, 25 Kolophonium und 1,0 Terpentiniöl.

Tabelle 4.

Harze.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	$\frac{p}{100}$	pCt in Alkohol lös- lich	pCt in Alkohol un- löslich	pCt Asche	pCt Verlust bei 100° C	
Benzoë Sumatra	53	$\frac{12}{71,69}$ — $\frac{12}{85,80}$	$\frac{17}{8,13}$ — $\frac{17}{31,91}$	$\frac{12}{0,57}$ — $\frac{12}{1,23}$	$\frac{12}{4,66}$ — $\frac{12}{8,20}$	Spez. Gew. bei 15° C $\frac{59}{1,071}$ — $\frac{59}{1,083}$
Colophonium	59	—	—	—	—	—
Resina Pini cruda (Gallipot)	6	$\frac{1}{88,75}$	$\frac{3}{0,44}$ — $\frac{3}{1,23}$	$\frac{1}{1,00}$	$\frac{1}{12,50}$	pCt i. Chloroform unlösl. $\frac{1}{76,65}$
Sandaraca naturalis	1	—	—	—	—	—
Styrax liquidus depuratus	17	—	—	$\frac{9}{0,00}$ — $\frac{9}{0,14}$	$\frac{8}{5,06}$ — $\frac{8}{12,63}$	—
" " crudus colatus	19	$\frac{3}{73,50}$ — $\frac{3}{79,90}$	$\frac{2}{3,49}$ — $\frac{2}{3,90}$	$\frac{6}{0,30}$ — $\frac{6}{1,00}$	$\frac{8}{19,77}$ — $\frac{8}{35,34}$	—
" " crudus	155	$\frac{51}{56,14}$ — $\frac{51}{84,00}$	$\frac{31}{2,40}$ — $\frac{31}{5,79}$	$\frac{23}{0,27}$ — $\frac{23}{1,20}$	$\frac{50}{10,25}$ — $\frac{50}{40,15}$	—
Terebinthina communis (Gallica)	1	—	—	—	—	pCt i. Petroläther unlösl. $\frac{1}{2,47}$
Sämtliche Bestimmungen	311					

Tabelle 5.

Besondere Studien über *Syrax liquidus erudus et depuratus*.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Syrax liquidus erudus	Zahl der Bestimmung.		pCt Verlust bei 1000 C	pCt in Aether löslich	pCt in Benzol löslich	pCt in Essigäther löslich	pCt in Petrol- äther löslich	pCt in Chloro- form löslich	pCt in Schwefel- kohlenstoff löslich	pCt in Terpentın- öl löslich	
	52	7									
	7	16	15,90—25,60	65,8—82,80	64,80—74,80	69,40—73,60	15,00—19,40	69,20—72,60	62,30—67,80	54,40—57,80	
Syrax liquidus depur.	Zahl der Bestimmung.		pCt in Petrol- äther löslich	pCt in Petrol- äther unlös- lich	Jodzahl des Petroläther löslichen	Jodzahl des Petroläther unlöslichen	23	5	7	6	5
	5	7									

Sämtl. Bestimmungen 75.

Löslichkeitstabelle verschiedener Harze.

Tabelle 6.

Die Zahlen geben das Lösliche in pCt an.
 Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.
 v. l. = vollständig löslich, f. v. l. = fast vollständig löslich.

	$\frac{+}{-}$	Alkohol von 90 pCt	Äther	Chloroform	Essigäther	Benzol	Petroläther	Terpentinöl	Schwefel- kohlenstoff
Colophonium	8	$\frac{1}{v. l.}$	$\frac{1}{v. l.}$	$\frac{1}{v. l.}$	$\frac{1}{v. l.}$	$\frac{1}{v. l.}$	$\frac{1}{96,79}$	$\frac{1}{v. l.}$	$\frac{1}{v. l.}$
Elemi	40	$\frac{5}{f. v. l. - v. l.}$	$\frac{5}{v. l.}$	$\frac{5}{v. l.}$	$\frac{5}{v. l.}$	$\frac{5}{v. l.}$	$\frac{5}{96,92 - v. l.}$	$\frac{5}{98,32 - v. l.}$	$\frac{5}{f. v. l. - v. l.}$
" pulvis	8	$\frac{1}{98,26}$	$\frac{1}{91,76}$	$\frac{1}{f. v. l.}$	$\frac{1}{97,79}$	$\frac{1}{86,94}$	$\frac{1}{44,86}$	$\frac{1}{v. l.}$	$\frac{1}{63,78}$
Resina Guajaci in massa	8	$\frac{1}{75,99}$	$\frac{1}{69,91}$	$\frac{1}{64,23}$	$\frac{1}{75,70}$	$\frac{1}{68,40}$	$\frac{1}{6,69}$	$\frac{1}{47,77}$	$\frac{1}{27,81}$
" " alcohole depurata	8	$\frac{1}{v. l.}$	$\frac{1}{90,66}$	$\frac{1}{v. l.}$	$\frac{1}{v. l.}$	$\frac{1}{89,09}$	$\frac{1}{6,16}$	$\frac{1}{59,96}$	$\frac{1}{34,33}$
" " naturalis	32	$\frac{4}{52,28 - 79,24}$	$\frac{4}{22,93 - 80,56}$	$\frac{4}{33,91 - 89,18}$	$\frac{4}{49,17 - 97,22}$	$\frac{4}{19,39 - 89,72}$	$\frac{4}{1,93 - 10,06}$	$\frac{4}{12,23 - 55,89}$	$\frac{4}{12,41 - 23,69}$
" " pulverata	8	$\frac{1}{95,18}$	$\frac{1}{87,08}$	$\frac{1}{96,72}$	$\frac{1}{94,62}$	$\frac{1}{69,66}$	$\frac{1}{6,31}$	$\frac{1}{41,89}$	$\frac{1}{36,46}$
" Pini cruda (Gal- lipot)	16	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{f. v. l. - v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{84,95 - 91,71}$	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$

Fortsetzung von Tabelle 6.

Löslichkeitstabelle verschiedener Harze.

Die Zahlen geben das Lösliche in pct an.
v. l. = vollständig löslich f. v. l. = fast vollständig löslich.Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten
die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Best.	Alkohol von 90 pct	Äther	Chloroform	Essigäther	Benzol	Petroläther	Terpentinöl	Schwefel- kohlenstoff
Resina Pini raffinata . . .	16	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{92,19-97,66}$	$\frac{2}{94,28-v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$
Styrax liquidus depuratus	32	$\frac{f}{f. v. l.-v. l.}$	$\frac{f}{93,14-f. v. l.}$	$\frac{f}{f. v. l.-v. l.}$	$\frac{f}{v. l.}$	$\frac{f}{95,75-f. v. l.}$	$\frac{f}{38,18-62,18}$	$\frac{f}{81,80-99,55}$	$\frac{f}{86,80-93,39}$
Terobintina Chios	16	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{v. l.}$	$\frac{2}{f. v. l.-v. l.}$	$\frac{2}{f. v. l.-v. l.}$	$\frac{2}{1,51-f. v. l.}$	$\frac{2}{f. v. l.-v. l.}$	$\frac{2}{f. v. l.}$
„ communis (Gallica)	32	$\frac{f}{v. l.}$	$\frac{f}{v. l.}$	$\frac{f}{v. l.}$	$\frac{f}{v. l.}$	$\frac{f}{v. l.}$	$\frac{f}{94,04-95,71}$	$\frac{f}{v. l.}$	$\frac{f}{f. v. l.}$
„ larticina	48	$\frac{6}{v. l.}$	$\frac{6}{f. v. l.-v. l.}$	$\frac{6}{v. l.}$	$\frac{6}{v. l.}$	$\frac{6}{v. l.}$	$\frac{6}{98,89-f. v. l.}$	$\frac{6}{v. l.}$	$\frac{6}{f. v. l.-v. l.}$

Tabelle 7.

Gummi- und gummihaltige Harze.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Beg.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl des in Chloroform löslichen n. 24 Std.	Jodzahl des in Alkohol löslichen n. 24 Std.
Ammoniacum depuratum	7	4 78,96 — 135,00	3 73,00 — 98,00	180,00 — 233,00	—	—
„ crudum	39	6 57,12 — 105,45	3 64,40 — 91,22	146,16 — 196,67	9 145,09 — 175,39	21 146,52 — 175,64
„ pulveratum	3	—	—	—	3 169,09 — 175,39	—
Asa foetida cruda	20	3 11,20 — 55,00	2 110,60 — 129,00	121,80 — 184,00	15 99,06 — 166,17	—
„ depurata	5	3 23,52 — 82,30	2 82,30 — 101,70	164,60 — 171,70	—	—
Bdellium	9	—	—	—	9 90,01 — 102,19	—
Dammarum	16	—	—	—	16 113,43 — 192,36	—
„ pulveratum	12	—	—	—	12 89,57 — 105,75	—
Galbanum depuratum	11	6 19,32 — 46,26	2 55,70 — 91,40	75,02 — 121,80	—	3 73,00 — 90,80

Gummi- und gummihaltige Harze.

Fortsetzung von Tabelle 7.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Beft.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl des in Chloroform löslichen n. 24 Std.	Jodzahl des in Alkohol löslichen n. 24 Std.
Galbanum erudum	77	$\frac{30}{5,16-68,80}$	$\frac{19}{82,10-179,00}$	108,20 — 241,00	$\frac{12}{62,92-92,92}$	$\frac{16}{72,73-181,35}$
Gutti naturale	9	—	—	—	$\frac{9}{94,23-105,50}$	—
" electum	3	—	—	—	$\frac{3}{100,81-102,34}$	—
" pulveratum	3	—	—	—	$\frac{3}{105,12-108,72}$	—
Mastix Bombay	3	—	—	—	$\frac{3}{90,62-91,41}$	—
" elect.	3	—	—	—	$\frac{3}{106,79-119,96}$	—
" natural.	13	$\frac{1}{67,20}$	—	—	$\frac{12}{91,73-120,86}$	—
" pulv.	3	—	—	—	$\frac{3}{90,24-92,59}$	—
Myrrha electa	14	—	—	—	$\frac{14}{142,15-192,73}$	—

Myrrhe naturalis I	3	—	—	—	$\frac{3}{129,07 - 139,01}$	—
Myrrha naturalis II.....	3	—	—	—	$\frac{3}{108,18 - 115,32}$	—
„ pulv. beanstandet	3	—	—	—	$\frac{3}{48,03 - 49,34}$	—
Olibanum in granis.....	3	—	—	—	$\frac{3}{67,50 - 72,64}$	—
„ natur. I.....	5	$\frac{1}{45,40}$	$\frac{1}{71,60}$	117,00	$\frac{3}{71,69 - 74,07}$	—
„ „ II.....	3	—	—	—	$\frac{3}{76,20 - 83,25}$	—
„ pulv. beanstandet	3	—	—	—	$\frac{3}{49,14 - 50,29}$	—
Scammonium Aleppo.....	15	—	—	—	$\frac{15}{10,06 - 20,74}$	—
„ „ pulv.	3	—	—	—	$\frac{3}{14,39 - 14,56}$	—
Sämtliche Bestimmungen						
295						

Tabelle 8.
Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Best.	pCt in Alkohol löslich	pCt in Alkohol un- löslich	pCt Verlust bei 100° C	pCt Asche	pCt im Wasser löslich
Ammoniacum via hum. depuratum	12	$\frac{5}{66,50 - 76,53}$	—	$\frac{1}{2,15}$	$\frac{6}{1,05 - 2,75}$	—
„ crudum	70	$\frac{23}{40,00 - 88,20}$	$\frac{11}{22,23 - 42,96}$	$\frac{13}{3,80 - 12,20}$	$\frac{23}{0,90 - 10,08}$	—
Asa foetida cruda	16	$\frac{9}{15,43 - 59,66}$	—	—	$\frac{7}{6,50 - 66,05}$	—
„ „ via hum. depurata..	8	$\frac{4}{66,00 - 78,83}$	—	—	$\frac{4}{1,60 - 4,40}$	—
Dammarum	3	—	$\frac{1}{20,90}$	$\frac{1}{0,85}$	$\frac{1}{0,00}$	—
Galbanum via hum. depuratum	17	$\frac{7}{45,60 - 92,16}$	$\frac{2}{11,40 - 37,24}$	$\frac{1}{8,61}$	$\frac{7}{0,15 - 2,10}$	—
„ crudum	97	$\frac{40}{17,83 - 71,50}$	$\frac{15}{9,23 - 45,58}$	$\frac{16}{1,10 - 30,98}$	$\frac{25}{0,43 - 31,31}$	$\frac{1}{21,40}$
Myrrha	10	$\frac{2}{22,60}$	—	—	—	$\frac{8}{37,30 - 52,50}$
Sämtliche Bestimmungen	233					

Da der Umfang der vorstehenden Tabellen ein ziemlich grosser und dadurch der Überblick erschwert ist, folgt nachstehend für die einzelnen Nummern der drei Gruppen je eine Zusammenstellung der Werte. Es möge dazu voraus noch bemerkt sein, dass die beanstandeten Werte dabei nicht berücksichtigt sind.

Balsame.

Balsamum Canadense.

Säurezahl: 84,00 — 86,80 (3 Best.);

Jodzahl: 180,42 — 236,07 (15 Best.);

Löslichkeit (je 4 Best.): In

Chloroform	}	vollst. löslich;
Essigäther		
Benzol		
Äther	}	fast vollst. bis vollst. löslich;
Terpentinöl		

Schwefelkohlenstoff: fast vollst. löslich;

Alkohol v. 90 pCt: 90,90 — 93,58 pCt löslich;

Petroläther: 83,46 — 92,73 pCt löslich.

Balsamum Copaivae, Maracaibo.

Säurezahl: 76,52 — 94,90 (28 Best.);

Esterzahl: 0,47 — 8,75 (23 Best.);

Verseifungszahl: 80,27 — 100,80;

Jodzahl: 113,60 — 248,68 (26 Best.);

Löslichkeit: In

Äther	}	vollst. löslich (je 5 Best.);
Chloroform		
Petroläther		
Benzol		
Terpentinöl		
Schwefelkohlenstoff		
Alkohol v. 90 pCt	}	fast vollst. löslich (je 5 Best.).
Essigäther		

Balsamum Copaivae, Ostindicum.

Säurezahl: 6,50 — 7,40 (3 Best.);

Esterzahl: 10,30 — 11,20 (3 Best.);

Verseifungszahl: 16,80 — 18,60;

Jodzahl: 186,48 — 202,84 (3 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol v. 90 pCt	}	vollst. löslich (je 1 Best.);
Chloroform		
Essigäther		
Benzol		
Terpentinöl		
Äther	}	fast vollst. löslich (je 1 Best.);
Petroläther		
Schwefelkohlenstoff		

Balsamum Copaivae, Para.

Säurezahl: 29,40 — 65,80 (5 Best.);

Esterzahl: 1,90 (2 Best.);

Verseifungszahl: 31,30 — 67,70;

Jodzahl: 196,96 — 200,99 (3 Best.);

Löslichkeit: In

Äther	}	vollst. löslich (je 1 Best.);
Chloroform		
Benzol		
Terpentinöl		
Alkohol v. 90 pCt	}	fast vollst. löslich (je 1 Best.)
Essigäther		
Petroläther		
Schwefelkohlenstoff		

Balsamum Mecca.

Säurezahl: 40,10 — 94,08 (5 Best.);

Jodzahl: 117,38 — 128,08 (12 Best.);

Löslichkeit: In

Äther	}	vollst. lösl. (je 4 Best.);
Chloroform		
Essigäther		
Benzol		

Alkohol v. 90 pCt	}	fast vollst. bis vollst. löslich (je 4 Best.).
Petroläther		
Terpentinöl		
Schwefelkohlenstoff		

Balsamum Peruvianum.

Säurezahl: 30,80 — 61,60 (8 Best.);

Esterzahl: 159,60 — 223,60 (5 Best.);

Verseifungszahl: 221,20 — 254,80;

Jodzahl: 48,00 — 68,60 (15 Best.);

Spezifisches Gewicht: 1,139 (1 Best.);

Löslichkeit: In

Chloroform	}	vollständig löslich (je 5 Best.);
Essigäther		

Alkohol v. 90 pCt: 99,74 pCt — vollst. löslich;

Äther: 93,77 — 97,60 pCt löslich (5 Best.);

Benzol: 94,27 — 98,03 pCt löslich (5 Best.);

Petroläther: 66,04 — 67,93 löslich (5 Best.);

Terpentinöl: 85,83 — 88,86 löslich (5 Best.);

Schwefelkohlenstoff: 86,16 — 87,66 (5 Best.);

Balsamum Tolutanum.

Säurezahl: 114,80 — 158,60 (7 Best.);

Esterzahl: 31,20 — 40,50 (2 Best.);

Verseifungszahl: 155,30 — 187,40;

Jodzahl: 93,13 — 150,28 (18 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol v. 90 pCt	}	vollständig löslich (je 5 Best.);
Essigäther		

Chloroform: fast vollst. bis vollst. löslich (5 Best.);

Äther: 53,20 — 87,90 pCt löslich (5 Best.);

Benzol: 82,27 pCt bis fast vollständig löslich;

Petroläther: 2,22 — 10,22 pCt löslich (5 Best.);

Terpentinöl: 27,82 — 54,55 pCt löslich (5 Best.);

Schwefelkohlenstoff: 19,60 — 88,18 pCt löslich (5 Best.).

H a r z e.**Benzoë.**

S i a m.

Säurezahl: 140,00 (1 Best.);

Esterzahl: 35,00 (1 Best.);

Verseifungszahl: 175,00;

Jodzahl des in Chloroform Löslichen: 106,95 — 132,11 (9 Best.)

S u m a t r a.

Säurezahl: 93,76 — 186,60 (7 Best.);

Esterzahl: 29,40 — 170,80 (6 Best.);

Verseifungszahl: 160,64 — 265,05;

Jodzahl $\left\{ \begin{array}{l} \text{des in Chloroform Löslichen: 82,50 — 103,43 (12 Best.),} \\ \text{des in Alkohol Löslichen: 104,38 — 131,16 (22 Best.)} \end{array} \right.$

Verlust bei 100 ° C: 4,66 — 8,20 pCt (12 Best.);

Asche: 0,57 — 1,23 pCt (12 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol von 96 pCt: 68,09 — 85,80 pCt (29 Best.)

Colophonium.

Säurezahl: 151,70 — 176,70 (62 Best.);

Jodzahl: 141,78 — 180,16 (18 Best.);

Spezifisches Gewicht bei 15 ° C: 1,071 — 1,083 (59 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol von 90 pCt

Äther

Chloroform

Essigäther

Benzol

Terpentinöl

Schwefelkohlenstoff

vollständig löslich (je 1 Best.);

Petroläther: 96,79 pCt (1 Best.)

Elemi, weich und hart.

Säurezahl: 26,30 (1 Best.);

Esterzahl: 103,60 (1 Best.);

Verseifungszahl: 129,90;

Jodzahl des in Chloroform Löslichen: 56,40 — 111,23 (15 Best.);

Löslichkeit: In

Chloroform:	fast vollständig bis vollst. löslich	} je 6 Best.
Terpentinöl:	98,32 pCt löslich	
Alkohol von 90 pCt:	98,26 pCt „	
Essigäther:	97,79 pCt „	
Äther:	91,76 pCt „	
Benzol:	86,94 pCt „	
Schwefelkohlenstoff:	63,78 pCt „	
Petroläther:	44,86 pCt „	

Resina Guajaci, naturalis und depurata.

Jodzahl des in Chloroform Löslichen: 61,34 — 189,12 (21 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol von 90 pCt:	52,28 pCt — vollständig löslich	} je 7 Best.
Essigäther:	49,17 pCt — „ „	
Chloroform:	33,91 pCt — „ „	
Äther:	22,93 — 90,66 pCt löslich	
Benzol:	19,39 — 89,72 pCt „	
Terpentinöl:	12,23 — 59,96 pCt „	
Schwefelkohlenstoff:	12,41 — 36,46 pCt „	
Petroläther:	1,93 — 10,06 pCt „	

Resina Jalapae.

Jodzahl: 10,37 — 41,60 (7 Best.).

Resina Pini.

Säurezahl: 145,44 — 161,16 (11 Best.);

Esterzahl: 9,95 — 28,66 (10 Best.);

Verseifungszahl: 157,16 — 188,96;

Jodzahl: 139,51 — 181,88 (20 Best.);

Verlust bei 100° C: 12,50 pCt (1 Best.);

Asche: 1,00 pCt (1 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol von 90 pCt:	vollständig löslich (7 Best.);
Chloroform	} vollständig löslich (je 4 Best.);
Essigäther	
Benzol	
Schwefelkohlenstoff	

Äther: fast vollständig bis vollständig löslich	} je 4 Best.
Terpentinöl: 94,28 pCt löslich	
Petroläther: 84,95 — 97,66 pCt löslich	

Resina Thapsiae.

Jodzahl: 51,66 — 53,15 (3 Best.).

Resina Turpethi.

Jodzahl: 27,23 — 27,93 (3 Best.).

Sandaraca.

Säurezahl: 97,53 — 123,20 (3 Best.);

Esterzahl: 35,47 — 77,93 (2 Best.);

Verseifungszahl: 133,00 — 194,60;

Jodzahl	}	des in Chloroform Löslichen: 122,14 — 147,87 (16 Best.),
		des in Alkohol Löslichen: 79,56 — 114,97 (2 Best.);

In Chloroform löslich: 23,15 pCt (1 Best.).

Sanguis Draconis.

Jodzahl: 92,08 — 116,34 (9 Best.).

Styrax liquidus.

Säurezahl: 37,19 — 96,65 (64 Best.);

Esterzahl: 74,60 — 173,00 (51 Best.);

Verseifungszahl: 134,60 — 257,00;

Jodzahl	}	des in Chloroform Löslichen: 70,36 — 98,51 (38 Best.),
		des in Alkohol Löslichen: 39,08 — 100,50 (47 Best.);

Asche: 0,00 — 1,20 pCt (38 Best.);

Verlust bei 100° C: 5,06 — 40,15 pCt (73 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol von 90 pCt: 56,14 pCt — vollständ. löslich (91 Best.);

Essigäther: 69,40 pCt — „ „ (11 Best.);

Chloroform: 69,20 pCt — „ „ (10 Best.);

Äther: 65,80 pCt — fast „ „ (20 Best.);

Benzol: 64,80 pCt — „ „ (11 Best.);

Terpentinöl: 54,40 pCt — 99,55 pCt „ (8 Best.);

Schwefelkohlenstoff: 62,30 — 93,39 pCt „ (9 Best.);

Petroläther: 15,00 — 62,18 pCt „ (23 Best.);

Tacamahaca alba.

Jodzahl: 70,93 — 77,72 (9 Best.).

Terebinthina,

communis (abietina).

Säurezahl: 112,45 — 136,81 (4 Best.);

Esterzahl: 9,84 — 32,75 (4 Best.);

Verseifungszahl: 139,77 — 160,93;

Jodzahl: 120,51 — 189,65 (4 Best.);

communis (Gallica).

Säurezahl: 104,72 — 140,93 (11 Best.);

Esterzahl: 2,80 — 9,80 (9 Best.);

Verseifungszahl: 108,99 — 149,33;

Jodzahl: 179,32 — 212,42 (15 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol von 90 pCt	} vollständig löslich (je 4 Best.);
Äther	
Chloroform	
Essigäther	
Benzol	
Terpentinöl	
Schwefelkohlenstoff: fast vollständig löslich	} (je 4 Best.)
Petroläther: 94,04 — 95,71 pCt	

communis (Pini Cembrae).

Säurezahl: 117,03 — 118,56 (2 Best.);

Esterzahl: 56,01 — 60,19 (2 Best.);

Verseifungszahl: 173,04 — 178,75;

Jodzahl: 97,57 — 130,02 (2 Best.).

communis (Pini silvestris).

Säurezahl: 128,65 — 144,94 (2 Best.);

Esterzahl: 34,59 — 38,75 (2 Best.);

Verseifungszahl: 167,40 — 179,53;

Jodzahl: 91,91 — 118,96 (2 Best.).

Terebinthina,

laricina.

Säurezahl: 64,44 — 76,69 (30 Best.);

Esterzahl: 35,41 — 55,94 (29 Best.);

Verseifungszahl: 108,27 — 132,63;

Jodzahl: 128,91 — 203,72 (35 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol von 90 pCt	}	vollständig löslich (je 6 Best.);
Chloroform		
Essigäther		
Benzol		
Terpentinöl		
Äther	}	fast vollständig bis vollständig löslich (je 6 Best.);
Schwefelkohlenstoff		
Petroläther: 98,89		— fast vollständig löslich (6 Best.).

laricina (Chios).

Säurezahl: 47,13 — 48,53 (2 Best.);

Esterzahl: 19,13 — 21,47 (2 Best.);

Verseifungszahl: 66,26 — 70,00;

Jodzahl: 94,22 — 144,75 (9 Best.);

Löslichkeit: In

Äther	}	fast vollständig bis vollständig löslich (je 2 Best.);
Chloroform		
Essigäther		
Benzol		
Terpentinöl		
Alkohol von 90 pCt: 98,64 pCt	}	(je 2Best.)
Schwefelkohlenstoff: fast vollständig löslich		
Petroläther: 1,51 pCt — fast vollständig löslich		

Gummi- und gummihaltige Harze.**Ammoniacum.**

Säurezahl: 57,12 — 135,00 (10 Best.);

Esterzahl: 64,40 — 98,00 (6 Best.);

Verseifungszahl: 146,16 — 233,00;

Jodzahl $\left\{ \begin{array}{l} \text{des in Chloroform Löslichen: 145,05—175,39 (12 Best.),} \\ \text{des in Alkohol Löslichen: 146,52—175,64 (21 Best.),} \end{array} \right.$

Verlust bei 100⁰ C: 2,15 — 12,20 pCt (14 Best.);

Asche: 0,90 — 10,08 pCt (29 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol von 96 pCt: 40,00 — 88,20 pCt (39 Best.).

Asa foetida.

Säurezahl: 11,20 — 82,30 (6 Best.);

Esterzahl: 82,30 — 129,00 (4 Best.);

Verseifungszahl: 121,80 — 184,00;

Jodzahl: 99,6 — 166,17 (15 Best.);

Asche: 1,60 — 66,05 pCt (11 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol von 96 pCt: 15,43 — 78,83 pCt (13 Best.).

Bdellium.

Jodzahl: 90,01 — 102,19 (9 Best.).

Dammarum.

Jodzahl: 89,57 — 192,36 (28 Best.);

In Alkohol von 96 pCt löslich: 79,10 pCt (1 Best.);

Verlust bei 100⁰ C: 0,85 pCt (1 Best.);

Asche: 0,00 pCt. (1 Best.).

Die Säure- und Esterzahlen nach bekannter Methode waren so sehr von einander abweichend, dass ihre Bestimmung aufgegeben wurde. Wir hoffen aber darauf zurückzukommen.

Galbanum.

Säurezahl: 5,16 — 68,80 (36 Best.);

Esterzahl: 55,70 — 179,00 (21 Best.);

Verseifungszahl: 75,02 — 241,00;

Jodzahl $\left\{ \begin{array}{l} \text{des in Chloroform Löslichen: 62,92—92,92 (12 Best.),} \\ \text{des in Alkohol Löslichen: 72,73—181,35 (19 Best.).} \end{array} \right.$

Verlust bei 100⁰ C: 1,10 — 30,98 pCt (17 Best.);

Asche: 0,15 — 31,31 (32 Best.);

Löslichkeit: In

Alkohol von 96 pCt: 17,83 — 92,16 pCt (64 Best.);

Wasser: 21,40 pCt (1 Best.).

Gutti.

Jodzahl: 94,23 — 108,72 (15 Best.).

Mastix.

Säurezahl: 67,20 (1 Best.);

Jodzahl: 90,24 — 120,86 (21 Best.).

Myrrha.

Jodzahl: 108,18 — 192,73 (20 Best.);

Löslichkeit: In

Wasser: 37,30 — 52,50 pCt (8 Best.);

Alkohol von 96 pCt: 22,60 pCt (2 Best.).

Olibanum.

Säurezahl: 45,40 (1 Best.);

Esterzahl: 71,60 (1 Best.);

Verseifungszahl: 117,00;

Jodzahl: 49,14 — 83,25 (12 Best.);

Scammonium.

Jodzahl: 10,06 — 20,74 (18 Best.).

* * *

Wir schliessen hiermit die Abteilung „Balsame, Harze, Gummi- und gummihaltige Harze“ und hoffen, in der Folge weitere Beiträge dazu liefern zu können.

Schluss der „Abteilung Balsame, Harze, Gummi- und gummihaltige Harze“.



Bleiverbindungen.

Dem Verbrauch der hiesigen Fabrik entsprechend kamen nur Bleiweiss und Glätte zur quantitativen Untersuchung.

Nachstehend die gewonnenen Werte, welche den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprachen. Zur Bleiglätte wollen wir noch bemerken, dass wir ausschliesslich Deutsches und zwar zu meist Schlesisches Produkt verarbeiten und vor Allem die Forderung stellen, dass die Glätte in kurzer Zeit ein schönes Pflaster liefert. Wir haben die Erfahrung gemacht, dass das Pflaster um so schöner wird, je schneller die Pflasterbildung vor sich geht.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Cerussa	Zahl der Bestimmungen	0/0	0/0
		in Salpetersäure unlöslich	Glührückstand
	37	$\frac{23}{0,00-1,00}$	$\frac{14}{86,20-88,00}$

3 Proben mussten im Laufe der 10 Jahre zurückgewiesen werden, dieselben ergaben 1,87, 2,10 und 6,60 pCt in Salpetersäure unlöslichen aus Schwerspat bestehenden Rückstand.

Lithargyrum	Zahl der Bestimmungen	0/0	0/0
		Glühverlust	in Essigsäure unlöslich
	316	$\frac{166}{0,1-2,00}$	$\frac{150}{0,26-1,48}$

2 beanstandete Proben zeigten einen zu hohen Glühverlust 2,20 und 3,00 pCt bedingt durch organische Substanz.

4 dergl. Proben lieferten infolge mechanischer Verunreinigungen zu hohe Zahlen bei der Bestimmung des in Essigsäure unlöslichen, nämlich 1,56, 1,60, 1,72, 2,10 pCt.

Fette, Öle und ihre Säuren.

Noch kurz vor dem ersten Erscheinen der Helfenberger Annalen (1886) setzte sich die Prüfung der Fette und Öle aus Einzelreaktionen zusammen. An der Spitze stand bei den Ölen die Elaïdinprobe, die Vermischung mit starker Salpetersäure oder Schwefelsäure und die Verseifungsprobe mit ihren Farbenerscheinungen. Das System der Einzelreaktionen, so wenig es den Anforderungen entsprach, wurde noch Jahre hindurch erweitert und erstreckte sich in der Hauptsache auf die Prüfung von Olivenöl, während Schweineschmalz und Talg damals weniger beachtet wurden. Die Notwendigkeit, auch für die letzteren Untersuchungsmethoden zu finden, wuchs in demselben Verhältnis, als der Import ausländischer Fette stieg und das Selbstausslassen derselben in den Apotheken zurückging.

Wir wollen die Methoden der späteren Periode hier chronologisch und kurz aufführen, dabei aber nur die bemerkenswertesten berücksichtigen.

Audoynaud behandelte das fragliche Öl mit einer aus Schwefel- und Salpetersäure hergestellten Mischung und mit Kaliumdichromat. Reines Olivenöl sollte blassgrün, bei Zusatz von nur 5 pCt eines anderen Öles gelbgrün erscheinen. Wie zu erwarten, hat sich das Verfahren nicht bewährt. (Helfenb. Annal. 1886, 37).

Becchis Silbernitrat-Verfahren war der Verfälschung des Olivenöles mit Baumwollsamensöl gewidmet und diente später auch zur Untersuchung des Schweineschmalzes auf diese Zumischung. Man konnte in der That einen Zusatz von 10 pCt Baumwollsamensöl nachweisen, wenn man die dreifache Menge der vorgeschriebenen Lösung und halbstündiges Erhitzen bei 95—100° C anwandte. (Helfenb. Annal. 1886, 38). Später stellte sich aber heraus, dass die Becchische Probe versagte bei Baumwollsamensöl, welches vorher stark erhitzt worden war.

Milliau hat ein dem Becchischen ähnliches Verfahren ausgearbeitet, lässt aber die Silberlösung nicht auf das Oliven- bzw. Baumwollsamensöl, sondern auf die daraus hergestellten Fettsäuren einwirken. Wir konnten nicht finden, dass diese Methode vor der Becchischen einen Vorzug hat (Helfenb. Annal. 1888, 136), im Gegenteil ist die Ausführung viel umständlicher. Auch stellten wir bei dieser Gelegenheit fest, dass Sonnenblumen-, Raps- und Sesamöl das Silber gleichfalls reduzierten.

Hirschsohn wies Baumwollsamölen dadurch nach, dass er es mit einer Chloroform-Goldchlorid-Lösung in bestimmtem Verhältnis erhitzte. Bei Gegenwart von Baumwollsamölen sollte Rotfärbung eintreten. Die Beobachtung war richtig und wurde überall mit Freuden begrüßt (Helfenb. Annal. 1889, 106), leider aber blieb auch hier der Rückschlag nicht aus; denn genau wie bei der Becchischen Probe trat die Färbung nicht ein, wenn das Baumwollsamölen vorher erhitzt worden war.

Salzer wies einen Zusatz von Paraffinölen zum Olivenölen dadurch nach, dass er das fragliche Ölen mit der officinellen verflüssigten Kohlensäure vermischte, wobei sich ein verfälschtes Ölen trübte. Wir versuchten auch dieses Verfahren und fanden die Angaben bestätigt (Helfenb. Annal. 1888, 134), es ist uns dagegen eine Verfälschung mit Paraffinölen auf dem Markt niemals vorgekommen.

Baudoin hatte gefunden, dass beim Erhitzen von zuckerhaltiger Salzsäure mit Sesamölen Rotfärbung eintritt, und diese Reaktion zum Nachweis des Sesamöles im Olivenölen benützt. Wohl tritt schon beim Erhitzen von Zucker mit Salzsäure, aber viel langsamer eine Rötung ein. Die Farbe ist aber mehr granatroten (Helfenb. Annal. 1888, 134), so dass eine Verwechslung bei der Kontrolle durch Gegenprobe nicht gut möglich war und weiter trat die Färbung — im Gegensatz zur Becchischen und Hirschsohnschen Prüfung — ein auch bei einem vorher erhitzten Sesamölen (Helfenb. Annal. 1892, 77). Die Probe musste daher als brauchbar anerkannt werden und besteht heute noch zu Recht. Milliau wollte auch hier die aus dem Sesamölen hergestellten Fettsäuren angewandt wissen, wir konnten aber nicht finden, dass besseres damit zu erreichen war, ja wir mussten sogar die grössere Umständlichkeit als einen Nachteil der Milliauschen Modifikation bezeichnen (Helfenb. Annal. 1888, 134).

Für die Erkennung von Ricinusölen im Olivenölen wurden verschiedene, teilweise recht umständlich auszuführende Methoden veröffentlicht. Wir wandten immer ein sehr einfaches Verfahren an, welches darin bestand, das fragliche Ölen in einem graduierten Cylinder mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol zu schütteln und dann die Volumenveränderung abzulesen (Helfenb. Annal. 1888, 135). Wir haben mit diesem Verfahren wiederholt Ricinusölenfälschungen im Olivenölen festgestellt.

Wir selbst arbeiteten erst vor Kurzem (Helfenb. Annal. 1895, 54) ein empirisches Verfahren, die „Emulgierprobe“ aus; dieselbe soll den Laien, besonders Zollbeamte in stand setzen, Arachisöl von Olivenöl zu unterscheiden. Es ist dies mit der genannten Methode auch möglich, so dass sie als Mittel zur Vorprüfung ihrem Zweck entspricht, dagegen ist sie zur Erkennung von Ölmischungen ganz unbrauchbar.

Erwähnt mag hier noch sein, dass Maumené die Fette und Öle dadurch charakterisierte, dass er sie in bestimmtem Verhältnis mit konzentrierter Schwefelsäure vermischte und bei der entstehenden Selbsterhitzung die Höchsttemperatur bestimmte. Das Verfahren ist, da sich äussere Einflüsse geltend machen, nicht im stand, zuverlässige Anhalte zu geben.

Von all den Einzelreaktionen und Einzelprüfungen, soweit es sich um Olivenöl handelt, halten wir das Vermischen von gleichen Volumina Öl und starker Salpetersäure und das nachherige Beobachten der Farbenveränderung noch für am zweckentsprechendsten und einfachsten. Man erreicht damit ohne grosse Mühe wenigstens das Urteil, dass Zumischungen einer ganzen Reihe von Ölen eventuell vorliegen. Für die weitere Prüfung ist damit ein Anhalt geschaffen. Wir möchten sagen, dass diese Vorprüfung das Einzige ist, was sich aus der Ölprüfung früherer Zeit in die Gegenwart herübergerettet hat; denn mit dem Bekanntwerden der Hehnerschen Butterprüfung und wenige Jahre darauf mit der Bestimmung von Säure- und Esterzahlen beim Wachs nach Hübl und, als diesen Bahnen folgend, die Reichert-Meisselschen, ferner die Köttsdorferschen Zahlen Geltung bekamen, war der Bann der qualitativen Prüfung auch bei den Ölen und Fetten gebrochen. Weitaus den grössten Erfolg hatte aber in dieser Aera der Ziffern im Jahr 1884 derselbe Hübl mit seiner Jodadditions-Methode.

Bei den in der hiesigen Fabrik zur Untersuchung gelangenden Ölen und Fetten boten die nach Reichert-Meissel und die nach Köttsdorf gewonnenen Zahlen (Helfenb. Annal. 1887, 89 und 1888, 132) zu wenig Anhalte, um danach die einzelnen Öle charakterisieren oder gar identifizieren zu können. Um so mehr musste dagegen Hübls Jodadditions-Methode, die wir von der Zeit ihres Erscheinens an benützten, unser Interesse erwecken.

Hübl's Jodadditionsmethode war, wie schon oben angedeutet, seiner Zeit ein Lichtstrahl im Dunkel der Öl- und Fett-Untersuchungen und gehört auch heute noch zum Besten, was wir in dieser Richtung besitzen. Wir selbst wenden die Hübl'sche Methode seit 1884 an und haben uns vielfach am Studium derselben beteiligt. Wir sind dabei auf alle Verbesserungsvorschläge eingegangen, haben aber immer wieder zur Ansicht kommen müssen, dass die Methode so, wie sie von Hübl veröffentlicht worden ist, grundlegend und dass bis jetzt (die Studien über die Wallersche Modifikation sind noch nicht abgeschlossen) wirkliche Verbesserungen für dieselbe noch nicht existieren. Die grossen Unterschiede unter den Werten der verschiedenen Autoren, wie sie in früheren Jahren häufig zu bemerken waren, konnten kaum der Methode, sondern mussten dem Mangel an Übung in der Ausführung zugeschrieben werden. Heute findet das Hübl'sche Verfahren so allgemeine Anwendung, dass man überall die notwendige Übung voraussetzen darf. Man wird heute also die damit gewonnenen Werte in den meisten Fällen als normale ansehen dürfen.

Die grösseren von uns ausgeführten Studien lassen wir im Abdruck hier folgen, da die damit verbundenen Tabellen zur Beurteilung unumgänglich notwendig sind.

Ein Wort für Hübl's Jodadditionsmethode.*)

Zu Ende des Jahres 1884 veröffentlichte Hübl sein neues Ölprüfungsverfahren**) und durfte für dasselbe ein gewisses Vertrauen beanspruchen, nachdem sich seine Wachsprobe so glänzend bewährt hatte. Im Laufe der Jahre 1885 und 1886 wendeten wir die Jodaddition, wie wir den Gang kurz nennen wollen, bei den sehr zahlreich hier vorkommenden Untersuchungen von Olivenölen an und dehnten unsere Versuche auch auf andere Öle und jene Ölmischungen aus, welche im Handel vielleicht als Olivenölfälschungen vorkommen konnten. An zwei Stellen***) erlaubten wir uns die gewonnene Überzeugung, dass die Hübl'sche Methode sich besser wie jede andere zur Prüfung von Ölen eigne, auszusprechen und diese unsere Ansicht durch Reihen von Zahlen zu belegen.

Da wir uns immer in der grossen Mehrzahl mit den Untersuchungen von Olivenölen zu beschäftigen hatten und hier, ob wir neue oder alte Jodlösung anwendeten, stets dieselben Zahlen erhielten, so existierte für uns kein Zweifel mehr über den Wert der Methode. Wir erstaunten daher

*) Helfenb. Annalen 1885, 85.

**) Pharm. Post 1884, Nr. 45 bis 47.

***) Geschäftsbericht April 1886 u. Helfenberger Annalen 1886.

Namen der Öle	Jodzahlen, erhalten mit derselben Jodlösung und denselben Ölen.		Jodzahlen, gewonnen mit gleichem Öl und verschiedenen in Cubikcentimetern angegebenen Mengen der gleichen Jodlösung				20 ccm der betreffenden Jodlösung X ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Differenz der fünf Jodzahlen unter sich
	Jodlösung, nach 3 Tagen 20 ccm = 32,3	Jodlösung, nach 8 Wochen alt, 20 ccm = 32,3	Mit 20 ccm	Mit 30 ccm	Mit 40 ccm	Mit 50 ccm		
Ol. Amygdalar. dulc. Gallic.	101,9	98,7	Mit 20 ccm 100,3	Mit 30 ccm 99,8	Mit 40 ccm 101,3	Mit 50 ccm 99,8	34,6	98,7 — 101,9 = 3,2
Ol. Amygdalar. dulc. Angl.	98,6	96,2	Mit 20 ccm 98,4	Mit 30 ccm 98,8	Mit 40 ccm 99,2	Mit 50 ccm 98,8	32,2	96,2 — 99,2 = 3,0
Ol. Arachis	87,3	88,8	Mit 20 ccm 90,2	Mit 30 ccm 90,4	Mit 40 ccm 90,5	Mit 50 ccm 90,4	37,5	87,3 — 90,5 = 3,2
Ol. Gossypii	103,2	102,0	Mit 20 ccm 103,6	Mit 30 ccm 104,2	Mit 40 ccm 104,3	Mit 50 ccm 104,2	37,5	102,0 — 104,3 = 2,3
Ol. Helianthi	125,2	122,5	Mit 20 ccm 125,5	Mit 30 ccm 127,2	Mit 40 ccm 128,0	Mit 50 ccm 127,2	34,4	122,5 — 128,0 = 5,5
Ol. Jecoris Aselli album	142,1	144,0	Mit 20 ccm 145,7	Mit 30 ccm 148,5	Mit 40 ccm 152,6	Mit 50 ccm 148,5	34,4	142,1 — 152,6 = 10,5
Ol. Jecoris Aselli citrinum	142,5	139,6	Mit 20 ccm 144,6	Mit 30 ccm 145,8	Mit 40 ccm 146,8	Mit 50 ccm 145,8	34,6	139,6 — 146,8 = 7,2
Ol. Nuc. Juglandis	147,9	148,6	Mit 20 ccm 149,3	Mit 30 ccm 150,5	Mit 40 ccm 151,7	Mit 50 ccm 150,5	33,4	147,9 — 151,7 = 3,8

Ol. Olivar. album (gebleicht)	77,2	77,6	Mit 20 cem 78,4	Mit 50 cem 78,8	Mit 40 cem 79,4	33,1	77,2 — 79,4 = 2,2
Ol. Olivar. Provinc.	83,8	83,2	Mit 20 cem 83,9	Mit 50 cem 84,9	Mit 40 cem 83,9	33,0	83,2 — 84,9 = 1,7
Ol. Papaveris	140,3	137,7	Mit 50 cem 138,4	Mit 40 cem 139,5	Mit 50 cem 138,4	33,4	137,7 — 140,3 = 3,6
Ol. Rapae	100,5	98,6	Mit 20 cem 100,5	Mit 50 cem 104,2	Mit 40 cem 103,3	33,0	98,6 — 105,3 = 6,7
Ol. Ricini Italicum	84,4	84,5	Mit 20 cem 84,2	Mit 50 cem 84,0	Mit 40 cem 84,1	31,1	84,0 — 84,5 = 0,5
Ol. Ricini Ostindicum	84,8	85,2	Mit 20 cem 84,8	Mit 50 cem 84,5	Mit 40 cem 85,1	33,1	84,5 — 85,2 = 0,7
Ol. Sesami	110,9	108,0	Mit 20 cem 110,1	Mit 50 cem 111,7	Mit 40 cem 110,6	33,0	108,0 — 111,7 = 3,7
a) Ol. Lini (selbst hergestellt)	161,9	155,3	Mit 40 cem 170,6	Mit 50 cem 176,1	Mit 60 cem 180,9	36,0	161,9 — 180,9 = 19,0
b) Ol. Lini (käuf. anschein. echt)	148,8	146,5	Mit 40 cem 174,0	Mit 60 cem 180,1	Mit 80 cem 183,4	38,4	148,8 — 183,4 = 34,6

nicht wenig darüber, als ein sehr entschiedener Einspruch von Seiten des Herrn Dr. O. Schweissinger in Dresden erfolgte. *) Derselbe führt vor allem die schon von Hübl hervorgehobene Veränderlichkeit der Jodlösung in Ziffern vor, beweist die Veränderlichkeit durch Erhitzen ebenfalls ziffermässig und bringt dann sieben Leinöluntersuchungen, welche, mit verschieden starken Jodlösungen gemacht, verschiedene Jodzahlen lieferten.

Herr Dr. Schweissinger knüpft nun an diese mit Leinöl gemachten Versuche folgende Schlüsse und Spekulationen:

„Die durchaus verschiedenen Resultate, welche mit den verschieden starken Lösungen erhalten wurden, beweisen, dass es nicht gleichgültig ist, von welcher Konzentration man die Jodlösung nimmt etc.“

ferner:

1. *Die Hüblsche Jodlösung ist von zu grosser Veränderlichkeit, um als Titerflüssigkeit benützt werden zu können.*
2. *Die erhaltene Jodzahl giebt nicht allein die Menge des an das Öl gebundenen Jodes an, sondern sie ist die Summe aus diesem und dem bei den verschiedenen oben beschriebenen Prozessen gebundenen Jod.*
3. *Die erhaltenen Jodzahlen fallen bei konzentrierten Lösungen höher, bei verdünnteren niedriger aus, und auch die Zeit der Einwirkung ist von wesentlichem Einfluss auf die Jodzahl.*
4. *Es ist nicht möglich, aus der Jodzahl eines Öles, welche mit der Hüblschen Lösung bestimmt ist, einen Schluss zu ziehen auf die Menge der Beimischung eines Öles zu einem anderen.“*

Nachdem Herr Dr. Schweissinger nur mit Leinöl gearbeitet hatte und für die hier erhaltenen Misserfolge die Methode auch in ihrer Anwendung auf alle anderen Öle verantwortlich machte, so konnten wir uns einiger Zweifel in soweit gehende Spekulationen nicht erwehren; wir hielten es auch für unsere Pflicht, der Sache näher zu treten, weil wir die Jodaddition früher warm empfohlen hatten.

Um unsererseits die von Schweissinger aufgestellten Thesen zu prüfen, schien es uns notwendig, alle gebräuchlichen fetten Öle ins Bereich der Untersuchungen zu ziehen und besonders folgende Fragen ins Auge zu fassen:

- a) Wird bei Anwendung gleichen Öles dieselbe Jodzahl erzielt mit alter = schwächerer oder mit neuer = stärkerer Jodlösung?
- b) Ist die Jodzahl unabhängig von dem kleineren oder grösseren Jodüberschuss, nachdem Hübl ausdrücklich vorschreibt, dass die genommene Menge Jodlösung so gross sein müsse, um die Flüssigkeit noch nach zwei Stunden stark braun gefärbt erscheinen zu lassen?

Zur Beantwortung von a bestimmten wir die Jodzahlen ein und desselben Öles mit ein und derselben Jodlösung, nachdem sie drei Tage und wieder, nachdem sie acht Wochen alt war.

Zu b machten wir die Bestimmungen aller verfügbaren Öle mit drei verschieden grossen Mengen Jodlösung.

Vorstehende Tabelle enthält die gewonnenen Werte.

*) Pharm. Centralh. 1887, Nr. 12.

Erhebliche Differenzen bestehen also bei

Oleum Lini b	mit 34,6,
" " a	" 19,0,
" Jecoris Aselli alb.	" 10,5,
" " " citr.	" 7,2,
" Rapae	" 6,7,
" Helianthi	" 5,5,

während bei

Oleum Amygdalarum,
" Arachis,
" Gossypii,
" Nucis Juglandis,
" Olivarum,
" Papaveris,
" Ricini,
" Sesami,

die Jodzahlen Abweichungen von höchstens 3,8 ergeben.

Wenden wir uns den Schweissingerschen Thesen mit Zugrundelegung obiger Zahlen wieder zu, so kommen wir zu folgenden Richtigstellungen:

- ad 1. Die Veränderlichkeit der Hüblschen Jodlösung ist so leicht kontrollierbar, dass daraus kein Hindernis für Anwendung und Zuverlässigkeit der Methode erwächst.
- ad 2. Die erhaltene Jodzahl kann nur die Menge des an das Öl gebundenen Jodes ausdrücken; es hätten sonst bei Anwendung der anderthalbfachen und doppelten Menge Jodlösung höhere Zahlen resultieren müssen. (Eine nennenswerte Ausnahme macht nur das Leinöl).
- ad 3. Die erhaltenen Jodzahlen fallen bei konzentrierten Lösungen nur beim Leinöl höher und bei schwächeren dementsprechend niedriger aus, während sie sich bei allen anderen Ölen gleich bleiben.
- ad 4. Mit Ausnahme des Leinöles ist es sehr wohl möglich, die Vermischung zweier Öle, deren Jodzahlen nicht zu nahe beisammen liegen, mit der Hüblschen Methode zu erkennen.

Die Schlüsse des Herrn Dr. Schweisinger sind also insoweit, als sie sich nicht auf die nur mit Leinöl gemachten Versuche stützen, unzutreffend und lassen sich selbst bei Oleum Jecoris, Rapae, Helianthi nur in geringem Masse aufrecht erhalten. Für Olivenöl — und um das handelt es sich vor allen Dingen — wird die Hüblsche Jodadditionsmethode ein Kriterium bilden, wie wir es schärfer bis heute nicht weiter besitzen.

Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode.*)

Auf Grund von 15 mit Olivenöl und Aprikosenkernöl nach 2-, 24-, 48- und 72stündiger Einwirkung der Jodlösung auf die Öle erhaltenen Jodzahlen

*) Helfenb. Annalen 1891, 12.

behauptet Brüche*), dass die Jodzahlen, welche nach 24stündiger Einwirkung der Jodlösung auf die Öle erhalten werden, diejenigen Jodmengen angeben, welche von den Ölen aufgenommen werden können. Da die Jodzahlen in dem hiesigen Laboratorium immer nach einer 2stündigen Einwirkung der Jodlösung auf die Öle bestimmt worden sind, so musste die obige Mitteilung für uns von ganz besonderem Interesse sein. Wir haben daher zunächst die von Brüche ausgeführten Versuche teilweise wiederholt. Die hierbei erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Alter der Jodlösung in Tagen	20 ccm Jod- lösung entsprechen x ccm $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Lösung	Einwirkungs- dauer der Jodlösung in Stunden	Jodzahl
Oleum Olivarum I .	30	28,65	2	80,96
" "	"	"	24	82,52
" " II .	25	29,35	24	85,04
" "	"	"	48	85,34
" Lini	30	28,65	2	159,72
" "	"	"	24	176,82
Sebum	"	"	2	39,69
"	"	"	24	40,95
Balsam Copaivae . .	4	38,20	2	167,46
" "	25	29,35	24	193,83

Obwohl sich die vorstehenden Daten in der Hauptsache mit denen von Brüche deckten, so genügten sie uns doch nicht als Beweismittel für die von dem ersteren aufgestellte Behauptung. Da der Titer der Hübl'schen Jodlösung bekanntlich von Tag zu Tag abnimmt, so muss die Jodzahl bei einer 24stündigen Einwirkung der Jodlösung auf die Öle immer zu hoch gefunden werden, wenn man, wie wir es bei den oben angegebenen Zahlen gethan haben und wie es Brüche auch gemacht zu haben scheint, denjenigen Titer bei der Berechnung zu Grunde legt, welchen die Jodlösung zur Zeit des Mischens mit der Öllösung zeigte.

In den Helfenberger Annalen von 1887 haben wir allerdings bewiesen, dass aus der Veränderlichkeit der Hübl'schen Jodlösung kein Hindernis für die Anwendung und Zuverlässigkeit der Methode erwächst, und dass die Jodzahl nur die Menge des an das Öl gebundenen Jodes ausdrückt. Diese Thesen stützten sich aber auf Bestimmungen, welche nach der ursprünglichen Hübl'schen Vorschrift ausgeführt worden waren. In zwei Stunden verändert sich der Titer der Hübl'schen Jodlösung so wenig, dass die Jodzahl dadurch fast gar nicht beeinflusst wird.

*) Apotheker-Zeitung 1890, 493.

Da sich eine frische Jodlösung rascher verändert als eine ältere*) und da ferner ein Erwärmen**) der Lösung dieselbe Wirkung ausübt, so mussten wir, um unsere obigen Bedenken beweisen zu können, zunächst feststellen, ob der Einfluss dieser Umstände, soweit sie bei der Aufbewahrung der Hüblschen Jodlösung für gewöhnlich in Betracht kommen, innerhalb 24 Stunden so bedeutend ist, dass die Jodzahl dadurch erheblich beeinflusst werden kann. Ferner war noch nachzuweisen, ob Chloroform oder Tageslicht den Titer der Lösung beeinflussen. Die Resultate der diesbezüglichen Versuche sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Alter der Jodlösung in Tagen	20 ccm Jodlösung entsprachen x ccm $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	20 ccm Jodlösung + 10 ccm Chloroform entsprachen x ccm $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	20 ccm der 24 Stunden bei 20—24° C im Tageslicht aufbewahrten Jodlösung entsprachen x ccm $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	20 ccm der 24 Stunden bei 20—24° C im Dunkeln aufbewahrten Jodlösung entsprachen x ccm $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	20 ccm der 24 Stunden bei 14—15° C im Tageslicht aufbewahrten Jodlösung entsprachen x ccm $\frac{1}{10}$ Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung
1	39,8	39,8	38,9	38,9	39,3
25	29,35	29,35	28,85	28,85	29,0

Die vorstehenden Zahlen beweisen:

I. Alter und Temperatur haben, soweit sie bei der Aufbewahrung der Jodquecksilberlösung für gewöhnlich in Betracht kommen, auf die Veränderlichkeit des Titers derselben innerhalb 24 Stunden einen so grossen Einfluss, dass die Jodzahl dadurch nicht unerheblich beeinflusst werden muss.

II. Chloroform und Tageslicht beeinflussen den Titer derselben Lösung nicht.

Wir hatten jetzt noch zu beweisen, um wieviel die Jodzahl von den eben besprochenen Umständen, von der Einwirkungsdauer der Jodlösung und von einem grösseren oder geringeren Jodüberschuss beeinflusst wird und wie man die genauesten Jodzahlen erhält. Wir führten daher unter den verschiedenen Bedingungen mehrere Bestimmungen aus. Ausserdem berechneten wir eine jede Bestimmung, bei welcher die Jodlösung 24 Stunden oder länger eingewirkt hatte, dreimal und zwar:

I. unter Berücksichtigung des Titers, welchen die Jodlösung zur Zeit der Mischung mit dem Öle und

II. desjenigen, welchen dieselbe nach 24 resp. 48 Stunden zeigte.

*) Pharmaceutische Post 1884, 1030.

**) Pharmaceutische Centralhalle 1887, 147.

III. Wir nahmen an, dass der Titer der überschüssigen Hüblschen Jodlösung in demselben Verhältnis abnähme, wie der Titer des bei der gleichen Temperatur aufbewahrten Restes der Lösung und brachten bei Berechnung der Jodzahl eine entsprechende Menge Jod in Abzug.

Die Zahlen, welche erhalten wurden, sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Diese Daten beweisen:

I. Lässt man die Jodlösung 24 Stunden oder länger einwirken und legt man bei der Berechnung der Jodzahlen denjenigen Titer zu Grunde, welchen die Jodlösung zur Zeit des Mischens mit der Öllösung zeigte, so findet man immer eine zu hohe Jodzahl. Dieselbe ist um so höher, je höher die Temperatur, je jüngeren Datums die Hüblsche Jodlösung, je grösser der Jodüberschuss ist und je länger die Jodlösung einwirkt.

II. Legt man nach der gleichen Einwirkungsdauer der Jodlösung der Berechnung der Jodzahl denjenigen Titer zu Grunde, welchen die Jodlösung nach dieser Zeit zeigt, so bewirken Temperatur und Alter der Hüblschen Lösung das Gegenteil wie bei I. Die durch diese Art der Berechnung erhaltenen Jodzahlen dürften schon deswegen nicht richtig sein, weil man dann in vielen Fällen, wie die nachstehende Tabelle zeigt, bei einer 24stündigen Einwirkung der Jodlösung eine niedrigere Jodzahl finden würde, als bei einer zweistündigen.

III. Nimmt man an, dass der Titer der überschüssigen Hüblschen Jodlösung in demselben Verhältnis abnimmt, wie der Titer des Restes der unter möglichst gleichen Bedingungen aufbewahrten Lösung und bringt man die dieser Abnahme entsprechende Menge Jod bei der Berechnung der Jodzahl in Abzug, so wird die letztere durch die Temperatur während der Einwirkung, durch das Alter der Jodlösung und durch grösseren oder geringeren Jodüberschuss fast gar nicht oder doch nur sehr wenig beeinflusst. Die auf diese Weise erhaltenen Jodzahlen dürften daher der Wirklichkeit am nächsten kommen, d. h. diejenige Menge Jod ausdrücken, welche das Öl aufzunehmen vermag.

IV. Bei Olivenöl, Ölsäure, Talg und Schweineschmalz erhält man nach einer zweistündigen Einwirkung der Hüblschen Lösung eine Jodzahl, welche mit derjenigen, die unter den bei III angegebenen Bedingungen erhalten wird, fast vollständig übereinstimmt. Für praktische Zwecke dürfte daher eine zweistündige Einwirkung der Jodlösung auf dieselben vollständig genügen. Bei dem Leinöl, den Balsamen und Harzen erhält man dagegen nur dann eine annähernd genaue Jodzahl, wenn man in der unter III angegebenen Weise verfährt.

	Menge des ange- wandten Öles, Balsames oder Harzes	20 ccm Jodlösung entsprechen		Alter der Jod- lösung in Tagen	Dauer der Ein- wirkung der Jod- lösung in Stunden	
		x ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung	24 Stunden bei 20—24° C aufbewahrt x ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung			24 Stunden bei 14—17° C aufbewahrt x ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung
Ol. Olivar. I	0,305	37,90	37,20	37,55	8	2
„	0,320	„	„	„	„	„
„	0,327	„	„	„	„	„
„	0,355	„	„	„	„	„
„	0,319	„	„	„	„	24
„	0,319	„	„	„	„	„
„	0,3195	„	„	„	„	„
„	0,320	„	„	„	„	„
„	0,3275	„	„	„	„	„
„	0,3065	„	„	„	„	„
„ II	0,333	29,35	28,85	—	25	„
„	0,3415	„	„	—	„	48
„ III	0,3685	39,80	38,90	—	1	24
„	0,356	„	„	—	„	„
„	0,2435	„	„	—	„	48
„	0,3325	„	„	—	„	„
Adeps	0,4045	38,00	—	37,60	14	2
„	0,3850	„	—	„	„	24
Sebum	0,444	„	—	„	„	2
„	0,553	„	—	„	„	24
Ol. Lini	0,285	„	—	„	„	2
„	0,237	„	—	„	„	24
Bals. Cop.	0,3455	„	—	„	„	2
„	0,396	„	—	„	„	24
Resin. Pini	0,214	„	—	„	„	2
„	0,1685	„	—	„	„	24
Acid. oleïnic.	0,310	39,3	—	38,60	5	2
„	0,3165	„	—	„	„	24

Temperat. während der Ein- wirkung der Jodlösung in ° C	Die Jodlösung wirkte ein im Tageslicht oder Dunkeln	Zum Zurück- titrieren der überschüssig. Jodlösung wurden verbraucht x cem $\frac{1}{10}$ N.-Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung	Jodzahl, be- rechnet unter Zugrunde- legung desje- nigen Titors, welchen die Jodlösung zur Zeit des Mischens mit dem Öle zeigte	Jodzahl, berechnet unter Berücksichti- gung der Ab- nahme des Titors der über- schüssigen Jodlösung innerhalb 24 Stunden	Jodzahl, berechnet unter Zugrunde- legung des nach 24 St. gefundenen Titors der Jodlösung
20—24	Tageslicht	18,30	81,61	—	—
"	"	17,40	81,35	—	—
14—17	"	17,00	81,17	—	—
"	"	15,20	81,20	—	—
20—24	"	17,00	83,20	81,93	80,42
"	"	17,00	83,20	81,93	80,42
"	Dunkeln	17,10	82,67	81,40	79,89
"	"	17,00	82,93	81,67	80,16
14—17	Tageslicht	16,80	81,82	81,24	80,40
"	"	18,15	81,83	81,14	80,38
20—24	"	7,05	85,04	—	—
"	"	6,40	85,35	84,94	—
"	"	15,00	85,47	—	—
"	"	15,80	85,61	—	—
"	"	22,80	88,66	85,91	—
"	"	17,00	87,08	85,58	—
14—17	"	20,00	56,50	—	—
"	"	20,55	57,56	56,83	56,24
"	"	24,70	38,04	—	—
"	"	21,20	38,58	38,07	37,66
"	"	39,75	161,53	—	—
"	"	42,55	179,24	176,83	174,95
"	"	28,90	173,13	—	—
"	"	15,40	194,34	193,81	191,76
"	"	53,10	135,90	—	—
"	"	53,20	171,84	167,62	165,81
"	"	14,20	102,83	—	—
"	"	13,40	103,92	103,00	101,11

Die vorstehende Arbeit war schon zum grössten Teil vollendet, als wir von einer Arbeit Holdes*), welche sich mit demselben Gegenstande beschäftigte, Kenntnis bekamen. Nach Holdes Angaben ist ein bedeutender Jodüberschuss nötig, wenn man konstante Zahlen erhalten will. Ferner soll die Jodlösung bei trocknenden Ölen nicht über 8 Tage und bei nicht trocknenden nicht über 14 Tage alt sein.

Was nun die erste Angabe Holdes betrifft, so möchten wir hier nochmals auf eine frühere Arbeit von uns**) hinweisen, nach welcher ein sehr grosser Jodüberschuss nur auf die Jodzahlen der trocknenden Öle und zwar in erster Linie des Leinöles erheblichen Einfluss hat. Nach unseren Erfahrungen genügt es vollständig, wenn der Überschuss der Jodlösung bei den nicht trocknenden Ölen, bei Adeps und bei Sebum so gross ist, dass 10—20 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung zum Zurücktitrieren verbraucht werden. Bei den trocknenden Ölen ist die zugesetzte Menge Jodlösung eine genügende, wenn man zum Zurücktitrieren 20—30 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung verbraucht. Auf das Verhalten der Balsame, Harze und Gummiharze gegen Jodquecksilberlösung werden wir weiter unten zurückkommen,

Dem Alter der Hüblschen Jodlösung können wir gleichfalls nicht die Bedeutung beimessen, welche Holde ihr zuschreibt (s. d. obigen Tabellen). Ist der Titer der Lösung zurückgegangen, so hat man eben entsprechend mehr anzuwenden.

Fahrion***) empfiehlt, das Quecksilberchlorid und die Jodlösung erst jedesmal beim Gebrauche zu mischen und viermal so viel Jod anzuwenden, als zur Absorption gelangt. Hierzu möchten wir uns die Bemerkung erlauben, dass es allerdings aus Sparsamkeitsrücksichten ratsam ist, die Quecksilberchlorid- und die Jod-Lösung getrennt aufzubewahren, nicht aber die beiden Lösungen jedesmal erst beim Gebrauche zu mischen, weil der Titer der Mischung in den ersten 24 Stunden ziemlich rasch abnimmt. Wir verfahren schon seit längerer Zeit in der Weise, dass wir die beiden Lösungen getrennt aufbewahren und nur jedesmal soviel mischen, als in einigen Tagen verbraucht wird. Die Mischung wird aber erst nach 24 Stunden in Gebrauch genommen. Alle übrigen Ausführungen Fahrions erledigen sich durch das vorher Gesagte.

Zur Hüblschen Jodadditionsmethode.†)

Seit der Veröffentlichung unserer letzten Arbeit††) über die Hüblsche Jodadditionsmethode haben Holde††) und Fahrion*) je einen Beitrag zu diesem Thema geliefert.

*) Chem. Ztg. 1891. Repert. 227 u. Apoth. Ztg. 1891, 18.

**) Helfenberger Annalen 1887, 88.

***) Chemiker-Zeitung 1891, 1791.

†) Helfenb. Annal. 1892, 3.

††) Helfenberger Annalen 1891, 12.

†††) Chemiker Zeitung 1892, 1176.

*) Chemiker Zeitung 1892, 1472.

Holde verteidigt an der Hand verschiedener Versuche mit Leinöl, Mohnöl und Rüböl seine schon früher aufgestellte Forderung, bei der Bestimmung der Jodzahl einen Überschuss von 75 % Jod zu verwenden. Fahrion macht darauf aufmerksam, dass die im Überschuss angewandte Jodlösung nicht immer in demselben Masse abnimmt, wie die Hauptlösung, und dass ferner das Chloroform nicht immer indifferent gegen Jodlösung ist. Ferner glaubt er annehmen zu dürfen, dass die nach der Hüblschen Methode erhaltenen Jodzahlen gewöhnlich höher liegen, als die durch das wirkliche Jodadditionsvermögen der Öle bedingten Zahlen.

Die Holdeschen Forderungen glauben wir genügend widerlegt zu haben.*) Wir möchten aber noch darauf aufmerksam machen, dass der grosse Jodüberschuss, welchen Holde verlangt, nicht nur unnötig, sondern auch sogar nachteilig ist, da der Fehler, welcher in Folge der Abnahme des Titers der Jodlösung entsteht, dadurch nur vergrössert wird.

Zu der Fahrionschen Arbeit bemerken wir, dass uns bis jetzt noch kein Chloroform unter die Hände gekommen ist, welches gegen die Hüblsche Jodlösung nicht indifferent war. Gegen die von demselben Verfasser ausgesprochene Vermutung, dass die mit der Hüblschen Jodlösung erhaltene Jodzahl nicht das wirkliche Jodadditionsvermögen der Fette und Öle ausdrückt, sprechen die Zahlen, welche wir mit reiner Ölsäure**) erhalten haben.

Die weitere Angabe Fahrions, dass der Titer der Hauptlösung unter Umständen weniger rasch abnehme als die im Überschuss angewandte Jodlösung, kann dann zutreffen, wenn die Temperatur des Arbeitsraumes erheblichen Schwankungen unterworfen ist, da die Temperatur einer kleinen Menge Flüssigkeit durch derartige Schwankungen naturgemäss rascher und stärker beeinflusst wird, als die einer grösseren und da, wie wir bewiesen haben,***) Temperaturdifferenzen von ganz erheblichem Einfluss auf die Abnahme des Titers der Hüblschen Jodlösung sind.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsache und unter Berücksichtigung des möglichen Falles, dass einmal das Chloroform nicht ganz indifferent gegen die Jodlösung wäre, möchten wir der Hüblschen Jodadditionsmethode die folgende Fassung geben:

„Man bringt 3—4 g des zu untersuchenden Öles in ein kleines etwa 10 ccm fassendes Arzneigläschen mit breitem Rande und lässt, nachdem man das Gewicht des Gläschens mit Inhalt genau festgestellt hat, von den nichttrocknenden Ölen 7—8 Tropfen (etwa 0,3 g), von den trocknenden 5—6 Tropfen (etwa 0,2 g) in eine 500—700 ccm fassende Flasche mit sehr gut eingeschliffenem Glasstopfen fallen. Durch Zurückwiegen des Gläschens stellt man das Gewicht des Öles ganz genau fest.

Hat man die Jodzahl eines festen Fettes zu bestimmen, so bringt man 3—4 g desselben in eine kleine Schale oder ein kleines Becherglas, stellt das Gewicht der Schale oder des Becherglases

*) Helfenberger Annalen 1891, 12 u. dieses Dezzennium, S. 45.

**) Helfenberger Annalen 1892, 2.

***) Helfenberger Annalen 1891, 14.

mit Fett genau fest und bringt 0,3–0,4 g mit einem Glasstabe in die betreffende Flasche.

Das Öl bez. Fett löst man in 20 ccm Chloroform, setzt bei nicht trocknenden Ölen und bei festen Fetten 20 ccm, dagegen bei trocknenden Ölen 30 ccm Jodlösung, von der 20 ccm 30–36 ccm $\frac{1}{10}$ Normal Natriumthiosulfat-Lösung entsprechen, hinzu und stellt 24 Stunden gut verschlossen beiseite. Ist die Jodlösung schwächer, so hat man entsprechend mehr zu nehmen. Ausserdem bringt man noch je 20 ccm Jodlösung in zwei Glasstöpselflaschen, welche gleichfalls 500–700 ccm fassen, setzt je 20 ccm Chloroform hinzu und titriert die eine, nachdem man 20 ccm Jodkaliumlösung (1:10) und 200 ccm Wasser hinzugesetzt hat, sofort, während man die andere 24 Stunden gut verschlossen beiseite stellt. Die Jod-Chloroform- und die Jod-Öl- oder Jod-Fett-Chloroform-Mischung schwenkt man während der 24 Stunden einige Male um. Nach Ablauf dieser Zeit setzt man je 20 ccm Jodkaliumlösung und 200 ccm Wasser hinzu und titriert den Jodüberschuss mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung zurück.“

Aus den erhaltenen Werten berechnet man die Jodzahl auf die früher von uns angegebene Art und Weise.*) Zum besseren Verständnis möge es uns aber gestattet sein, die Berechnung hier an einem Beispiele zu zeigen:

Wir brachten 0,279 g Oleum Olivarum mit 20 ccm Jodlösung, die 33,95 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung entsprachen, und 20 ccm Chloroform unter den oben angegebenen Bedingungen zusammen. Mit einer Mischung von weiteren 20 ccm derselben Jodlösung und 20 ccm desselben Chloroforms verfahren wir gleichfalls, wie oben angegeben worden ist. Nach 24 Stunden waren zum Zurücktitrieren des überschüssigen Jodes der Jod-Öl-Chloroform-Mischung 15,80 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung erforderlich. Die Jod-Chloroform-Mischung entsprach nach derselben Zeit noch 33,55 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung. Sie hatte also eine 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Lösung entsprechende Menge wirksames Jod verloren. Da wir nun annehmen, dass das überschüssige Jod der Jod-Öl-Chloroform-Mischung in demselben Verhältnisse abnimmt, so musste dieselbe nach dem Ansatz

$$33,55:0,4 = 15,80:x$$

während der 24 Stunden soviel wirksames Jod verloren haben, als rund 0,19 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung entsprechen. Es würden demnach, wenn der Titer der Jodlösung unveränderlich wäre, nicht 15,80 ccm sondern 15,99 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung zum Zurücktitrieren verbraucht worden sein.

Die 0,279 g Ol. Olivarum hatten also eine Jodmenge addiert, welche $33,95 - 15,99 = 17,96$ ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung entsprach.

*) Helfenberger Annalen 1891, 15.

$$17,96 \times 0,0127 = 0,228092$$

$$0,279 : 0,228092 = 100 : x$$

$$x = 81,75.$$

Die Jodzahl des betreffenden Olivenöles war hiernach
81,75.

Dass die vorstehende Art und Weise der Berechnung die besten Resultate ergibt, haben wir im vorigen Jahre bewiesen.*) Wir betonen aber nochmals, dass das etwas umständliche Verfahren nur bei den trocknenden Ölen notwendig ist. Bei den nicht trocknenden Ölen und den festen Fetten genügt für praktische Zwecke eine Einwirkungsdauer von 2 Stunden. Man hat dann nur den Anfangstiter der Hüblschen Jodlösung bei der Berechnung zu Grunde zu legen. Das Olivenöl mit der Jodzahl 81,75 ergab unter diesen Bedingungen die Zahlen 81,33 und 81,64.

Im März und April dieses Jahres (1891) sind noch zwei weitere Arbeiten zur Jodadditionsmethode erschienen. Der Verfasser der einen ist Welmans,**) der anderen Gantter.***) Beide versuchen an die Stelle der alten Hüblschen eine haltbarere Lösung zu setzen. Der erstere schlägt zu diesem Zwecke zwei Lösungen vor. Er löst das Quecksilberchlorid und Jod entweder in einem Gemische aus gleichen Teilen Ather und Essigsäure oder Essigäther und Essigsäure. Die vom Verfasser angeführten Beleganalysen können, sowohl was die Haltbarkeit der Lösung anbetrifft als auch bezüglich der mit denselben erzielten Jodzahlen, als durchaus befriedigend bezeichnet werden.

Als Vorteile der neuen Lösungen führt er an:

„Die Lösungen brauchen nicht getrennt hergestellt und aufbewahrt zu werden; dieselben sind direkt nach der Fertigstellung verwendbar. Der Titer derselben ist, soweit Schlüsse bis jetzt zulässig sind, ein beständiger, oder wenigstens nur geringen Schwankungen unterworfen.“

Wir haben mit den beiden von Welmans vorgeschlagenen Lösungen und mit der alten Hüblschen Lösung je 4 Bestimmungen mit Olivenöl und mit Leinöl ausgeführt. Bei der Hälfte der Bestimmungen liessen wir die Lösung auf das Öl zwei Stunden und bei der anderen Hälfte 24 Stunden einwirken. Ausserdem stellten wir noch die Abnahme des Titers der Lösungen innerhalb 24 Stunden fest. Die durch 24stündige Einwirkung der Jodlösung erhaltenen Zahlen sind in der oben angegebenen Weise berechnet.

Wir erhielten die nachstehenden Werte:

Jod in Essigsäure-Äther gelöst:

$$20 \text{ ccm} = 37,35 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung.}$$

*) Helfenberger Annalen 1891, 16 u. 17 (dieses Dezennium S. 49 u. 50).

**) Pharmaceutische Zeitung 1893, 219.

***) Zeitschrift für analytische Chemie, durch Süddeutsche Apotheker-Zeitung 1893, 133 u. 145.

Dieselbe Lösung nach 24 Stunden:

20 ccm = 37,05 ccm $\frac{1}{10}$ N-Na₂S₂O₃-Lösung.

Jod in Essigsäure-Essigäther gelöst:

20 ccm = 39,70 ccm $\frac{1}{10}$ N-Na₂S₂O₃-Lösung.

Dieselbe Lösung nach 24 Stunden:

20 ccm = 39,60 ccm $\frac{1}{10}$ N-Na₂S₂O₃-Lösung.

Ursprüngliche Hüblsche Lösung:

20 ccm = 33,95 ccm $\frac{1}{10}$ N-Na₂S₂O₃-Lösung.

Dieselbe Lösung nach 24 Stunden:

20 ccm = 33,55 ccm $\frac{1}{10}$ N-Na₂S₂O₃-Lösung.

Die Veränderlichkeit der ursprünglichen Hüblschen Lösung ist demnach am grössten, die der Jod-Essigsäure-Essigäther-Lösung am geringsten.

Alle drei Lösungen waren 2 Tage alt. Die Bestimmungen wurden hintereinander ausgeführt, so dass die Temperatur und sonstigen Bedingungen vollständig gleich waren.

		Jodzahlen			
		Ol. Olivarum		Ol. Lini	
Jod in Essig- säure-Äther gelöst	2 St. Einwirkung	83,21	83,07	160,50	155,48
	24	83,01	83,64	184,16	184,72
Jod in Essig- säure-Essig- äther gelöst	2	81,50	81,09	166,96	165,68
	24	81,91	82,63	177,45	175,31
Ursprüngliche Hüblsche Lösung	2	81,33	81,64	157,99	157,05
	24	81,67	81,75	175,92	176,78

Die mit den von Welmans angegebenen Lösungen erhaltenen Werte zeigen eine weniger gute Übereinstimmung, als die mit der ursprünglichen Hüblschen Lösung erhaltenen. Sie müssen zum Teil sogar als unbefriedigend bezeichnet werden. Hierzu kommt noch, dass das Aufsaugen der neuen Jodlösungen durchaus nicht zu den Annehmlichkeiten gehört. Dieser Übelstand macht sich besonders dann geltend, wenn man eine grössere Anzahl Bestimmungen hintereinander ausführt. Beim Aufsaugen der ursprünglichen Hüblschen Lösung machen sich Belästigungen wenig oder gar nicht bemerkbar. Im übrigen beweisen die obigen Werte wieder*), dass bei den trocknenden Ölen eine 2 stündige Einwirkung des Jodes nicht genügt.

*) Helfenberger Annalen 1891, 17 (dieses Dezennium S. 50).

Aus den ebengenannten beiden Gründen können wir einen Ersatz der alkoholischen Jodlösung durch eine Jod-Essigsäure-Äther- oder Jod-Essigsäure-Essigäther-Lösung durchaus nicht empfehlen. Dagegen empfiehlt es sich, aus Sparsamkeitsrücksichten, wie wir schon früher*) hervorgehoben haben, die Jodlösung und die Quecksilberchloridlösung getrennt aufzubewahren und nur jedesmal soviel zu mischen, dass das Gemisch höchstens 8 Tage alt wird.

Die getrennte Aufbewahrung der beiden Lösungen und die Verzögerung der Ingebrauchnahme um 24 Stunden haben wir nie als Belästigung empfunden.

Inbetreff der übrigen von dem Verfasser aufgeworfenen Fragen (Einwirkungsdauer, Jodüberschuss) verweisen wir auf unsere im vorigen Jahre veröffentlichte Arbeit „Zur Hüblschen Jodadditionsmethode“**), in welcher dieselben ausführlich an der Hand zahlreicher Belege beantwortet sind.

Gantter schlägt zur Bestimmung der Jodzahl eine Lösung von 10 g Jod in 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff vor, welche er direkt ohne jeden weiteren Zusatz auf das Öl einwirken lässt. Nach den Angaben des Verfassers der betreffenden Arbeit sollen die Lösung haltbar und die Zahlen, welche man nach einer Einwirkungsdauer von 40–50 Stunden erhält, konstant sein.

Er führt nur eine mit Leinöl ausgeführte Beleganalyse an!! Hier nach hat dasselbe die Jodzahl 76,2! Trotzdem die Gründe, welche Gantter gegen die Hüblsche und für seine Lösung ins Feld führt durchaus ungenügend, ja zum Teil sogar falsch sind, wie wir weiter unten zeigen werden, haben wir seine Angaben doch einer experimentellen Prüfung unterworfen. Wir erhielten die nachstehenden Werte:

Titer der Lösung: 50,0 ccm = 44,65 N.-Na₂S₂O₃-Lösung,
nach 24 St. „ „ „ 50,0 ccm = 44,65 „ „ „ „

Einwirkungs- dauer	Jodzahlen			
	Oleum Olivarum		Oleum Lini	
	I	II	I	II
2 Std.	34,89	36,78	72,26	59,61
40 „	43,52	37,70	76,57	70,50

Der Titer der Jod-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ist demnach, wie die obigen Zahlen beweisen, sehr beständig, dagegen zeigen die Jodzahlen, welche man mit derselben erhält, selbst nach 40 Stunden noch ganz bedeutende Schwankungen. Die eine der für Ol. Lini erhaltenen Zahlen kommt der von Gantter angegebenen ziemlich nahe. Aber abgesehen

*) Helfenberger Annalen 1891, 19.

**) Helfenberger Annalen 1891, 12 (dieses Dezennium S. 45).

davon, dass die Werte unter einander nicht übereinstimmen, liegen sie auch viel zu niedrig. Die Belästigung, welche die Lösung beim Aufsaugen bewirkt, sei nur nebenher erwähnt. Gantter glaubt allerdings durch eine Anzahl Versuche mit Leinöl, Schweineschmalz und gesättigten Fettsäuren nachgewiesen zu haben:

„Dass das Quecksilberchlorid bei der Hüblschen Methode in die Reaktion eingreift, und dass daher (!) die nach derselben gefundenen Jodzahlen nicht das wahre Jodadditionsvermögen der Fette ausdrücken.“

Er sagt dann weiter:

„Diese Thatsache (?) steht auch im Einklang mit der auffallenden Erscheinung, dass viele Fette und Öle nach der Hüblschen Methode eine weit über 100 gehende Jodzahl ergeben, während reine Ölsäure überhaupt nur 90 pCt addieren kann (!).“

Die obigen Folgerungen Gantters sind teils schon seit Jahren bekannte Thatsachen, teils sind sie direkt falsch. Dass die Quecksilberchlorid-Lösung bei der Hüblschen Methode in die Reaktion eingreift, hat schon Hübl nachgewiesen. Derselbe*) sagt wörtlich:

„Dieses Gemisch (Jod-Quecksilberchloridlösung) reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die ungesättigten Fettsäuren unter Bildung von Chlor-Jod-Additionsprodukten.“

Er erkannte z. B. das unter diesen Bedingungen erhaltene Produkt der Ölsäure als Chlor-Jodstearinsäure. Ferner hat Hübl*) schon nachgewiesen, dass eine Jodlösung ohne Quecksilberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge, bei hoher Temperatur aber sehr ungleichmässig auf Fette einwirkt und dass auf 2 Atome Jod mindestens 1 Mol. Quecksilberchlorid nötig ist, um das gesamte Jod auszunützen. Er hat auch gleichzeitig darauf hingewiesen, dass es unter den bei seiner Methode einzuhaltenden Bedingungen vollständig gleichgiltig ist, ob nur Jod oder Jod und Chlor und in welchem Verhältnisse beide in die Verbindung eintreten. Der Umstand, dass Gantter bei einem höheren Quecksilberchloridzusatz, als ihn Hübl vorschreibt, etwas höhere, ja in einigen Fällen ziemlich viel höhere Jodzahlen gefunden hat, beweist für jemanden, der mit derartigen Bestimmungen vertraut ist und die Arbeit mit Aufmerksamkeit gelesen hat, nur das eine, dass man bei der Hüblschen Jodadditionsmethode bestimmte Bedingungen einhalten muss, aber durchaus nicht, wie Gantter behauptet, „dass die nach derselben gefundenen Jodzahlen nicht das wahre Jodadditionsvermögen der Fette ausdrücken.“ Wie er dann aber noch behaupten kann, es sei eine „auffallende“ Erscheinung, dass viele Fette nach der Hüblschen Methode eine über 100 liegende Jodzahl zeigten, während reine Ölsäure überhaupt nur 90 pCt Jod addieren könne, ist uns unerfindlich.

*) Pharmaceutische Post 1884, 1030.

Gantter scheint ganz vergessen zu haben, dass verschiedene Öle und Fette auch Fettsäuren der Ölsäurereihe mit niedrigerem Molekulargewicht als die Ölsäure und vor allem, dass eine Anzahl Öle und Fette auch Säuren der Sorbinsäurereihe, deren Glieder bekanntlich 4 Halogenatome addieren können, enthalten. So vermag z. B. ein Molekül Linolsäure $C^{18}H^{32}O^2$ 280 vier Atome Jod $4 J$ 508 zu addieren. Die theoretisch mögliche Jodzahl beträgt also 181,42. Übrigens hat schon Hübl*) in der Begründung seiner Methode auf dieselbe Thatsache aufmerksam gemacht.

Wir würden uns freuen, wenn die vorstehenden Zeilen dazu beitragen, dass ähnliche „Verbesserungsvorschläge“ zur Jodadditionsmethode, wie sie Gantter gemacht hat, in Zukunft unterblieben. Dieselben bewirken höchstens, dass die Brauchbarkeit der so vorzüglichen Hüblschen Jodadditionsmethode vielleicht für kurze Zeit in Frage gestellt wird.

Über Bromzahlen.**)

Schon öfter ist der Versuch gemacht worden, die Jodzahlen bei der Untersuchung der Fette und Öle durch die Bromzahlen zu ersetzen. Keine der vorgeschlagenen Methoden hat aber bis jetzt allgemeine Aufnahme gefunden. Das letztere gilt auch von dem durch Schlagdenhauffen und Braun***) angegebenen Verfahren, bei welchem manche Mängel der früheren Methoden vermieden sind.

Wir geben das Verfahren hier wieder.

„Man löst etwa 2,5 g Öl in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu einem bestimmten Volumen, z. B. 50 ccm, und versetzt einen aliquoten Teil der Lösung, etwa 10 ccm, nach und nach mit einer Lösung von Brom in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, bis die gelbe Färbung selbst nach dem Schütteln bleibend ist. Sodann fügt man verdünnte Jodkaliumlösung und Stärkekleister hinzu und titriert das freie Jod mit Natriumthiosulfat. Die von 1,0 Öl absorbierte Brommenge ist die Bromzahl des Öles.“

Wir erhielten nach dieser Methode die nachstehenden Bromzahlen:

Lösung von Brom in Chloroform.		
Ol. Olivarum	Ol. Cocos	Ol. Lini
51,62	6,9	88,82
51,93	6,9	90,10
51,93	6,7	89,07

*) Pharmaceutische Post 1884, 1030.

***) Helfenb. Annal. 1891, 34.

**) Journ. Pharm.-Chim. 1891, 5. Sér. 23, 97 durch Chemik. Ztg. Rep. 1891, 83.

Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff.

Ol. Olivarum

49,63 49,12 49,00 49,38

Die mit der Lösung von Brom in Chloroform erhaltenen Zahlen stimmen, wenn man vom Leinöl absieht, untereinander ziemlich gut überein. Trotzdem wird die Bestimmung der Bromzahl die Hüblsche Jodadditionsmethode nach unserer Ansicht kaum verdrängen, da sie die letztere weder an Einfachheit noch an Genauigkeit übertrifft, und da es sich mit der Hüblschen Lösung bedeutend angenehmer arbeitet. Ausserdem geht der Titer einer Lösung von Brom in Chloroform sehr rasch zurück.

Die mit der Brom - Schwefelkohlenstofflösung erhaltenen Zahlen befriedigen nicht. Hierzu kommt, dass das Arbeiten mit einer derartigen Lösung durchaus nicht zu den Annehmlichkeiten gehört. An Haltbarkeit übertrifft sie allerdings die Brom-Chloroformlösung.

Hübl's Jodlösung und ihre Modifikation durch Waller.*)

Die Ausführung von Bestimmungen nach der Hüblschen Jodadditionsmethode gehört zu den uns am meisten beschäftigenden Arbeiten, da wir sie zur Kontrolle von Ölen und Fetten beim Einkauf anwenden.

Es kann deshalb nicht Wunder nehmen, wenn Veröffentlichungen, welche diese Methode betreffen oder die derselben noch anhaftenden Mängel zu beseitigen suchen, unser Interesse erwecken, und wenn wir die gemachten Vorschläge versuchsweise sofort praktisch anwenden.

Im Jahre 1895 erschien in der Chemiker-Zeitung**) eine längere Arbeit von Waller-Stockholm, welche sich damit befasst, die durchaus nicht so einfachen und auf der Hand liegenden Reaktionen, die bei der Aufnahme von Jod durch Öle und Fette vor sich gehen, zu studieren.

Beim Mischen der Sublimatlösung und Jodlösung entsteht anscheinend eine Chlorjodverbindung und zwar entweder JCl = einfach Chlorjod oder JCl_3 = dreifach Chlorjod, in denen das Jod gegen Stärkelösung nicht mehr reagiert. Diese Chlorjodverbindung ist es, welche die Addition von Jod in das Molekül der Ölsäureverbindung erleichtert. Diese Annahme bestätigen einige von uns ausgeführte Titrationen, die wir sowohl mit der gewöhnlichen Hüblschen Jodlösung, als auch mit der mit Salzsäure versetzten, die der obengenannte Verfasser vorschlägt, ausführten.

Nachstehend die Resultate:

Hüblsche Jodlösung ohne Zusatz von K J

20 ccm verbrauchten 10,3 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$.

*) Helfenb. Annal. 1895, 66.

**) Chemiker-Zeitung 1895 S. 1786, 1787, 1831, 1832.

Hübische Jodlösung mit Zusatz von K J

20 ccm verbrauchten 37,65 ccm $\frac{1}{10}$ Na₂ S₂ O₃.

Hübische Jodlösung ohne Zusatz von K J

mit H Cl 20 ccm verbrauchten 11,6 ccm $\frac{1}{10}$ Na₂ S₂ O₃.

Hübische Jodlösung mit Zusatz von K J

mit H Cl 20 ccm verbrauchten 40,1 ccm $\frac{1}{10}$ Na₂ S₂ O₃.

Auch wir studierten, wie schon früher, *) die Veränderungen, welchen die Hübische Jodlösung bei längerer Aufbewahrung unterliegt, und fanden, dass sie unter Zusatz von Salzsäure hergestellte grössere Haltbarkeit zeigt. Nachstehend die Versuchsreihen, welche sich über einen Monat erstreckten.

		Hübische Lösung.	Hübische Lösung mit Salzsäure.			
d. 25.	XI. 95	20 ccm 39,50	20 ccm 39,50	ccm $\frac{1}{10}$	Na ₂	S ₂ O ₃
d. 27.	XI. 95	„ „ 38,20	„ „ 39,45	„ „ „	„ „	„ „
d. 31.	XI. 95	„ „ 38,00	„ „ 39,25	„ „ „	„ „	„ „
d. 4.	XII. 95	„ „ 37,10	„ „ 39,00	„ „ „	„ „	„ „
d. 7.	XII. 95	„ „ 36,15	„ „ 38,75	„ „ „	„ „	„ „
d. 12.	XII. 95	„ „ 34,65	„ „ 38,70	„ „ „	„ „	„ „
d. 15.	XII. 95	„ „ 33,95	„ „ 38,00	„ „ „	„ „	„ „
d. 21.	XII. 95	„ „ 32,90	„ „ 37,60	„ „ „	„ „	„ „
d. 25.	XII. 95	„ „ 30,05	„ „ 37,60	„ „ „	„ „	„ „
		Abnahme in einem Monat	Abnahme in einem Monat			
		um 9,45 ccm $\frac{1}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃	um 1,90 ccm $\frac{1}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃			

Wir bestimmten mit der modifizierten (salzsäurehaltigen) Hübischen Jodlösung bei einer grossen Anzahl von verschiedenen Ölen und Fetten die Jodzahlen und bitten die gefundenen Werte in der umstehenden Tabelle einzusehen:

(Siehe Tabelle auf S. 61 u. 62.)

*) Helfenberger Annalen 1891 S. 12 (dieses Dezennium S. 45) und 1892, S. 3 (dieses Dezennium S. 51).

	Jodzahl mit Hübl- scher Lösung er- halten.	Jodzahl mit modi- fizierter Hüblscher Lösung erhalten.
Adeps suillus	48,953	49,389
„ „	49,388	49,301
„ „	64,44	62,07
„ „	63,23	62,91
Sebum ovile	36,948	35,571
„ „	37,017	35,968
„ „	37,53	36,82
„ „	37,14	36,41
„ „	38,57	38,396
„ „	38,35	38,194
„ „	37,978	35,79
„ „	37,703	35,41
„ „	37,475	35,918
„ „	37,365	35,858
Sebum bovinum	39,21	39,006
„ „	39,567	38,848
Acidum oleïnicum album	81,156	80,93
„ „ „ „	80,458	80,662
„ „ „ „ flavum	88,01	88,346
„ „ „ „	89,062	88,322
Oleum Amygdalarum dulcium Anglicum D. A. III.	93,768	95,554
„ „	93,92	95,396
„ „ Fettsäuren daraus	95,074	95,25
„ „ „ „	94,234	94,202
„ „ dulcium gallicum	98,64	99,65
„ „ „ „	98,134	99,058
„ „ Fettsäuren daraus	97,542	98,558
„ „ „ „	98,472	98,558
„ Jecoris Aselli album	131,73	121,66
„ „ „ „	133,32	121,63
„ „ „ „ Fettsäuren daraus	136,18	121,68
„ „ „ „ „	135,18	123,17
„ „ „ „ citrinum	135,04	124,70
„ „ „ „	135,33	125,00
„ „ „ „ Fettsäuren daraus	134,22	129,19

	Jodzahl mit Hübl- scher Lösung er- halten.	Jodzahl mit modi- fizierter Hüblerscher Lösung erhalten.
Oleum Jecoris Aselli citrinum		
Fettsäuren daraus	135,72	124,11
„ Lini	185,53	169,87
„ „	187,14	168,82
„ nucum Juglandis	144,85	132,19
„ „ „	145,14	131,41
„ „ „ Fettsäur. dar.	146,78	139,15
„ „ „ „ „	145,85	140,95
„ Oliv. Provinciale	81,31	83,962
„ „ „	81,888	83,776
„ „ „	81,935	83,975
„ „ „	80,948	81,552
„ „ „	80,232	80,818
„ „ „ Fettsäur. dar.	84,166	84,884
„ „ „ „ „	83,626	84,236
„ „ album, gebleicht	76,438	78,272
„ „ „ „	76,627	77,886
„ „ „ Fettsäuren daraus	79,312	80,768
„ „ „ „ „	78,902	81,124
„ „ viride denaturiert	81,724	81,716
„ „ „ „	81,888	80,84
„ „ „ „ Fettsäur. dar.	84,563	85,516
„ „ „ „ „	84,666	85,43
„ Papaveris	137,11	131,92
„ „	137,28	131,68
„ „ Fettsäuren daraus	140,49	134,13
„ „ „ „	138,22	134,94
„ Raparum	96,212	97,546
„ „	97,31	97,438
„ „ Fettsäuren daraus	103,29	101,22
„ „ „ „	102,20	101,31
„ Ricini Italicum	82,41	82,65
Harzöl	59,99	39,608
„	59,604	38,771
Himbeerkernöl	156,13	150,38
„	160,05	153,36
„ Fettsäuren daraus .	162,13	154,45
„ „ „ „ .	161,27	152,97

Beim Vergleich der Zahlen wird man der Behauptung Wallers, dass die mit der modifizierten = salzsäurehaltigen Jodlösung erhaltenen Werte im allgemeinen mit denen übereinstimmen, welche man mit der Hübl'schen Originallösung bekommt, widersprechen dürfen; denn zumeist liegen die ersteren höher, teilweise auch niedriger und nur manchmal stimmen sie mit jenen überein.

Da mit den angeführten Versuchen noch nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, welche der beiden Jodlösungen die grössere Uebereinstimmung der Zahlen unter sich aufzuweisen habe, so gingen wir zur Beantwortung dieser Frage von je einer Sorte Schweinefett, Hammeltalg und Provenceröl aus und machten damit und mit beiden Jodlösungen in zwei parallelen Reihen eine grössere Anzahl vergleichender Bestimmungen. Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse:

	Jodzahl mit Hübl'scher Originallösung.	Jodzahl mit modifizierter Hübl'scher Lösung.
Oleum Olivarum Provinciale	82,100	81,954
" " "	82,360	82,610
" " "	83,014	83,198
" " "	82,086	82,315
" " "	82,918	82,488
" " "	82,548	81,690
" " "	81,512	82,232
" " "	82,232	83,110
" " "	82,460	81,973
" " "	82,400	82,247
niedrigste und höchste Zahl	81,512—83,014	81,690—83,198
Differenz	1,502	1,508
Adeps suillus D. A. III.*)	48,894	48,822
" " " "	49,709	49,067
" " " "	48,236	49,656
" " " "	49,371	49,082
" " " "	49,012	49,581
" " " "	48,942	49,389
" " " "	48,942	49,779
" " " "	49,529	49,067
" " " "	48,443	49,787
" " " "	49,354	49,212
niedrigste und höchste Zahl	48,236—49,709	48,822—49,787
Differenz	1,473	0,965

*) Selbst ausgelassen.

	Jodzahl mit Hüb- scher Original- Lösung.	Jodzahl mit modi- fizierter Hüblicher Lösung.
Sebum ovile D. A. III*).....	38,260	36,678
" " " "	37,563	37,171
" " " "	37,790	37,272
" " " "	37,872	36,735
" " " "	37,187	37,202
" " " "	37,277	37,177
" " " "	38,156	37,165
" " " "	37,595	37,064
" " " "	37,915	37,042
" " " "	38,418	36,590
niedrigste und höchste Zahl	37,187—38,418	36,590—37,272
Differenz	1,231	0,682

Nach diesen Werten kann man noch nicht mit Sicherheit behaupten, dass die modifizierte Lösung Zahlen lieferte, welche mehr unter sich übereinstimmten, wie die der Original-Jodlösung, wenn auch zugegeben werden muss, dass die gewonnenen Ergebnisse die Wallersche Modifikation sehr beachtenswert erscheinen lassen. Wir denken, dass weitere Studien in dieser Richtung zu einer sicheren Entscheidung führen werden.

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse glauben wir die Berechtigung unserer Eingangs aufgestellten Behauptung, dass Hübls Jodadditionsmethode bis heute eine wirkliche Verbesserung noch nicht erfahren hat, nachgewiesen zu haben, aber auch dass auf dem Gebiete der Fettuntersuchung das Hüblsche Verfahren das Beste ist, was wir bis jetzt besitzen.

Acetylzahlen.

Die von Benedikt ausgearbeitete Methode schien anfänglich eine Konkurrenz der Jodaddition zu werden, sofern sie gut übereinstimmende Werte lieferte. Eine grössere Übereinstimmung als nach dem Hüblichen Verfahren konnte aber nicht erzielt werden, ausserdem war die Ausführung viel umständlicher als dort, so dass von einer dauernden Anwendung abgesehen wurde (Helfenb. Annal. 1892, 79).

*) Selbst ausgelassen.

Refraktometermessungen.

Von *Zeiss* zuerst für Butter unter Anwendung eines von ihm erfundenen Instrumentes eingeführt, wurden diese Messungen später auch auf andere Fette und Öle ausgedehnt. Das Kapitel ist noch nicht abgeschlossen, so dass sich heute noch nicht sagen lässt, ob die durch Refraktion erhaltenen Werte die verschiedenen Stoffe soweit charakterisieren, um die damit verbundene Mühe zu rechtfertigen. Wir selbst wenden diese Messung erst seit ungefähr zwei Jahren an, wollen sie aber, um ein Urteil aus eigener Anschauung zu gewinnen, vorläufig noch beibehalten. Soviel dürfen wir heute schon berichten, dass die Refraktion nach *Zeiss* die verschiedenen Stoffe nicht scharf zu charakterisieren vermag. Die von uns gewonnenen Werte finden sich Helfenb. Annal. 1895, 58.

Die Glyceride und ihre Säuren.

Dem Vergleich derselben in Bezug auf ihr Verhalten widmeten wir zwei grössere Studien. In der älteren (Helfenb. Annal. 1888, 127) bestimmten wir nur die Jodzahlen, die Schmelz- und Erstarrungspunkte und hielten zur Gewinnung der an letzter Stelle genannten das Verfahren ein, jene Temperatur als Erstarrungspunkt anzusehen, bei welcher Trübung der vorher klaren, geschmolzenen Masse eintritt. Wir machten bei dieser Arbeit den Fehler, die Fettsäuren aus beliebigen Fetten und Ölen und nicht aus denselben Stoffen herzustellen, von welchen wir bereits die Werte, auf welche wir Gewicht legten, besaßen. Infolgedessen können auch die Ergebnisse der Arbeit nicht so instruktiv sein, als sie es im andern Fall sein müssten; doch konnte festgestellt werden, dass die Werte der Glyceride wenig von denen ihrer Säuren abwichen, jedenfalls nicht so viel, um daraus ein Glycerid oder seine Säure identifizieren zu können.

Bei unserer, demselben Thema gewidmeten späteren Arbeit (Helfenb. Annalen 1895, 58) machten wir die Bestimmungen mit bestimmten Glyceriden und mit den aus diesen hergestellten Fettsäuren. Die beiderseitigen Werte korrespondierten also und mussten für die Beurteilung der beiden Gruppen massgebend sein. Nachstehend lassen wir die Originalarbeit folgen.

Die Glyceride und ihre Säuren.*)

Schon seit Jahren verfügen wir hier über eine Öl-Sammlung, um stets Vergleiche mit Normal-Produkten anstellen zu können. Diese Sammlung wurde wiederholt ergänzt, so auch in jüngster Zeit. Wir benützten die Gelegenheit, die verschiedenen Sorten nach sämtlichen Methoden, soweit die heutige Wissenschaft sie an die Hand giebt, zu prüfen, um damit in übersichtlicher Weise eine möglichst vollständige, zum Vergleich geeignete Arbeit zu liefern.

Im allgemeinen sind die Öl- und Fettsorten die schon früher von uns untersuchten. Neu sind hinzugekommen: Arachis-Öle verschiedener Abstammung und ferner ein selbst dargestelltes fettes Öl aus den hier abfallenden Kernen der Himbeeren. Dieses letztere Öl riecht angenehm nach Himbeeren, erstarrt leicht und kann in einen festen und flüssigen Teil durch Filtrieren mühelos getrennt werden. Obwohl die Untersuchung dieses Öles, welches wir nur der Rarität wegen herstellten, keinen praktischen Wert hatte, so hielten wir dieselbe doch für interessant genug, um sie auszuführen und die Resultate in die nachstehende Tabelle einzureihen.

Bekanntlich bestehen zwischen den Ölen und den daraus hergestellten Fettsäuren Unterschiede, die man zum Teil, aber nicht vollständig kennt. Diese Lücke suchten wir dadurch auszufüllen, dass wir aus allen uns zur Verfügung stehenden Fetten und Ölen die Säuren herstellten und diese genau so prüften, wie die respektiven Öle selbst. Die Prüfung bestand in der Bestimmung:

- a) des Schmelzpunktes,
- b) des Erstarrungspunktes,
- c) des spezifischen Gewichtes bei 90° C,
- d) der Jodzahl,
- e) der Refraktometerzahl nach *Zeiss*, zumeist bei 25, 40 und 50° C und in einzelnen Fällen
- f) der Säure-, Ester- und Verseifungszahl.

Das spezifische Gewicht bei 90° C stellten wir fest, um zwischen den festen und flüssigen Fetten und Ölen Vergleiche ziehen zu können und die Säure-, Ester- u. s. w. Zahlen bestimmten wir nur in einzelnen Fällen, weil sie im allgemeinen viel weniger Anhalte zur Beurteilung bieten als die Jodzahl, Refraktometerzahl u. s. w.

Die einzelnen Methoden führten wir in folgender Weise aus:

Bestimmung des Schmelzpunktes: Sie wurde in einer 0,5 mm weiten Kapillare vorgenommen. Die gefüllte Kapillare liessen wir in Wasser eintauchen, erhitzen dieses langsam und sprachen denjenigen Grad als Schmelzpunkt an, bei welchem das im Rohr enthaltene Fett in die Höhe stieg.

Bestimmung des Erstarrungspunktes: Wir hielten dabei die in den *Annalen* 1894 Seite 5 angegebene Methode ein, nahmen aber an Stelle der Rundkolben 40 mm weite und 120 mm hohe Reagiergläser, da sich diese leichter und bequemer reinigen lassen. Wir gebrauchten dabei die Vorsicht, das Thermometer immer gleich tief in das Fett eintauchen zu lassen.

Das spezifische Gewicht stellten wir mit der *Mohr-Westphalschen*

*) Helfenberger *Annalen* 1895, 58.

Wage fest. Der Cylinder mit dem zu bestimmenden Fett oder Öl befand sich in einem Paraffinbade, welches auf einer Temperatur von 90° gehalten wurde. Der zur Wage gehörige Senkkörper wurde von Herrn *Westphal* eigens für diesen Zweck für uns angefertigt. Die gewonnenen Zahlen beziehen sich auf Wasser von 90° .

Die Jodzahl bestimmten wir so, wie wir schon öfter angaben. Wir benützten ungefähr 0,25 g Öl oder Fett und lösten dieses in 20 ccm Chloroform. Die *Hübische* Jodlösung war nicht unter 48 Stunden alt. 20 ccm davon erforderten 34 bis 40 ccm $\frac{1}{10}$ N-Natrium-Thiosulfatlösung. Bei denjenigen Ölen, bei welchen die Jodzahl 100 überschreitet, nahmen wir die doppelte Menge Jodlösung. Einwirken liessen wir in der Regel 2 Stunden lang, bei einigen Sorten dagegen 24 Stunden; stets wurde daneben ein blinder Versuch zur Feststellung des Titers gemacht. Die Thiosulfatlösung stellten wir nach dem Vorschlag von *Meinecke**) gegen Kaliumbijdodat ein, das als Urmass von ausgedehnter Anwendbarkeit zu empfehlen ist und von der Firma *E. Merck* in ausgezeichnete Reinheit in den Handel gebracht wird. Wir benützten eine Lösung, welche im Liter 3,2405 g Kaliumbijdodat enthält. Versetzt man 20 ccm dieser Lösung mit 2 g karbonatfreiem Jodkalium und $\frac{1}{2}$ ccm Salzsäure (25 pCt) so wird pro 1 ccm 0,0127 g Jod frei, entsprechend einer $\frac{1}{10}$ N-Jodlösung. Das Thiosulfat reinigen wir ebenfalls nach dem Vorschlag von *Meinecke***) durch Verreiben mit Alkohol; es wird dadurch ein Präparat mit normalem Wassergehalt, das direkt quantitativ zur Herstellung von Normal-Lösung verwandt werden kann, erhalten.

Die Fett- bez. Ölsäuren wurden folgendermassen dargestellt: 200 g Fett verseiften wir mit einer Lösung von 40 g NaOH in 200 g verdünntem Alkohol, aus (gleichen Raummengen Wasser und Alkohol von 96 pCt) auf dem Wasserbade durch zweistündiges Erhitzen. Die Seifenlösung verdünnten wir mit Wasser und versetzten dann mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss. Die ausgeschiedenen Fett- bez. Ölsäuren wuschen wir mit schwefelsäurehaltigem heissen Wasser und dann mit destilliertem heissen Wasser solange aus, bis blaues Lackmuspapier vom Wasser nicht mehr gerötet wurde.

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt also in dem Vergleich der Öle und Fette mit den aus ihnen hergestellten Säuren, die wir im weiteren Verlauf kurz als „Fettsäuren“ bezeichnen werden. Nachstehende Zusammenstellung giebt die erhaltenen Werte an, die wir später eingehend zu besprechen gedenken. Vorausschicken möchten wir noch, dass wir die Jodzahlen in der Regel zweimal in jedem Falle bestimmten.

Der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt liegen, wie die nachstehende Tabelle ergibt, bei den Fettsäuren höher, als bei den entsprechenden Ölen und Fetten. Eine Ausnahme davon machen nur der Presstalg, der Rindstalg und die damit hergestellten Mischungen. Auffällig ist, dass bei den meisten Ölen die Bestimmung des Erstarrungspunktes nicht möglich war, während sie bei den daraus hergestellten Fettsäuren leicht gelang.

Die spezifischen Gewichte weisen bei den Fettsäuren durchgehends niedrigere Zahlen auf, als bei den respektiven Fetten.

*) Chemiker-Zeitung 1895, No. 1.

**) Chemiker-Zeitung 1894, S. 18, 33

Die Glyceride und ihre Säuren.

Öle, Fette und ihre Säuren	Schmelzpunkt ° C	Erstarrungspunkt ° C	Spez. Gewicht bei 90° C	Jodzahl	Refraktometerzahl bei			Säurezahl
					25° C	40° C	50° C	
Arachisöl (G.&Co.) Vaterland?	—	—	0,897	91,37 90,72	64,2	54,8	49,3	5,12
„ Fettsäuren daraus	31,5	29,75	0,875	94,05 94,03	—	41,25	36,25	—
„ + 10 0/0 Sesamöl	—	—	—	—	64,2	—	—	—
„ + 30 0/0 „	—	—	—	—	65,2	—	—	—
„ + 10 0/0 Baumwollsamensöl	—	—	—	—	65,25	—	—	—
„ + 10 0/0 technische Ölsäure	—	—	—	—	63,0	—	—	—
„ Vaterland?(K & V.)	—	—	—	86,32 85,86	66,1	—	—	11,06
„ westafrik. (Verein deutsch. Ölfabrik.)	—	—	—	85,87 85,74	63,2	—	—	2,38
„ indisches „	—	—	—	96,80 96,40	66,0	—	—	3,47
„ ostafrikan. „	—	—	—	88,90 89,10	64,0	—	—	3,33
„ ostafr. (Besigheim)	—	—	—	88,80 88,40	63,2	—	—	7,42
„ westafrik. „	—	—	—	86,50 85,70	63,0	—	—	2,82
„ altes helles v. Jahr 1884 a. uns. Samml.	—	—	—	99,10 98,46	66,0	—	—	6,88
„ altes dunkles „	—	—	—	91,30 92,60	66,2	—	—	30,74
Baumwollsamensöl	—	—	0,903	106,66 106,27	68,0	59,0	53,5	—
„ Fettsäuren daraus	36,5	33,75	0,887	110,54 110,40	—	48,5	43,0	—
Bucheckernöl	—	—	0,902	122,04 122,77	70,5	61,5	56,5	—
„ Fettsäuren daraus	17,0-17,5	17,0	0,882	126,44 126,11	56,7	48,5	43,1	—
Cacaoöl	33,5	27,0	0,892	36,53 36,50	—	46,5	41,0	—
„ Fettsäuren daraus	50,5	49,5	0,868	37,02—37,27 37,65—36,19	—	(60°) 22,5	27,5	—
Cocosöl	25,75	19,0	0,901	8,92 8,93	42,5	34,5	29,5	—
„ Fettsäuren daraus	27,5	25,0	0,874	9,61 10,23	28,25	20,1	15,0	—

Öle, Fette und ihre Säuren	Schmelzpunkt ° C	Erstarrungspunkt ° C	Spez. Gewicht bei 90° C	Jodzahl	Refraktometerzahl bei			Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
					25° C	40° C	50° C			
Himbeerkernöl	—	—	0,913	177,53 } n. 176,00 } 24 St.	82,5	73,3	67,2	—	—	—
„ Fettsäuren dar.	—	—	0,893	175,36 } n. 175,23 } 24 St.	68,0	59,2	53,2	—	—	—
Kürbiskernöl	—	—	0,905	129,06 129,59	71,8	63,3	57,6	5,44 5,50	185,76 186,97	191,20 192,47
„ Fettsäuren dar.	25,5	23,0-23,5	0,889	133,38 133,87	61,0	52,2	46,5	—	—	—
Leberthran, hell	—	—	0,907	131,73 133,32	77,6	68,5	62,9	—	—	—
„ Fettsäuren dar.	19,0	15,5	0,886	136,18 135,18	64,0	55,4	49,7	—	—	—
Leberthran, dunkel	—	—	0,906	135,04 135,33	76,7	67,3	61,0	—	—	—
„ Fettsäuren dar.	19,5	16,25	0,888	134,22 135,72	63,0	54,3	48,7	—	—	—
Leinöl	—	—	0,912	181,64 } n. 180,48 } 24 St.	81,4	71,6	65,3	—	—	—
„ Fettsäuren dar.	22,5	21,5	0,892	185,13 187,14	67,5	58,0	53,0	—	—	—
Mandelöl	—	—	0,898	93,76 93,92	64,6	56,2	50,6	—	—	—
„ Fettsäuren dar.	15,5	12,0	0,878	95,17 94,23	52,0	43,8	38,3	—	—	—
Mohnöl	—	—	0,904	137,11 137,28	72,4	63,5	57,7	—	—	—
„ Fettsäuren dar.	19,5	17,25	0,883	140,49 138,22	57,9	49,7	44,2	—	—	—
Nussöl, Wal-	—	—	0,906	144,85 145,14	75,9	66,4	60,2	—	—	—
„ Fettsäuren dar.	19,0	13,5	0,886	146,78 145,85	61,1	52,6	46,9	—	—	—
Olivenöle										
Provenceröl 00	—	—	0,896	80,94 81,23	62,4	54,0	48,5	—	—	—
„ Fettsäuren dar.	24,0	20,0	0,872	84,16 83,62	48,8	40,8	35,3	—	—	—
Bariöl	—	—	0,897	83,35 83,01	62,1	53,5	48,5	—	—	—
„ Fettsäuren dar.	28,25	23,5	0,875	85,79 85,69	49,0	41,0	36,0	—	—	—

Öle, Fette und ihre Säuren	Schmelzpunkt ° C	Erstarrungspunkt ° C	Spez. Gewicht bei 90° C	Jodzahl	Refraktometerzahl bei		
					25° C	40° C	50° C
grünes Öl	—	—	0,895	82,21 82,34	60,0	51,5	46,2
„ Fettsäuren daraus ..	24,5	20,5	0,879	85,52 84,96	51,0	42,5	37,0
grünes denaturiertes	—	—	0,895	81,72 81,88	61,8	53,3	47,7
„ Fettsäuren daraus ..	24,5	21,0	0,874	84,56 84,66	48,8	40,7	35,3
weisses gebleichtes	—	—	0,901	76,43 76,62	63,4	55,0	49,4
„ Fettsäuren daraus ..	24,0	21,0	0,877	79,31 78,90	49,5	42,0	36,5
Bari	—	—	—	83,30 83,00	62,2	—	—
„ + 5% Arachisöl	—	—	—	—	62,5	—	—
„ + 10% „	—	—	—	—	62,7	—	—
„ + 20% „	—	—	—	—	63,2	—	—
grünes Öl	—	—	—	82,20 82,30	60,5	—	—
„ + 5% Arachisöl	—	—	—	—	61,0	—	—
„ + 10% „	—	—	—	—	61,0	—	—
„ + 20% „	—	—	—	—	61,5	—	—
Palmöl	37,5	31,25	0,889	53,23 53,07	—	46,5	41,0
„ Fettsäuren daraus ..	47,0	45,25	0,872	53,85 53,83	—	—	30,0
Pfirsichkernöl	—	—	0,899	98,64 98,13	65,7	57,0	51,5
„ Fettsäuren daraus ..	8,5-9,0	7,0	0,879	97,54 98,47	52,8	44,6	38,9
Rüböl	—	—	0,894	96,21 97,31	68,0	59,4	54,0
„ Fettsäuren daraus ..	20,5	18,5	0,875	103,29 102,20	56,0	47,5	42,1
Sesamöl	—	—	0,902	107,60 107,40	67,4	58,7	53,0
„ Fettsäuren daraus ..	24,0	22,25	0,880	108,80 109,50	53,25	45,0	39,5
Hammeltalg, selbst ausgelassener	48,5	42,75	0,891	33,22 33,40	—	—	40,7
„ Fettsäuren daraus ..	49,0	47,5	0,869	34,00 34,65	—	—	27,7
„ gekaufter	48,5	42,0	0,891	37,64 37,56	—	—	41,50
„ Fettsäuren daraus ..	48,0	47,75	0,871	37,35 38,68	—	—	28,50

Öle, Fette und ihre Säuren	Schmelzpunkt °C	Erstarrungspunkt °C	Spez. Gewicht bei 90° C	Jodzahl	Refraktometerzahl bei		
					25° C	40° C	50° C
Presstalg	54,0	52,5	0,891	17,87 16,94	—	(55°) 37,0	(60°) 34,5
„ Fettsäuren daraus	51,0	50,0	0,864	17,41 17,70	—	(55°) 21,0	(60°) 18,5
Rindstalg, selbst ausgelassener	46,5	39,5	0,893	38,76 38,52	—	—	41,5
„ Fettsäuren daraus	45,5	44,75	0,870	39,57 39,42	—	—	28,5
Schweineschmalz, selbst ausgelassen ..	36,5	32,0	0,894	51,01 51,14	—	48,5	43,5
„ Fettsäuren daraus	43,0	41,25	0,874	51,75 49,97	—	—	31,5
„ selbst ausgelass., ganz frisch	37,0	29,50	0,894	57,86 57,52	—	49,0	43,75
„ Fettsäuren daraus	40,5	38,5	0,875	57,78 57,77	—	—	31,5
„ Hamburger	34,0	27,5	0,896	62,96 63,94	—	51,0	45,0
„ Fettsäuren daraus	40,0	38,5	0,875	63,36 62,45	—	—	32,5
1 Teil Schweineschmalz, selbst ausg. }	42,5	35,25	0,894	47,12	—	(50°)	(60°)
1 „ Rindstalg „ „ }				47,30		42,5	37,5
„ Fettsäuren daraus	43,0	42,5	0,873	47,54 46,43	—	(50°) 29,1	(60°) 24,1
1 Teil Schweineschmalz, selbst ausg. }	44,5	38,0	0,893	46,13	—	(50°)	(60°)
1 „ Hammeltalg „ „ }				45,74		42,0	37,0
„ Fettsäuren daraus	44,5	43,0	0,871	45,37 45,63	—	(50°) 29,0	(60°) 24,0
1 Teil Schweineschmalz, selbst ausg. }	49,5	45,0	0,893	36,17	—	(50°)	(60°)
1 „ Presstalg				36,77		40,0	37,7
„ Fettsäuren daraus	46,5	45,25	0,871	36,98 37,41	27,0	24,7	22,50
1 Teil Rindstalg, selbst ausgelassen }	50,0	45,75	0,900	58,01	—	(50°)	(60°)
1 „ Baumwollsaamenöl				58,77		47,5	42,5
„ Fettsäuren daraus	44,75	43,75	0,877	58,61 58,54	—	35,2	30,2
1 Teil Presstalg	49,5	44,80	0,898	62,30	—	47,0	42,0
1 „ Baumwollsaamenöl				62,24			
„ Fettsäuren daraus	44,0	43,0	0,873	65,05 64,10	—	33,6	28,6
Carnaubawachs	82,75	80,75	0,873	11,01 11,40	—	—	—
Japanwachs	53,0	45,0	0,913	7,51 7,48	—	(60°) 37,0	(70°) 32,0
„ Fettsäuren daraus	56,5	55,5	0,883	8,07 8,04	—	(60°) 24,0	(70°) 19,0

Die Jodzahlen verhielten sich verschieden. Wir haben deshalb für diesen speziellen Fall nachstehende Zusammenstellung gemacht. Wie dieselbe ergibt, liegen die Jodzahlen bei den Fettsäuren in der Hauptsache höher; bei einer kleinen Gruppe zeigen sie keine Unterschiede.

Die Jodzahlen der Fettsäuren
im Vergleich mit denen der respektiven Öle und Fette.

Sie liegen höher bei:	niedriger bei:	Sie zeigen keinen Unterschied bei:
Arachisöl, G & Co. um 3,00	Himbeerkernöl	Leberthran, dunkel
Baumwollsamensöl ,, 4,00	um 1,47	Palmöl
Bucheckernöl ,, 3,87		Pfirsichkernöl
Cacaoöl ,, 0,40		Presstalg
Cocosöl ,, 0,99		Schweineschmalz
Kürbiskernöl ,, 4,33		{ 1 Rindstalg
Leberthran, hell ,, 3,15		{ 1 Schweineschmalz
Leinöl ,, 5,08		{ 1 Hammeltalg
Mandelöl ,, 0,86		{ 1 Schweineschmalz
Mohnöl ,, 2,16		{ 1 Presstalg
Nussöl, (Wal-) ,, 1,32		{ 1 Schweineschmalz
Olivenöle, Provencer ,, 2,80		{ 1 Rindstalg
,, Bari ,, 2,56		{ 1 Baumwollsamensöl.
,, grünes ,, 2,96		
,, „ denaturiertes ,, 2,81		
,, weisses gebleichtes ,, 2,58		
Rüböl ,, 5,98		
Sesamöl ,, 1,65		
Hammeltalg, selbst ausgel. ,, 1,01		
Rindstalg ,, 0,85		
{ 1 Presstalg } ,, 2,30		
{ 1 Baumwollsamensöl } ,, 2,30		
Japanwachs ,, 0,56		

Ganz auffällige Unterschiede zeigen

die Refraktometerzahlen, sofern dieselben bei den Fettsäuren durchgehends niedriger sind, wie bei den unzersetzten Ölen und Fetten; sie sind wohl imstande, wenn man bei beiden Gattungen die Refraktometerzahlen bestimmt, zu Schlüssen zu führen. Bemerkenswert ist ferner, dass die Refraktometerzahlen um so niedriger sind, je höher der Schmelzpunkt liegt. Es zeigt sich dies besonders deutlich bei den Fettsäuren im Gegensatz zu den Ölen und Fetten, aus welchen sie bereitet sind. Die Fettsäuren haben höheren Schmelzpunkt und um so niedrigere Refraktometerzahl.

Über die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen ist nichts zu bemerken.

Inwieweit die vorstehende Arbeit imstande ist, bei der Feststellung von Fälschungen Dienste zu leisten, wird der einzelne Fall lehren müssen. Allgemeine Regeln lassen sich solange nicht feststellen, als nicht für die einzelnen Ölsorten noch grösseres Zahlenmaterial, für dessen Beibringung wir auch in Zukunft bemüht bleiben werden, vorliegt.

Es lässt sich nicht leugnen, dass auch diese Studie nicht allzu viel Brauchbares zu Tage gefördert hat; immerhin aber wird man den Ergebnissen die Anregung zum Weiterschreiten auf dieser Bahn nicht absprechen können. Auch dürfte die Arbeit als Zusammenstellung der hauptsächlichsten Werte Manchem willkommen sein.

Wir lassen hier nun die Einzelbeschreibungen der verschiedenen Öle und Fette mit den Werten, wie sie sich im Laufe von zehn Jahren ergeben haben, folgen.

Adeps Lanae.

Wollfett.

A. Wasserhaltig = Lanolin Martinikenfelde.

	Bestimmungen	
% Verlust bei 100° C	24	22,23—27,60
% Asche	24	0,00— 0,05
Säurezahl	23	0,20— 2,44
Jodzahl nach Hübl	1	11,18.

B. Wasserfrei = Lanolinum anhydricum Martinikenfelde.

	Bestimmungen	
% Verlust bei 100° C	28	0,20— 2,22
% Asche	35	0,00— 0,28
Säurezahl	33	0,00— 1,68
Jodzahl n. Hübl	3	14,11—27,80
Schmelzpunkt in ° C	1	46,5

C. Reines Wollfett N.W.K. (wasserfrei).

	Bestimmungen	
0/0 Verlust bei 100° C	6	0,52— 0,80
0/0 Asche	7	0,00— 0,05
Säurezahl	5	0,84— 0,93
Verseifungszahl	5	84,17—105,05
Jodzahl n. <i>Hübl</i> nach 2 St.	7	16,68— 18,30
„ „ „ „ 24 „	2	25,64— 25,80
Wasseraufnahmefähigkeit 100 g nehmen X g auf	1	390

D. Rohes Wollfett (wasserfrei).

	Bestimmungen	
Säurezahl	6	3,304—28,28
Sämtliche Bestimmungen	211	

Adeps suillus.**A. Selbst ausgelassen.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	124	32,5 —45,5° C	40,5 —43,0° C
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	8	27,5 —37,0° C	38,5 —41,25° C
Spez. Gew. b. 15° C	21	0,929— 0,951	—
„ „ „ 90° C	35	0,892— 0,897	0,874— 0,875
Säurezahl	119	0,28 — 2,80	—
0/0 Wasser	2	0,10 — 2,40	—
0/0 Asche	2	0,00	—
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	142	47,80 — 64,48	49,97 —57,78
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	12	43,822—49,787	—
Refraktometerzahl	9	} 43,3 —49,0 b. 40° C } 43,5 —43,75 b. 50° C	— 31,5 b. 50° C.

B. Amerikanisches.

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	115	28,5—44,5 ⁰ C	40 ⁰ C
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	6	26,75 —27,50 ⁰ C	38,5 ⁰ C
Spez. Gew. b. 15 ⁰ C	16	0,920— 0,942	—
„ „ „ 90 ⁰ C	24	0,892— 0,899	0,875
Säurezahl	71	0,50 — 9,29	—
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	104	49,00 —66,79	62,45—63,36
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	6	62,07 —65,20	—
Refraktometerzahl	10	{ 50,00 —53,80 b. 40 ⁰ C 45,0 b. 50 ⁰ C	— 32,5 b. 50 ⁰ C.

C. Als verfälscht zurückgewiesen.

	Bestimmungen	
Schmelzpunkt	6	29,00—45,00 ⁰ C
Säurezahl	5	1,53—10,06
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	8	66,06—88,80
Refraktometerzahl	1	54,0 b. 40 ⁰ C.
Sämtl. Bestimmungen	846	

D. Schmalzöl, amerikanisches.

Die vom Schweineschmalz abgepressten weichen Fettteile.

Säurezahl	2,20 u. 3,40	} 4 Bestimmungen.
Jodzahl	74,10 u. 79,10	

E. Speck vom Schwein.

Selbst ausgelassen.

Schmelzpunkt	37 ⁰ C	} 4 Bestimmungen.
Spez. Gew. b. 15 ⁰ C	0,938	
Jodzahl	60,00	
Säurezahl	1,10	

Sebum bovinum. (Rindstalg.)**A. Selbst ausgelassen.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	62	41,0 — 48,5 ° C	45,5 ° C
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	7	36,25 — 44,0 ° C	44,75 ° C
Spez. Gew. b. 15 ° C	15	0,930 — 0,956	—
„ „ b. 90 ° C	11	0,892 — 0,897	0,870
Säurezahl	60	0,56 — 9,52	—
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	67	35,57 — 44,00	39,42 — 39,57
„ n. <i>Hübl-Waller</i>	2	38,85 — 39,01	—
Refraktometerzahl	3	41,5 — 41,70 b. 50 ° C	28,5 b. 50 ° C

B. Presstalg aus Rindstalg.

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	5	53,0 — 53,5 ° C	51 ° C
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	2	52,5 ° C	50 ° C
Säurezahl	3	0,44 — 0,67	—
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	10	16,94 — 19,08	17,41 — 17,70
Verseifungszahl	1	199,27	—
Refraktometerzahl	4	{ 37,0 b. 55 ° C 34,5 b. 60 ° C	21,0 b. 55 ° C 18,5 b. 60 ° C
Sämtl. Bestimmungen	252		

Sebum ovile. (Hammeltalg.)

Selbst ausgelassen.

	Bestimmungen			Fettsäuren daraus	
Schmelzpunkt	322	46,5	—52,0 ° C	48,0	—49,0 ° C
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	9	41,0	—43,5 ° C	47,5	—47,75 ° C
Spez. Gew. b. 15 ° C	57	0,937	— 0,968	—	—
„ „ b. 90 ° C	21	0,891	— 0,897	0,869	— 0,871
Säurezahl	316	0,5	— 8,96	—	—
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	347	31,80	—42,79	34,00	—38,68
„ n. <i>Hübl-Waller</i>	20	35,41	—38,19	—	—
Refraktometerzahl	5	40,7	—41,6 b. 50 ° C	27,70	—28,50 bei 50 ° C.
Sämtl. Bestimmungen	1097				

Rehtalg.

Spez. Gew. b. 90 ° C	0,895	} 5 Bestimmungen.
„ „ b. 15 ° C	0,957	
Schmelzpunkt	47 ° C	
Jodzahl	32,30	
Säurezahl	0,56	

Murmeltierfett.

Jodzahl	99,70—100,95	} 8 Bestimmungen.
Säurezahl	6,90— 7,12	
Esterzahl	189,09—191,03	
Verseifungszahl	195,99—198,15	

Oleum Amygdalarum dulc. Anglicum.**Englisches Mandelöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus	
Schmelzpunkt	1	—	15,5° C	
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	1	—	12,0° C	
Spez. Gew.	{ bei 15° C { bei 90° C	1	0,918	—
		3	0,898—0,902	0,878
Verseifungszahl	2	190,90	204,40	
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	4	93,76 — 93,92	94,23—95,07	
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	4	95,40 — 95,55	94,20—95,25	
Refraktometerzahl	6	{ bei 25° C	64,6	52,0
		{ „ 40° C	56,2	43,8
		{ „ 50° C	50,6	38,3
Sämtl. Bestimmungen	22			

Oleum Amygdalarum dulcium Gallicum.**Französisches Mandelöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus	
Schmelzpunkt	4	—	5,0—9,0° C	
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	1	—	7,0° C	
Spez. Gew. bei 90° C	2	0,899	0,879	
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	4	98,13 — 98,64	97,54—98,47	
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	4	99,06 — 99,65	98,56	
Refraktometerzahl	6	{ bei 25° C	65,7	52,8
		{ „ 40° C	57,0	44,6
		{ „ 50° C	51,5	38,9
Sämtl. Bestimmungen	21			

Oleum Arachidis.**Erdnussöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus	
Schmelzpunkt	3	—	31,5—32,0° C	
Erstarrungspunkt n.				
<i>Finkener</i>	3	—	29,0—29,75° C	
Spez. Gew. { bei 15° C	4	0,919	—	
bei 90° C		0,897— 0,901	0,875	
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	24	85,70 — 107,33	94,03—94,05	
Säurezahl	9	2,38 — 30,74	—	
Verseifungszahl	2	194,30	196,00	
Refraktometerzahl	13	b. 25° C	63,0—66,2	—
		b. 40° C	54,8	41,25
		b. 50° C	49,3	36,25
Sämtl. Bestimmungen	58			

Das Erdnussöl giebt mit der 1½fachen Menge Kalkwasser eine beständige Emulsion.

Der Schmelzpunkt der daraus hergestellten reinen Arachinsäure lag bei 76,0—77,0° C.

Oleum Cacao.**Kakaoöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus	
Spez. Gew. { bei 15° C	47	0,952—0,981	—	
bei 90° C		2	0,892	0,868
Schmelzpunkt	133	26,0—35,0° C	50,5° C	
Erstarrungspunkt n.				
<i>Finkener</i>	2	27,0° C	49,5° C	
Säurezahl	134	7,28—42,56	—	
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	135	27,90—39,05	36,19—37,65	
Refraktometerzahl	4	b. 40° C	46,5	—
		b. 50° C	41,0	27,5
		b. 60° C	—	22,5
Sämtl. Bestimmungen	457			

Ein künstliches Oleum Cacao zeigte folgende Zahlen:

Schmelzpunkt 32° C, Säurezahl 7,28, Jodzahl 4,52.

Oleum Cocos.**Kokosöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	7	24,0—44,0° C.	27,5° C
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	2	19° C	25° C
Spez. Gew. b. 90° C	2	0,901	0,874
Säurezahl	6	3,64— 11,10	—
Esterzahl	2	250,80—251,85	—
Verseifungszahl	—	258,71—259,95	—
Jodzahl n. Hübl	13	5,36— 9,07	9,61—10,23
Refraktometerzahl	6	b. 25° C 42,5	28,25
		b. 40° C 34,5	20,10
		b. 50° C 29,5	15,00

Butyrum Cocos.**Kokosbutter.**

Ein aus Kokosöl hergestelltes Speisefett.

Schmelzpunkt	1 Best.	25,5° C
Spez. Gew. b. 15° C	1 „	0,956
Jodzahl	1 „	9,50
Säurezahl	1 „	0,09

Oleum Cucurbitae.**Kürbiskernöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	1	—	25,5° C
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	2	—	23,0—23,5° C
Spez. Gew. b. 90° C	2	0,905	0,889
Jodzahl n. Hübl	4	129,06—129,59	133,38—133,87
Säurezahl	2	5,44— 5,50	—
Esterzahl	2	185,76—186,97	—
Verseifungszahl	—	191,20—192,47	—
Refraktometerzahl	6	b. 25° C 71,8	61,0
		b. 40° C 63,3	52,2
		b. 50° C 57,6	46,5

Oleum Fagi silvaticae.**Bucheckernöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus	
Schmelzpunkt	2	—	17,0—17,5° C	
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	1	—	17,0° C	
Spez. Gew. b. 90° C	2	0,902	0,882	
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	4	122,04—122,77	126,11—126,44	
Refraktometerzahl	6	bei 25° C	70,5	56,7
		„ 40° C	61,5	48,5
		„ 50° C	56,5	43,1
Sämtl. Bestimmungen	15			

Oleum Gossypii.**Baumwollsamensöl. Kottonöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus	
Schmelzpunkt	1	—	36,5° C	
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	1	—	33,75° C	
Spez. Gew. {	b. 15° C	2	0,925— 0,926	—
	b. 90° C	3	0,903— 0,912	0,887
Verseifungszahl	2	196,0	208,0	
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	4	106,27 —106,66	110,40—110,54	
Refraktometerzahl	5	bei 25° C	68,0	—
		„ 40° C	59,0	48,5
		„ 50° C	53,5	43,0
Sämtl. Bestimmungen	18			

Das Kottonöl gibt mit der 1½fachen Menge Kalkwasser keine Emulsion; durch die *Becchi*sche Silberlösung wird das Öl sowohl, als auch die daraus hergestellte Ölsäure bei halbstündigem Erhitzen bei 95° C stark gebräunt, während durch die Hirschsohnsche Goldlösung Rotfärbung eintritt. Beide Reaktionen versagen, wenn das Öl oder seine Ölsäure vorher bis zum Rauchen erhitzt wurde.

Oleum Helianthi.**Sonnenblumenkernöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	2	—	21—23,0° C
Erstarrungspunkt n.			
<i>Finkener</i>	1	—	18,0° C
Spez. Gew. {			
b. 15° C	1	0,936	—
b. 90° C	1	0,919	—
Verseifungszahl	2	192,1	201,6
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	4	122,5—133,25	110,0
Sämtl. Bestimmungen	11		

Oleum Jecoris Aselli.**Leberthran.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	2	—	19,0—19,5° C
Erstarrungspunkt n.			
<i>Finkener</i>	2	—	15,5—16,25° C
Spez. Gew. {			
b. 15° C	2	0,928—0,934	—
b. 90° C	6	0,906—0,918	0,886—0,888
Säurezahl	3	0,12 —1,62	—
Verseifungszahl	2	186,50	204,4
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	24	131,73—144,63	134,22—136,18
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	14	121,63—129,03	121,68—129,19
Refraktometerzahl	14	{	
		b. 25° C	76,7—79,5
		b. 40° C	67,3—68,5
		b. 50° C	61,0—62,9
			63,0—64,0
			54,3—55,4
			48,7—49,7
Sämtl. Bestimmungen	69		

Oleum Lauri expressum.**Gepresstes Lorbeeröl.**

Bestimmungen

Jodzahl	2	69,92—69,95
---------	---	-------------

Oleum Lini.**Leinöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	1	—	22,5° C
Erstarrungspunkt n.			
<i>Finkener</i>	1	—	21,5° C
Spez. Gew. {			
b. 15° C	1	0,933	—
b. 90° C	4	0,912—0,917	0,892
Verseifungszahl	2	187,6	198,8
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	13	160,38—187,14	185,13—187,14
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	2	168,82—169,87	—
Refraktometerzahl	6	{	
		b. 25° C	81,4
		b. 40° C	71,6
		b. 50° C	65,3
Sämtl. Bestimmungen	30		

Das Öl giebt mit der 1½fachen Menge Kalkwasser eine beständige Emulsion.

Oleum Nucistae.**Muskatbutter.**

Bestimmungen		
Schmelzpunkt	34	33,0—52,5° C
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	22	36,82 — 70,48
Säurezahl	32	14,00 — 65,85
Esterzahl	32	84,00 — 163,30
Verseifungszahl	—	137,20 — 191,18
Spez. Gew. b. 15° C	8	0,954 — 1,050
Sämtl. Bestimmungen	128	

Oleum nucum Juglandis.**Walnusöl.**

Bestimmungen			Fettsäuren daraus	
Schmelzpunkt	1	—	19,0° C	
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	1	—	13,5° C	
Spez. Gew. {	b. 15° C	1	0,927	—
	b. 90° C	3	0,906— 0,910	0,886
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	8	144,85 — 151,70	141,30—146,78	
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	4	131,41 — 132,19	139,15—140,95	
Verseifungszahl	2	188,7	210,0	
Refraktometerzahl	6	b. 25° C	75,90	61,1
		b. 40° C	66,40	52,6
		b. 50° C	60,20	46,90
Sämtl. Bestimmungen	24			

Oleum Olivarum provinciale.**Provenceröl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	5	—	24,0—28,5 ⁰ C
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	5	—	20,0—25,0 ⁰ C
Spez. Gew. {	b. 15 ⁰ C	2 0,9160— 0,9166	—
	b. 90 ⁰ C	5 0,896 — 0,900	0,872— 0,875
Verseifungszahl	6	188,70 —203,0	197,1 —212,0
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	98	79,50 — 85,57	83,62 — 85,79
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	17	80,82 — 83,96	84,24 — 84,88
„ der acetylierten Fettsäuren	2	—	73,56 — 73,28
Refraktometerzahl	12	b. 25 ⁰ C 62,2—62,4	48,8 — 49,0
		b. 40 ⁰ C 53,5—54,0	40,1 — 41,0
		b. 50 ⁰ C 48,5	35,3 — 36,0
Sämtl. Bestimmungen	152		

Das Öl giebt mit der 1 $\frac{1}{2}$ fachen Menge Kalkwasser eine beständige Emulsion.

Oleum Olivarum commune.**Olivenöl, Baumöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	6	—	24,0—28,0 ⁰ C
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	6	—	21,0—24,5 ⁰ C
Spez. Gew. b. 90 ⁰ C	6	0,895— 0,901	0,874— 0,879
Verseifungszahl	5	190,0 —206,0	—
Acetyl-Säurezahl	3	—	188,27 —188,64
„ -Esterzahl	3	—	16,44 — 18,76
„ -Verseifungszahl	—	—	204,80—207,03

(Fortsetzung von *Oleum Olivarum commune*.)

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus	
Jodzahl der acetylierten Fettsäuren	2	—	78,79—79,29	
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	250	76,43—86,48	78,90—85,52	
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	4	80,84—81,72	85,43—85,52	
Refraktometerzahl	30	b. 25° C	60,50—63,4	48,8 —51,0
		b. 40° C	51,5 —55,0	40,7 —42,5
		b. 50° C	46,2 —49,4	35,3 —37,0
Sämtl. Bestimmungen	315			

Das Öl giebt mit der 1 $\frac{1}{2}$ fachen Menge Kalkwasser eine beständige Emulsion.

Oleum Palmarum.

Palmöl.

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus	
Schmelzpunkt	2	37,50	47,0° C	
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	2	31,25	45,25° C	
Spez. Gew. b. 90° C	2	0,889	0,872	
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	4	53,07—53,23	53,83—53,85	
Refraktometerzahl	3	b. 25° C	—	—
		b. 40° C	46,5	—
		b. 50° C	41,0	30,0
Sämtl. Bestimmungen	13			

Oleum Papaveris.**Mohnöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	1	—	19,50° C
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	1	—	17,25° C
Spez. Gew. b. 90° C	2	0,904	0,883
Verseifungszahl	2	197,7	204,5
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	8	137,60—143,3	138,22—140,49
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	4	131,68—131,92	134,13—134,94
Sämtl. Bestimmungen	18		

Oleum Raparum.**Rapsöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus	
Schmelzpunkt	1	—	20,5° C	
Erstarrungspunkt n. <i>Finkener</i>	1	—	18,5° C	
Spez. Gew. { bei 15° C	1	0,917	—	
	3	0,894—0,900	0,875	
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	4	96,21—97,31	102,20—103,29	
„ „ <i>Hübl-Waller</i>	4	97,44—97,55	101,22—101,31	
Verseifungszahl	2	175,30	180,30	
Refraktometerzahl	6	bei 25° C	68,0	56,0
		„ 40° C	59,4	47,5
		„ 50° C	54,0	42,1
Sämtl. Bestimmungen	22			

Oleum Resinae (Colophonii).**Harzöl.**

Bestimmungen		
Säurezahl	2	2,44—3,55
Esterzahl	1	4,70
Verseifungszahl	2	7,14—9,11
Spez. Gew. b. 15 ° C	1	0,982
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	5	50,79—77,41
„ n. <i>Hübl-Waller</i>	2	38,77—39,60
Sämtl. Bestimmungen	13	

Oleum Ricini.**Ricinusöl.**

Bestimmungen			Fettsäuren daraus	
Spez. Gew.	bei 15 ° C	2	0,959—0,964	—
	„ 90 ° C	2	0,945—0,947	—
Verseifungszahl		2	181,0	188,7
Jodzahl n. <i>Hübl</i>		27	80,50—85,56	86,02— 86,7
„ n. <i>Hübl-Waller</i>		1	82,65	—
„ der acetylierten Fettsäuren		2	—	76,66— 76,97
Acetyl-Säurezahl		3	—	143,92—144,74
„ -Esterzahl		3	—	160,37—163,33
„ -Verseifungszahl		—	—	304,29—305,91
Sämtl. Bestimmungen		45		

Das Öl giebt mit der 1½ fachen Menge Kalkwasser keine Emulsion.

Oleum Sesami.**Sesamöl.**

	Bestimmungen		Fettsäuren daraus
Schmelzpunkt	1	—	24,0 ° C
Erstarrungspunkt n.			
<i>Finkener</i>	1	—	22,25 ° C
Spez. Gew.	2	bei 15 ° C	0,922—0,924
		" 90 ° C	0,902—0,908
Verseifungszahl	2	189,8	197,1
Jodzahl n. <i>Hübl</i>	4	107,40—107,60	108,80—109,50
Refraktometerzahl	6	bei 25 ° C	67,4
		" 40 ° C	58,7
		" 50 ° C	53,0
Sämtl. Bestimmungen	18		

Das Öl giebt mit der 1^{1/2} fachen Menge Kalkwasser keine Emulsion, ferner wird sowohl das Öl, als auch die daraus hergestellte Ölsäure beim Erhitzen mit der *Becchischen* Silberlösung schwach gebräunt; wenn beide mit zuckerhaltiger Salzsäure erhitzt werden, so färbt sich letztere rot.

Oleum Spermaceti.**Walratöl.**

	Bestimmungen	
Säurezahl	2	0,92— 0,93
Esterzahl	2	126,47—127,82
Verseifungszahl	—	127,40—128,74
Jodzahl	2	79,54— 81,07

Oleum Staphidis agriae.**Stephanskörneröl.**

Bestimmungen

Jodzahl	2	74,41—75,26
---------	---	-------------

Oleum Strophanti.**Strophantusöl.**

Bestimmungen

Jodzahl	2	90,10—90,33
---------	---	-------------

**Acidum oleïnicum crudum album.****Ölsäure, rohe weisse.**

Bestimmungen

% Ölsäure, berechnet	122	87,42—105,40	
Säurezahl	67	173,60—204,18	
Esterzahl	52	0,00— 6,05	
Verseifungszahl	—	178,25—207,73	
Jodzahl	80	62,36— 87,73	
Schmelzpunkt	1	26° C	
Refraktometerzahl b.	25° C	1	50,6
	40° C	1	41,4
	50° C	1	35,9

Acidum oleïnicum crudum flavum.**Ölsäure, rohe gelbe.**

Bestimmungen

% Ölsäure, berechnet	135	92,07— 99,50	
Säurezahl	77	182,84—197,68	
Esterzahl	63	0,00— 10,19	
Verseifungszahl	—	185,73—202,15	
Jodzahl	88	77,83— 91,27	
Schmelzpunkt	2	25,0—26,0° C	
Refraktometerzahl b.	25° C	1	55,4
	40° C	1	46,4
	50° C	1	40,4

Acidum stearinicum crudum.**Stearinsäure, rohe.**

Bestimmungen

Schmelzpunkt	8	51,5—58,0° C
% Stearinsäure, berechnet	10	102,49—106,97
Säurezahl	11	202,09—209,76
Esterzahl	11	0,00— 11,90
Verseifungszahl	—	204,31—218,05

* * *

Wir schliessen hiermit die umfangreiche Gruppe der Öle, Fette, Fettsäuren usw. und gestatten uns nachträglich noch zu bemerken, dass wir bei Prüfung der Öl- und Fettsäuren aus dem Verbrauch von KOH den Gehalt an Öl-, Palmitin- oder Stearinsäure berechneten, trotzdem wir wissen, dass das Facit nicht den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, aber in Anbetracht des Umstandes, dass es bis jetzt noch kein Verfahren giebt, die verschiedenen Säuren scharf von einander zu trennen und rein darzustellen.

Schluss der Abteilung „Fette, Öle und ihre Säuren“.



Hausenblase.

Colla Piscium.

Hauptsächlich kamen indische und weniger zahlreich russische Blasen zur Untersuchung. Wir prüfen derart, dass wir den Feuchtigkeitsgehalt und die wasserlöslichen Teile feststellen. Weiter aber legen wir einen besonderen Wert auf die Klebkraft und bedienen uns zur Beurteilung derselben eines einfachen, aber ganz unwissenschaftlichen Verfahrens, das wir geheim halten. Nachstehend führen wir die erhaltenen Werte auf:

pCt Verlust bei 100⁰ C: 9,63—12,00 (40 Best.);

pCt in Wasser löslich: 85,93—94,68 (87 Best.).

Bei Berechnung der wasserlöslichen Teile gehen wir von luft. trockener Ware aus, verwerfen aber jede Sorte, von welcher nicht mindestens 85 pCt in Wasser löslich sind bei einem Höchstgehalt von 12 pCt Feuchtigkeit.

Honig.

Mel.

Der Honig des Handels zeigt, auch wenn man von Verfälschungen absieht, so vielfache Abweichungen, dass es dringend geboten erscheint, strenge Anforderungen zu stellen und der Untersuchung alle nur mögliche Aufmerksamkeit zu schenken. Wir haben gefunden, dass die Abstammung des Honigs durchaus keine Gewähr für seine Güte ist. Wir müssen wohl zugeben, dass das deutsche Erzeugnis mitunter vorzüglich ist, andererseits hatten wir aber auch vaterländischen Honig von einer geradezu unglaublichen Beschaffenheit unter den Händen. Weiter hatten wir österreichisch-ungarisches, überhaupt südliches und südöstliches Produkt vorliegen, das sich in jeder Beziehung mit dem deutschen messen konnte. Auch der gute Valparaiso- oder Chilehonig ist mit geringen Ausnahmen in einer so schönen Qualität im Handel,

dass seiner Verarbeitung zu Mel depuratum nicht das geringste im Weg stehen kann. Wir halten zur Prüfung des Honigs das von Lenz (Helfenb. Annal. 1888, 23) angegebene und nachstehend beschriebene Verfahren ein und bestimmen ausserdem noch die Säurezahl, um gährende Ware, welche der Reinigung viel Widerstand leistet, auszuschliessen.

Die Untersuchung von Roh-Honig geschieht nach *W. Lenz* folgendermassen:

1. 30,0 der gut gemischten Honigprobe werden in 60,0 Wasser gelöst, die Lösung durch ein trocknes Filter filtriert und das Filtrat zur Bestimmung des spez. Gew. verwendet. Dasselbe darf nicht unter 1,1111 betragen.
2. 50 ccm dieser Lösung werden mit etwas Knochenkohle (nach der ursprünglichen Vorschrift von Lenz mit 3 cm *Liquoris Plumbi subaceticici* und 2 ccm Natriumkarbonatlösung) versetzt, filtriert und zur Bestimmung der Drehung im Polarisationsapparat bei 22 cm langer Röhre benützt. Die Drehung der Polarisationssebene muss mindestens $6^{\circ} 3'$ nach links betragen. Ist die Drehung geringer oder nach rechts, so muss auf Rohrzucker und Traubenzucker in folgender Weise geprüft werden:
 - a) Man bestimmt die Menge des vorhandenen Zuckers mit Fehlingscher Lösung vor und nach der Inversion und berechnet die Differenz beider Ergebnisse auf Rohrzucker; die Menge des letzteren soll 8,5 % nicht übersteigen.
 - b) Man ermittelt die Menge der unvergärbaren, aus dem Stärkezucker herrührenden Bestandteile nach Sieben*), indem man zunächst vorhandenen Rohrzucker durch halbstündiges Erhitzen der Honiglösung mit etwas Salzsäure in Invertzucker überführt, letzteren und den vorher vorhandenen nach dem Abstumpfen der Säure durch Kochen mit einem geringen Überschuss an Fehling'scher Lösung zerstört, darnach die Flüssigkeit wieder sauer macht, nochmals eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt und den jetzt neugebildeten, aus den unvergärbaren Bestandteilen des Stärkezuckers herrührenden Zucker mit Fehlingscher Lösung bestimmt. Es soll hierbei höchstens so viel reduzierende Substanz vorhanden sein, als 5 mg reduzierten Kupfers entspricht.

Wir bestimmen ferner noch die Säurezahl des Honigs, die zwar für die Frage der Verfälschung desselben keinen Wert besitzt, wohl aber von Wichtigkeit ist für die Art der Behandlung bei der Herstellung eines tadellosen Mel depuratum. Mit „Säurezahl“ bezeichnen wir die Zahl der Milligramme KHO , welche 10,0 g des Honigs zur Neutralisation bedürfen.

*) Schweiz. Wochenschr. 1880. Nr. 21.

Zur Polarisation verwenden wir einen Halbschattenapparat mit 198,4 mm langen Röhre von *Schmidt* und *Haensch*.

Neuerdings stellten wir auch den Gehalt an Wasser und den an Zucker vor und nach der Inversion in einzelnen Fällen fest, erzielten damit aber keine nennenswerte Erfolge.

Das von *Haenle* angegebene Dialysieren des Honigs zwecks der Untersuchung haben wir ebenfalls versucht. Wir lassen die zwei Originalarbeiten hier folgen.

I.*) Wir haben schon öfter Gelegenheit gehabt, auf die zuerst von *Haenle* gemachte und von anderen Autoren genügend bestätigte Beobachtung rechtsdrehender, Elsässer Naturhonige hinzuweisen. Diese Beobachtungen mussten die bisherige Art der Honiguntersuchung, den Nachweis des rechtsdrehenden Stärkezuckers, als völlig ungenügend erscheinen lassen, sobald der Handelsmarkt gezwungen ist, mit solchen Honigsorten zu rechnen. Glücklicherweise ist letzteres jedoch bis jetzt noch nicht der Fall — uns selbst gelang es nicht trotz mehrfach aufgewendeter Mühe von unseren Honiglieferanten solchen Honig aufzutreiben —, so dass man im grossen und ganzen noch immer mit der bisherigen Prüfungsweise auskommt, allein ganz gewiss muss eine Methode, welche auch diesem erwähnten Umstande Rechnung trägt, als wohlerwünscht bezeichnet werden. Eine ganz besondere Beachtung in diesem Sinne forderte deshalb die Angabe *Haenles***), dass jeder echte Honig, gleichgültig ob links- oder rechtsdrehend, von gefälschtem durch die Dialyse vor der Polarisation unterschieden werden könne.

Haenle unterwarf eine Reihe von links- und von rechtsdrehenden und von mit Stärkesirup versetzten Honigsorten der Dialyse und fand, dass die echten nach 16—18 Stunden eine Polarisation = 0 zeigten, während die verfälschten nach Verlauf dieser Zeit eine schliesslich konstantbleibende Rechtsdrehung annahmen. Auf Grund dieser Befunde stellte *Haenle* folgende Sätze auf:

1. Ein Honig, der nach der Dialyse die Polarisation nach rechts dreht, ist mit Stärkesirup verfälscht.
2. Ein Honig, der nach der Dialyse die Polarisation nicht nach rechts lenkt, ist nicht mit Stärkesirup versetzt.

Wir haben diese Angaben im folgenden nachgeprüft, indem wir eine Anzahl der verschiedensten Honigsorten der Dialyse unterwarfen und in bestimmten Zwischenräumen auf die Art der Polarisation prüften. Zu diesem Zwecke lösten wir den betreffenden Honig in zwei Teilen Wasser, klärten und entfärbten mit Knochenkohle, bestimmten die Polarisation, füllten die Lösung in einen aus Pergamentpapier durch Zusammenfalten hergestellten Beutel und hängten diesen in destilliertes Wasser unter fortwährendem

*) Helfenb. Annal. 1890, 52.

**) Pharm. Zeitung 1890. S. 441.

Zu- und Abfluss des letzteren. Nach 10, 20, 30 und 45 Stunden fortgesetzter Dialyse wurde dann die Lösung auf den ursprünglichen Raumteil eingedampft und der Polarisation unterworfen; letztere geschah in einem Halbschattenapparate nach Mitscherlich mit 198,4 langem Beobachtungsrohr. Sämtliche Proben wurden gleichzeitig dialysiert, also nach Möglichkeit unter denselben Versuchsbedingungen; von jeder Honigsorte wurden zwei nebeneinanderlaufende Versuche ausgeführt. Die verwendeten Honigsorten gaben mit Ausnahme des mit „Chile III“ bezeichneten in ihrem übrigen Verhalten keine Ursache an ihrer Echtheit zu zweifeln, den rechtsdrehenden Elsässer Tannenhonig hatte Herr Dr. *Haenle* in Strassburg die Freundlichkeit uns zur Verfügung zu stellen; drei unzweifelhaft echte deutsche Honige entstammen der Bienenzüchterei des Herrn Apotheker *C. Lang* in Bomst, dessen reger Anteilnahme an unseren Versuchen wir diese Muster verdanken.

Die nachstehende Zusammenstellung zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Honigsorte:	Polarisation vor der Dialyse	Polarisation nach der Dialyse von			
		10 Std.	20 Std.	30 Std.	45 Std.
1. aus Ostpreussen ..	— 8,6°	— 2,0° — 1,7°	+ 0,1° — 0,9°	+ 0,6° + 0,6°	—
2. aus Ostpreussen ..	— 6,3°	+ 0,6° + 0,5°	+ 1,6° + 1,4°	+ 1,8° + 1,4°	—
3. von uns selbst aus Waben ausgelassen (d. Apotheker <i>Lang</i> in Bomst).....	— 7,9°	— 0,9°	± 0°	+ 0,5° + 0,5°	+ 0,3° + 0,2°
4. v. Apotheker <i>Lang</i> in Bomst	— 6,3°	— 1,9° — 1,7°	— 0,1° — 0,4°	+ 0,7° + 0,5°	+ 0,7° + 0,2°
5. v. Apotheker <i>Lang</i> in Bomst	— 9,3°	— 2,7°	— 0,8° — 1,0°	+ 0,6° + 0,5°	+ 0,2° + 0,5°
6. Elsässer, von Dr. <i>Haenle</i> i. Strassburg	+ 5,3°	+ 8,3°	+ 8,3° + 9,0°	+ 7,2°	+ 6,3° + 4,7°
7. Havanna	— 6,8°	— 2,3° — 2,0°	± 0° + 0,1°	+ 1,0° + 0,9°	—
8. Havanna	— 6,0°	— 0,8° — 0,5°	+ 0,1° + 0,7°	+ 1,2° + 1,2°	—
9. Domingo	— 6,9°	— 2,0° — 1,0°	+ 0,4° + 0,3°	+ 0,7° + 0,5°	—
10. Domingo	— 5,9°	± 0,0° — 0,9°	± 0° + 0,4°	+ 0,5° + 0,7°	—
11. Chile	— 10,3°	— 4,7° — 5,6°	— 0,7° — 0,7°	+ 0,2° ± 0°	—
12. Chile Ia	— 8,3°	— 0,9° — 1,9°	± 0° + 0,5°	+ 1,0° + 1,2°	—

Honigsorte:	Polarisation vor der Dialyse	Polarisation nach der Dialyse von			
		10 Std.	20 Std.	30 Std.	45 Std.
13. Chile III	— 3,3 ⁰	+ 0,7 ⁰ + 0,9 ⁰	+ 2,2 ⁰ + 2,5 ⁰	+ 0,8 ⁰ + 1,9 ⁰	—
14. Rosario	— 11,6 ⁰	— 3,3 ⁰ — 2,5 ⁰	— 1,0 ⁰ — 0,8 ⁰	+ 0,8 ⁰ + 0,7 ⁰	—
15. Mexico	— 8,0 ⁰	— 2,0 ⁰ — 1,8 ⁰	+ 1,3 ⁰ + 1,0 ⁰	+ 1,5 ⁰ + 1,4 ⁰	—
16. Zuckerhonig	— 9,7 ⁰	— 3,0 ⁰ — 2,0 ⁰	— 0,7 ⁰ — 0,9 ⁰	± 0 ⁰ — 0,6 ⁰ — 0,5 ⁰ — 0,7 ⁰	— — 0,1 ⁰ — 0,1 ⁰
17. Sorte 3 + 10 0/0 Glukose	— 3,4 ⁰	—	+ 1,9 ⁰	+ 2,0 ⁰	+ 1,9 ⁰
18. Sorte 3 + 20 0/0 Glukose	+ 2,2 ⁰	—	+ 4,1 ⁰	+ 2,8 ⁰	+ 2,2 ⁰
19. Sorte 3 + 30 0/0 Glukose	+ 7,4 ⁰	—	+ 6,1 ⁰	—	+ 3,8 ⁰

Es beweisen diese Zahlen, dass die fortgesetzte Dialyse sämtliche Honigsorten rechtsdrehend werden lässt, dass also nicht bloss im Tannenhonig, sondern auch in jedem anderen echten Honig rechtsdrehende Bestandteile vorhanden sind. Allerdings muss zwischen der ursprünglichen Linksdrehung und der nach der Dialyse vorhandenen Rechtspolarisation ein Zeitpunkt liegen, an welchem jeder Honig optisch inaktiv ist, allein dieser Zeitpunkt ist nicht im voraus zu bestimmen. Jedenfalls sind für sein früheres oder späteres Eintreten in erster Linie die Beschaffenheit des Pergamentpapiers, die grössere oder geringere Schnelligkeit des durchströmenden Wassers, die Wärme des letzteren bestimmend; dass ausserdem jedoch noch andere Ursachen mitwirken müssen, die sich der Kenntnis entziehen, lehren die vorstehenden Zahlen, denn obwohl sämtliche Proben gleichzeitig und in derselben Weise dialysiert wurden, zeigen nicht einmal die nebeneinander laufenden Versuche ein und desselben Musters eine Übereinstimmung in Bezug auf die Zeitdauer bis zum Eintritt der inaktiven Polarisation. Ist jedoch für einen echten Honig weder der Eintritt der 0 = Polarisation zu bestimmen, noch die letztere dauernd, so fällt damit die Grundlage des ganzen Prüfungsverfahrens.

Die mit Glukose versetzten Proben bestätigen nur die obigen Befunde noch weiterhin, denn die mit 20 pCt und 30 pCt Glukose versetzten unterscheiden sich bei der Dialyse garnicht vom Elsässer Tannenhonig. Nur der sogenannte Zuckerhonig entspricht den *Haenle* sehen Anforderungen, er enthält offenbar keine rechtsdrehenden Bestandteile. Dass diese Thatsache zur Unterscheidung dieses Kunstproduktes von echtem Honig von Wert ist,

glauben wir nun freilich kaum, denn dem Fabrikanten wird es ein Leichtes sein, auch hier der Natur noch weiter zu Hilfe zu kommen!

Unsere Befunde haben daher dargethan, dass die von *Haenle* aufgestellten beiden Sätze leider nicht richtig sind. Unsere Vermutung über die Ursachen dieser Verschiedenartigkeit in den beiderseitigen Ergebnissen geht dahin, dass *Haenle*, nachdem er den Zeitpunkt, an dem seine Honiglösungen inaktive Polarisation angenommen hatten, genau abgepasst hatte, nur 1—3 Stunden weiter dialysierte, um sich von der bleibenden 0 = Polarisation zu überzeugen, dass aber ein solcher Zeitraum zu kurz dazu gewesen sein dürfte — die Dialyse geht im Anfang immer schneller vor sich, als zu Ende — um den Beginn einer Rechtsdrehung zu bemerken.

Um dem die Rechtsdrehung verursachenden Körper näher zu treten, wurden die in den Dialysatoren verbleibenden Lösungen auf einen kleinen Raumteil abgedampft, mit Alkohol versetzt und nach dem Absetzen filtriert. Der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther verbleibende Rückstand wurde über Schwefelsäure getrocknet; er bildete ein weisses, schwach salzig schmeckendes, hygroskopisches Pulver. Die Menge desselben war jedoch zu gering, um festzustellen, ob dasselbe mit dem Gallisin von *Mader* und *Hilger**) identisch ist.

Die Erscheinung, dass in einigen der obigen Versuche die eingetretene Rechtsdrehung bei längerem Dialysieren wieder schwächer wird, scheint darauf hinzudeuten, dass der fragliche Körper selbst osmotische Eigenschaften, wenn auch geringere, als der Traubenzucker, besitzt.

* * *

Die Ergebnisse dieser Arbeit erregten merkwürdigerweise an einer massgebenden Stelle, an welcher man sich etwas reichlich für das *Haenlesche* Verfahren erwärmt hatte, Zweifel. Im Interesse der Sache und obgleich wir weitere Versuche für hoffnungslos hielten, nahmen wir die Arbeiten nochmals auf.

II. Wir erhielten (Helfenb. Annal. 1892, 64) die umstehend zusammengestellten Werte.

Die Echtheit der in der Tabelle als „echt“ bezeichneten Honigsorten ist über allen Zweifel erhaben. Wir verdanken dieselben der Liebenswürdigkeit der Herren Apotheker *Gotthard* in Wasselnheim, *Schrems* in Grünstadt, *Lang* in Bomst und des Herrn Dr. *Amthor* in Strassburg. Allen vier Herren sagen wir nochmals an dieser Stelle unseren besten Dank.

Herr Apotheker *Gotthard* übersandte uns eine Probe linksdrehenden und fünf Proben rechtsdrehenden Honig. Alle 6 Proben stammen von dem Bienenzüchter *Hamm* in Wasselnheim. Der linksdrehende Honig war fest und fast farblos, während die rechtsdrehenden Honige zum Teil mehr oder weniger flüssig waren und ausserdem eine mehr oder weniger braune Farbe

*) Arch. f. Hyg. 1890, 400.

	No.	Zeit der Ernte	Spez. Gew. der Lö- sung 1 + 2	Polarisation der Lösung 1 + 2	Säure- zahl	Polarisation der Lösung 1 + 2 nach einer Dialyse von			
						20 Std.	30 Std.	40 Std.	50 Std.
A. Echte Honigsorten									
von									
Apotheker <i>Lang</i> in Bomst	1	—	—	-5,90	—	+1,30	+0,30	—	—
Apotheker <i>Schrems</i> in Grünstadt	2	—	—	-6,30	—	+1,30	—	+0,20	—
do.	3	—	—	-6,80	—	+0,80	+0,30	—	—
do.	4	—	1,115	-7,30	5,88	+0,70	—	+0,10	—
do.	5	—	1,115	-7,40	7,28	+0,80	—	±0,00	—
do.	6	—	1,114	-6,40	7,28	+1,00	—	+0,30	—
do.	7	—	1,116	-5,60	9,25	+1,20	—	+0,20	—
do.	8	—	1,115	-6,20	9,52	+0,70	—	+0,10	—
Dr. <i>Amthor</i> in Strass- burg	9	—	1,123	+9,30	11,76	+9,00	—	+1,30	+0,10
Apotheker <i>Gotthard</i> in Wasselnheim	10	11. Juni	1,119	-9,20	8,68	+0,30	±0,000	—	—
do.	11	9. Juli	1,117	+2,70	11,76	+4,00	—	+0,80	—
do.	12	31. Juli	1,118	+11,00	10,08	+7,50	—	+1,20	—
do.	13	9. Aug.	1,118	+11,30	10,08	+9,10	—	+2,30	—
do.	14	6. Sept.	1,118	+11,90	9,52	+9,60	—	+2,20	+0,90
do.	15	17. „	1,118	+11,30	10,64	+7,50	—	+1,30	—
B. Zuckerhonig									
von									
<i>Gebr. Langelütje</i> in Cölln a./Elbe	16	—	1,112	-8,60	4,48	-0,40	-0,10	—	—
C. Selbstgefälschter Honig									
No. 8 + 10 % Glycose	17	—	—	-1,00	—	+1,90	—	±0,000	—
„ 8 + 20 „ „	18	—	—	+4,50	—	+1,50	+0,30	—	—
„ 2 + 10 „ „	19	—	—	-0,90	—	—	—	+0,50	±0,00
„ 3 + 20 „ Rohr- zucker	20	—	—	+5,20	—	+3,00	—	+0,10	—
D. Rohrzucker									
Lösung 1 + 4	21	—	—	+28,70	—	+6,90	—	+0,20	—
E. Glycose									
Lösung 1 + 9	22	—	—	+11,80	—	+1,60	—	+0,10	—

mit einem Stich ins Grünliche zeigten. Der linksdrehende Honig hatte ein reines Blütenaroma, während die rechtsdrehenden Proben einen an Milch erinnernden Geruch zeigten.

Herr Apotheker *Gotthard* teilte uns mit, dass die dunklen Proben Honig enthielten, welchen die Bienen von dem sogenannten Honigtau oder von dem Saft, den die Blätter durch Zerreißen der Cuticula bei plötzlicher Abkühlung und Überfluss an Saft ausschwitzen, gesammelt hätten.

Die 7 Honigproben von Herrn Apotheker *Schrems* waren alle Blütenhonige und zwar enthielt, wie uns Herr *Schrems* mitteilte, Nr. 1 Honig von Obstblüten und von Esparsette, Nr. 2—6 fast nur Esparsette- und ganz wenig Lindenhonig, Nr. 8 etwas Honig von blauem Klee. Alle 7 waren fast farblose und fast ganz erstarrte Schleuderhonige.

Die linksdrehenden Honige enthielten gar kein oder nur Spuren Dextrin, während alle rechtsdrehenden mehr oder weniger von diesem Körper enthielten.

Die Polarisation führten wir in einem Halbschattenapparate nach *Mitscherlich* mit 198,4 mm langem Beobachtungrohr aus. Die dialysierten Honiglösungen wurden vor der Polarisation jedesmal wieder auf das ursprüngliche Volumen eingedampft.

Ausserdem bestimmten wir noch von jedem Honige die Säurezahl und das spezifische Gewicht.

Die betreffenden Zahlen sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Diese Zahlen decken sich voll und ganz mit den in den Annalen 1890 veröffentlichten. Wir zögern daher auch keinen Augenblick auf Grund derselben die *Haenlesche* Methode nochmals für unbrauchbar und die Behauptungen *Haenles* für falsch zu erklären. Linksdrehende, rechtsdrehende und mit Stärke- oder Rohrzucker gefälschte Honige verhalten sich bei der Dialyse fast vollständig gleich. Die linksdrehenden Bestandteile gehen am raschesten durch die Membran. Infolgedessen werden die rechtsdrehenden Honige zunächst stärker rechtsdrehend, die linksdrehenden zunächst schwächer linksdrehend. Schliesslich tritt bei den letzteren auch ein Punkt ein, bei welchem sie rechtsdrehend werden. Fährt man mit der Dialyse weiter fort, so wird die Rechtsdrehung zunächst stärker, nimmt aber schliesslich langsam ab. Ebenso verhalten sich die mit Glycose oder Rohrzucker verfälschten Honige. Setzt man die Dialyse lange genug fort, so erhält man zuletzt eine inaktive Flüssigkeit. Um dieses Ziel zu erreichen, ist es aber vollständig gleichgiltig, ob der zu untersuchende Honig echt oder ob er mit Glycose oder Rohrzucker gefälscht ist. Ja, dieser Punkt tritt bei den rechtsdrehenden Naturhonigen gewöhnlich später ein, als bei den gefälschten Honigen.

Wir möchten hier nochmals darauf aufmerksam machen, dass bei der Dialyse nicht allein die Schnelligkeit des durchströmenden Wassers und die Menge der zu dialysierenden Flüssigkeit, sondern auch die Beschaffenheit der Membran und die Temperatur eine grosse Rolle spielt.

Tabelle 9. **Honig.**
Die über den Werten befindlichen Zahlen bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Gesamt- Festimmungen	Spez. Gew. bei 15° C der Lösung (1 + 2)	Säurezahl	Polarisation der Lösung (1 + 2)	% Wasser	⁰ / ₀ Zucker vor der In- version	⁰ / ₀ Zucker nach der Inversion
Mel crudum							
Americanum	235	$\frac{80}{1,109 - 1,1295}$	$\frac{7,2}{8,96 - 28,00}$	$\frac{80}{-3,3^0 \text{ bis } -14,8^0}$	$\frac{1}{24,00}$	$\frac{1}{71,15}$	$\frac{1}{75,60}$
Germanicum	325	$\frac{109}{1,111 - 1,138}$	$\frac{108}{6,44 - 14,80}$	$\frac{104}{-6,0^0 \text{ bis } -14,9^0}$	$\frac{2}{19,0 - 19,70}$	$\frac{1}{56,8}$	$\frac{1}{62,5}$
Croaticum	6	$\frac{2}{1,112 - 1,114}$	$\frac{2}{14,56}$	$\frac{2}{-13,0^0 \text{ bis } -14,0^0}$	—	—	—
Dalmatinum	28	$\frac{9}{1,098 - 1,109}$	$\frac{9}{11,70 - 23,52}$	$\frac{9}{-8,0^0 \text{ bis } -12,8^0}$	$\frac{1}{26,90}$	—	—
Finnicum	3	$\frac{1}{1,105}$	$\frac{1}{22,40}$	$\frac{1}{-9,6^0}$	—	—	—
Hungaricum	9	$\frac{3}{1,112 - 1,113}$	$\frac{3}{7,30 - 22,40}$	$\frac{3}{-9,8^0 \text{ bis } -12,8^0}$	—	—	—

Romanicum	4	$\frac{1}{1,106}$	$\frac{1}{16,80}$	$\frac{1}{6,40}$	$\frac{1}{27,00}$	—	—	—
Slavonicum	6	$\frac{2}{1,111 - 1,112}$	$\frac{2}{10,64 - 11,20}$	$\frac{2}{-9,40 \text{ bis } -11,40}$	—	—	—	—
Beanstandet wurden:								
Germanicum	17	$\frac{6}{1,1046 - 1,121}$	$\frac{5}{12,30 - 38,36}$	$\frac{6}{+4,20 \text{ bis } +6,50}$	—	—	—	—
„ (Heidehonig)	3	$\frac{1}{1,105}$	$\frac{1}{46,48}$	$\frac{1}{-7,20}$	—	—	—	—
Istrieum	6	$\frac{2}{1,104 - 1,106}$	$\frac{2}{21,28 - 23,52}$	$\frac{2}{-9,60 \text{ bis } -10,00}$	—	—	—	—
Levanticum	10	$\frac{2}{1,111 - 1,1115}$	$\frac{2}{14,00 - 20,16}$	$\frac{3}{+3,60 \text{ bis } +7,80}$	$\frac{1}{25,80}$	$\frac{1}{57,00}$	$\frac{2}{62,50}$	—
Mel depuratum						Spez. Gew. b. 15° C		
Americanum	45	$\frac{3}{1,097 - 1,104}$	$\frac{14}{3,36 - 15,40}$	$\frac{13}{-6,80 \text{ bis } -10,40}$	—	$\frac{15}{1,331 - 1,376}$	—	—
Germanicum	86	$\frac{4}{1,097 - 1,106}$	$\frac{29}{1,12 - 12,60}$	$\frac{24}{-5,60 \text{ bis } -11,90}$	$\frac{1}{41,69}$	$\frac{28}{1,340 - 1,376}$	—	—
Mel artificiale (Zucker- oder Kunsthonig)	3	$\frac{1}{1,114}$	$\frac{1}{4,20}$	$\frac{1}{-9,30}$	—	—	—	—
Sämtl. Bestimmungen	786							

Nach all diesen Erfahrungen durften wir bei dem von *Lenz* angegebenen Untersuchungsgang stehen bleiben. Vorstehend gestatten wir uns die Gesamtergebnisse vorzulegen.

(Siehe Tabelle auf Seite 100—101).

Auf Grund der erhaltenen Ziffern würde man an einen guten Honig folgende Forderungen stellen können:

Spez. Gew. der Lösung 1+2 : 1,110—1,140;

Polarisation der Lösung 1+2 in einer Röhre von 198,4 mm

Länge: —6,0—14,9°;

Säurezahl: 5,00—20,00.

Zu den vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen des gereinigten Honigs ist zu bemerken, dass das Vermischen mit 2 Teilen Weingeist zu Trugschlüssen führen kann, wenn das spezifische Gewicht des gereinigten Honigs, was im Sommer wegen der grösseren Haltbarkeit notwendig ist, höher, als das Arzneibuch verlangt (1,33), liegt. Jedenfalls muss der Weingeist nach und nach zugesetzt werden.

Die Mikroskopie des Honigs (Helfenb. *Annal.* 1895, 47) ist hier weiter ausgebildet worden, aber noch nicht zum Abschluss gelangt.



Manna.

Mehr wie bei jeder anderen Drogue bewahrheitet sich bei der Manna die alte Erfahrung, dass die teuerste Ware zugleich die billigste ist. Bei der Untersuchung achten wir vor Allem darauf, dass die Manna beim Auflösen nur wenig Rückstand hinterlässt, ferner aber dass sie sich auch grossenteils in Weingeist von 90 pCt löst. Nebenbei ist natürlich noch der Wassergehalt zu berücksichtigen. Zur Bestimmung des in Weingeist Löslichen hielten wir folgendes einfache Verfahren ein:

10 g löst man in 10 g heissem Wasser, setzt 100 g Alkohol von 96 pCt hinzu, erhitzt bis zum Sieden und filtriert heiss durch ein gewogenes Filter. Das Filter und den Rückstand wäscht man mit heissem Alkohol gut aus, trocknet bei 100° C und wägt.

Nachstehende Zusammenstellung enthält die gewonnenen Werte:

Bestimmungen		
Säurezahl	1	1,40
$\frac{0}{100}$ Wasser	16	6,45—12,07
$\frac{0}{100}$ Asche	2	0,95— 1,90
$\frac{0}{100}$ in Wasser unlöslich	2	2,00— 2,83
$\frac{0}{100}$ in Weingeist löslich	7	68,68—91,21
<hr/>		
Sämtliche Bestimmungen	28	

10 Mannproben, die nur 14,22—62,31 pCt in Weingeist lösliches ergaben, wurden zurückgewiesen.

Obwohl der Mannit nicht der wirksame Stoff in der Manna ist, so wird doch seine Gegenwart ein Charakteristikum der Manna sein. Die Prüfung auf Löslichkeit in Weingeist scheint uns deshalb geboten.

Natriumbikarbonat.

Glührückstand: 137 Best. 60,40—63,50 pCt,
 „ 1 Best. 66,10 pCt beanstandet.

Opium.

Vor dem Erscheinen der Pharmacopoea Germanica I untersuchten wir das hier zur Verarbeitung kommende Opium nach der *Hagerschen* Kalkmethode, die damals die gebräuchlichste gewesen sein dürfte. Wenn auch zugegeben werden muss, dass die nach *Hager* erhaltenen Morphinwerte, weil das Morphin unrein war, zu hoch ausfielen, so musste man andererseits doch anerkennen, dass die Werte unter sich — nach damaligen Ansprüchen — die wünschenswerte Übereinstimmung zeigten.

Anders war es mit der in die Pharmacopöe II aufgenommenen *Flückigerschen* Morphinbestimmung. Schon bald nach ihrem Erscheinen kamen Klagen über ungenügende Übereinstimmung der Werte; sie

fanden auch Bestätigung durch *Mylius, van der Burg*, besonders aber durch eine geradezu klassische Abhandlung *E. Geisslers* (Pharm. Centralh. 1883 Nr. 16—19). Der Letztere wies schlagend nach, dass die neue Methode in allen ihren Teilen ungenügend sei, und hatte mit seinen ausserordentlich gründlichen Studien das Thema derart erschöpft, dass die Frage weitere Erörterungen eigentlich nicht mehr zu ermöglichen schien. Wir hatten ursprünglich auch nicht die Absicht, uns bei der Lösung der nun wieder zur Diskussion stehenden Aufgabe zu beteiligen und hatten eigentlich nur soweit Interesse dafür, als wir uns in unserer Praxis mit der Prüfung von Opium befassen mussten. Aber wie so oft brachte uns die Praxis der Sache näher, als wir eigentlich wollten, und drängte uns Fragen zur Beantwortung auf, die schliesslich in ihren Folgerungen zur Fortsetzung der grundlegenden *Geisslerschen* Studien führten. Die erste Veröffentlichung, in welcher wir über unsere mit der *Flückigerschen* Methode gemachten Erfahrungen berichteten, erschien im Geschäftsbericht der hiesigen Fabrik vom April 1885. Wir hatten beobachtet, dass sich das Morphin am reichlichsten ausschied a) bei mittlerer Temperatur, b) bei längerem Stehenlassen. Bereits 1886 berichteten wir in den inzwischen entstandenen *Helfenberger Annalen* und in der Abteilung Pharmacie der 59. Naturforscher-Versammlung in Berlin über weitere Beobachtungen und kurze Zeit darauf konnten wir eine eigene Methode veröffentlichen. Wir waren damit aber nicht etwa zu einem Abschluss gekommen, sondern wir sahen uns durch verschiedene Umstände, unter denen das Interesse an der Sache die grösste Rolle gespielt haben dürfte, veranlasst, auf dem Wege umfassender Studien unsere Methode zu vervollkommen und durch möglichst vielseitige Anwendung, besonders auf seltene Opiumsorten, zu erproben.

Das uns heute vorliegende Material ist ein überaus grosses. Wir teilen es der Übersichtlichkeit wegen in zwei Gruppen;

A. Methoden und Studien;

B. Untersuchung seltener Opiumsorten.

Diese Einteilung schien uns die einzig mögliche, weil sich die Studien von unserer Methode und ihren Verbesserungen nicht gut trennen lassen und ferner auch die Methoden anderer Autoren auf Grund von hier ausgeführten Studien kritisiert worden sind. Die Untersuchung seltener Opiumsorten nach unseren Methoden bilden dagegen selbständige Arbeiten, so dass sie in einer Gruppe für sich behandelt werden können.

Wir werden die chronologische Reihenfolge nach Möglichkeit erhalten und nur diejenigen Arbeiten im Auszug bringen, welche mit unseren Methoden nicht in direktem Zusammenhang stehen; alle anderen folgen im Original-Abdruck.

A. Methoden und Studien.

Die Einwirkung der Schüttelbewegung auf die Morphin- und Kalk-Ausscheidung bei der *Flückigerschen* Opiumprüfung.*)

In dem im April vorigen Jahres herausgegebenen Geschäftsbericht wiesen wir bereits ziffermässig nach, dass die Morphin-Ausbeute bei der *Flückigerschen* Opiumprüfung eine verschiedene und wechselnde sei, je nachdem man den mit Weingeist, Äther und Ammoniak versetzten Opiumauszug viel oder wenig schüttle oder gar der Ruhe überlasse, und dass die Differenz nach 12 Stunden bis 3 pCt betragen könne.

Die damals erbrachten Beweise berechtigten uns zur Behauptung, dass es die Pharmakopöe mit dem „saepius conquasse“ dem Analytiker bedingungslos in die Hand gebe, seinem Opium 3 pCt mehr oder weniger Morphium zuzuerkennen.

Bei der Wichtigkeit der Angelegenheit hielten wir es für geboten, die Einwirkung der Schüttelbewegung noch weiter zu studieren und bei dieser Gelegenheit dem Kalkmekonat ebenfalls unsere Aufmerksamkeit zu schenken.

Wir liessen zu diesem Zweck 96,0 Opiumpulver mit 960,0 Wasser 24 Stunden macerieren und daraus 12 Portionen Filtrat von je 42,5 Gewicht und 4,0 Opiumgehalt herstellen.

Jede der 12 Proben wurde mit 12,0 Spiritus, 10,0 Äther und 1,0 Ammoniak versetzt und je 2 Mischungen benützten wir zu einem Versuch, so dass dadurch 6 verschiedene Behandlungsweisen stattfanden.

Während die 2 Mischungen des Versuches I vollständig der Ruhe überlassen blieben, liessen wir die 5 andern Nummern alle 4, 2, 1, 1/2 Stunden und schliesslich dauernd mit der Maschine schütteln. Dieses Schütteln konnte natürlich nur während des Tages, d. h. während der ersten 12 Stunden, ausgeführt werden und musste in den 2 späteren Perioden (von 12—24 und von 24—36 Stunden) unterbleiben.

Von 12 zu 12 Stunden filtrierten wir die Ausscheidungen ab, wogen und bestimmten dann den Aschegehalt. Aus dem unverbrennlichen Rückstand, der aus reinem kohlen-sauren Kalk bestand, berechneten wir Calciummekonat.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate unserer Arbeit.

*) Helfenb. Annalen 1886, 39.

Opium.

Ver- suchs- reihle	Behandlung der mit Spir., Äth. und Ammoniak versetzten Opiumansätze	Einzelne Versuche	Niederschlag nach 12 Stunden. Gehalt an Calciummekonat	Niederschlag nach weiteren 12 Stunden (24 Stunden.) Gehalt an Calciummekonat	Niederschlag nach weiteren 12 Stunden (36 Stunden.) Gehalt an Calciummekonat	Gesamt-Gewicht des Niederschlages. Gehalt an Calciummekonat	Ausbeute an Morphium nach Abzug des Calciummekonats
I.	Ohne zu schütteln.	a.	0,107 (= 2,675 % ^o); enthält 0,00148 Calciummekonat.	0,227 (= 5,675 % ^o); enthält 0,00236 Calciummekonat.	0,048 (= 1,200 % ^o); enthält 0,0148 Calciummekonat.	0,382 (= 9,560 % ^o); enthält 0,01924 Calciummekonat.	0,3627 = 9,069 %
		b.	0,177 (= 4,425 % ^o); enthält 0,00148 Calciummekonat.	0,142 (= 3,550 % ^o); enthält 0,00444 Calciummekonat.	0,053 (= 1,325 % ^o); enthält 0,01776 Calciummekonat.	0,372 (= 9,300 % ^o); enthält 0,02368 Calciummekonat.	0,3483 = 8,708 %
II.	In den ersten 12 Stunden viertündlich geschüttelt, dann 2mal 12 Stunden der Ruhe überlassen.	a.	0,280 (= 5,750 % ^o); enthält 0,00148 Calciummekonat.	0,113 (= 2,825 % ^o); enthält 0,00236 Calciummekonat.	0,057 (= 1,425 % ^o); enthält 0,0222 Calciummekonat.	0,400 (= 10,000 % ^o); enthält 0,02864 Calciummekonat.	0,3733 = 9,334 %
		b.	0,253 (= 6,325 % ^o); enthält 0,00148 Calciummekonat.	0,082 (= 2,300 % ^o); enthält 0,00236 Calciummekonat.	0,048 (= 1,200 % ^o); enthält 0,02368 Calciummekonat.	0,383 (= 9,825 % ^o); enthält 0,02812 Calciummekonat.	0,3648 = 9,122 %
III.	In den ersten 12 Stunden zweistündlich geschüttelt, dann 2mal 12 Stunden der Ruhe überlassen.	a.	0,380 (= 8,250 % ^o); enthält 0,00236 Calciummekonat.	0,053 (= 1,325 % ^o); enthält 0,0148 Calciummekonat.	0,021 (= 0,525 % ^o); enthält 0,00788 Calciummekonat.	0,404 (= 10,100 % ^o); enthält 0,02812 Calciummekonat.	0,3668 = 9,172 %
		b.	0,315 (= 7,875 % ^o); enthält 0,00236 Calciummekonat.	0,065 (= 1,625 % ^o); enthält 0,0133 Calciummekonat.	0,022 (= 0,550 % ^o); enthält 0,0118 Calciummekonat.	0,402 (= 10,050 % ^o); enthält 0,02812 Calciummekonat.	0,3738 = 9,347 %
IV.	In den ersten 12 Stunden einstündlich geschüttelt, dann 2mal 12 Stunden der Ruhe überlassen.	a.	0,358 (= 8,950 % ^o); enthält 0,00444 Calciummekonat.	0,077 (= 1,925 % ^o); enthält 0,133 Calciummekonat.	0,021 (= 0,525 % ^o); enthält 0,0118 Calciummekonat.	0,456 (= 11,400 % ^o); enthält 0,02960 Calciummekonat.	0,4264 = 10,660 %
		b.	0,365 (= 9,125 % ^o); enthält 0,00592 Calciummekonat.	0,066 (= 1,620 % ^o); enthält 0,0118 Calciummekonat.	0,020 (= 0,500 % ^o); enthält 0,0118 Calciummekonat.	0,451 (= 11,275 % ^o); enthält 0,02960 Calciummekonat.	0,4214 = 10,535 %
V.	In den ersten 12 Stunden halbstündlich geschüttelt, dann 2mal 12 Stunden der Ruhe überlassen.	a.	0,387 (= 9,675 % ^o); enthält 0,00592 Calciummekonat.	0,070 (= 1,750 % ^o); enthält 0,0118 Calciummekonat.	0,009 (= 0,225 % ^o); enthält 0,0133 Calciummekonat.	0,466 (= 11,650 % ^o); enthält 0,03104 Calciummekonat.	0,4349 = 10,874 %
		b.	0,382 (= 9,550 % ^o); enthält 0,00592 Calciummekonat.	0,061 (= 1,525 % ^o); enthält 0,0118 Calciummekonat.	0,012 (= 0,300 % ^o); enthält 0,0118 Calciummekonat.	0,455 (= 11,375 % ^o); enthält 0,02960 Calciummekonat.	0,4254 = 10,635 %
VI.	In den ersten 12 Stunden dauernd geschüttelt, dann 2mal 12 Stunden der Ruhe überlassen.	a.	0,439 (= 10,975 % ^o); enthält 0,0207 Calciummekonat.	0,047 (= 1,175 % ^o); enthält 0,00788 Calciummekonat.	0,002 (= 0,050 % ^o); enthält 0,00236 Calciummekonat.	0,488 (= 12,200 % ^o); enthält 0,02956 Calciummekonat.	0,4504 = 11,366 %
		b.	0,433 (= 10,825 % ^o); enthält 0,0207 Calciummekonat.	0,046 (= 1,200 % ^o); enthält 0,00788 Calciummekonat.	0,002 (= 0,050 % ^o); enthält 0,00236 Calciummekonat.	0,483 (= 12,075 % ^o); enthält 0,02956 Calciummekonat.	0,4504 = 11,261 %

Es ist damit zur Evidenz erwiesen, dass die Ausscheidung des Morphins und des Kalksalzes in geradem Verhältnis steht zur angewandten Schüttelbewegung und dass die *Flückigersche* Opiumprüfungsmethode schlechterdings nicht geeignet ist, zuverlässige Resultate zu geben.

Es lässt sich diese Behauptung durch folgende These begründen:

„Bei ruhigem Stehenlassen geht die Ausscheidung langsam, in geringster Menge und mit dem niedrigsten Gehalt von Kalksalz vor sich. Umgekehrt scheidet sich das Morphin um so schneller, reichlicher und mit um so mehr Gehalt an Kalksalz ab, je mehr geschüttelt wird.“

Beweis:

Es lieferten in den ersten 12 Stunden (der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Zeitdauer)

Versuch	Ia	0,107	Morphin mit	0,00148	Kalksalz,
„	IIIa	0,330	„	„	0,00296
„	VIa	0,439	„	„	0,0207

Der Versuch IIIa lieferte also 3 mal mehr Morphin mit dem doppelten Kalkgehalt, wie Ia. Andererseits resultiert bei VIa 14 mal so viel Kalksalz, wie Ia u. s. w.

Die Methode lässt keinen Ausweg aus diesem Dilemma zu, so dass die Frage einer zuverlässigen Methode als eine offene betrachtet werden muss. Ob dies jemals möglich mit Zugrundelegung der *Flückigerschen* Methode mag dahinstehen. Fast möchten wir dies aber bezweifeln, weil *Flückiger*, worauf *Geissler* schon vor 3 Jahren hinwies, zum Ausscheiden des Morphins eine Substanz verwendet, in welcher sich Morphin zugleich löst. Ein Mehr oder Weniger an Morphin wird also in Lösung bleiben und sich in der Quantität niemals scharf begrenzen lassen.

Bei der vorliegenden Arbeit konnte wegen ihrer Umfänglichkeit das Narkotin als Begleiter des ausgeschiedenen Morphins keine Berücksichtigung finden; wir werden daher später Gelegenheit nehmen, auch diesen Punkt näher zu studieren und darüber zu berichten.

Wir waren, wie schon erwähnt, bei diesen Versuchen nicht stehen geblieben, sondern hatten die Studien in grösserem Massstab aufgenommen, so dass der vorstehende Bericht eigentlich der Vorläufer von weiteren, die teilweise schon fertig vor uns lagen, war. Schon mit Ende des Jahres 1886 konnten wir die inzwischen fertig gewordene eigene Methode, welche als „*Dieterichsche*“ oder „*Helfenberger*“ bezeichnet wird, der Öffentlichkeit übergeben. Wir lassen auch diese Arbeit hier wörtlich folgen.

Beitrag zur Opium-Prüfung.*)

Ein Thema, welches von den berufensten Kräften und in der eingehendsten Weise abgehandelt worden ist, wiederholt kritisch zu besprechen, muss als ein gewagtes Unternehmen erscheinen, weil es den Leser schliesslich ermüdet und dem Kritiker zu leicht den Vorwurf des „Kritikers“ zuzieht. Und doch ist die Kritik von um so höherem Wert und um so mehr liefert sie Gelegenheit zu Schlüssen und Spekulationen, folglich auch die Basis für Verbesserungen, je spezieller sie geübt wird.

Dass für letztere das Bedürfnis vorhanden, das zu beweisen, dürfen wir uns und dem Leser ersparen; denn allseitig ist man der Ansicht, dass die bis jetzt bekannten Opiumprüfungsmethoden ungenügende Resultate ergeben und dass davon die *Flückigersche* nicht ausgenommen werden kann, wenn man auch die Nichtexistenz von etwas Besserem zugeben muss.

Dass es gute Methoden giebt, möchten wir nicht bezweifeln; sie sind bestimmt im Besitze von Morphin-Fabriken, werden aber geheim gehalten, weil sie sich mit dem Fabrikationsverfahren decken.

Wir sind heute in der glücklichen Lage, einen neuen Prüfungsgang vorlegen zu können und dürfen vielleicht auf die Nachsicht der Leser rechnen, wenn wir die Genesis, aus welcher der neue Gang hervorging und logisch hervorgehen musste, ausführlich entwickeln.

Gleich hier mag bemerkt werden, dass wir sämtliche Versuche mit laufender Nummer zu versehen gedenken.

A.

Bereits früher hatten wir auf verschiedene Ursachen, durch welche erhebliche Schwankungen in der Morphin-Ausbeute bei dem *Flückigerschen* Verfahren entstehen, hingewiesen u. a. ziffermässig belegt, dass Temperatur und Zeit beim Ausziehen des Opiums durch Wasser**), ferner Dauer des Stehenlassens des mit Weingeist, Äther und Ammoniak versetzten Opiumauszuges***) und schliesslich die Schüttelbewegung†) von wesentlichem Einfluss auf die Morphin-Ausscheidung seien. Besonders in Bezug auf die Schüttelbewegung waren wir leider nicht im stande, irgend einen Ausweg aus dem Dilemma anzugeben, so dass dies zur Frage, ob noch weitere Ursachen vorhanden sein könnten, wohl berechnete.

Nachdem der *Flückigersche* Gang nach allen Richtungen durchprobiert war und zu irgend welchen Schlüssen keinen Anhalt mehr zu bieten schien, musste an Veränderungen desselben gedacht werden. Winke hierzu fanden sich in den vortrefflichen Arbeiten von *Geissler* ††) und *Flückiger* †††), deren

*) Helfenb. Annalen 1886, 40.

**) Geschäftsbericht, April 1885, S. 39.

***) Geschäftsbericht, April 1885, S. 39.

†) Geschäftsbericht, April 1886, S. 58—60, ferner Mitteilungen auf der 59. Naturforscher-Versammlung in Berlin (Pharm. Centralh. 1886, Nr. 41) und dieses Dezzennium S. 105.

††) Pharm. Centralh. 1883, Nr. 16 bis 19.

†††) Archiv der Pharm. 1885, S. 254 u. S. 289.

erstere sich besonders dadurch auszeichnet, dass sie eine Reihe von Zahlenbelegen bringt und Vergleiche ermöglicht, während letztere, wenn sie auch dieses Vorzugs entbehrt, sehr genau charakterisiert und die Vorteile und Nachteile der *Flückigerschen* Methode gewissenhaft abwägt.

Geissler weist z. B. Seite 202 nach, dass durch Hinweglassung des Weingeistes und Anwendung von Äther allein die höchste Morphin-Ausbeute erzielt wird. Es war ferner noch zu erwägen, ob bei den wechselnden Resultaten nicht die differierenden Ammoniakmengen, welche bei dem grammweisen Wägen kaum zu vermeiden sind, eine Rolle spielten.

Der Versuch, statt des 1 g Ammoniak 5,9 ccm Normal-Ammoniak zu verwenden und den Weingeist vorläufig auf die Hälfte zu reduzieren, schien als Anfang geeignet, so dass der *Flückigersche* Opiumauszug mit 6 g Weingeist, 10 g Äther und 5,9 ccm Normal-Ammoniak versetzt wurde.

Vier zugleich und mit dem nämlichen Auszug angesetzte Proben gaben folgende Zahlen:

Nr. 1.	0,522 = 13,05 pCt	Morphin,
„ 2.	0,510 = 12,75	„ „
„ 3.	0,516 = 12,90	„ „
„ 4.	0,512 = 12,80	„ „

Das Ergebnis konnte, mit den früheren verglichen, sehr zufriedenstellend genannt werden und erschien beachtenswert. Bei dieser Arbeit wurde die Aufmerksamkeit noch auf einen Punkt gelenkt, der besonders bei dem allmählichen Zusatz von Normal-Ammoniak hervortrat.

Gleich zu Anfang bildete sich ein flockiger Niederschlag, welcher sich äusserlich von den später ausgeschiedenen Krystallen unterschied, so dass die Vermutung, es mit zwei verschiedenen Körpern zu thun zu haben, nahe lag. *Flückiger* erwähnt bereits einen solchen Niederschlag*) als nachteilig und nennt ihn „rätselhaft“, ohne aber, wie es scheint, an die Lösung des Rätsels gegangen zu sein.

Um diesen zuerst ausfallenden Körper näher kennen zu lernen, wurde der Opiumauszug mit Normal-Ammoniak genau neutralisiert bez. ausgefällt und sofort filtriert.

Während der entstandene flockige Niederschlag zurückgestellt wurde, versetzte man das Filtrat mit dem Rest des Normal-Ammoniaks und 10 g Äther (der Weingeist wurde weggelassen), schüttelte kräftig um und stellte 12 Stunden zurück.

Es hatten sich nach dieser Zeit ganz prächtige Morphin-Krystalle gebildet, die auch dem Gewichte nach befriedigten, so dass es die nächste Aufgabe war, diese beiden Niederschläge, einen weiteren nach Gewinnung des Morphins entstehenden schweren Niederschlag, die zurückbleibende Flüssigkeit und die bei Verdunsten der Ätherschicht restierende Masse einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

a) Der durch Neutralisation des Opiumauszuges gewonnene Niederschlag war feinflockig, gelblich und betrug getrocknet 5,35 pCt vom angewandten Opium.

*) Archiv der Pharm. 1885, S. 259.

Fein zerrieben löste er sich klar in Spiritus und die Lösung schied beim Verdunsten hübsche Krystalle aus.

In Äther löste sich der Niederschlag nur zum Teil; beim Verdunsten des Äthers entstanden ebenfalls vollkommen entwickelte Krystalle.

Die Behandlung des Niederschlags mit Kalkwasser lieferte nach dem Filtrieren des Auszugs und Versetzen mit Chlorammonium nach 24 Stunden keine mikroskopisch erkennbaren krystallinischen Ausscheidungen, so dass die Abwesenheit von Morphin angenommen werden durfte. Wohl aber hatten sich nach mehrtägigem Stehen einige bräunliche Flocken zu Boden gesetzt.

Desgleichen blieb die *Flückigersche* Wismutprobe ohne Resultat. Beim Verbrennen des Niederschlags hinterblieb keine wägbare Menge von Asche, so dass höchstens Spuren von mineralischen Bestandteilen vorhanden gewesen sein können.

Die oben erwähnten sowohl aus der ätherischen wie aus der spirituösen Lösung gewonnenen Krystalle ergaben sehr scharf und schön die Identitätsreaktionen des Narkotins, als welches nun der rätselsafte Niederschlag *Flückigers* angesprochen werden durfte.

b) Das nach Ausfällen des Narkotins durch weiteren Ammoniakzusatz unter Zugabe von Äther ausgeschiedene Morphin bestand aus schön ausgebildeten Krystallen von gelblicher Farbe ohne jede Beimischung fein pulveriger Teile.

Es löste sich in der hundertfachen Menge Kalkwasser und zwar trat nach einstündigem Stehen vollständige Klarheit der Lösung ein. Erst nach mehreren Tagen setzten sich einige Flocken ab. Es unterschied sich dadurch sehr vorteilhaft von dem nach der *Flückigerschen* Methode gewonnenen Morphin, das mit Kalkwasser stets eine trübe Lösung liefert.

c) Die zu einem feinen Pulver zerriebenen Morphinkrystalle, mit Äther ausgezogen, gaben an diesen keine wägbaren Mengen ab. Es musste dies um so mehr überraschen, da das nach dem *Flückigerschen* Verfahren gewonnene Morphin durchschnittlich 6 pCt ätherlösliche Teile enthält. Durch beide Prüfungen wurde also das Freisein von Narkotin erwiesen, so dass nur noch erübrigte, auf Kalksalze zu untersuchen. Das Morphin wurde daher eingäschert, lieferte aber keine wägbare Menge eines unverbrennlichen Rückstandes, so dass auch das Freisein von Kalksalz konstatiert werden durfte.

d) Die von dem auskrystallisierten Morphin abfiltrierte Flüssigkeit ergab nach 2 bis 4 Tagen einen pulverförmigen, schweren, weisslichen Bodensatz, welcher, aus zehn verschiedenen Versuchen gesammelt, im Durchschnitt 0,7 pCt des angewandten Opiums betrug.

Mit Hilfe von Chlorwasserstoffsäure in Wasser gelöst rief Eisenchlorid in dieser Lösung eine starke Mekonsäure-Reaktion hervor.

Die Prüfung auf Morphin wurde mit Kalkwasser und Chlorammonium, ferner durch die *Flückiger* sche Wismutprobe vorgenommen, ergab aber kein Resultat, desgleichen gab der Niederschlag an Äther nichts ab und war demnach frei von Narkotin.

Beim Einäschern hinterblieb ein unverbrennlicher Rückstand von 38 pCt, der sich bei näherer Prüfung als reiner kohlenaurer Kalk herausstellte. Dagegen konnte Magnesia nicht gefunden werden, was bemerkenswert erscheint, da die wässrige Opiumlösung Magnesiumsulfat enthalten soll.*)

e) Um festzustellen, ob die von Narkotin, Morphin und Kalksalz befreite Flüssigkeit noch Morphin gelöst enthalte, wurde eine von mehreren Versuchen gesammelte grössere Menge Filtrates vorsichtig zur Extraktstärke abgedampft, der Rückstand mit Kalkwasser aufgenommen und die Lösung nach 4stündigem Stehen filtriert, wobei Teile einer schwarzbraunen, harzartigen Masse auf dem Filter zurückblieben.

Nach dem Versetzen des Filtrates mit der entsprechenden Menge Chlorammonium schied sich nach 24 Stunden eine sehr geringe Menge einer flockigen Ausscheidung ab, die unter dem Mikroskop irgend krystallinische Gebilde nicht erkennen liess. Es musste also angenommen werden, dass Morphin wenigstens soweit, als dies mit den heute zu Gebote stehenden Mitteln kontrolliert werden konnte, nicht vorhanden war.

f) Die von 10 Versuchen gesammelte Ätherschicht wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei eine amorphe, harzartige Masse zurückblieb. In heissem Alkohol klar löslich schied sich beim Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen aus. Die Prüfung derselben ergab Narkotin und zwar im Durchschnitt zu 2,6 pCt vom angewandten Opium.

Wie wir unter a sahen, betrug die Menge des durch die Ammoniak-Neutralisierung gewonnenen Narkotins 5,35 pCt vom angewandten Opium, so dass sich nach Addition des letztgewonnenen Wertes die respektable Ziffer von 7,95 ergibt. Selbstredend handelt es sich hierbei nicht um ein reines Produkt; es wird aber damit bewiesen, dass die Gefahr einer Morphin-Verunreinigung durch Narkotin sehr nahe liegt.

Die ganze Reihe der Untersuchungen zeigte also, dass die einzelnen Bestandteile des wässrigen Opiumauszugs, soweit sie bei einer Morphinbestimmung in Betracht kamen, ziemlich scharf von einander getrennt wurden, und dass durch die geschilderten Versuche ein neuer Weg vorgezeichnet war.

Für die Ausarbeitung desselben fragte es sich aber weiter:

1. welche Ammoniakmenge zur Neutralisation beziehentlich Entnarkotinisierung der wässrigen Opiumauszüge notwendig und ob dieses Neutralisieren ausser dem Narkotin auch Morphin, wenigstens nach längerem Stehen, auszufällen imstande sei;
2. wieviel Ammoniak man bedürfe, um nach der Entnarkotinisierung alles Morphin und in welcher Zeit auszuscheiden;
3. inwieweit ein Weingeistzusatz die Morphin-Ausscheidung hindere und ob Äther notwendig sei;
4. ob auch hier die Schüttelbewegung einen Einfluss auf die Morphin- oder Kalkausscheidung ausübe.

*) *Flückiger*, Archiv d. Pharm. 1885, S. 265.

Ad 1 wurden 2 Portionen à 50,0 g Opiumauszug nach *Flückiger* mit Normal-Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion neutralisiert und für jede Portion ein Verbrauch von 2 ccm notiert. Man filtrierte nun das ausgeschiedene Narkotin ab und stellte das Filtrat zurück. Nach mehreren Stunden war nicht die geringste Veränderung mit demselben vorgegangen, so dass die beiden Lösungen sogleich mit zur Beantwortung der nächsten Frage herangezogen werden konnten.

Ad 2, a) 44,2 g entnarkotisiertes Filtrat (= 4,0 g Opium) versetzte man reichlich mit der für 10 bis 12 pCt Morphingehalt nötigen theoretischen Menge Normal-Ammoniak (2 ccm), nachdem man 10,0 Äther hinzugefügt und gut umgeschüttelt hatte. Die eine Probe blieb 6, die andere 12 Stunden stehen und die Ergebnisse waren:

Nr. 5. nach 6 Stunden 9,82 pCt Morphin,
 „ 6. „ 12 „ 9,78 „ „

Die Ausbeute war offenbar zu niedrig, so dass die Ammoniakmenge gradatim vermehrt werden musste.

Die nach obiger Beschreibung behandelten, narkotinfreien, mit Äther vermischten, 4,0 g Opium entsprechenden Lösungen gaben bei Anwendung der bemerkten verschiedenen Ammoniakmengen folgende Morphin-Ausbeuten:

Normal-Ammoniak	Nach 6 Stunden	Nach 12 Stunden
3 ccm	Nr. 7. 11,50 ‰	Nr. 11. 12,62 ‰
	„ 8. 11,47 „	„ 12. 12,45 „
	„ 9. 11,58 „	„ 13. 12,58 „
	„ 10. 11,42 „	„ 14. 12,20 „
4 ccm	Nr. 15. 12,50 ‰	Nr. 19. 12,80 ‰
	„ 16. 12,75 „	„ 20. 12,50 „
	„ 17. 12,50 „	„ 21. 12,55 „
	„ 18. 12,65 „	„ 22. 12,62 „
5 ccm	Nr. 23. 11,55 ‰	Nr. 27. 12,22 ‰
	„ 24. 11,82 „	„ 28. 11,72 „
	„ 25. 11,75 „	
	„ 26. 11,62 „	
6 ccm	Nr. 29. 11,60 ‰	Nr. 31. 12,18 ‰
	„ 30. 11,29 „	„ 32. 12,45 „

Die geeignetste Menge Normal-Ammoniak zur Ausscheidung des Morphins ist nach obigen 28 Versuchen offenbar mit 4 ccm (s. Versuche 15—22) beziffert, so dass nach Hinzurechnung der zur Neutralisation notwendigen 2 ccm im ganzen 6 ccm zur Anwendung kommen müssen. Ein Mehr und ein weniger bringen geringere Ausbeuten, rufen Schwankungen

hervor und verlangsamen die Ausscheidung, während bei zusammen 6 ccm 6 Stunden zur Abscheidung vollauf genügen.

Ad 3. Die Frage, ob Weingeistzusatz schädlich wirkt, ist zwar schon von *Geissler* bejahend beantwortet worden und fand auch in den oben beschriebenen Vorarbeiten wenigstens indirekt ihre Erledigung. Aus den früheren Studien über die Schüttelbewegung konnte ebenfalls geschlossen werden, dass der Weingeist zur Kalkausscheidung beitrage. Immerhin musste die Beibringung eines Beweises für nötig gehalten werden. Wie die folgenden Zahlen ergeben, wirkt der Zusatz von Weingeist störend, insofern er das Morphin am Auskrystallisieren hindert.

44,2 g entnarkotinisirtes Filtrat wurde mit 12,0 Spiritus, 10,0 Ather gemischt, mit 4 ccm Normal-Ammoniak versetzt und 12 Stunden zurückgestellt.

Die Ausbeuten betragen bei:

Nr. 33.	8,57	pCt	Morphin,
„ 34.	8,17	„	„

Der Weingeist hatte also ca. 4 pCt Morphin zurückbehalten und noch obendrein differieren beide Versuche um 0,4 pCt unter sich, während im Gegensatz hierzu die Differenz bei den 8 Versuchen 15—22 nur 0,3 beträgt.

Die Vorarbeiten zeigten uns bereits, dass der Äther jenen Rest von Narkotin, welcher durch das Neutralisieren nicht entfernt wird und eine Gefahr für die Reinheit des Morphins bildet, aufzunehmen im stande ist und dass er deshalb beibehalten werden muss.

Ad 4. In Bezug auf die Einwirkung der Schüttelbewegung haben angestellte Versuche ergeben, dass eine solche nicht stattfindet. 4 Proben, angestellt wie 15—22, d. h. mit 2 ccm Normal-Ammoniak vorbehandelt und nach der Filtration mit je 10,0 Äther und 4 ccm Normal-Ammoniak versetzt, gaben nach 12stündigem Schütteln folgende Morphinwerte:

Nr. 35.	12,72	pCt
„ 36.	12,45	„
„ 37.	12,68	„
„ 38.	12,52	„

Die Zahlen unterscheiden sich also von denen des Versuchs 15—22 durchaus nicht.

Ob nun mit Aufwerfung und Beantwortung der vorstehenden Fragen, mit den Voruntersuchungen und den Erwägungen, welche letzteren die eigenen Erfahrungen und die vorzüglichen Arbeiten Anderer geboten, für einen neuen Untersuchungsgang alle Eventualitäten vorgesehen sind, muss natürlich fraglich erscheinen. Die zahlreichen Belege, welche wir in Vorstehendem bereits erbrachten und später noch zu bringen gedenken und ihre Eigenschaft, sich vor den Resultaten der anderen Methode durch Gleichmässigkeit auszuzeichnen, dürfte dagegen dem neuen Verfahren die Existenzberechtigung nicht versagen lassen.

Die Aufgabe des nächsten Artikels wird es daher sein, den in Vorstehendem bereits vorgezeichneten Untersuchungsgang fest zu normieren,

ihn in seiner Anwendung auf Opium, Extrakt und Tinktur zu besprechen, der Morphinbestimmung durch Titration und der Anwendung von Normal-Kalilauge an Stelle des Normal-Ammoniaks zu gedenken.

B.

I. Untersuchungsgang bei Opium.

- 6,0 lufttrocknen Opiumpulvers
maceriert man unter zeitweiligem Umschütteln mit
60,0 destillierten Wassers
12 Stunden lang und filtriert.
- 50,0 des Filtrates
versetzt man mit
2 ccm Normal-Ammoniak,
mischt gut und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Falten-
filter von 10–12 cm Durchmesser.
- 44,2 dieses Filtrates = 4,0 Opium
versetzt man in einem genau tarierten, mit weiter Öffnung ver-
sehenen *Erlenmeyer* schen Kölbchen mit
- 10,0 Äther,
fasst das Kölbchen am Hals und bringt den Inhalt ungefähr eine
Minute lang in schaukelnde Bewegung (man „schwenkt“ die
Flüssigkeit), so dass eine vollständige Äthersättigung des Opium-
auszuges stattfindet.
- Man fügt nun
4 ccm Normal-Ammoniak
hinzu, mischt wieder durch Umschwenken und stellt 6 Stunden
bei Zimmertemperatur zurück.
Nach dieser Zeit bringt man vor allem die Ätherschicht
möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser,
giebt zu der im Kölbchen zurückbleibenden Opiumlösung nochmals
- 10,0 Äther,
schaukelt die Flüssigkeit einige Augenblicke und bringt vorerst
wieder die Ätherschicht aufs Filter.
- Nach Ablauf derselben giesst man die wässerige Lösung
ohne Rücksicht auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden
Krystalle auf und spült das Kölbchen und das Filter zweimal
mit je
5 ccm äthergesättigten Wassers
nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen und das Filter
ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100°, bringt
den Filterinhalt mittels Pinsel in das Kölbchen und wiederholt nun das
Trocknen bis zur Gewichtskonstanz.

Bei der Vermischung des Äthers mit dem durch die erste Ammoniakbehandlung vom grössten Teil des Narkotin befreiten Opiumauszug ist deshalb ein „Schwenken“ der Flüssigkeit empfohlen, weil sich durch Schütteln beide Schichten leicht emulgieren und dann nur schwer wieder trennen.

Bei Zusatz der zweiten Partie Normal-Ammoniak (4 ccm) zum ätherhaltigen Auszug entsteht, wenn die Äthersättigung eine ungenügende war, eine Ausscheidung von Narkotin, die bei weiterer schaukelnden Bewegung der Flüssigkeit sofort wieder verschwindet und vom Äther aufgenommen wird.

Ein Mitwägen des Filters würde, da die Ätherlösung Narkotin in demselben zurücklässt, zu falschen Zahlen führen, ist auch nicht notwendig, weil sich die schön entwickelten Morphinkristalle ohne Verlust vom Papiere entfernen lassen.

Zur Anwendung kam obige Untersuchungsmethode bei 3 Sorten Smyrna, 1 Guévé-, 1 Salonique-Opium, während von der persischen Ware ganz abgesehen wurde. Mit Smyrna-Opium I, der am Lager befindlichen Sorte, wurden die im vorigen Artikel besprochenen Versuche 1—38 gemacht. Die anderen zur Kontrolle benützten Marken verdanken wir der Güte der Herren *Gehe & Co.* in Dresden.

In folgender Zusammenstellung mögen die gewonnenen Werte Platz finden:

	Nr. 39.	12,20	0/0	Morphin,		Nr. 50.	16,47	0/0	Morphin,
	„ 40.	12,32	„	„	Smyrna III	„ 51.	16,29	„	„
	„ 41.	12,47	„	„		„ 52.	16,40	„	„
Smyrna I	„ 42.	12,12	„	„		„ 53.	11,55	„	„
	„ 43.	12,20	„	„	Guévé	„ 54.	11,88	„	„
	„ 44.	12,51	„	„		„ 55.	11,95	„	„
	„ 45.	12,40	„	„		„ 56.	11,97	„	„
	„ 46.	12,41	„	„		„ 57.	16,10	„	„
Smyrna II	„ 47.	13,60	„	„	Salonique	„ 58.	16,25	„	„
	„ 48.	13,77	„	„		„ 59.	16,03	„	„
Smyrna III	„ 49.	16,15	„	„		„ 60.	15,95	„	„

Jede Partie Morphin wurde auf Narkotin und Kalk untersucht und als frei davon befunden; desgleichen war es nicht möglich, in dem durch die erste Partie Ammoniak ausgeschiedenen Narkotin auch nur die geringsten Mengen von Morphin nachzuweisen. Die Zahlen jeder Gruppe stimmen in der wünschenswerten Weise; desgleichen gingen die Arbeiten schlank und glatt von statten.

II. Untersuchungsgang bei Extrakt.

- 3,0 Opiumextrakt
 löst man in
 42,0 Wasser,
 lässt eine Stunde stehen, versetzt dann mit

- 2 ccm Normal-Ammoniak
und filtriert durch ein bereitgehaltenes Filter.
- 30,7 des Filtrates = 2,0 Extrakt
behandelt man in der bei Opium angegebenen Weise, indem man
zuerst mit
- 10,0 Äther
und dann mit
- 4 ccm Normal-Ammoniak
versetzt.

Man überlässt nun 6 Stunden der Ruhe und verfährt weiter wie beim Opium.

Zur Untersuchung kam ein auf Lager befindliches Extrakt, das mit dem ebenfalls dem Lager entnommenen Opium „Smyrna I“ nicht in Beziehung stand.

Der Vorsicht wegen wurden einige Versuche mit 12stündigem Stehenlassen und dann mit vermehrter Ammoniakmenge gemacht.

Erzielt wurden folgende Resultate:

		Nr. 61.	23,00	%	Morphin,	
		„ 62.	23,20	„	„	
		„ 63.	22,80	„	„	
Nach 6 Stunden	}	„ 64.	23,10	„	„	
		„ 65.	23,10	„	„	
		„ 66.	23,20	„	„	
		„ 67.	22,80	„	„	
Nach 12 Stunden		}	„ 68.	23,10	„	„
			„ 69.	23,15	„	„
	„ 70.		23,10	„	„	
	„ 71.		21,80	„	„	
Normal-Ammoniak 2,5 ccm	}	„ 72.	21,15	„	„	
als erste Partie;		„ 73.	20,85	„	„	
5 ccm zum Ausscheiden		„ 74.	21,75	„	„	
des Morphins						

Die erste und zweite Gruppe liefert ziemlich gleichlautende Werte und ohne Rücksicht darauf, ob der Morphinausscheidung 6 oder 12 Stunden Zeit gelassen wurde.

Die dritte Gruppe (Vermehrung des Ammoniaks) zeigt uns geringere Ausbeuten und grössere Schwankungen der Werte unter sich. Die Ergebnisse sind also analog denen beim Opium (s. Versuche 23—32).

Das gewonnene Morphin war frei von Narkotin und Kalk, wie umgekehrt in dem durch die Neutralisation ausgeschiedenen Narkotin kein Morphin nachgewiesen werden konnte.

III. Untersuchungsgang bei Tinctura Opii und bei Tinctura Opii crocata.

- 50,0 Opiumtinktur (simplex od. crocata)
 dampft man auf die Hälfte ein, bringt mit destilliertem Wasser
 wieder aufs ursprüngliche Gewicht, versetzt nun mit
 2 cem Normal-Ammoniak,
 mischt und filtriert durch ein bereit gehaltenes Filter.
- 44,2 dieses Filtrates = 4,0 Opium
 werden weiter behandelt, wie bei Opium beschrieben wurde.

Eine dem Lager entnommene ältere Tinctura simplex gab, auf 100 Tinktur berechnet, folgende Werte:

Nr. 75.	1,16 pCt	Morphin.
„ 76.	1,16 „	„

Da diese Tinktur im Laufe der Zeit einen Bodensatz gebildet hatte und deshalb nicht als massgebend gelten konnte, so wurde aus dem vielfach untersuchten Opium „Smyrna I“ eine Tinktur frisch bereitet.

Mit dieser erhielt man die nachfolgenden Ziffern pr. 100 Teile Tinctura Opii simplex:

Nr. 77.	1,20 pCt	Morphin.	Nr. 79.	1,21 pCt	Morphin.
„ 78.	1,22 „	„	„ 80.	1,22 „	„

Die Übereinstimmung mit den bei den Versuchen 15 bis 22, 35 bis 38, 39 bis 46, denen das gleiche Opium zu Grunde lag, ist geradezu frappant; denn das kleine Manko von 0,3 bis 0,5 pCt kann nicht in Betracht kommen.

Tinctura Opii crocata lieferte folgende, auf 100 Tinktur berechnete Zahlen:

Nr. 81.	0,902 pCt	Morphin.
„ 82.	0,920 „	„

Diese Resultate stehen, wie nach den bei dem *Flickigerschen* Verfahren gemachten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war, hinter den bei der Tinctura Opii simplex gemachten zurück.

IV. Versuche mit Normal-Kalilauge und mit der Titration.

Es konnte nicht uninteressant sein, zu erfahren, ob nicht Kalilauge dieselben Dienste thue, wie Ammoniak, obgleich letzteres seinem Zwecke vollständig entsprach; es war aber vorauszusetzen, dass bei der mehr energischen Wirkung des Kali weniger davon notwendig sein würde.

Man benützte die schon öfter erwähnte Opiumsorte „Smyrna I“ und verfuhr in der Weise, dass man die Opiumlösung, ganz wie es unter I beschrieben ist, mit 2 cem Normalkalilauge behandelte und 44,2 dieses Filtrates mit verschiedenen Mengen Kalilauge behufs Ausscheidung des Morphins versetzte und sechs Stunden stehen liess. Es wurden folgende Werte gewonnen:

Zusatz v. Kalilauge:	Morphin-Ausbeute:	Zusatz v. Kalilauge:	Morphin-Ausbeute:
Nr. 83. 2,0 ccm	9,57 $\frac{0}{10}$	Nr. 88. 3,0 ccm	12,17 $\frac{0}{10}$
" 84. 2,0 "	10,22 "	" 89. 3,5 "	11,90 "
" 85. 2,5 "	11,65 "	" 90. 3,5 "	12,07 "
" 86. 2,5 "	11,57 "	" 91. 4,0 "	10,45 "
" 87. 3,0 "	12,20 "	" 92. 4,0 "	10,80 "

3 ccm Normal-Kalilauge leisteten also nahezu dasselbe, wie 4 ccm Normal-Ammoniak. Immerhin standen die Resultate hinter denen des Ammoniakverfahrens zurück, sodass keine Veranlassung vorhanden war, die Sache weiter zu verfolgen.

Durch Titration die Morphinmenge zu bestimmen, führte bis jetzt zu keinem befriedigenden Ergebnisse, da die Farbenübergänge bei den hier versuchten Indikatoren: Lackmus, Cochenille, Rosolsäure und Tropaeolin, nicht scharf genug waren; von Phenolphthalein musste ohnehin ganz abgesehen werden.

Auch beim sorgfältigsten Arbeiten wurden nur leidliche Resultate erzielt; so betrug bei Anwendung von 0,20 Morphin die Schwankung der Normalsäure $\frac{1}{10}$ ccm, auf Morphin berechnet 1,5 pCt.

Hundertstel-Normalsäure anzuwenden, ist wegen der Vermehrung der Flüssigkeit und des dadurch bedingten Mehrzusatzes des Indikators ebenso wenig zu empfehlen, sodass es fraglich erscheinen muss, ob man auf diesem Wege jemals zum Ziele gelangen wird.

C.

Die Vorteile, welche der neue Untersuchungsgang bietet, springen so sehr in die Augen, dass es fast überflüssig erscheinen könnte, wenn wir auf diese Punkte noch besonders zu sprechen kommen. Gerade aber der Vergleich mit anderen Methoden bietet für Beweise eine Gelegenheit, die wir im Interesse der Sache nicht vorübergehen lassen dürfen.

Als Vorzüge der Methode möchten wir hervorheben:

a) Die Abkürzung der Untersuchungszeit. Dieselbe ist bei Opium auf 18, bei Extrakt und Tinktur auf 7 Stunden reduziert, wobei das Trocknen des Morphins nicht mitgerechnet ist.

b) Die Einfachheit des Verfahrens und die Unabhängigkeit vom Schütteln.

c) Die ziemlich scharfe Trennung der einzelnen Bestandteile.

Wie wir im ersten Artikel und bei Besprechung der Untersuchungen von Opium und Extrakt sahen, konnte im Morphin kein Narkotin und kein Kalk nachgewiesen werden, während das nach der *Flückigerschen* Methode ausgeschiedene Morphin wechselnde Mengen (5 bis 7 pCt) an Äther abgab.

Andererseits war das ausgefällte Narkotin frei von Morphin.

d) Die Gleichmässigkeit der Resultate.

Bei den Opium-Prüfungen 39 bis 46 schwanken z. B. die Werte von 12,12 bis 12,47 pCt, also um 0,35 pCt.

Bei Opium-Extrakt, Versuche 61 bis 70, beträgt die Schwankung 0,40 pCt (22,80 bis 23,20).

Ausserdem korrespondieren die bei Extrakt und Tinct. Opii simplex gewonnenen Ausbeuten sehr wohl mit denen des Opiums.

Früher von uns und von Anderen veröffentlichte nach der *Flückigerschen* Methode gewonnene Werte differierten um ein und mehrere Prozente unter sich; besonders konnten die bei Tinktur und Extrakt gewonnenen Resultate mit denen bei Opium erhaltenen niemals in Einklang gebracht werden.

e) Die fast vollständige Gewinnung des Morphins.

Wir berichteten bereits oben, dass nach Abscheidung des Morphins in der restierenden Flüssigkeit kein Morphin mehr nachgewiesen werden konnte dadurch, dass dieselbe eingedampft, das gewonnene Extrakt in Kalkwasser aufgenommen und mit Chlorammonium versetzt wurde.

Da die beim *Flückigerschen* Gang restierende Flüssigkeit, auf dieselbe Weise behandelt, noch 0,90 pCt Morphin vom angewandten Opium lieferte, so wurden noch nachträglich folgende 2 Proben im Interesse des eigenen Verfahrens gemacht.

Je

0,5 bei 100^o getrocknetes Morphin löste man in
1,7 ccm Normal-Schwefelsäure
und
42,0 Wasser.

Man versetzte die Lösung wie beim Opium mit
10,0 Äther,
4 ccm Normal-Ammoniak
und stellte 6 Stunden zurück.

Die Morphin-Ausbeute betrug bei

Nr. 93. 95,00 pCt des angewandten Morphins,
„ 94. 95,70 „ „ „ „

Um noch mehr Gewissheit zu erhalten, ob durch den neuen Gang alles Morphin dem Opium entzogen werde, stellte man aus Opium „Smyrna I“

50,0 Auszug
her, behandelte mit
2 ccm Normal-Ammoniak
und filtrierte.

Je

22,1 des Filtrates = 2,0 Opium von 12,5 pCt Morphingehalt
versetzte man mit
0,25 reinen Morphins,
gelöst in der nötigen Menge Normal-Schwefelsäure und destil-
liertem Wasser.

Jeder der Proben fügte man nun

10,0 Äther,
4 ccm Normal-Ammoniak

hinzu, stellte 6 Stunden zurück und gewann dabei folgende Werte:

Nr. 95. 0,503 = 12,59 pCt Morphin,

„ 96. 0,497 = 12,42 „ „

Wenn das Resultat auch ein sehr gutes genannt werden muss, so ist andererseits auf Grund der Versuche 93 und 94 anzunehmen, dass trotz der durch den neuen Gang erzielten hohen Ausbeuten nicht alles Morphin gewonnen wird. Immerhin glauben wir, ohne unbescheiden zu sein, behaupten zu dürfen, dass die neue Prüfungsmethode, welche wir als „*Dieterichsche*“ oder „*Helfenberger*“ zu bezeichnen bitten, mehr als alle anderen bisher bekannten leistet.

Die hiesige Morphinbestimmungs-Methode erfuhr auf Grund zahlreicher Versuche durch uns selbst verschiedene Veränderungen und Verbesserungen, sie erhielt auch Konkurrenz, aber stets unter Anerkennung des von uns aufgestellten Prinzips, vor dem Ausscheiden des Morphins das Narkotin ausfällen und abzufiltrieren. Denn darin einerseits und in der Abwesenheit von Alkohol andererseits lag der grosse Vorsprung, welchen unsere Methode nicht nur vor der *Flückigerschen*, sondern noch vor allen anderen bisher bekannten Morphinbestimmungsarten hatte. Ehe wir auf unsere zahlreichen Studien und auf die Konkurrenzmethoden eingehen, wollen wir die von uns empfohlenen Verbesserungen bis auf die neueste Zeit, sodann unsere Studien und schliesslich die Methoden anderer Autoren mit den von uns geübten Kritiken besprechen. Wir müssen dazu aber bemerken, dass wir in mehreren Fällen die Grenzen nicht genau zu ziehen vermögen und die beabsichtigte Einteilung nicht einhalten können, weil die Verbesserungen stets mit den Studien, aus welchen sie hervorgegangen sind, zusammenhängen.

Eine Verbesserung und eine Vereinfachung der Helfenberger Morphinbestimmungs-Methode.*)

Die hiesige Methode, wie sie in Nr. 43 der Pharm. Centralh. 1886 festgestellt ist, schreibt ein Ausziehen des Opiums durch 10 Teile Wasser und die Mazeration vor. Sie lehnt sich damit an das *Flückigersche* Verfahren an und hat, wie ja auch von anderen Seiten bestätigt wurde, befriedigende Resultate ergeben.

*) Helfenb. Annal. 1887, 45.

Nichtsdestoweniger glaubten wir sowohl auf die Mazeration, als auch auf die Konzentration des Opiumauszuges unsere Studien ausdehnen zu sollen, weil wir erstere im Interesse einer Zeitgewinnung zu beseitigen wünschten und letztere für mitbestimmend für die Morphinausscheidung hielten.

Wir schlossen die weitere Frage, ob sich unser Verfahren nicht noch mehr vereinfachen lasse, an und erlauben uns heute die Resultate hier vorzulegen.

Da die zur Eruiierung dieser Aufgaben nötigen Versuche, wie es der grosse Umfang der Arbeiten bedingte, zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, so kamen dementsprechend verschiedene Opium-Sorten, wie sie sich gerade auf Lager befanden, in Anwendung, und zwar vier Sorten Smyrna-, zwei Sorten Salonique- und zwei Sorten Guevé-Opium. Die Smyrna-Sorte I ist dieselbe, von welcher wir in unserer vorigen Arbeit*) 72 Analysen beibrachten.

A.

I. Zur Frage der Mazeration.

Die Kritik ist ja immer eine vortreffliche Triebfeder für allen Fortschritt gewesen und darf sehr oft das Verdienst der Anregung für sich in Anspruch nehmen. So war denn auch Herr *Fischer* damit, dass er die hiesige Methode als unbequem bezeichnete**), sofern die Mazeration eine Störung der Nachtruhe verursache, die Veranlassung für uns, der obigen Frage näher zu treten.

Wir mussten Herrn *F.* unbedingt Recht geben; aber wie Abhilfe schaffen?

Die einzigen Mittel dazu schienen uns in der Verwendung eines Pulvis Opii subtilis und in der Lösung mittels Reibschale zu liegen.

Wir verfahren derart, dass wir Pulvis grossus mit wenig Wasser in einer Reibschale sorgfältig einige Minuten verrieben, dann die Masse mit weiterem Wasser verdünnten und in ein tariertes Kölbchen spülten. Wir fügten nun den notwendigen Rest Wasser hinzu und filtrierten. Das Filtrat behandelten wir, wie es unsere Methode vorschreibt.

Zum Vergleich mazerierten wir dasselbe Opium 12 Stunden und verfahren im übrigen ebenso.

Wir erhielten so folgende Zahlen:

Behandlung in der Reibschale:		12stündige Mazeration:	
Smyrna-Opium	I.)	1) 13,47 Proz.	9) 13,39 Proz. Morphin,
		2) 13,56 „	10) 13,59 „ „
	II.)	3) 13,42 „	11) 13,50 „ „
		4) 13,31 „	12) 13,47 „ „
Smyrna-Opium) III.	5) 16,12 „	13) 16,35 „ „
		6) 16,28 „	14) 16,30 „ „
) III.	7) 16,30 „	15) 16,18 „ „
		8) 16,25 „	16) 16,15 „ „

*) Pharm. Centralh. 1887, Nr. 18.

**) Pharm. Zeit. 1887, Nr. 28.

Man erreicht also mit dem Verreiben eben so viel, wie mit der Mazeration, so dass hier eine Abkürzung des Verfahrens sehr wohl eintreten kann. Da die Behandlung eines gröblichen Pulvers, das wir zu unseren Versuchen absichtlich wählten, in der Reibschale eine gewisse Fertigkeit erheischt, werden wie bei Neuaufstellung der Methode Pulvis Opii subtilis und ausserdem eine einstündige Mazeration vorschreiben. Wir haben dann die Sicherheit, dass das Opium selbst unter ungeübteren Händen vom Wasser vollständig ausgezogen wird.

II. Die Konzentration des Opiumauszuges und ihr Einfluss auf die Morphin-Ausscheidung.

Wir hatten z. Z.*) zu erforschen gesucht, ob bei Anwendung unserer Methode alles Morphin aus dem wässerigen Opiumauszug gewonnen werde, und hatten uns zu dem Zwecke und um gleichzeitig die Leistungsfähigkeit unseres Verfahrens zu kontrollieren, der Kalkmethode insofern bedient, als wir die auf dem von uns vorgeschriebenen Wege von Morphin befreiten Opiumauszüge eindampften, die extraktartige Masse in Kalkwasser lösten, die Lösung filtrierten und das Filtrat nach Versetzen mit Chlor-Ammonium zurückstellten.

Obwohl wir auf diese Weise kein Morphin erhielten, liess sich nichtsdestoweniger, wie wir uns l. c. bereits aussprachen, annehmen, dass kleine Mengen noch restierten und im Auszug gelöst blieben. Über das „Wie viel“ scheint uns eine sichere Annahme ausgeschlossen, weil die mit reinem Morphin von Herrn *Schlickum*** und uns***) angestellten Versuche, welche 1 mg bez. $\frac{4}{5}$ mg pro 1 g Lösung ergaben, einen sicheren Beweis für den wässerigen Opiumauszug, der neben den Morphin- und Narkotinsalzen noch eine Menge Extraktivstoffe enthält, nicht zu liefern vermögen.

Zur Frage, ob die Konzentration des Opiumauszuges auf Morphin-ausscheidung von Einfluss sei, kamen wir durch folgende Beobachtung:

- a) Versetzt man eine konzentrierte wässerige Morphinsalzlösung mit Ammoniak, so scheidet sich reines Morphin in mikrokristallinischem Zustande als Niederschlag sofort aus.
- b) Versetzt man eine einem Opiumauszug entsprechende einprozentige Morphinsalzlösung mit wenig oder viel Ammoniak, so bleibt die Lösung klar und das Morphin scheidet sich erst nach und nach und zwar in Krystallen aus.

Diese Eigentümlichkeit der Morphinsalze kommt unserer Methode zu statten und erlaubt uns, zum Entfernen des Narkotins einen starken Überschuss von Ammoniak (bis 3 ccm Normalammoniak) zu verwenden und das Narkotin abzufiltrieren, bevor das Ausrystallisieren des Morphins beginnt.

Es möge uns hier zu erwähnen gestattet sein, dass dieses verschiedene Verhalten einer mehr oder weniger konzentrierten Morphinsalzlösung bei

*) Helfenb. Annalen 1886, S. 44 sub e und dieses Dezennium S. 111 sub e.

**) Archiv d. Pharm. 1887, S. 8.

***) Pharm. Centralh. 1887, Nr. 18, S. 223.

der in unserer Pharmakopöe angegebenen Prüfung für Morphinum hydrochloricum und sulfuricum hätte berücksichtigt werden müssen; denn eine dünne wässrige Lösung bleibt durch Kaliumkarbonat klar und ebenso wenig giebt Ammoniak, wie schon oben erwähnt, einen Niederschlag. Bei beiden findet dagegen bei längerem Stehen Auskrystallisieren von Morphin statt.

Wir suchten nun festzustellen, aus welcher Konzentration des Opiumauszuges die höchste Morphinausbeute zu gewinnen sei. Wir operierten mit Auszügen, welche pro 1 Opium mit 5, 6, 7, 8 und 10 Wasser bereitet waren, und behandelten diese unter Zugrundelegung der nötigen Berechnungen und mit Heranziehung verschiedener Opiumsorten nach unserer Methode.

Nachstehend gestatten wir uns die Resultate vorzulegen:

Opiumauszug: Morphin-Prozente.	Opiumauszug: Morphin-Prozente.
$1:5 \left\{ \begin{array}{l} 17) 12,95 \\ 18) 12,88 \\ 19) 12,59 \\ 20) 12,55 \end{array} \right\}$	$1:8 \left\{ \begin{array}{l} 41) 13,90 \\ 42) 13,85 \\ 43) 13,82 \\ 44) 13,75 \\ 45) 13,72 \\ 46) 13,80 \end{array} \right\}$
$1:6 \left\{ \begin{array}{l} 21) 12,20 \\ 22) 11,93 \\ 23) 12,41 \\ 24) 12,37 \end{array} \right\}$	$1:10 \left\{ \begin{array}{l} 47) 12,00 \\ 48) 12,11 \\ 49) 11,93 \\ 50) 12,28 \\ 51) 16,12 \\ 52) 16,00 \\ 53) 15,95 \\ 54) 15,88 \end{array} \right\}$
$1:7 \left\{ \begin{array}{l} 25) 12,45 \\ 26) 12,37 \\ 27) 12,50 \\ 28) 12,45 \end{array} \right\}$	$1:10 \left\{ \begin{array}{l} 55) 15,76 \\ 56) 15,80 \\ 57) 15,88 \\ 58) 16,08 \\ 59) 13,20 \\ 60) 13,70 \\ 61) 13,45 \\ 62) 13,40 \\ 63) 13,48 \\ 64) 13,57 \end{array} \right\}$
$1:8 \left\{ \begin{array}{l} 29) 12,40 \\ 30) 12,40 \\ 31) 12,50 \\ 32) 12,45 \\ 33) 16,12 \\ 34) 16,28 \\ 35) 16,30 \\ 36) 16,25 \\ 37) 16,35 \\ 38) 16,30 \\ 39) 16,18 \\ 40) 16,15 \end{array} \right\}$	
Smyrna-Opium I.	Smyrna-Opium IV.
Smyrna-Opium III.	Smyrna-Opium I.
	Smyrna-Opium III.
	Smyrna-Opium IV.

Der Opiumauszug 1:5 hatte am meisten und der Auszug 1:10 am wenigsten Morphin geliefert. Mit der höheren Konzentration erhielten wir aber in geradem Verhältnis ein unreineres und dunkler gefärbtes Morphin. Das hellste und reinste Morphin gaben die Auszüge 1:8 und 1:10. Bemerkenswert ist der Unterschied in den Ausbeuten zwischen beiden und beziffert sich nach Durchschnittswerten folgendermassen;

Opium I	{	Auszug 1:8 = 12,42 pCt	Morphin	}	0,31 pCt Differenz.
		" 1:10 = 12,11 "	" "		
" III	{	" 1:8 = 16,23 "	" "	}	0,29 " "
		" 1:10 = 15,94 "	" "		
" IV	{	" 1:8 = 13,81 "	" "	}	0,36 " "
		" 1:10 = 13,45 "	" "		

Beim Verhältnis 1:8 wurde also eine um 0,3 pCt höhere Ausbeute eines Morphins, welches an Reinheit dem aus den Auszügen 1:10 gewonnenen nicht nachstand, erzielt, so dass den mit der achtfachen Menge Wasser bereiteten Opiumauszügen für die Folge der Vorzug gegeben werden musste.

* * *

Die beiden vorigen Kapitel zeichnen bereits genau vor, wo unsere Methode verbessert werden kann; es erübrigt uns daher nur noch, dass wir der Methode in Folgendem die entsprechende Fassung geben und hierbei für Tinktur die an anderer Stelle*) betonte Notwendigkeit, auf ein Drittel des ursprünglichen Gewichtes abzudampfen, berücksichtigen.

Verbesserte Helfenberger Morphinbestimmungs-Methode.

a) für Opium.

6,0 Pulveris Opii subtilis

verreibt man in einer Reibschale sorgfältig mit

6,0 Aquae,

verdünnt und spült die Masse mit Wasser in ein tariertes passendes Kölbchen und bringt mit weiterem Wasser auf

54,0 Gesamtgewicht.

Man mazeriert unter öfterem Agitieren 1 Stunde lang und filtriert dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

42,0 des Filtrates

versetzt man mit

2 ccm Normal-Ammoniak,

mischt gut, aber unter Vermeidung überflüssigen Schüttelns, und filtriert sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

36,0 dieses Filtrates = 4 g Opium

mischt man in einem genau tarierten *Erlenmeyerschen* Kölbchen durch Schwenken mit

10,0 Äther,

fügt

4 ccm Normal-Ammoniak

hinzu, setzt das Schwenken fort, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat, verkorkt das Kölbchen und überlässt nun der Ruhe.

*) Pharm. Centralh. 1887, Nr. 18, S. 224, 2. Sp.

Nach 5-, höchstens 6-stündigem Stehen bringt man vor allem die Ätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, giebt zu der im Kölbchen zurückbleibenden Opiumlösung nochmals

10,0 Ather,

schaukelt die Flüssigkeit einige Augenblicke und bringt vorerst wieder die Ätherschicht aufs Filter.

Nach Ablauf der selben giesst man die wässrige Lösung ohne Rücksicht auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle auf und spült das Kölbchen und das Filter zweimal mit je

5 ccm äthergesättigtem Wasser
nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100°, bringt den zumeist minimalen Filterinhalt mittels Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz fort.

* * *

Bei Vermischung des Opium-Auszuges mit der ersten Partie (2 ccm) Normal-Ammoniak ist das Vermeiden unnötigen Schüttelns und später beim Zusatz des Äthers und der zweiten Partie Normal-Ammoniak ist „Schwenken“ der Flüssigkeit anempfohlen, um ein Schäumen resp. Emulgieren der Flüssigkeit zu vermeiden. Zum Abfiltrieren des Morphins ist im Interesse leichteren Filtrierens die Benützung gerippter Trichter anzuraten.

Bei Berechnung der 4 g Opium entsprechenden Auszugmenge nahmen wir an, dass Opium 60 pCt lösliche Teile an Wasser abgiebt, somit 6,0 Opium und + 48,0 Wasser 51,6 Auszug liefern müsste.

34,4 Auszug entspräche daher 4,0 Opium nach der Gleichung:

$$\frac{6 : 51,6 = 4 : x}{x = 34,4}$$

Nachdem wir 42,0 Auszug mit 2 ccm Normal-Ammoniak versetzt hatten, so entsprachen 36,0 von diesem vom Narkotin befreiten Auszug 4,0 Opium und zwar nach folgender Gleichung:

$$\frac{42,0 : 44,0 = 34,4 : x}{x = 36,0}$$

Wie wir im Eingang dieses Teiles A I bereits erwähnten, machten wir unsere Versuche nicht mit Pulvis Opii subtilis, sondern mit Pulvis grossus und erzielten damit, wie die angeführten Zahlen beweisen, zufriedenstellende Resultate. Wenn ein feines Pulver nicht zur Hand wäre, so genügt also das gröbere vollständig. Man hat nur bei der Verreibung mit der ersten Portion Wasser darauf zu achten, dass die Masse keine harten ungelösten Körner mehr enthält, wenn man mit dem Verdünnen beginnt.

b) für Opiumextrakt tritt nur in Bezug auf Konzentration der Lösung eine Änderung ein.

Man löst
 3,0 Opiumextrakt
 in
 40,0 Wasser,
 vermischt, aber unter Vermeidung unnötigen Schüttelns, mit
 2 ccm Normal-Ammoniak
 und filtriert sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von
 10 cm Durchmesser.
 30,0 des Filtrates = 2,0 Opiumextrakt
 behandelt man weiter, wie unter Opium angegeben wurde.

Die gefundene Morphinzahl entspricht 2,0 Opiumextrakt und giebt mit 30 multipliziert die Morphinprocente des respektiven Opiums.

c) für Opiumtinkturen

50,0 Opiumtinktur (simplex od. crocata)
 dampft man in tariierter Schale auf dem Wasserbad auf
 15,0
 ein, verdünnt mit Wasser bis zum Gewicht von
 38,0
 versetzt diese mit
 2 ccm Normal-Ammoniak,
 mischt durch einmaliges Schütteln und filtriert sofort durch
 ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.
 32,0 dieses Filtrates = 40,0 Tinktur
 behandelt man nun weiter, wie unter Opium angegeben wurde.

Das Gewicht des Morphins mit 2,5 multipliziert ergibt den Morphin-
 gehalt der Tinktur nach Prozenten, mit 26,5 multipliziert erhalten wir die
 Morphinprocente des betreffenden Opiums.

Die praktische Anwendung dieser Verbesserungen werden wir am
 Schlusse der Arbeit zu demonstrieren uns erlauben.

B.

**Kann man dem Opiumauszug das mit Ammoniak ausgefällte Narkotin
 durch eine grössere Menge Äther entziehen und dadurch eine
 Filtration umgehen?**

Nachdem wir am frischen Niederschlag die Eigenschaft, sich vollständig
 in Äther zu lösen, zum öfteren kennen gelernt hatten, lag der Gedanke
 nahe, auf die in der Frage angedeutete Weise das Abfiltrieren des Nieder-
 schlages zu ersparen.

Es war vor auszusehen, dass der Äther auch einen Teil des durch Am-
 moniak entbundenen, aber, wie wir im Kapitel A II sahen, noch in Lösung
 befindlichen Morphins aufnehmen würde, und es fragte sich nur, ob aus der

narkotingesättigten Atherlösung sämtliches Morphin auszukristallisieren imstande sei.

Man durfte ferner bei dem zu gewinnenden Morphin eine stärkere Verunreinigung durch Narkotin vermuten.

Unsere Voraussetzungen waren vollkommen richtig, und die gemachten Versuche ergaben, dass ein mit gleichem Volumen Äther geschüttelter Opium-Auszug sich nach Zusatz von Ammoniak wohl trübte, aber bei nochmaligem kräftigen Schütteln wieder klärte, so dass die Morphinausscheidung aus dieser Lösung regelrecht vor sich ging.

Zum Unterschied von unserer ursprünglichen und von unserer „verbesserten“ bezeichnen wir die geplante Veränderung als

Vereinfachte Helfenberger Morphinbestimmungs-Methode.

Der Gang ist folgender:

a) für Opium.

5,0 Pulveris Opii subtilis

verreibt man in einer Reibschale sorgfältig mit

5,0 Wasser,

verdünnt und spült die Masse mit Wasser in ein Glaskölbchen bis zum Gesamtgewicht von

45,0.

Man mazeriert unter öfterem Umschütteln 1 Stunde lang und filtriert durch einen Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

34,4 des Filtrates = 4,0 Opium

versetzt man mit

20,0 Äther,

schüttelt kräftig und fügt

3 ccm Normal-Ammoniak

hinzu, das kräftige Schütteln fortsetzend, bis sich das ausgeschiedene Narkotin im Äther gelöst hat.

Ist die Flüssigkeit klar, setzt man weitere

3 ccm Normal-Ammoniak

zu, schüttelt gut durch und überlässt nun der Ruhe.

Nach 5-, höchstens 6stündigem Stehen filtriert man das Morphin in der bei unserer „verbesserten“ Methode für Opium angegebenen Weise ab.

Nach Zusatz der zweiten Partie Normal-Ammoniak emulgieren sich die beiden Flüssigkeitsschichten gern, trennen sich jedoch zum grossen Teil wieder beim ruhigen Stehen. Für die Morphingewinnung bildet dies kein Hindernis.

Das durch Ammoniak frei gemachte und noch in Lösung befindliche Morphin geht zum Teil in Äther über, krystallisiert aber aus demselben, Spuren abgerechnet, wieder vollständig aus.

b) für Opiumextrakt.

2,5 Opiumextrakt

löst man in

- 35,0 Wasser,
dekantiert eine Stunde lang und filtriert durch den Falten-
filter von 8 cm Durchmesser.
- 30,0 dieses Filtrates = 2,0 Extrakt
versetzt man mit
- 20,0 Äther
und zweimal
- 3 ccm Normal-Ammoniak
genau so, wie unter Opium angegeben wurde.

c) für Tinkturen.

- 50,0 Opiumtinktur (simplex oder crocata)
dampft man in tariierter Schale auf dem Wasserbade auf
- 15,0
ein, verdünnt mit Wasser bis zum Gewichte von
- 40,0
und filtriert.
- 32,0 des Filtrates = 40,0 Tinktur
versetzt man mit
- 20,0 Äther
und zweimal mit
- 3 ccm Normal-Ammoniak
und verfährt genau, wie unter Opium beschrieben wurde.

C.

Der Grundgedanke unserer Methode ist bekanntlich, aus dem wässrigen Opiumauszug vor allem das Narkotin zu entfernen und dann erst das Morphin zum Auskrystallisieren zu bringen.

Wie wir in dieser Abhandlung bereits sub A. II zeigten, unterscheidet sich eine schwache Morphinlösung von einer konzentrierten dadurch, dass sie selbst bei Ammoniak-Überschuss das Morphin gelöst hält und erst nach längerer Zeit krystallinisch ausscheidet. Es kommt deshalb nicht so genau darauf an, ob man zum Fällen des Narkotins einen geringeren oder grösseren Überschuss an Ammoniak anwendet, wohl aber, dass man das ausgeschiedene Narkotin sofort abfiltriert, da bei starkem Überschuss an Ammoniak und verzögerter Arbeit Krystallbildung und damit ein Verlust an Morphin eintreten könnte.

Dieser Grundgedanke bleibt bei den beschriebenen Veränderungen unangetastet; sie berühren das Wesen der Methode nicht und sind eigentlich nur technische Verbesserungen.

Wir mussten, ehe wir uns ein Urteil bildeten oder damit an die Öffentlichkeit traten, beide Modifikationen durch Parallel-Analysen verschiedener Opiumsorten praktisch erproben. In Nachstehendem gestatten wir uns die erzielten Morphin-Ausbeuten vorzulegen.

	Verbesserte Methode (Narkotin abfiltriert).	Vereinfachte Methode (Narkotin durch vermehrten Äther gelöst).
Smyrna-Opium IV.*)	{ 65) 13,75 0/0	85) 13,95 0/0
	{ 66) 14,07 "	86) 13,80 "
	{ 67) 13,70 "	87) 13,82 "
	{ 68) 14,15 "	88) 13,75 "
	{ 69) 13,75 "	89) 13,82 "
	{ 70) 13,80 "	90) 13,92 "
	{ 71) 13,82 "	91) 13,70 "
	{ 72) 13,78 "	92) 13,68 "
	{ 73) 14,00 "	93) 13,85 "
	{ 74) 13,85 "	94) 13,62 "
Guévé-Opium I.	{ 75) 13,98 "	95) 13,75 "
	{ 76) 13,75 "	96) 13,90 "
	{ 77) 13,17 "	97) 13,08 "
" " II.	{ 78) 12,95 "	98) 12,92 "
	{ 79) 12,32 "	99) 12,30 "
Salonique-Opium I.	{ 80) 12,58 "	100) 12,30 "
	{ 81) 18,02 "	101) 18,08 "
	{ 82) 17,75 "	102) 18,30 "
" " II.	{ 83) 17,32 "	103) 17,17 "
	{ 84) 17,10 "	104) 16,87 "

Die Zahlen stimmen gut mit einander überein und schwanken z. B. bei Smyrna-Opium I bei der „verbesserten“ Methode zwischen 13,70 und 14,15, bei der „vereinfachten“ zwischen 13,70 und 13,95. Das nach ersterer gewonnene Morphin gab 1,0 bis 1,6 pCt, nach letzterer 1,0 bis 1,8 pCt lösliche Teile an Äther ab und zwar in beiden Fällen kalkfrei, so dass sich auch in dieser Beziehung beide Modifikationen gleichstehen.

Ein Unterschied war nur insofern bemerklich, als sich das nach der „vereinfachten“ Methode gewonnene Morphin, welches sich infolge des Schüttelns feinkristallinisch ausgeschieden hatte, langsamer abfiltrieren liess und nicht die schönen Krystalle zeigte, wie das nach der anderen Methode erhaltene.

Wenn man von diesem Schönheitsfehler absieht, ist die „vereinfachte“ Methode sehr wohl brauchbar, ja sie könnte, wie eine Reihe von Versuchen ergab, noch weiter modifiziert werden dadurch, dass man den mit 2 ccm Normal-Ammoniak versetzten Opiumauszug, anstatt ihn abzufiltrieren, durch wiederholtes Auswaschen mit Äther vom Narkotin befreite. Dieser Weg wäre aber, wie sich zeigte, nicht das, was wir anstreben, nämlich keine Vereinfachung.

Wir betrachten unsere Opium-Arbeiten mit Vorstehendem noch nicht als abgeschlossen und hoffen, recht bald zu weiteren Veröffentlichungen Veranlassung zu finden. Heute glaubten wir nur das vorlegen zu sollen, was direkt mit den vorgeschlagenen Änderungen unserer Methode zusammenhing.

*) Vergl. Analysen 41—46.

Neueste Erfolge in der Morphin-Bestimmung.*)

Die eingehenden und vielfachen Versuche, welche mit dem Opium-Prüfungsverfahren der Pharmakopöe im Laboratorium der Helfenberger Fabrik angestellt wurden, und die hierbei gesammelten Erfahrungen führten bekanntlich zur Aufstellung einer neuen Methode, die ich als „Helfenberger“ oder „Dieterichsche“ zu bezeichnen mir erlaubte.

Dieselbe gipfelt darin, das im wässerigen Opiumauszug neben dem Morphin ebenfalls als Salz enthaltene Narkotin mit einer bestimmten Menge Ammoniak auszufällen und abzufiltrieren, und dann erst das Morphin aus diesem Filtrat durch weiteren Ammoniakzusatz unter Hinzufügen von Äther abzuschneiden.

In der Abfiltration des Narkotins und in der Weglassung des Wein-geistes unterscheidet sich das neue Verfahren von dem der Pharmakopöe.

Ammoniak fällt aus den Narkotinsalzlösungen das Narkotin sofort aus, aus einer konzentrierten Morphinlösung das Morphin ebenfalls, wogegen in einer schwachen Morphinlösung, als die auch der Opiumauszug gelten darf, durch Ammoniak anfänglich keine Reaktion eintritt; erst nach längerer Pause scheidet sich das Morphin in grösseren Krystallen ab.

Diese Spanne Zeit wird bei der neuen Methode dazu benützt, das Narkotin durch Abfiltrieren zu beseitigen und damit die Bedingung für Gewinnung eines reinen Morphins zu schaffen.

Da Narkotin zu den schwachen Basen gehört, so reagieren seine Salze und somit auch der Opiumauszug, der ausserdem noch etwas freie Säure enthalten dürfte, sauer. Zur Neutralisation eines aus 6,0 Opium gewonnenen Auszuges braucht man 1,3 bis 1,8 ccm Normal-Ammoniak und fällt damit ungefähr die grössere Hälfte des Narkotins aus. Zur Abscheidung des gesamten Narkotins bedarf man bis 3 ccm Normal-Ammoniak und darüber.

Das gefällte Narkotin ist ziemlich voluminös und hält infolge dessen viel Filtrat zurück. Um von letzterem nicht zu viel zu verlieren, begnügt man sich damit, nur den grösseren Teil des Narkotins mit Ammoniak zu präzipitieren und abzufiltrieren, dagegen den im Opiumauszug verbleibenden Rest, nachdem er durch den notwendigen weiteren Ammoniakzusatz frei geworden ist, durch Äther in Lösung zu halten.

Auf Grund zahlreicher Versuche schrieb ich bei Aufstellung der neuen Methode zum Ausfällen des Narkotins 2 ccm und als weiteren Zusatz, welcher der Zerlegung des Morphinsalzes galt, 4 ccm Normal-Ammoniak vor.

Wie jedes Naturprodukt Verschiedenheit in seinen Bestandteilen zeigt, so musste auch beim Opium angenommen werden, dass die Ammoniakmenge nicht für alle Sorten gleich normiert werden könne, vielmehr dem Alkaloidgehalt angepasst werden müsse.

So lauteten, und vom theoretischen Standpunkte aus mit Recht, die Bedenken, welche bald nach Publikation meiner Methode laut wurden.

*) Helfenberger Annalen 1887, 64.

Bezüglich der zur Ausfällung des Narkotins verwendeten Ammoniakmenge konnte durch eine Reihe von Analysen bewiesen werden, dass dieselbe die Neutralität des Opiumauszuges weit überschreiten und bis 3 ccm betragen könne, ohne dass ein Morphinverlust zu befürchten wäre. Dieses Mehr wurde regelmässig von der zweiten Portion Normal-Ammoniak abgebrochen; so dass die zur Anwendung gekommene Gesamtmenge stets 6 ccm betrug.

Für die Richtigkeit der zweiten Portion, der 4 ccm, gab es bis jetzt jedoch keine Beweise, da man kein Mittel besass, sämtliches im Opium enthaltene Morphin zu bestimmen, somit auch nicht in der Lage war, die Leistungsfähigkeit einer Morphin-Bestimmungsmethode zu kontrollieren.

So gut die neue Methode funktionierte, so konnte es doch nicht zweifelhaft sein, dass die von der Gewinnung des Morphins verbleibenden Filtrate noch kleine Mengen Morphin gelöst enthielten. Bei dem Nichtbekanntsein des „Wieviel“ lastete also auf der neuen Methode der Verdacht, mit der festnormierten Ammoniakmenge nicht jedem Alkaloidgehalt des Opiums zu entsprechen, resp. den Morphingehalt eines Opiums nicht immer vollständig zur Bestimmung zu bringen.

Das Bestreben musste also dahin gehen, die gesamte Menge des in einem Opium enthaltenen Morphins zu erfahren.

Schlickum suchte dieses Ziel auf indirektem Wege zu erreichen und stellte das Manko bei Versuchen mit reinem Morphin fest. Er fand, dass in jedem Kubikzentimeter des restierenden Filtrates 1 mg Morphin gelöst zurückblieb. Die gleichen von mir angestellten Proben ergaben etwas weniger, nur $\frac{2}{3}$ mg für 1 ccm.

Alle diese Versuche der indirekten Bestimmung konnten nicht die Kraft des exakten Beweises haben, weil es fraglich war, welche Stellung die in den Opiumauszügen enthaltenen, grossenteils colloidalen Extraktivstoffe zur Morphinausscheidung einnahmen.

Sie konnten letztere fördern dadurch, dass sie die Flüssigkeit sättigten, ebenso gut aber konnten sie die Auskrystallisation hindernd beeinflussen.

Um den Gesamt-Morphingehalt eines Opiums festzustellen, glaubte ich am besten zu fahren, wenn ich den von den Untersuchungen übrig bleibenden Filtraten das Morphin durch Ausschüttelung entzog. Obgleich ich früher mit Ausschüttelungen, die mit reinem Äther oder Chloroform ausgeführt worden waren, keine Erfolge erzielt hatte, so griff ich doch darauf zurück, nachdem *Beckurts* die Strychnos-Alkaloide durch Ausschütteln mit Chloroform unter Mitानwendung von Weingeist einer Lösung vollständig zu entziehen vermochte.

Ich suchte jetzt vor allen Dingen zu erfahren, welches das geeignetste Ausschüttelungsmittel sei, und studierte deshalb das Verhalten der hauptsächlichsten Opium-Alkaloide zu den verschiedenen Lösungsmitteln.

Als Lösungsmittel wendete ich an:

Wasser,	Aceton,
Normal-Ammoniak,	spiritusfreies Chloroform,
$\frac{1}{10}$ Normal-Ammoniak,	Schwefelkohlenstoff,
Athyl-Alkohol,	Benzol,
Methyl-Alkohol,	Xylol,
Amyl-Alkohol,	Toluol,
Essigäther.	Petroleumäther.
Äther,	

Als hauptsächlichste Alkaloide durften gelten: Morphin, Narkotin, Codein, Papaverin, Narcein und Thebaïn. Die beiden ersteren, Morphin und Narkotin, waren selbst hergestellt, während ich die übrigen der Güte der Herren *Gehe & Co.* in Dresden verdanke.

Die Löslichkeit wurde bei Morphin und Narkotin quantitativ, bei den übrigen qualitativ bestimmt.

Das eingehaltene Verfahren bestand darin, das fein verriebene Alkaloid in solcher Quantität mit dem Lösungsmittel zu erhitzen, dass ein ungelöster Rest verblieb, das Ganze 24 Stunden in Zimmertemperatur beiseite zu stellen und nun durch Verdunsten einer gewogenen Menge der klaren Lösung den Rückstand quantitativ zu bestimmen oder im qualitativen Fall die restierende Menge einfach abzuschätzen.

Zehntel-Normal-Ammoniak wurde ins Bereich der Versuche gezogen, weil es im Ammoniakgehalt ungefähr dem ammonikalischen Opiumauszug entspricht.

Die Zusammenstellung auf Seite 133 enthält die Resultate dieser Arbeit.

Die gewonnenen Zahlen weichen teilweise recht erheblich von denen anderer Autoren ab. So giebt *Hager* in seinem Handbuch an, dass sich Narkotin in 35 Teilen Äther löse, während nach den eigenen Versuchen die Zahl 178 eingestellt werden musste. Nach derselben Quelle*) fand *van der Burg*, dass sich das Morphin in 14800 Teilen spiritusfreien Chloroforms löse. Die ungewöhnlich hohe Zahl sank bei den eigenen Versuchen auf 1660 herab. Die grosse Menge solcher Differenzen dürfte die Folge der verschiedenen Bestimmungsmethoden sein. Fein verriebenes Morphin mit spiritusfreiem Chloroform kalt behandelt ergab z. B. nach 24 Stunden die Zahl 5000, nach 48 Stunden 3500, nach 72 Stunden 2800 und nach 5 Wochen 2000. Wenn also *van der Burg* das Chloroform nur $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde oder sogar etwas länger hat einwirken lassen, ist es wohl denkbar, dass das von ihm angegebene Verhältnis richtig ist. Es erscheint daher notwendig, beim Anführen solcher Zahlen stets den Weg der Bestimmung mit anzugeben.

Ich glaube, dass der von mir eingeschlagene Weg die gleichmässigsten Resultate zu liefern imstande ist.

*) *Hagers* Handbuch der Pharm. Praxis III, S. 725.

Löslichkeit der Opium-Alkaloide.

Lösungsmittel:	Morphium purum.	Morphium sulfuric.	Narcotin purum.	Narcotin sulfuric.	Codein purum.	Papaverin purum.	Narcein purum.	Thebain purum.
Wasser	1 : 1250	leicht löslich	1 : 5000	leicht löslich	löslich	wenig löslich	löslich	nicht löslich
Normal-Ammoniak	1 : 210	—	1 : 5000	—	löslich	sehr wenig löslich	sehr wenig löslich	löslich
$\frac{1}{10}$ Normal-Ammoniak	1 : 620	—	1 : 5000	—	löslich	sehr wenig löslich	sehr wenig löslich	löslich
Äthyl-Alkohol	1 : 166	löslich	1 : 190	löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich
Methyl-Alkohol	1 : 70	leicht löslich	1 : 156	löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich
Amyl-Alkohol	1 : 130	wenig löslich	1 : 415	löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich
Essig-Äther	1 : 1665	wenig löslich	1 : 31	wenig löslich	leicht löslich	leicht löslich	wenig löslich	leicht löslich
Äther	1 : 1250	sehr wenig löslich	1 : 178	nicht löslich	löslich	löslich	nicht löslich	wenig löslich
Aceton	1 : 180	sehr wenig löslich	1 : 14	wenig löslich	sehr leicht löslich	leicht löslich	wenig löslich	leicht löslich
Chloroform spiritusfrei	1 : 1660	nicht löslich	1 : 4	löslich	löslich	leicht löslich	wenig löslich	leicht löslich
Schwefelkohlenstoff	1 : 1250	nicht löslich	1 : 145	sehr wenig löslich	leicht löslich	wenig löslich	nicht löslich	wenig löslich
Benzol	1 : 5000	nicht löslich	1 : 12	nicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	wenig löslich	leicht löslich
Petroleum-Ather	1 : 5000	nicht löslich	1 : 5000	nicht löslich	sehr wenig löslich	nicht löslich	nicht löslich	sehr wenig löslich

Toluol und Xylol verhielten sich wie Benzol.

Von den einzelnen Lösungsmitteln zeigte der Essigäther ein bemerkenswertes Verhalten. Seinen übrigen Eigenschaften entsprechend konnte man annehmen, dass er zwischen Äthylalkohol und Äther rangiere, d. h. mehr Morphin und Narkotin wie der Äther und weniger wie der Weingeist lösen würde. Während er dem Narkotin gegenüber das erwartete Verhalten zeigt, löst er dagegen noch weniger Morphin wie der Äther.

Da bei der Helfenberger Morphin-Bestimmungsmethode eine gewisse Menge Äther auf Grund seiner Eigenschaft, Narkotin leicht und Morphin nur sehr wenig zu lösen, Anwendung findet, so dürfte der Essigäther, nachdem er diese Eigenschaften in noch höherem Masse besitzt, ein passender Ersatz des Äthers sein.

Galten ursprünglich die Löslichkeitsversuche der Aufsuchung eines zum Ausschütteln geeigneten Mittels, so erschien es mir geboten, eine Reihe von Versuchen, bei welchen der Äther durch Essigäther ersetzt wurde, vorher einzuschieben und auch die hierbei gewonnenen Filtrate zu den beabsichtigten Ausschüttelungen zu benützen.

Ich erreichte damit einen doppelten Zweck:

1. Eventuelle Verbesserung der Methode durch Anwendung von Essigäther;
2. Kontrolle der Methode überhaupt und speziell dieser mit Essigäther angestrebten Verbesserung.

So wurden denn 2 Reihen von Untersuchungen der zu Gebot stehenden Opiumsorten, und zwar einerseits mit Äther und andererseits mit Essigäther gemacht.

Wie die später folgenden Belege zeigen, ist ein kleiner Unterschied in der Morphinausbeute zu Gunsten der Essigätherreihe bemerklich; in der Reinheit des Morphins zeigte sich kein Unterschied, wohl aber war das Morphin der Essigätherreihe von hellerer Farbe, enthielt also weniger Farbstoff, so dass man in dieser Hinsicht von einer grösseren Reinheit sprechen darf.

Dieser Vorzug und die etwas höhere Ausbeute berechtigen dazu, bei der Helfenberger Morphin-Bestimmungsmethode für die Folge den Äther durch Essigäther zu ersetzen und zwar ohne eine Änderung des Gewichtes.

Zur Feststellung eines Verfahrens, nach welchem man einem ammoniakalischen Opiumauszug das Morphin durch Ausschütteln entziehen könne, kamen in den Vorversuchen Äther und Chloroform zur Anwendung. Es wurde dabei abermals konstatiert, dass das durch Ammoniak freigemachte Morphin nur so lange in Äther oder Chloroform überzugehen vermochte, als es sich in Lösung befand, und umgekehrt, dass die Ausschüttelung misslang, sobald sich das Morphin in fester Form ausgeschieden hatte.

Da bei grösseren Mengen Morphin die Auskrystallisation rascher ging, wie das Ausschütteln, so hatten die Versuche in diesen Fällen keine Erfolge; um so besser gelangen sie dagegen bei minimalen Mengen, wie ich sie in den von den Opiumuntersuchungen übrig bleibenden Filtraten vor mir hatte.

Dem Chloroform wurde wegen seiner spezifischen Schwere der Vorzug vor dem Äther gegeben.

Die ersten quantitativen Bestimmungen wurden mit reinem Morphin in der Weise gemacht, dass man

55 mg reines Morphin,
welches bei 100° getrocknet worden war, in
1 ccm Normal-Schwefelsäure
löste, mit
50 ccm Wasser
verdünnte und nach Zusatz von
15 ccm Weingeist
und
1,5 ccm Normal-Ammoniak
3 mal mit je
15 ccm Chloroform
ausschüttelte.

Der durch Abdampfen der vereinigten Chloroformauszüge gewonnene Rückstand wog bei 3 gleichzeitig angestellten Proben nach dem Trocknen bei 100°

54 bis 55 mg.

Wie schon der nicht mehr bittere Geschmack der ausgeschüttelten Flüssigkeiten annehmen liess, war die Entziehung des Morphins durch Ausschütteln eine vollständige.

Um die Methode auf die schon öfter erwähnten von den Opiumuntersuchungen übrig bleibenden Filtrate anzuwenden, schlug ich folgenden Weg ein.

Ich vereinigte die Filtrate von 2 Untersuchungen, versetzte sie mit
20,0 Spiritus
und schüttelte zwei mal mit je
30,0 Chloroform
aus.

Den durch Abdampfen des Chloroforms gewonnenen Rückstand löste ich in

2 ccm Normal-Schwefelsäure,
verdünnte mit
3 ccm Wasser
und fügte
2 ccm Normal-Ammoniak
hinzu. Ich filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und
wusch mit wenig Wasser nach.
Das Filtrat vermischte ich mit
2,0 Äther,
fügte
0,5 ccm Normal-Ammoniak
hinzu und stellte 24 Stunden bei Seite.

Das auskrystallisierte Morphin wurde nun wie gewöhnlich gesammelt, getrocknet und gewogen.

Morphin-Bestimmungen nach der Helfenberger Methode
 unter vergleichender Anwendung
 von Äther und Essigäther nebst Korrekturzahlen.

Opium- sorten:	Morphin-Ausbeute mit Äther	Nachträglich durch Chloroform Aus- schüttelung pro Versuch im Durchschnitt gewonnenes Morphin	Morphin-Ausbeute mit Essigäther
Smyrna I.	13,87 0/0	} 0,44 0/0. 0,31 0/0. { Gesamtmenge: Äther 14,06—14,52	13,82 0/0
	13,62 „		14,07 „
	13,82 „		13,90 „
	14,00 „		13,80 „
	13,80 „		14,20 „
	14,00 „		13,80 „
	14,08 „		14,08 „
	13,95 „	14,25 „	
	13,62—14,08 0/0.	Essigäther 14,11—14,56	13,80—14,25 0/0.
Smyrna II.	14,15 0/0	} 0,45 0/0. 0,18 0/0. { Gesamtmenge: Äther 14,27—14,64	14,50 0/0
	13,92 „		14,52 „
	13,82 „		14,45 „
	13,90 „		14,40 „
	14,19 „	14,32 „	
	13,82—14,19 0/0.	Essigäther 14,50—14,70	14,32—14,52 0/0.
Guévé.	13,15 0/0	} 0,48 0/0. 0,40 0/0. { Gesamtmenge: Äther 13,63—13,87	13,52 0/0
	13,25 „		13,30 „
	13,20 „		13,57 „
	13,39 „		13,45 „
	13,20 „	13,50 „	
	13,15—13,39 0/0.	Essigäther 13,70—13,97	13,30—13,57 0/0.
Salonique I.	18,00 0/0	} 0,66 0/0. 0,50 0/0. { Gesamtmenge: Äther 18,61—18,78	18,15 0/0
	17,95 „		18,00 „
	18,12 „		17,92 „
	17,98 „		17,95 „
	18,00 „	18,32 „	
	17,95—18,12 0/0.	Essigäther 18,42—18,82	17,92—18,32 0/0.
Salonique II.	17,32 0/0	} 0,62 0/0. 0,57 0/0. { Gesamtmenge: Äther 17,57—17,94	17,10 0/0
	17,20 „		17,10 „
	17,15 „		17,32 „
	17,18 „		17,05 „
	16,95 „	17,00 „	
	16,95—17,32 0/0.	Essigäther 17,57—17,89	17,00—17,32 0/0.

Die Zusammenstellung auf Seite 136 bringt die Belege der einerseits mit Äther und andererseits mit Essigäther gemachten Untersuchungen, ferner der bei beiden Untersuchungsreihen durch Ausschüttelung gewonnenen Morphinausbeuten, aus denen sich durch Addition beider Ausbeuten die Gesamtmenge des Morphingehalts des Opiums ergibt.

Wie schon früher hervorgehoben wurde, sind die mit Essigäther gewonnenen Morphinausbeuten durchgehends etwas höher, wie die der Ätherreihe, und dementsprechend fielen die Korrekturzahlen der Essigätherreihe überall niedriger aus. Die Gesamtmenge aber ist die gleiche.

Nach den gewonnenen Korrekturzahlen entziehen sich bei Anwendung der Helfenberger Methode $\frac{1}{5}$ — $\frac{2}{3}$ pCt Morphin der Bestimmung, so dass in jedem Kubikcentimeter der restierenden Flüssigkeit $\frac{1}{5}$ — $\frac{2}{3}$ mg Morphin gelöst zurückbleibt.

Vergleicht man hiermit das Löslichkeitsvermögen des $\frac{1}{10}$ Normal-Ammoniaks, das im Ammoniakgehalt ungefähr dem ammoniakalischen Opiumauszug gleichkommt, so scheint die schon früher betonte Möglichkeit, dass die im Opiumauszug enthaltenen Extraktivstoffe der Morphin-Ausscheidung förderlich sein könnten, ihre Bestätigung zu finden; denn das $\frac{1}{10}$ Normal-Ammoniak hält in jedem Kubikcentimeter 1,6 mg Morphin gelöst zurück, also ungefähr dreimal so viel wie die ausgebeuteten Filtrate.

In dem geringen Unterschied zwischen den Korrekturzahlen der an Morphin ärmeren und reicheren Opiumsorten, der nur 0,4 pCt beträgt, finden die Bedenken, welche gegen die von mir fest normierte Ammoniakmenge erhoben wurden, ihre Widerlegung. Die Helfenberger Methode lässt das Morphin in reinem Zustande bis auf durchschnittlich 0,5 pCt bestimmen, und zwar bei niederem und hohem Morphingehalt gleich gut. Ich glaube, dass dieses Resultat ein günstiges genannt werden darf.

Die sich der Bestimmung entziehende kleine Menge Morphin schliesslich durch das beschriebene Ausschüttelungsverfahren festzustellen, erscheint mir im allgemeinen überflüssig. Für pharmazeutische Zwecke ist eine Differenz von 0,5 pCt Morphin im Opium nicht von Bedeutung; wenigstens ist mir mit Ausnahme des persischen Opiums, das 6—9 pCt Morphin enthält, noch keine Smyrna-Ware vorgekommen, welche, nach der Helfenberger Methode untersucht, unter 11 pCt Morphin enthalten hätte. Die Ausschüttelung wird gute Dienste thun, wenn es sich darum handelt, die Leistungsfähigkeit einer Methode zu kontrollieren, resp. den Gesamt-Morphingehalt in einem Opium festzustellen. Darin ausschliesslich scheint mir der Schwerpunkt dieser Ergänzungsuntersuchung zu liegen.

Teilweise wurden die vorliegenden Analysen bei der letzten grossen Hitze ausgeführt. Es hatte manchmal den Anschein, als ob die hohe Temperatur die Morphin-Ausscheidungen beeinträchtigte. Wenn es sich auch nur um Differenzen von $\frac{1}{10}$ pCt handelt, so will ich doch die Sache im Auge behalten und gelegentlich darauf zurückkommen.

Mit dem Mitgetheilten haben die im Helfenberger Laboratorium gemachten Opiumarbeiten vorläufig ihren Abschluss gefunden.

Eine vielfache Anwendung der Methode, die ich in erster Linie mir angelegen sein lassen werde, wird des weiteren ihren praktischen Wert beweisen müssen.

Als das im Jahre 1890 ausgegebene Deutsche Arzneibuch III unsere Morphin-Bestimmungsmethode zur Prüfung von Opium aufnahm, hatten wir erwartet, dass es sich die neueste Fassung, wie sie in vorstehender Arbeit enthalten ist, zu eigen machen würde; denn für ein Arzneibuch ist doch wohl das Beste gerade gut genug. Dem war aber nicht so, vielmehr begnügte sich das Arzneibuch mit der ursprünglichen Methode, wie wir sie im Jahr 1886 veröffentlicht hatten.

Im Jahre 1890 erfuhr unser Verfahren eine weitere und letzte Verbesserung durch Abkürzung gelegentlich der Kritik, welche wir an einer von *Looff* veröffentlichten Methode ausübten. Obwohl wir uns für diese Zusammenstellung vorgenommen hatten, die Methoden anderer Autoren zusammen und zwar kurz zu besprechen, müssen wir hier doch eine Ausnahme machen, da diese neueste Fassung unseres Verfahrens von der erwähnten Kritik nicht getrennt werden kann. Wir lassen deshalb die Originalarbeit hier folgen.

Weitere Beiträge zur Morphinbestimmung und eine wesentliche Abkürzung der Helfenberger Morphin-Bestimmungs-Methode.*)

Von *Eugen Dieterich*.

Wie mannigfaltig die Gesichtspunkte sind, von welchen aus man die Morphinbestimmung betrachten kann, das haben u. a. die vielen, die verschiedensten Fragen behandelnden Arbeiten der Helfenberger Fabrik — die Helfenberger Annalen 1886—1889 enthalten deren 31 — dargethan. Dass damit das Feld noch nicht erschöpft ist, und dass die Studien noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden dürfen, das hat erst kürzlich *Looff* durch Aufstellung eines neuen Verfahrens bewiesen**). Wenn sich *L.* auch mehr an frühere Erfahrungen anlehnt und, wie wir später zeigen werden, in seinen Voraussetzungen nicht ganz glücklich ist, so hat er sich doch unleugbar das Verdienst erworben, zu Forschungen, welche der Abkürzung der Zeitdauer bei der Morphinbestimmung gelten, angeregt zu haben.

*) Helfenb. Annalen 1890, 55.

***) Apoth.-Zeitung 1890, 42, 271.

Wir brauchen wohl nicht erst zu versichern, dass uns die *Looff'sche* Arbeit in hohem Grad interessierte; es war deshalb — wir möchten sagen — selbstverständlich, dass wir uns eingehend mit der neuen Methode beschäftigten. Wir benützten sie aber auch als Ausgangspunkt für weitere Studien, stellten bei dieser Gelegenheit die Löslichkeit des Morphins in verschiedenen Alkalien fest und waren schliesslich im stande, unser eigenes Verfahren, mit Berücksichtigung der ihm vom Arzneibuch gegebenen Fassung, abzukürzen. Alle diese Arbeiten erlauben wir uns hiermit vorzulegen.

A. Die *Looff'sche* Morphinbestimmung und ihre Ergebnisse.

Im Interesse des leichteren Verständnisses ist es notwendig, dass wir das *Looff'sche* Verfahren hier wiederholen und auch einige Teile der von ihm gegebenen Begründung anführen.

Looff'sche Morphinbestimmung.

5,0 feingepulvertes Opium
 werden mit Wasser gut abgerieben und zu
 78,0
 aufgefüllt. Nach häufigem Umschütteln werden nach 1—2
 Stunden
 60,0
 abfiltriert, die 4,0 Opium entsprechen.
 Hierzu fügt man
 0,2 Oxalsäure
 und befördert die Lösung durch öfteres Umschwenken. Nach Ver-
 lauf einer halben Stunde fügt man
 5,2 Liq. Kali carbonici (1+2)
 hinzu, schwenkt gut um ohne überflüssiges Schütteln und filtriert
 sofort durch ein vorbereitetes Faltenfilter von 12 cm Durchmesser
 in ein vorher tariertes kleines Erlenmeyersches Kölbchen von
 30,0 Inhalt,
 16,5
 ab, die 1,0 Opium entsprechen, fügt
 5,0 alkoholfreien Äther
 hinzu, schliesst das Kölbchen mit einem vorher ausgesuchten, gut
 schliessenden Stopfen und schüttelt 10 Minuten lang kräftig. Hierauf
 verdunstet man den Äther mittels eines kleinen Handgummigebläses
 unter bisweiligem Umschwenken, filtriert das Morphin durch ein
 kleines glattes Filter ab, wäscht es mit äther-gesättigtem Wasser
 gut aus und trocknet bei 40—50°. Mittels eines kleinen Pinsels
 bringt man das Morphin in das ebenfalls getrocknete Kölbchen
 zurück und wägt bis zum konstanten Gewicht.“

Bei Begründung dieses Verfahrens giebt *L.* an, dass er Kaliumkarbonat zum Ausfällen des Narkotins und des Morphins gewählt habe,

„weil dem Ammoniak der Vorwurf gemacht wird, im Überschuss, was bei geringwertigen Opiumsorten immer eintritt, auf Morphin lösend einzuwirken.“

Zur Anwendung der Oxalsäure heisst es:

„Ferner habe ich den Kalk vorher durch Oxalsäure entfernt und sodann durch grossen Überschuss des Fällungsmittels das Narkotin vollständig abgeschieden.“

Da *L.* weder für die hier wörtlich aufgeführten Voraussetzungen, noch für seine Methode selbst Zahlenbelege beibringt, so bieten sich für vergleichende Arbeiten keine Anhalte. Es drängen sich aber um so notwendiger folgende Fragen auf:

1. Wie viel Morphin wird durch Ammoniak und wie viel durch Kaliumkarbonat gelöst?
2. Fällt, wenn man beim *L.*schen Verfahren die Oxalsäure weglässt, ein kalkhaltiges Morphin aus?
3. Scheidet sich durch den Zusatz der Gesamtmenge Kaliumkarbonat beim Abfiltrieren des Narkotins nicht auch Morphin aus?
4. Hinterlässt die durch Blasen verdunstete Ätherschicht keinen, das Morphingewicht vermehrenden Rückstand?

Ehe wir zur Anwendung der *L.*schen Methode selbst schritten, suchten wir obige Fragen zu beantworten. Wir erhielten dabei nachstehende Ergebnisse; wir wollen aber der umfänglichen Behandlung der ersten Frage einen besonderen Teil widmen und können deshalb mit der zweiten beginnen.

Ad 2. Man sollte glauben, dass durch Kaliumkarbonat neben dem Narkotin und Morphin kohlen-saurer Kalk ausgefällt wird. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, stellten wir mit den nach *Looff* kalkhaltigen Opiumsorten (Smyrna-, Guévé- und Persischem Opium) je zwei Versuche in der Weise an, dass wir bei sonstigem Einhalten des *L.*schen Verfahrens die Oxalsäure wegliessen, ohne das Kaliumkarbonat deshalb entsprechend zu verringern. Wenn Kalk ausfallen sollte, so musste dies unter den gegebenen Verhältnissen noch eher der Fall sein, als bei einer geringeren Menge Kaliumkarbonat. Jeder Narkotin- und jeder Morphin-Niederschlag wurde für sich durch Veraschen etc. auf Kalk geprüft; in keinem Falle jedoch konnte Kalk nachgewiesen werden. Es entsprach dies unseren früheren Beobachtungen, nach denen Kalk aus Mischungen, welche keinen Weingeist — wie bei *Flückiger* — enthalten, erst nach 10—12 Stunden ausfällt; daran ändert also selbst die Ersetzung des Ammoniaks durch Kaliumkarbonat nichts.

Die Schlussfolgerung muss notwendig dahin lauten:

Der Zusatz von Oxalsäure im *Looff'schen* Verfahren ist überflüssig.

Die hierbei gewonnenen Morphinwerte, welche der Vollständigkeit halber eine Stelle finden mögen, lauten folgendermassen:

	Nr.	pCt Morphin
Opium Smyrnense	{ 1.	10,30
	{ 2.	9,90
„ Guévé	{ 3.	5,80
	{ 4.	5,20
„ Persicum	{ 5.	6,90
	{ 6.	6,50

Dass die Morphinzahlen so niedrig sind, ist wahrscheinlich auf den durch das Weglassen der Oxalsäure bedingten Überschuss an Kaliumkarbonat zurückzuführen.

Ad 3. Nach früher von uns gemachten Erfahrungen (wir kommen darauf unten zurück) erschien es uns nicht unbedenklich, dass *L.* die Gesamtmenge des Kaliumkarbonats mit einem Mal zusetzen lässt. *Looff* behauptet allerdings, dass das Abfiltrieren des Narkotins nur $\frac{1}{2}$ Minute Zeit in Anspruch nehme, und dass sich bis dahin wägbare Mengen Morphin nicht ausscheiden. Wir stellten einerseits die Zeitdauer des Abfiltrierens bei den nach *L.* ausgeführten Analysen fest und prüften andererseits die frischen Narkotinniederschläge mikroskopisch auf Morphinkristalle. Es zeigte sich dabei, dass die Morphinausscheidungen stattfanden, sobald die Filtration länger als $\frac{1}{2}$ Minute dauerte. Das Letztere kommt aber in 3 Fällen einmal vor und ferner nimmt dann die Filtration mitunter dreimal so viel Zeit in Anspruch als *Looff* angiebt.

Es bestätigt dies frühere Beobachtungen von uns, die wir oben schon kurz erwähnten*). In 32 Analysen hatten wir die in unserem Verfahren vorgeschriebenen 6 ccm Normal-Ammoniak in verschiedenen Verhältnissen beim Ausfällen von Narkotin einerseits und Morphin andererseits angewandt und gefunden, dass bei dem Zusetzen des Ammoniaks auf einmal bis $1\frac{1}{2}$ pCt weniger Morphin gewonnen wurde. Auch dort krystallisierte das Morphin beim Abfiltrieren des Narkotins heraus und um so mehr, je länger die Filtration dauerte.

Wir kommen darnach zum Schluss,

- a) dass das Zusetzen des Kaliumkarbonats **auf einmal** kein Vorzug, sondern ein Nachteil der Methode ist;
- b) dass dies Verfahren um so weniger angebracht erscheint, als schliesslich der Auszug von nur 1 g Opium zur Bestimmung gelangt und demnach der kleinste Verlust eine Quelle von Fehlern ist.

*) Helfenberger Annalen 1887. S. 39, 40.

Ad 4. *L.* geht von der Ansicht aus, dass er durch das einmalige Zusetzen der Gesamtmenge Kaliumkarbonat alles Narkotin entfernt hat und dass Teile davon in den Äther nicht mehr übergehen können. Er lässt deshalb die Ätherschicht einfach durch Blasen verdunsten. Auch hier lauteten unsere, allerdings mit Ammoniak gemachten Erfahrungen anders. Wir hatten im Gegenteil gefunden, dass ein kleiner Teil des Narkotins in der Lösung zurückbleibt und derselben nur durch Ausschütteln mit Äther oder Essigäther entzogen werden kann.

Um auch für das *L.*sche Verfahren ein sicheres Urteil zu gewinnen, wurde bei mehreren hiernach ausgeführten Bestimmungen die Ätherschicht mit weiterem Äther verdünnt, abgenommen und verdunstet. Wie vorauszusehen, hinterblieb ein Rückstand: er wog im Durchschnitt für die einzelne Analyse 0,010 und bestand aus — Narkotin!

Es ist kaum anzunehmen, dass sich dieser Rückstand vollständig auf das Morphin niederschlägt und mit demselben zur Wägung gelangt, vielmehr dürfte die ätherische Lösung teilweise vom Filter aufgesogen werden. Die Gefahr für, wenn auch nicht grosse, Fehler liegt aber jedenfalls vor. Wir würden es für richtiger halten, wenn *L.* die Ätherschicht mit weiterem Äther verdünnen, abziehen und nachspülen liesse.

Dass das rasche Ausfällen des Morphins durch Schütteln von Erfolg sein musste, unterlag keinem Zweifel. Bereits im Jahre 1886*) hatten wir in dieser Richtung eine ganze Reihe von Versuchen angestellt und kamen auf Grund der Ergebnisse zu dem in einer besonderen These niedergelegten Schluss, dass sich das Morphin um so schneller und reichlicher ausscheidet, je mehr geschüttelt wird. Diese Beobachtung fand in zwei weiteren Arbeiten, welche zum Teil der Einwirkung des Schüttelns bei der Helfenberger**, und beim neuesten *Flückigerschen* Verfahren***) gewidmet waren, ihre volle Bestätigung. Dass also *L.* die Zeit der Ausführung damit abkürzen konnte, war bereits vor Jahren und auch neuerdings von uns erwiesen und ziffernmässig belegt.

* * *

Nachdem wir die *L.*sche Methode in ihren einzelnen Teilen einer Betrachtung unterzogen haben, gelangen wir zum Bericht über die Ergebnisse, welche sie bei ihrer Anwendung auf verschiedene Opiumsorten und beim Vergleich mit dem Helfenberger Verfahren lieferte. Wir benützten hierzu vier Opiumsorten (Salonichi-, Smyrna-, Guévé- und Persisches Opium) und verwendeten die vom Morphin abfiltrierten Lösungen zum nachträglichen Ausschütteln des zurückgebliebenen Morphins.†) Desgleichen prüften wir das nach *L.* erhaltene Morphin auf seine Reinheit. Die nebenstehende Tabelle enthält die gewonnenen Zahlen.

*) Helfenberger Annalen 1886, S. 39 und dieses Dezennium S. 105.

***) Helfenberger Annalen 1886, S. 46 (Ad 4) und dieses Dezennium S. 113.

****) Helfenberger Annalen 1889, S. 93 (II).

†) Helfenberger Annalen 1887, S. 69 und dieses Dezennium S. 135.

Opium	pCt Morphin nach der Helfenberger Methode	pCt Morphin pro 1 Analyse durch Ausschütteln nachträglich gewonnen	pCt Morphin nach <i>Looff</i>	pCt ätherlösl. Teile (Narkotin) in dem nach <i>Looff</i> erhaltenen Morphin
Salonique-	Nr.	} 0,31 1,30	Nr.	} 0,8
	7. 16,45		17. 12,90	
	8. 16,48		18. 14,30	
	9. 16,52		19. 14,30	
	10. 16,58		20. 14,90	
			21. 14,60	
			22. 13,40	
			23. 13,90	
			24. 13,70	
			25. 13,50	
	26. 14,00			
		12,90—14,90		
		Differenz: 2,0 pCt	Asche nicht wägbar	
Smyrna-	11. 14,05	} 0,49 1,32	27. 9,80	} 0,9
	12. 14,12		28. 10,40	
			29. 11,00	
			30. 9,70	
			9,70—11,00	
		Differenz: 1,3 pCt	Asche nicht wägbar	
Guévé-	13. 11,40	} 0,82 2,38	31. 7,90	} 0,8
	14. 11,50		32. 7,50	
			33. 7,10	
			34. 7,70	
			7,10—7,90	
		Differenz: 0,8 pCt	Asche nicht wägbar	
Persisches	15. 8,45	} 0,75 3,12	35. 6,40	} 0,75
	16. 8,95		36. 6,10	
			37. 6,80	
			38. 6,00	
			6,00—6,80	
		Differenz: 0,8 pCt	Asche nicht wägbar	

Die Analysen nach *Looff* differieren in den vier Gruppen unter sich 0,8—2,0 pCt, während *L.* eine Differenz von nur 0,3 pCt angiebt. Wir erinnern hier daran, dass sich bei einer früheren Arbeit*) 34 nach der Helfenberger Methode ausgeführte Bestimmungen nur um 0,46 pCt von einander unterschieden.

Im Vergleich mit den nach dem Helfenberger Verfahren ausgeführten Analysen stehen die *L.*-schen Resultate erheblich gegen jene zurück und sind teilweise sogar ungenügend. Jedenfalls wird das 1 pCt, welches *L.* als Differenz zwischen seinem und unserem Verfahren angiebt, erheblich überschritten.

Bemerkenswert sind noch die Morphinwerte, welche bei den *L.*-schen Analysen durch Ausschütteln gewonnen wurden.

Nach *L.* erhält man ein weisseres Morphin, wie nach dem hiesigen Verfahren. Es liegt dies bei *L.* teils in der Anwendung eines dünneren Opiumauszugs, teils in der durch das Schütteln gestörten Krystallisation und umgekehrt in der Bildung von Mikrokrystallen. Wenn man ein nach dem hiesigen Verfahren ausgeschiedenes Morphin zu Pulver zerreibt, so erscheint es fast ebenso weiss, wie jenes. Übrigens beeinflusst der geringe Gehalt an Farbstoff das Gewicht des Morphins in so minimalen Mengen, dass er in dieser Beziehung gar nicht in Betracht kommt.

Vergegenwärtigen wir uns die mit dem *Looff*'schen Verfahren gemachten Beobachtungen, so können wir sie in folgende Punkte zusammenfassen :

- a) Durch die Ersetzung des Ammoniaks durch Kaliumkarbonat wird eine höhere Morphinausbeute nicht erzielt.
- b) Der Zusatz von Oxalsäure ist überflüssig, weil auch ohne denselben ein kalkfreies Morphin ausgeschieden wird.
- c) Der Opiumauszug ist zu dünn und teilweise die Ursache der zu niederen Werte.
- d) Das Zusetzen des Kaliumkarbonats kann zu vorzeitigem Ausscheiden von Morphin führen und ist zu verwerfen, umso mehr als schliesslich nur die Lösung von 1 g Opium zur Bestimmung gelangt.
- e) Die Ätherschicht ist nicht zu verdunsten, sondern besser mit weiterem Äther zu verdünnen, abzuheben und nachzuwaschen.
- f) Durch das Schütteln wird die Morphinausscheidung befördert und das Verfahren abgekürzt; es ist als ein Fortschritt zu begrüssen.

Alles zusammengenommen können wir uns nicht zu der Ansicht bekennen, dass die *L.*-sche Morphinbestimmung den Anforderungen der Jetztzeit genügt, oder gar an die Leistungsfähigkeit des Helfenberger Verfahrens heranreicht.

*) Helfenb. Annal. 1887, S. 41.

B. Die Löslichkeit des Morphins in ätzenden, kohlensauren und doppelkohlensauren Alkalien.

Wie so manche Behauptung ohne die Basis des Beweises festen Fuss fassen und immer wieder störend auftreten kann, dazu liefert die Annahme, dass Ammoniak mehr Morphin zu lösen im stande sei, wie Kaliumkarbonat, ein entsprechendes Beispiel. Wiederholt begegneten wir diesem Glauben, aber keiner der Gläubigen hat sich bis jetzt die Mühe genommen, sich Gewissheit zu verschaffen. Wir glaubten mit Feststellung der Löslichkeit des Morphins in den verschiedenen Alkalien eine Lücke auszufüllen, knüpften daran aber auch noch die Frage:

Welches Alkali ist zur Ausscheidung des Morphins in Opiumauszügen am geeignetsten?

Zur Bestimmung der Löslichkeit verwendeten wir die Alkalien in Mengen, welche einerseits dem Normal-Ammoniak und andererseits dem $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniak äquivalent waren. Da auch Bikarbonate in Betracht kamen, durften wir nicht, wie es am einfachsten gewesen wäre, das Morphin heiss mit den Lösungen behandeln, um dann das überschüssig Gelöste beim Erkalten auskrystallisieren zu lassen, sondern wir mussten Lösungen längere Zeit kalt einwirken lassen.

Unser Verfahren war demnach folgendes:

0,5 g fein zerriebenes Morphin
macerierten wir unter häufigem Schütteln 8 Tage lang in Zimmer-
temperatur mit

50,0 g des Lösungsmittels,
filtrierten dann das Ungelöste ab, wuschen es mit Wasser aus und trockneten
es bei 50°. Durch Wägung wurde in der Differenz der gelöste Teil fest-
gestellt.

Bei $\frac{1}{10}$ -Normalalkali- und bei $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge mussten wir von
2,0 g Morphin ausgehen, da beide ein besonders hohes Lösungsvermögen be-
sassen. Bei Anstellung einer doppelten Reihe von Versuchen erhielten wir
die in nachstehender Tabelle verzeichneten Werte:

1 Morphin löst sich in:

	Normal-	$\frac{1}{10}$ -Normal-
Ammoniak	198	505
Kohlensaures Ammon, glasig	2500	3300
„ „ amorph	2500	3125
Kalilauge	—	36
Kohlensaures Kalium	264	500
Doppelkohlensaures Kalium .	2500	4166
Natronlauge	—	30
Kohlensaures Natrium	714	1111
Doppelkohlensaures Natrium	2272	3125

Nach diesen Zahlen steht Kaliumkarbonat im Verhalten zu Morphin dem Ammoniak gleich.

Angenommen nun, *Looff's* Spekulation, dass mit einem Alkali mit geringerem Lösungsvermögen mehr Morphin ausgefällt werden müsse und dementsprechend weniger in Lösung zurückbleiben könne, wäre richtig, dann wären die Bikarbonate von Kalium und Natrium dem Ammoniak weit überlegen. Dass sich die Sache in der Praxis anders verhält, zeigt die folgende Tabelle.

	Analysen- Nummer	pCt Morphin b. ruhigem Stehen nach 6 Stunden ausgeschieden	pCt Morphin b. ruhigem Stehen nach weiteren 12 Stunden ausgeschieden
Kal. carbonic.	39.	12,50	—
	40.	12,95	—
Kal. bicarbonic.	41.	2,62	2,02
	42.	2,05	3,01
Natr. carbonic.	43.	13,10	—
	44.	12,80	—
Natr. bicarbonic.	45.	3,62	5,12
	46.	5,50	3,50
Ammon. carbonic. (glasig)	47.	6,05	—
	48.	6,62	—

Bei diesen Versuchen ist das Ammoniak durch die namhaft gemachten Alkalien, welche in äquivalenten Mengen angewandt wurden, ersetzt. Das hier benützte Opium war eine Smyrna-Ware, welche bei der Bestimmung nach unserem gewöhnlichen Verfahren 14,05 bis 14,12 pCt Morphin enthielt.

Nach diesen Resultaten scheiden nicht diejenigen Alkalien, welche am wenigsten Morphin zu lösen vermögen, deshalb am meisten aus den Opiumauszügen aus, vielmehr sind sie zu schwach, die organische Morphinverbindung zu zerlegen.

Wollte man nun umgekehrt folgern, dass Natron- und Kalilauge, weil sie am meisten Morphin aufnehmen, am geeignetsten sein müssten, so würde man ebenfalls in einen Fehler verfallen. Bereits im Jahre 1886 ersetzten wir in 10 Versuchen das Ammoniak durch Kalilauge*), erzielten aber damit durchgehends niedrigere Werte, wie mit Ammoniak.

*) Helfenberger Annalen 1886, S. 50 und dieses Dezennium S. 117 unter IV.

Ohne Rücksicht auf das Lösungsvermögen gegen Morphin ist bis jetzt das Ammoniak das geeignetste Fällungsmittel.

Im Anschluss an obige Zahlen wurde noch versucht, in die nach dem Helfenberger Verfahren mit der zweiten Partie Normalammoniak versetzte Mischung einen Kohlensäurestrom 10 Minuten lang einzuleiten. Die Einströmung und das Entweichen des Gases sollte die Schüttelbewegung ersetzen und andererseits hofften wir, durch eine nachträgliche Karbonatbildung die letzten Reste Morphin auszufällen. Wir benützten das schon oben erwähnte Smyrna-Opium (14,05—14,12 pCt) und erhielten

Nr. 49: 11,18 pCt Morphin,

„ 50: 12,42 „ „

Vielleicht hätten wir durch ein längeres Einleiten des Gases bessere Erfolge erzielen können, dann aber würde das Verfahren eine praktische Bedeutung nicht mehr gehabt haben.

Fassen wir das, was wir in diesem Kapitel erfahren haben, zusammen so kommen wir zu folgender These:

Das Lösungsvermögen der Alkalien gegen Morphin ist unabhängig von ihrer Eigenschaft, Morphin aus Opiumauszügen abzuscheiden.

C. Abgekürzte Helfenberger Morphinbestimmung.

Die Aufstellung des *Looffschen* Verfahrens entsprang dem Verlangen nach einer Abkürzung der bisherigen Morphinbestimmungsmethode, wie es beispielsweise für Revisionszwecke wünschenswert erscheinen mag; da das *Looffsche* Verfahren jedoch nach dem Vorstehenden in Bezug auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit die Helfenberger Methode nicht zu erreichen vermag, so haben wir es unternommen, letztere im folgenden so zu gestalten, dass sie auch nach dieser Richtung hin genügend erscheint.

Wie *Looff*, haben wir zu diesem Zwecke die Schüttelbewegung herangezogen, brauchten jedoch hierbei nur auf früher bereits von uns Bearbeitetes zurückzugreifen, denn wir haben die Einwirkung der Schüttelbewegung auf die Ausscheidung des Morphins*) schon auf das Eingehendste studiert

Dementsprechend trafen wir in unserem bisherigen Verfahren nur die Änderung, dass wir das sechsstündige Stehenlassen durch fünf Minuten lang dauerndes Schütteln ersetzten; wir erhielten auf diese Weise Werte, welche die umstehende Zusammenstellung veranschaulicht.

*) Helfenb. Annalen { 1886. S. 39 u. 46 und dieses Dezennium S. 105.
1889. S. 94.

Opium mit Angabe des nach bisherigem Verfahren fest- gestellten Morphin- gehaltes	Analysen- Nummer	pCt Morphin nach dem veränderten Verfahren	Ather- lösliche Teile im erhaltenen Morphin
Smyrna- (14,05 - 14,12 pCt)	51.	14,30	0,9 pCt
	52.	14,18	
	53.	14,38	
	54.	14,08	
	55.	14,12	
	56.	14,40	
		14,08—14,40 Differenz : 0,32 pCt	
Salonique- (16,45—16,58 pCt)	57.	16,31	1,0 pCt
	58.	16,40	
	59.	16,35	
	60.	16,48	
	61.	16,29	
	62.	16,58	
		16,29—16,58 Differenz : 0,29 pCt	
Guévé- (11,40—11,50 pCt)	63.	11,55	0,8 pCt
	64.	11,62	
	65.	11,72	
	66.	11,82	
		11,55—11,82 Differenz : 0,27 pCt	
Persisches (8,45 - 8,95 pCt)	67.	8,48	1,4 pCt
	68.	9,25	
	69.	9,00	
	70.	9,05	
		8,48—9,25 Differenz : 0,77 pCt	

Die vorstehenden Zahlen können als befriedigend bezeichnet werden. Wenn das Persische Opium die grösste Differenz zeigt und ein Morphin mit höherem Narkotingehalt liefert, so entspricht dies unseren stets damit gemachten Erfahrungen. Erklären lässt sich die Erscheinung vielleicht damit, dass die Persische Ware mehr Narkotin wie die anderen Handelsorten und davon oft 10, selbst 12 pCt enthält. Jedenfalls durften wir nach solchen Ergebnissen das sofortige Ausschütteln unserem Verfahren einfügen, ohne irgend einen Misserfolg fürchten zu müssen. Wir geben unserem Verfahren genau die Fassung der Pharmakopöe, werden aber jene Stellen, welche Änderungen durch uns erfuhren, durch fetten Druck hervorheben; bemerken wollen wir hierzu, dass wir den seinerzeit von uns aufgenommenen Essigäther beibehalten, weil damit ein weisseres, also von Farbstoff freieres Morphin und in höherer Ausbeute erzielt wird.

Statt des von uns erfolgreich angewandten fünf Minuten langen Schüttelns haben wir, gleich *Looff*, zehn Minuten festgesetzt, da uns die Analysen 51—70 noch nicht genügende Gewähr für die Richtigkeit dieser Abkürzung zu bieten schienen.

Mit Berücksichtigung des Gesagten erhält die Methode folgende Fassung:

Abgekürzte Helfenberger Morphin-Bestimmung.

6 g *feines* Opiumpulver

reibt man mit

6 g Wasser

an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf 54 g Gesamtgewicht.

Man lässt unter öfterem Schütteln nur $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen, filtriert dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser und drückt das abgelaufene Filter mit einem Glasstab schwach aus.

42 g des Filtrates

versetzt man mit

2 g einer Mischung

aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

36 g dieses Filtrates

mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g **Essigäther**,

fügt

4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit

hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig.

Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann sofort

10 **Essigäther**

hinzu, giesst die Essigätherschicht vorsichtig und so weit wie möglich ab, fügt nochmals

10 g **Essigäther**

hinzu und wiederholt das Abgiessen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit

5 g **essigäthergesättigtem Wasser**

nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen, und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100°, bringt den Filterinhalt mittels Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewicht fort.

Wir glauben nicht, dass die Opiumuntersuchung besonders berufen ist, bei den Apotheken-Revisionen eine hervorragende Rolle zu spielen. Wenn sie aber notwendig sein sollte, dann ist sie bei Einhaltung obigen Ganges bequem durchzuführen. Nehmen wir an, dass der Untersuchende — wir werden die notwendige Zeit reichlich bemessen — dass ausgeschiedene Morphin in 45 Minuten auf dem Filter hat, und räumen wir dem Trocknen (das Vorhandensein einer geeigneten Vorrichtung vorausgesetzt) und dem Wägen 1³/₄ Stunde ein. Geben wir dann noch 1/2 Stunde für unvorhergesehene Hindernisse zu, dann ist die Untersuchung in drei Stunden vollendet.

Als weitere Beweisführungen für die abgekürzte Helfenberger Morphinbestimmung lassen wir nachstehende Arbeit im Original folgen:

Über die Schütteldauer bei der abgekürzten Helfenberger Morphinbestimmung und über die Temperatur beim Trocknen des Morphins. *)

In unseren letzten Beiträgen zur Morphinbestimmung (dieses Dezennium S. 138) liessen wir unentschieden, ob beim Ausschütteln des Morphins, wie es jetzt beim abgekürzten Helfenberger Verfahren zur Anwendung kommt, 5 Minuten genügen oder ob 10 Minuten, die wir vorschrieben, nötig seien.

*) Helfenb. Annalen 1890, 73.

Obwohl die Ergebnisse einer solchen Forschung sich nur in kleinen Bruchteilen bewegen konnten, so glauben wir doch nach dem Grundsatz, stets das Beste anzustreben, von der Lösung dieser Frage nicht abstehen zu sollen. Die Gelegenheit bot sich so günstig dar zum Aufwerfen und Beantworten einer weiteren Frage.

Bei einer früheren, dem Krystallwassergehalt des Morphins gewidmeten Arbeit*) hatte sich ergeben, dass das Krystallwasser schon bei 60° aus dem Morphin zu entweichen beginnt, dass man also entweder bei 50° trocknen muss, um das Morphin einschliesslich Krystallwasser zur Wägung zu bringen, oder 100° anzuwenden hat, wenn man fast wasserfreies Morphin zu erhalten wünscht. Das Deutsche Arzneibuch hat letzteres Verfahren gewählt und, wie wir sehen werden, mit Recht. Freilich sind die Unterschiede nach Ab- und Hinzurechnen des Krystallwassers so geringfügig, dass es sich eigentlich ziemlich gleich bleibt, welches Verfahren man einhält, und dass es sich vielmehr darum handelt, welche der beiden Trockenverfahren bequemer ist. Von diesem letzteren Standpunkt aus betrachtet, verdient das Trocknen bei 100° den Vorzug, da das Innehalten dieser Temperatur viel weniger Schwierigkeiten, wie das von 50° verursacht.

Wir verfahren nun derart, dass wir Smyrna-, Salonique- und Guévé-Opium nach unserem abgekürzten Verfahren untersuchten und bei 20 Analysen 5 und bei 15 Analysen 10 Minuten lang schüttelten. Weiter trockneten wir bei den Proben des Salonique- und des Guévé-Opiums das Morphin anfänglich bei 50—55°, wogen, setzten das Trocknen bei 100° fort und wiederholten das Wägen.

Die nachstehende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse dieser Arbeit, besonders auch die Gewichtsverluste in Prozenten auf Morphin berechnet, welche durch das Trocknen bei 100° entstanden waren.

Die erstere Frage (5 oder 10 Minuten Schütteln) entscheiden die Zahlen zu Gunsten der 10 Minuten. Nicht nur, dass die Ausbeuten um 0,1—0,3 pCt mehr betragen, stimmen ausserdem auch noch die Ziffern der einzelnen Analysengruppen noch genauer überein. Gerade auf den letzteren Umstand möchten wir einen besonderen Wert legen.

Die zweite Frage erledigt sich zu Gunsten des Trocknens bei 100°. Die Unterschiede der Morphinausbeuten bei den Analysen einer Gruppe sind noch geringer, wie bei dem bei 50—55° getrockneten Morphin.

Dem sich ergebenden höheren Krystallwassergehalt im Vergleich mit früher von uns gemachten Bestimmungen*) ist eine Bedeutung deshalb nicht beizulegen, weil wir bei dem hier gewonnenen Morphin einen kleinen Gehalt von hygroskopischen Extraktivstoffen annehmen dürfen, während wir damals zur Krystallwasserbestimmung reines Morphin benützten.

* * *

*) Helfenb. Annalen 1888, S. 102.

Ana-ly-sen-Nr.	Morphin pCt		pCt Gewichtsverlust bei 100° des bei 50—55° getrockneten Morphins
	50—55° getrocknet	100° getrocknet	
	5 Minuten geschüttelt.		
		13,45	
		13,37	
		13,32	
		13,50	
		13,35	
		13,40	
		13,38	
		13,35	
		13,32—13,50.	
		Differenz: 0,18.	
		Mittel: 13,39.	
	10 Minuten geschüttelt.		
		13,45	
		13,52	
		13,52	
		13,50	
		13,47	
		13,57	
		13,47	
		13,45—13,57.	
		Differenz: 0,12.	
		Mittel: 13,50.	
		13,50	
		13,39	
		0,11 pCt im Mittel mehr durch 10 Min. Schütteln.	
	5 Minuten geschüttelt.		
	16,35	15,22	6,91
	16,33	15,22	6,79
	16,40	15,22	7,19
	16,40	15,27	6,88
	16,47	15,35	6,80
	16,55	15,47	6,52
	16,33—16,55.	15,22—15,47.	6,52—7,19.
	Differenz: 0,22.	Differenz: 0,25.	Differenz: 0,67.
	Mittel: 16,41.	Mittel: 15,29.	Mittel: 6,84.

Smyrna-Opium.

	Analy- sen- Nr.	Morphin pCt		pCt Gewichtsver- lust bei 100° des bei 50—55° ge- trockneten Mor- phins
		50—55° getrocknet	100° getrocknet	
Salonique- Opium.		10 Minuten geschüttelt.		
	22.	16,60	15,47	6,80
	23.	16,42	15,37	6,32
	24.	16,52	15,45	6,47
	25.	16,50	15,40	6,66
		16,42—16,60.	15,37—15,47.	6,32—6,80.
		Differenz: 0,18.	Differenz: 0,10.	Differenz: 0,48.
		Mittel: 16,51.	Mittel: 15,42.	Mittel: 6,56.
		16,51	15,42	
		16,41	15,29	
		0,10 pCt im Mit- tel mehr durch 10 Min. Schüt- teln.	0,13 pCt im Mittel mehr durch 10 Min. Schütteln.	
		5 Minuten geschüttelt.		
	26.	11,85	11,10	6,32
	27.	11,85	11,05	6,75
	28.	11,75	11,00	6,39
29.	11,95	11,17	6,52	
30.	11,97	11,15	6,85	
31.	12,05	11,25	6,63	
	11,75—12,05.	11,00—11,25.	6,32—6,85.	
	Differenz: 0,30.	Differenz: 0,25.	Differenz: 0,53.	
	Mittel: 11,90.	Mittel: 11,12.	Mittel: 6,57.	
Guévé- Opium.		10 Minuten geschüttelt.		
	32.	12,27	11,47	6,52
	33.	12,25	11,40	6,93
	34.	12,30	11,42	7,15
	35.	12,17	11,35	6,73
		12,17—12,30.	11,35—11,47.	6,52—7,15.
		Differenz: 0,13.	Differenz: 0,12.	Differenz: 0,63.
		Mittel: 12,24.	Mittel: 11,41.	Mittel: 6,83.
		12,24	11,41	
		11,90	11,12	
	0,34 pCt im Mit- tel mehr durch 10 Min. Schüt- teln.	0,29 pCt im Mittel mehr durch 10 Min. Schütteln.		

Zu den vorstehenden Arbeiten, besonders zu ersteren, sehen wir uns auf Grund späterer Beobachtungen genötigt, folgendes nachzutragen:

Nicht jedes Opiumpulver liefert bei Ausführung der Prüfung nach dem Macerieren so viel Filtrat, dass man davon 42 g entnehmen könnte, es kommt vielmehr vor, dass man nur 38–39 g durch freiwilliges Abtropfen erhält. In diesem Falle presst man den auf dem Filter verbleibenden Rückstand mit einem dicken Glasstab gelinde aus, wodurch die fehlende Menge Flüssigkeit zum Abtropfen gebracht wird.

Wie schon früher erwähnt, besteht der Vorsprung, welchen unsere Methode vor anderen hat, darin, dass wir das Narkotin aus dem Opiumauszug grossenteils entfernen, ehe wir das Morphin ausscheiden, und dass wir keinen Weingeist zusetzen. Das ist das Wesentliche des Verfahrens, dem gegenüber die später angebrachten Verbesserungen und Abkürzungen völlig zurücktreten. Alle nach 1886 von Anderen veröffentlichten Methoden haben sich deshalb auch dieser Vorteile bemächtigt und nur versucht, durch nebensächliche Änderungen das Gepräge der Neuheit und Originalität zu retten. Was aber unsere Methode charakterisiert, ist eben die zweifache Ausscheidung von Narkotin und dann erst von Morphin und der Zusatz von Äther allein. Ob man zur Ausscheidung ein anderes Alkali nimmt, von dünnerem Opiumauszug ausgeht oder sonstwie eine Variation macht, bleibt sich gleich. Die Adoption dieses Teiles unserer Methode muss unter allen Umständen als ein Eingriff in unsere Rechte angesehen werden.

Wir gehen nun dazu über, weitere Konkurrenz-Methoden zu besprechen, werden uns aber darauf beschränken, dieselben möglichst im Auszug mitzuteilen.

Schlickums **Morphinbestimmung.***)

Schlickum entfernt ebenfalls vor der Ausscheidung des Morphins das Narkotin; er filtriert es aber nicht ab, sondern er erhitzt den mit Ammoniak versetzten weingeistigen Opiumauszug und verdampft dann die Mischung auf die Hälfte ihres Gewichtes. Dadurch ballt sich das

*) Archiv der Pharm. 1887, 13.

ausgeschiedene Narkotin mit anderen Verunreinigungen zusammen und setzt sich an den Wandungen des Schälchens ab. Den auf solche Weise entnarkotinierten Opiumauszug lässt *Sch.* mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht bringen, filtrieren und dann in ähnlicher Weise weiterbehandeln, wie es unsere Methode angiebt.

Schlickum geht von der irrtümlichen Voraussetzung aus, dass der ammoniakalisch gemachte Opiumauszug durchaus neutral sein müsse und bei einem Ammoniaküberschuss ausser dem Narkotin auch Morphin ausscheide. Er macht dabei unserem Verfahren den Vorwurf, dass mit der festgelegten Menge Ammoniak (2 cem N. NH_3) diese Neutralität nicht berücksichtigt sei. Durch Eindampfen des ammoniakalisch gemachten, weingeistigen Opiumauszuges erreicht *Sch.* sowohl die Neutralität, als auch die Verdunstung des von uns als schädlich erwiesenen Weingeistes.

In einer grösseren Arbeit (die Helfenberger Opium-Prüfungsmethode und ihre Modifikation durch *Schlickum**) wiesen wir dem entgegen nach, dass Neutralität des mit Ammoniak versetzten Opiumauszuges bei unserer Methode gar nicht notwendig, ja dass sogar ein erheblicher Ammoniaküberschuss zulässig ist, und belegten diese Behauptungen mit 32 Opiumanalysen.

Wir stellten ferner durch 20 Analysen, welche nach dem *Schlickum*schen und 34 Analysen nach unserem Verfahren unter Anwendung ein- und desselben Opiums fest, dass die *Schlickum*schen Werte 3,1 pCt, die unseren dagegen nur 0,46 pCt Morphindifferenzen zeigten.

Weitere Versuche ergaben, dass nach *Sch.* beim Abdampfen des weingeistigen Auszuges nicht aller Weingeist entfernt wird, und dass die zurückbleibenden Teile der Ausscheidung des Morphins hinderlich sind. Es bewahrheitete sich also das, was uns bei Aufstellung unserer Methode veranlasst hatte, von jedem Weingeistzusatz abzusehen, nachdem wir ihn als schädlich erkannt hatten.

Das *Schlickum*sche Verfahren scheint in der Praxis keine Anwendung gefunden zu haben, denn in der Litteratur tauchte es nie wieder auf.

*) Helfenberger Annalen 1887, 37.

Flückiger, Bestimmung des Morphingehaltes des Opiums.

Flückiger hatte in unserer Methode wohl erkannt, dass wir mit dem vorherigen Entfernen des Narkotins ganz neue Bahnen eingeschlagen hatten. Er suchte daher die gleiche Richtung, wenn auch auf anderem Weg zu nehmen, indem er bei seinem bisherigen Verfahren das zu prüfende Opium durch vorherige Ätherbehandlung zu entnarkotinisieren vorschlug. Er scheint sich aber in dem Irrtum befunden zu haben, dass sich die im Opium befindlichen Narkotinsalze, welche beim Ausziehen mit Wasser allein in Betracht kommen konnten, in Äther lösten und sich in dieser Beziehung ebenso verhielten, wie das reine Narkotin. Da dies nicht der Fall ist, wurde der Zweck, wie wir nachwiesen (Helfenb. Annal. 1887, 58), vollständig verfehlt; ausserdem war es die reine Unmöglichkeit, das mit Äther versetzte Opiumpulver, ob grob oder fein, abzufiltrieren.

Fl. machte daraufhin in einer weiteren Studie (Archiv d. Pharm. 1889, 721) den Vorschlag, nicht Äther, sondern Chloroform in Vermischung mit Äther zum vorherigen Entnarkotinisieren des Opiums zu verwenden. Damit hatte *Fl.* jedenfalls einen grossen Schritt vorwärts gethan, denn im Chloroform war ein Lösungsmittel nicht nur für das Narkotin, sondern auch für die Narkotinsalze, wie wir schon früher (Helfenb. Annal. 1887, 67) nachgewiesen hatten, gegeben. Auch das Abfiltrieren geht besser von statten, als bei reinem Äther, wenn es auch infolge des im Opium enthaltenen und hier gelösten Kautschuks nicht zu den zuverlässigen Arbeiten gehört.

Bis hierher reicht der Fortschritt *Flückigers*. Leider konnte er sich nicht entschliessen, den Weingeistzusatz, wie ihm seine ursprüngliche Methode vorschrieb, fallen zu lassen, und — daran scheiterte auch dieses nur teilweise von ihm verbessertes Verfahren.

Da die verbesserte *Flückigersche* Methode zur Aufnahme in das in Sicht befindliche (und 1890 erschienene) Deutsche Arzneibuch III direkt mit der unsrigen konkurrierte, so war für uns die Notwendigkeit vorhanden, beide Methoden auf ihre Leistungsfähigkeit zu vergleichen. Wir wiesen (Helfenb. Annal. 1889, 90) durch 68 Analysen, welche wir mit Smyrna-, Salonique-, Guévé- und Persischem Opium ausführten, zweifellos nach, dass das *Flückigersche* neue Verfahren weit hinter dem unsrigen in Bezug auf Gleichmässigkeit der Werte zurückstand. Da auch von anderen Seiten dieselbe Beobachtung gemacht wurde, so erhielt unsere Methode zur Aufnahme ins Deutsche Arzneibuch den Vorzug.

Morphin-Bestimmungsmethode von A. Kremel.*)

Unabhängig von unseren Arbeiten war *Kremel* ebenfalls zum Prinzip der Entnarkotinisierung des Opiums vor der Ausscheidung des Morphins gelangt. Er schlug aber nicht den gleichen Weg ein wie wir, sondern er zog das Opium mit dem 15fachen Gewicht Kalkwasser aus und liess auf diese Weise beim Filtrieren des Kalkwasser-Auszuges das Narkotin zugleich mit dem ausgezogenen Opium auf dem Filter zurück. Im weiteren schliesst er sich an unser Verfahren an.

Wie wir durch 20 Opiumanalysen zeigten (Helfenb. Annal. 1887, 72), gab die neue Methode zu niedere Werte (bis 3,48 pCt) im Vergleich mit der unseren. Die Methode krankte daran, dass zum Ausscheiden des Narkotins zu viel Kalkwasser notwendig war, und dass dadurch der Auszug zu sehr verdünnt wurde. Infolgedessen blieb zu viel Morphin in Lösung zurück.

Wir selbst verfolgten später noch die *Kremelsche* Idee, das Narkotin durch Ausziehen mit alkalischem Wasser im Opium zurückzulassen, und auf diese Weise eine Filtration zu sparen. Wir erzielten aber keine befriedigenden Resultate.

Neue Morphin-Bestimmungsmethoden.**)

Aus den vereinigten Staaten Nord-Amerikas ist ein förmlicher Methoden-segen für die Bestimmung von Morphin über uns hereingebrochen. Wir hätten uns vielleicht nicht dafür interessiert, die verschiedenen Wege nach-zuprobieren, wenn nicht in einer grösseren Arbeit andere bekannte Ver-fahren kritisiert und unser eigenes sogar modifiziert worden wäre. Da unsere Methode, wie allerseits anerkannt wird, wegen ihrer genauen Resultate sich eignet, als Massstab für andere zu dienen, so suchten wir den Wert der letzteren dadurch festzustellen, dass wir gleiches Opium einerseits nach der fremden und andererseits nach der eigenen Methode untersuchten. Wir sind genötigt, ausführlich zu berichten, damit nicht durch zu kurze auszugs-weise Wiedergabe der Originalarbeiten Unklarheiten entstehen.

*) Pharmaceutische Post 1887, Nr. 41.

***) Helfenberger Annalen 1888, 106.

Über Opium-Prüfung.*)

Auf Veranlassung des Dr. *William K. Newton*, des Kommissars für Milchwesen im Staate New Jersey, wurde von Prof. *Cornwall* eine Reihe von Versuchen unternommen zur Feststellung des Wertes verschiedener neuer und bestempfohlener Methoden zur Prüfung von Opium und seinen Präparaten. Man wollte diejenige Methode ausfindig machen, welche die bequemste, die Morphiummengen am genauesten und mit den wenigsten Schwankungen gebe und schliesslich den wenigsten Fehlern unterworfen sei.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurden unter Assistenz des Herrn *Mc Clay* folgende z. T. hier kurz beschriebene Methoden studiert:

1. **Squibbs Methode.** Das Opium wird vollständig mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug durch Eindampfen auf eine kleine Menge abgedampft und diese mit Alkohol und Äther und zuletzt mit Ammoniak versetzt. Das Verfahren unterscheidet sich vom *Flückigerschen* (Ph. G. II) nur dadurch, dass das Opium mit Wasser erschöpft und der Auszug eingedampft wird. Wir dürfen das Verfahren hierzuland als bekannt voraussetzen und die weitere Beschreibung unterlassen. Wir werden uns aber auch die praktische Anwendung dieses Verfahrens, nachdem wir uns früher so eingehend damit beschäftigten, ersparen dürfen.
2. **Stillwells Methode.** Sie unterscheidet sich von der vorigen hauptsächlich dadurch, dass sie gesättigte Lösungen von Morphin in Alkohol mit etwas Ammoniak anwendet und das gewonnene Morphin in heissem Weingeist löst, um die im Weingeist unlöslichen Unreinigkeiten (!) davon zu trennen. Dieses Verfahren berücksichtigt also ebensowenig die Gegenwart von Narkotin, wie das vorige und darf deshalb gleichfalls mit Stillschweigen übergangen werden.
3. **Methode der Ver. St. Pharmakopöe.** Sie ist eine der *Hagerschen* sehr ähnliche Kalkmethode und in ihren Leistungen ebenfalls bekannt.
4. **Dieterichs (Helfenberger) Methode.** Gleichfalls bekannt.
5. **Eine Modifikation der Dieterichschen Methode,** erfunden (!) vom Prof. *Cornwall*. Sie unterscheidet sich vom Original dadurch, dass *C.* vom Opiumauszug nicht, wie wir es thun, einen aliquoten Teil nimmt, sondern nach *Squibb* und *Stillwell* das Opium mit Wasser erschöpft und den Auszug auf ein bestimmtes Volumen eindampft. Im Übrigen bleibt unser Originalverfahren bestehen.
6. **Kremels Methode.** Im vorigen Absatz besprochen.

Cornwall hat mit 1 und 2 ungenügende Resultate erhalten, behauptet dagegen, dass 3 (Ver. St. Ph.), wenn sie sehr sorgfältig ausgeführt

*) American Druggist 1888, Juni, S. 104.

werde (sic! *E. D.*) bessere Resultate gebe, als man theoretisch voraussetzen könne. Er will die grossen Unterschiede in den gewonnenen Zahlen darauf zurückführen, dass in der Regel das präcipitierte Morphin nicht genügend zwischen Filtrierpapier ausgepresst werde, bevor es zum Trocknen in höherer Temperatur gelange. Er glaubt durch die Verschiedenheit in dieser Behandlung Unterschiede von 0,4 pCt Morphin erhalten zu haben.

Der Verfasser hat auch mit der *Dieterichs*chen Methode „sehr sorgfältige Versuche“ gemacht und gefunden, dass sie wichtige Vorteile besitze. Mit Laudanum, einer Flüssigkeit, welche das Morphin gelöst enthalte, sei das Verfahren ausserordentlich gut von statten gegangen, dagegen habe er zu niedrige Resultate mit Opium erhalten. Für die wahrscheinliche Ursache hält er das ungenügende Ausziehen des Opiums. Er adoptiert nun die von *Squibb* und *Stillwell* empfohlene Extraktion und ändert unser Verfahren in folgender Weise unter der Bezeichnung:

Cornwall's Modifikation der *Dieterichs*chen Methode.

Bringe

6,0 Opium

in ein Becherglas, füge

60 ccm Wasser

hinzu, schüttele dann und wann, um alle Klumpen zu zerteilen, um und lasse endlich über Nacht 12 Stunden stehen.

Filtriere dann in einen graduierten Cylinder, wasche den Filterrückstand nach, bis das Filtrat 75 ccm beträgt, und stelle dies bei Seite.

Bringe nun den Rückstand sorgsam in das Becherglas zurück, schüttele gut mit

20 ccm Wasser,

lasse 10 Minuten stehen, und filtriere durch dasselbe Filter. Wiederhole diese Arbeit noch 2 mal, jedes mal mit

12 ccm Wasser

und presse schliesslich den Rückstand mit einem Glasstab aus. Verdampfe die letzten drei Waschungen (sie sind demnach vom ersten Auszug zu trennen *E. D.*) in einer Schale von 4—6 Zoll Durchmesser auf einem Wasserbad unter Kochhitze bis auf 44 ccm. Wenn das Abgedampfte abgekühlt ist bis auf 15° C, füge den ersten starken Auszug hinzu, den Cylinder mit etwas Wasser nachspülend, und dampfe das Ganze einschliesslich des zum Nachspülen der Lösung im Messcylinder notwendigen Wassers bis auf 50 ccm ein.

Füge nun

2 ccm Normal-Ammoniak

hinzu, neutralisiere den Überschuss genau mit verdünnter Schwefelsäure, mische gut und bringe sogleich auf ein Filter, wie es in *Dieterichs* Original-Methode vorgeschrieben ist. Von diesem Filtrat nimm ein 4 g Opium entsprechendes Volumen.

Diesem Teil des Filtrates setze zu
 13—14 ccm Äther,
 mische durch drehende Bewegung der Flasche und dann füge hinzu
 4 ccm Normal-Ammoniak,
 genau wie es *Dieterichs* Original-Verfahren, demzufolge die Prüfung nun
 vollendet wird, vorschreibt.

Die Resultate des Schreibers (*Cornwalls*) in drei Versuchen mit demselben Opium waren: 13,23, 13,40 und 13,20 pCt.

Im letzten Versuch wurde die Extraktion mit $\frac{1}{2}$ mehr Wasser ausgeführt einschliesslich des ersten Auszuges und der Waschwässer, ebenso wurde in diesem Fall das Opium zu Anfang sehr fein mit etwas Wasser verrieben. Diese Resultate sollen nun die von *Squibb* und *Stillwell* gegen die Verwendung aliquoter Teile des wässerigen Opiumauszuges gemachten Einwendungen bestätigen und andererseits darthun, dass nur die oben beschriebene Extraktion sämtliches Morphin liefere. Bei Anwendung der *Dieterichs*chen Methode auf Tinkturen und Extrakt existiere natürlich ein solches Bedenken nicht.

Doch lassen wir den Verfasser jetzt selbst sprechen:

„Mit dieser einfachen (? *E. D.*) Modifikation wurde das *Dieterichs*che Verfahren für Opium in Übereinstimmung gebracht mit anderen als zuverlässig bekannten Methoden, während seine Bequemlichkeit mit jenen wohl verglichen werden mag. Das langweilige und gefahrbringende Wägen, Waschen und Trocknen von präcipitierten Körpern und von Filtrierpapier ist reduziert auf einen einfachen Handgriff, eine kleine Flasche und ein leicht zu trocknendes hochkristallinisches Präcipitat.

Wir haben nicht Zeit gehabt, das modifizierte *Dieterichs*che Verfahren auf morphinarme Opiumsorten zu probieren, aber in Hinblick auf seine mit Laudanum gewonnenen Ergebnisse und im Vergleich mit jenen nach *Ver. St. Ph.*-Methode, welche hier zu den besten gehört, erzielten, besteht kein Zweifel, dass sein Umfang gross genug ist, um alle Abstufungen von Opium einzuschliessen, und dass es sich bewunderungswürdig eignet zu bestimmen, ob ein Opiumpräparat gesetzlich normal ist.“

Professor *Cornwall* fasst seine Schlüsse in Folgendem zusammen:

„*Squibbs* Methode ist geeignet zu hohe Resultate zu geben, was von dem begrenzten Waschen herrührt.

Stillwells Methode stellt die Mittel fest, um mit Opium verschiedener Grade zuverlässige Resultate zu erreichen.

Die *V. St. Ph.*-Methode, obwohl geeignet zu theoretischen Einwendungen, scheint passend zu sein für Opium durchschnittlicher Qualität, wenn sie sorgfältig ausgeführt wird (!). Bei Untersuchung der officinellen Opiumextrakte und der Tinkturen ist sie weniger Irrtümern unterworfen, als bei Opium selbst.

Dieterichs Methoden, von ihm selbst erprobt, sind zuverlässig für officinelle Extrakte und Tinkturen, geben aber zu niedrige Resultate mit Opium.

Dieterichs Methode endlich mit der vom Verfasser angenommenen vollständigen Extraktion giebt zuverlässige Resultate bei Opium und ist die Methode, welche in vergleichsweise ungeschickten Händen am wenigsten Irrtümern unterworfen ist.

Kremels Methode giebt zu niedere Resultate für Opium und ist der *Dieterichs*chen mehrfach untergeordnet sowohl in der Genauigkeit als auch in der Bequemlichkeit.“

Bis hierher gehen die Auslassungen von *Cornwall*. Wir werden nun noch einigen überseeischen Methoden hier Platz gönnen, um schliesslich die mit einigen derselben gewonnenen Resultate zu bringen und Kritik zu üben. Der leichteren Übersichtlichkeit wegen führen wir die von *Cornwall* begonnene Zahlenreihe fort.

7. **Methode von E. F. Teschemacher und J. Venham-Smith.*)** Man extrahiert

200 gran Opium

erschöpfend mit warmem Wasser, dampft den Auszug im Wasserbad bis zur dünnen Syrupkonsistenz ein, bringt das dünne Extrakt in eine Flasche und verwendet zum Nachwaschen möglichst wenig Wasser. Man fügt nun

50 gran (flüssige) Alkohol,

600 „ „ Äther

hinzu, mischt gut und giebt zu dem Ganzen noch

50 gran (flüssige) Ammoniak 0,935 spez. Gew.

Man schüttelt rasch und wiederholt dies während eines 18stündigen Stehenlassens. Man filtriert sodann, wäscht den Niederschlag mit morphingesättigtem Alkohol nach, trocknet, zerreibt dann die Krystalle zu Pulver und digeriert dieses mit Benzin. Man sammelt nun das Morphin auf einem Filter, wäscht mit Benzin nach, trocknet abermals und wiegt. Endlich löst man das Morphin in Normal-Säure und titriert es unter Anwendung von Lackmus als Indikator. Das Morphin enthält 3—10 pCt Unreinigkeiten, weshalb die Kontrolle durch Titration notwendig ist.

8. **Methode von Rolland Williams.** *R. W.* hält ein dem vorigen ähnliches Verfahren ein und verdammt vor Allem das von *Cornwall* (s. oben) so sehr gelobte Kalkverfahren. Er rührt

200 gran Opium

mit

$4\frac{3}{8}$ Unzen (flüssigen) Wasser

*) Chemical News.

an, digeriert eine Nacht hindurch und filtriert am andern Morgen, durch Nachwaschen die Substanz erschöpfend.

Die vereinigten Filtrate dampft er auf ein kleines Volumen ein, bringt mit Hilfe von wenig Wasser das dünne Extrakt in eine Flasche. Er fügt hier

106 gran (fl.) Alkohol 0,825 sp. G.,

633 „ „ Ather 0,725 „ „

und nachdem er umgeschüttelt hat,

60 gran (fl.) Ammoniak 0,880 sp. G.

hinzu. Er wiederholt das Schütteln jetzt und zeitweilig und stellt 24 Stunden zurück. Er sammelt nun das Morphin auf einen Filter, wäscht es hier zuerst mit morphingetränktem Alkohol und dann morphiniertem Wasser nach, trocknet bei 212° F und wiegt schliesslich.

Wenn wir der praktischen Erprobung auch nicht vorgreifen wollen, möchten wir doch gleich hier betonen, dass auch auf diesem, ebenso wie auf dem vorigen Weg nur ein unreines Morphin gewonnen werden kann.

Um die verschiedenen Methoden, darunter auch die unsere mit einander zu vergleichen, machten wir mit Zugrundlegung ein und desselben Opiums, einer sehr schönen Salonique-Ware,

nach der Helfenberger Methode . . . 5 Analysen,

nach der *Cornwall*schen Modifikation . 5 „

nach *Teschemacher* und *Venham-Smith* 2 „

nach *Rolland Williams* 2 „

und liessen die übrigen Verfahren als in ihren Leistungen bekannt auf sich beruhen.

Die erhaltenen Werte beziffern sich folgendermassen:

	pCt Morphin, gewichtsanalytisch bestimmt:
Helfenberger (<i>Dieterichs</i>) Methode	17,12
	17,12
	17,25
	17,15
	16,95
<i>Cornwall</i> s Modifikation obiger Methode	16,62
	16,57
	16,37
	16,87
	16,62

Letzteres Morphin sah bedeutend brauner aus, wie das nach der Original-Methode gewonnene.

pCt Morphin,
gewichtsanalytisch
bestimmt:

Nach <i>Teschemacher</i> u. <i>Venham-Smith</i>	}	20,20
		19,40

Dieses Morphin war feinkristallinisch, hatte eine kaffeebraune bis schwarzbraune Farbe und hinterliess beim Verbrennen 0,5 pCt Asche. Beim Auflösen und Titrieren erhielten wir nur 84,8 pCt reines Morphin, sodass die übrigen, die hohe Ausbeute bedingenden 15,2 pCt als Verunreinigungen anzusprechen waren. Der wirkliche Morphingehalt betrüge demnach 16,79 pCt.

Nach <i>Rolland Williams</i>	}	17,70
		19,90

Das Morphin glich im unschönen Aussehen dem nach voriger Methode gewonnenen. Es gab an Ather 1,9 pCt (Narkotin) ab und lieferte beim Verbrennen 0,7 pCt Asche.

Durch Auflösen und Titrieren wurden 87,80 pCt Morphin gefunden, sodass sich die gefundenen Ausbeuten auf 16,01 pCt reines Morphin reduzieren.

Nachdem die beiden letzten Verfahren in keiner Weise befriedigen konnten, dürfen wir über dieselben ohne weiteres zur Tagesordnung übergehen und uns gleich der von *Cornwall* für die Helfenberger Methode beabsichtigten Verbesserung (?) zuwenden.

C. behauptet, minderwertige Ausbeuten nach unserem Verfahren erhalten zu haben. Vor Allem vermissen wir hierfür die analytischen Belege, sowohl für unsere Methode als auch für seine Verbesserung. Herr C. kann Niemandem zumuten, den drei Zahlen, auf welche er sich zu stützen sucht, Beweiskraft einzuräumen. Auf Grund dieses Vorwurfs einerseits und der von uns gemachten Analysen andererseits glauben wir seine Modifikation ohne weiteres ad acta legen zu dürfen. Wir wollen nur bemerken, dass *Squibb*, *Stillwell* und *Cornwall* durchaus im Unrecht sind, wenn sie behaupten, der aliquote Teil eines Opiumauszuges enthalte nicht die ganze Morphinmenge des entsprechenden Opiums und dass ein erschöpfendes Ausziehen und infolge dessen ein Eindampfen nötig sei. Gerade dieses Eindampfen halten wir für einen grossen Fehler und für die Ursache der zu geringen Ausbeute an einem noch obendrein dunkel aussehenden Morphin. Einen geradezu komischen Eindruck macht es aber, wenn C. die bequeme Ausführung zur Hauptbedingung einer brauchbaren Opiumprüfung macht und unser Verfahren mit einer Reihe von umständlichen Arbeiten derartig ausstattet, dass sie in dieser Form allen Bedingungen eher, wie der Bequemlichkeit entspricht.

Morphinbestimmung nach *Cannepin* und *van Eijk**)

Der Wortlaut des Verfahrens lautet:

„10 g Opium und 4 g gelöschten Kalk mischt man mit 100 ccm destilliertem Wasser, in welchem 0,805 g Morphinum muriaticum aufgelöst sind, und mazeriert eine halbe Stunde lang. 50 g des Filtrats versetzt man mit 10 ccm Äther und schüttelt bis zur Sättigung mit dem Äther. Darauf setzt man 0,5 Chlorammonium hinzu, setzt zwei Stunden beiseite, giesst den Äther ab und sammelt den Niederschlag auf einem Filter. Man wäscht mit morphingesättigtem Wasser (0,420 p. Liter) so lange aus, bis Filter und Krystalle farblos sind, trocknet bei 100° C und wägt.“

Es handelt sich also um ein Kalkverfahren, bei welchem das bei keiner der bekannten Methoden mögliche vollständige Ausscheiden des Morphin durch Zusatz von solchem ausgeglichen werden soll.

Wie wir ziffermässig bewiesen haben, entsprechen 50 g Filtrat durchaus nicht 5 g Opium, wie die Verfasser anzunehmen scheinen, sondern — 60 pCt Extraktivstoffe im Opium angenommen — 53 g. Hiernach müssten zu niedrige Werte entstehen, das war aber nicht der Fall, es fielen vielmehr die Morphinausbeuten zu hoch aus und zwar, wie wir gleichfalls nachwiesen, infolge des Morphinzusatzes.

Die Methode entsprach nicht den Anforderungen, welche man zur Zeit an eine solche zu stellen berechtigt ist.

Wir lassen nun eine Arbeit von uns folgen, welche sich notwendig machte gegen die Angriffe von *Schacherl* in Wien. Derselbe hatte — merkwürdigerweise nach all dem Vorhergegangenen — im Jahre 1894 (!) herausgefunden, dass die *Flickigersche* Methode vor der unseren den Vorzug verdiene. Wenn wir unsere Gegenbeweise im Original zum Abdruck bringen, so thun wir es, weil sie zur weiteren Klärung der Sache beizutragen vermögen, um dieser selbst willen und nicht, was wir eigens betonen möchten, aus besonderer Wertschätzung für die *Schacherlsche* Arbeit.

*) Helfenb. Annal. 1893, 94.

Zur Bestimmung des Morphins im Opium.*)

Auf der letzten Naturforscherversammlung hat *Schacherl***) in einem Vortrage „Über die Methoden der Morphinbestimmung“ die nachstehenden Behauptungen aufgestellt:

1. Das Morphin der *Flückigerschen* Methode ist unbedingt reiner, als das der Helfenberger in der Ausführung des Arzneibuches für das Deutsche Reich.

2. Die Resultate der Morphinbestimmung nach *Flückiger* sind zu niedrig; durch Verminderung des Alkoholzusatzes lassen sich dieselben erhöhen, ohne dass das Morphin erheblich unreiner ausfällt. (! E. D.)

3. Die Resultate der Bestimmung nach der Helfenberger Methode fallen beträchtlich zu hoch aus, wenn man sich auf die direkte Wägung des Morphins beschränkt. Der richtige Wert muss durch Kontrolltitration ermittelt werden.

Diesen Thesen hat *E. Dieterich* in der Debatte nach ausführlicher Begründung die folgenden gegenübergestellt:

1a. Das nach *Flückiger* gewonnene Morphin enthält bis 6 pCt Narkotin und ist daher unreiner, als das nach dem Helfenberger Verfahren erhaltene.

2a. Eine Verringerung des Alkohols beim *Flückigerschen* Verfahren hat eine stärkere Verunreinigung des Morphins im Gefolge, ohne die Schwankungen in den Werten zu beseitigen.

3a. Die Titration ist, so lange *Schacherl* keine grössere Reihe von Zahlen beizubringen vermag, als Kriterium nicht anzuerkennen.

Bevor wir uns erlauben auf die in den obigen Sätzen enthaltenen Behauptungen und Gegenbehauptungen etwas näher einzugehen, bemerken wir, dass die Helfenberger Morphinbestimmungsmethode in der Fassung des deutschen Arzneibuches für den Forscher, als der *Schacherl* hier auftritt, nur noch geschichtlichen Wert hat, und dass *Schacherl* die Helfenberger Methode nur in ihrer neuesten Fassung, wie sie in den Helfenberger Annalen 1890 Seite 66,***) also vor nunmehr sieben Jahren, endgiltig festgestellt worden ist, wenn er sonst auf der Höhe der Zeit stehen wollte, hätte in Vergleich ziehen dürfen. Wir selbst haben natürlich bei den Versuchen, welche hier besprochen werden sollen, nicht eine veraltete, sondern die neueste Form der Helfenberger Morphinbestimmungsmethoden in Anwendung gebracht.

Der Vorschlag, das Morphin bei der Bestimmung im Opium zu titrieren, ist durchaus nicht neu. Wir selbst haben schon vor Jahren diesbezügliche Versuche angestellt, aber ohne zu besseren Ergebnissen, als durch Wägung zu kommen, im Gegenteil erhielten wir Zahlenunterschiede,

*) Helfenb. Annal. 1894, 42.

**) Pharm. Zeit. 1894, S. 687. Ph. C. 1894, S. 571.

***) Ph. C. 1890, S. 597.

für die wir damals keine Erklärung hatten, und die uns gerade deshalb nicht veranlassen konnten, mit den bezüglichen Arbeiten an die Öffentlichkeit zu treten. *Partheil**) hat empfohlen, das Morphin mit Hilfe von Jodeosin als Indikator zu titrieren. Er löste das Morphin in 25 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure, füllte die Lösung auf 100 ccm auf und titrierte einen aliquoten Teil der Lösung mit $\frac{1}{100}$ -Normal-Kalilauge zurück. Durch die Titration beabsichtigte er allerdings nicht den Grad der Verunreinigung des Morphins zu bestimmen, sondern die Methode abzukürzen. Wir**) haben seiner Zeit bei der Titration des Morphins mit dem von *Partheil* vorgeschlagenen Indikator auch ganz gute Resultate erhalten, aber nur dann, wenn wir die Alkalität des Glases berücksichtigten. Da die Titration mit Jodeosin eine Glasstöpselflasche und infolgedessen ein jedesmaliges Umschütteln nach Zusatz des Alkalis erfordert, so scheint dieselbe bisher wenig Eingang in die Praxis gefunden zu haben. Immerhin kann nicht geleugnet werden, dass eine einfache und zuverlässige Titrationsmethode eine Verkürzung und damit eine Vereinfachung der Morphinbestimmung herbeiführen würde. *Schacherl* scheint diesen Punkt allerdings nicht mit im Auge gehabt zu haben.

Die in seiner ersten These enthaltene Behauptung stützt *Schacherl* darauf, dass er bei der *Flückigerschen* Morphinbestimmungsmethode einen geringeren Unterschied zwischen den durch Titration und durch Wägen erhaltenen Zahlen fand, als bei der *Helfenberger*. Einen weiteren Beweis dafür, dass das Morphin der *Helfenberger* Methode unreiner ist, als das der *Flückigerschen*, glaubt er in der bedeutend stärker gefärbten salzsauren Lösung des ersteren gefunden zu haben. Für das nach dem deutschen Arzneibuche erhaltene Morphin mag dies zutreffen, aber nicht für das nach der neuesten *Helfenberger* Methode, die, wie schon erwähnt, hier nur in Betracht kommen kann, gewonnene. Im übrigen hat *Schacherl*, wie *E. Dieterich* schon in seinen Gegenthesen hervorgehoben hat, nicht berücksichtigt, dass das Morphin, welches nach der *Flückigerschen* Methode erhalten wird, je nach dem Narkotingehalt des Opiums oder je nach dem selteneren oder häufigeren Schütteln verschiedene Mengen Narkotin enthält. Seine Zahlen könnten demnach nur dann als massgebend angesehen werden, wenn sich das Narkotin bei der Titration indifferent verhielte.

Die vorstehenden Erwägungen veranlassen uns zur Aufstellung der folgenden Fragen:

I. Lässt sich Morphin auf sichere und einfache Art und Weise durch Titration und zwar durch direktes oder Rück-Titrieren bestimmen?

II. Verhält sich Narkotin bei der Titration indifferent, bzw. ist es möglich, den Morphingehalt einer Morphin-Narkotinmischung durch Titration zu ermitteln?

III. Wie verhalten sich die auf gewichts- und massanalytischem Wege erhaltenen Zahlen zu einander

*) Apoth.-Ztg. 1892, S. 435. Ph. C. 1892, S. 525.

**) *Helfenberger Annalen* 1892, S. 42. Ph. C. 1893, S. 489.

- a) bei dem nach der *Flückigerschen* Methode,
 b) bei dem nach der *Flückigerschen* Methode mit den von *Schacherl* vorgeschlagenen 5 g Alkohol und
 c) bei dem nach der *Helfenberger* Methode erhaltenen Morphin?

Zu Frage I. *Schacherl* bestimmte das Morphin indirekt durch Lösen in $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und Rücktitrieren der überschüssigen Säure mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge. Als Indikator benützte er Cochenille. Die von uns mit Cochenille, Rosolsäure, Lackmoid, Tropäolin, Methylorange und Hämatoxylin angestellten Versuche fielen zu gunsten des letzteren aus. Von einer wiederholten Prüfung des Jodeosins glaubten wir aus den oben angeführten Gründen an dieser Stelle absehen zu dürfen. Um die durch die Alkalität des Glases bedingten Fehler möglichst zu vermeiden, führten wir die Titrationsen nicht in Glas, sondern, wie wir dies schon wiederholt vorgeschlagen haben, in Porzellan aus. Um zu entscheiden, ob die direkte oder Rück-Titration zur Bestimmung des Morphins geeigneter sei, stellten wir die nachstehenden Versuche an.

Direkte Titration. Etwa 0,1 g Morphin lösten wir in einer Porzellanschale in 10 g Alkohol von 96 pCt durch Erwärmen, verdünnten die Lösung mit 20 g Wasser, setzten 3 Tropfen Hämatoxylinlösung (1:100) hinzu und titrierten mit $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure.

Morphin

abgewogen:	durch Titration gefunden:
0,0890	0,08893 = 99,92 pCt,
0,0970	0,09499 = 97,93 „
0,0930	0,09347 = 100,50 „
0,0935	0,09499 = 101,59 „
0,0955	0,09650 = 101,04 „
	97,93 bis 101,59
	= 3,66 pCt Differenz.

Rück-Titration. Etwa 0,1 g Morphin lösten wir in einer Porzellanschale in 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen und titrierten nach Zusatz von 3 Tropfen Hämatoxylinlösung mit $\frac{1}{20}$ -Normal-Kalilauge zurück.

Morphin

abgewogen:	durch Titration gefunden:
0,1000	0,099730 = 99,73 pCt,
0,0965	0,098217 = 101,77 „
0,1015	0,102577 = 101,06 „
0,0995	0,100293 = 100,79 „
	99,73 bis 101,77
	= 2,04 pCt Differenz.

Die nach beiden Verfahren erhaltenen Unterschiede in den Werten lassen die Rücktitration hier geeigneter erscheinen; denn angenommen, das zu untersuchende Opium enthielte 10 pCt Morphin, so würde man beim direkten Titrieren eine Differenz von 0,36, beim Rücktitrieren nur eine solche von 0,20 pCt zu verzeichnen haben. Auch gestaltete sich die direkte Titration schwieriger als die indirekte, weil das Morphin im Alkohol verhältnismässig schwer löslich ist. Wir sahen deshalb zunächst vom direkten Titrieren ab und suchten dagegen die Rücktitration zu vervollkommen.

Bei den zu diesem Zweck angestellten Versuchen hielten wir möglichst die Bedingungen ein, welche bei der Titration des bei der Morphinbestimmung im Opium gewonnenen Morphins obwalten. Wir brachten etwa 0,4 g Morphin in ein Glas, wie wir es zur Bestimmung des Morphins im Opium benützten, lösten das Morphin durch Erwärmen in 50 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure, gaben die Lösung in einen 100 ccm-Kolben, füllten zur Marke auf und titrierten zweimal je 40 ccm der Lösung in einer Porzellanschale unter Zusatz von 5 Tropfen Hämatoxylinlösung mit $\frac{1}{20}$ -Normal-Kalilauge zurück. Die Berechnung führten wir mit und ohne Berücksichtigung der Alkalität des Glases aus. Den Einfluss, den die letztere ausübte, stellen wir so fest, dass wir 50 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure in ein ebensolches Glas, wie wir es zum Lösen des Morphins benützten, brachten, und ungefähr so lange und so stark erwärmten, wie die Morphinlösung. Wir gaben die Säure darauf gleichfalls in ein 100 ccm fassendes Kölbchen, füllten zur Marke auf und titrierten 40 ccm unter Zusatz von 5 Tropfen Hämatoxylinlösung in einer Porzellanschale mit $\frac{1}{20}$ -Normal-Kalilauge. Die 40 ccm hätten eigentlich 20 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern sollen, sie erforderten aber nur 19,75. Durch die Alkalität des Glases waren also 0,25 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure verbraucht worden.

Die Versuche ergaben nachstehende Zahlen:

Morphin

abge- wogen	1. ohne Berücksichtigung der Alkalität des Glases berechnet:	titriert	2. mit Berücksichtigung der Alkalität des Glases berechnet:
0,358	{ 0,3671 = 102,54 pCt		{ 0,3579 = 99,97 pCt
	{ 0,3671 = 102,54 „		{ 0,3579 = 99,97 „
0,420	{ 0,42798 = 101,90 „		{ 0,4185 = 99,64 „
	{ 0,42798 = 101,90 „		{ 0,4185 = 99,64 „
0,419	{ 0,42609 = 101,69 „		{ 0,4166 = 99,42 „
	{ 0,42609 = 101,69 „		{ 0,4166 = 99,42 „
0,410	{ 0,4166 = 101,61 „		{ 0,4074 = 99,36 „
	{ 0,4166 = 101,61 „		{ 0,4074 = 99,36 „
0,4025	{ 0,4109 = 102,08 „		{ 0,40147 = 99,74 „
	{ 0,4109 = 102,08 „		{ 0,40147 = 99,74 „
	1,61 bis 2,54 pCt +		0,05 bis 0,64 pCt —

Nach der oben angegebenen Titrationsmethode fanden wir also, wenn wir die Alkalität des Glases bei der Berechnung nicht berücksichtigten, 1,61 bis 2,54 pCt zu hohe und, wenn wir sie berücksichtigten 0,05 bis 0,64 pCt zu niedrige Zahlen. Nimmt man wieder an, dass das zu untersuchende Opium 10 pCt Morphin enthalten würde, so würden wir also im ersteren Falle 0,161 bis 0,254 pCt zu viel und im letzteren 0,005 bis 0,064 pCt zu wenig Morphin gefunden haben. Die unter Berücksichtigung der Alkalität des Glases erhaltenen Resultate müssen als sehr günstige bezeichnet werden. Wir können daher die Titration des reinen Morphins unter den vorstehenden Bedingungen als sicher und verhältnismässig einfach nur empfehlen, müssen an dieser Stelle aber auch darauf hinweisen, dass *Schacherl* von der Alkalität des Glases und seinem Einfluss auf die durch Titration gewonnenen Morphinwerte keine Notiz genommen hat.

Zu Frage II. Da das Narkotin neutral ist und saure Salze bildet, so war eigentlich anzunehmen, dass es möglich sein würde, in einem Gemisch aus Morphin und Narkotin den Gehalt an Morphin durch Titration zu bestimmen. Auf diese Voraussetzung hin scheint *Schacherl* seine Behauptung, dass das nach der *Flückigerschen* Methode erhaltene Morphin reiner sei, als das nach der Helfenberger gewonnene, aufgestellt zu haben. Um die Frage im Prinzip zu entscheiden, machten wir nachstehende Versuche mit Mischungen, welche aus Morphin und Narkotin in verschiedenen Verhältnissen bestanden, und führten die Rücktitration unter Benützung von Hämatoxylin als Indikator in einer Porzellanschale aus.

a) 2 g Morphin + 0,5 g Narkotin.

Abgewogene Menge der Mischung:	Wirklicher Gehalt an Morphin:	Gefundener Morphingehalt
0,1650	0,1320	0,1560 = 118,18 pCt
0,1995	0,1596	0,1882 = 117,92 „
0,1870	0,1496	0,1775 = 116,65 „
		zu viel 16,65 bis 18,18 pCt.

b) 1 g Morphin + 0,1 g Narkotin.

0,1550	0,1409	0,1500 = 106,46 pCt
0,1450	0,1318	0,1416 = 107,43 „
0,1540	0,1400	0,1500 = 107,14 „
		zu viel 6,46 bis 7,43 pCt.

c) 1 g Morphin + 0,05 g Narkotin.

0,1505	0,1433	0,1500 = 103,98 pCt
0,1570	0,1495	0,1553 = 103,88 „
0,1595	0,1519	0,1568 = 103,22 „
		zu viel 3,22 bis 3,98 pCt.

Da die vorstehenden Ergebnisse dem sonstigen Verhalten des Narkotins zu widersprechen schienen, so glaubten wir ähnliche Versuche mit reinem Narkotin anstellen zu sollen, aber wir erweiterten dieselben insofern, als wir ausser Hämatoxylin auch noch Cochenille als Indikator benützten und weiter sowohl die direkte, als auch die Rücktitration anwandten.

Direkte Titration. Wir lösten 1,506 g Narkotin in Alkohol und füllten die Lösung auf 200 ccm auf. Mit je 20 ccm dieser Lösung = 0,1506 g Narkotin führten wir 6 Titrationen unter Zusatz von 25 ccm Wasser und 5 Tropfen Hämatoxylin mit $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure und 3 weitere in derselben Weise, aber mit einigen Tropfen Cochenilletinktur als Indikator aus. Die Endreaktion war mit beiden Indikatoren, besonders aber mit Cochenille, sehr undeutlich. Bei der Benützung von Hämatoxylin verbrauchten wir 1,2 bis 2 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure und bei Cochenille 2,4 bis 3 ccm. Hiernach ist die Möglichkeit einer direkten Titration des Narkotins unter allen Umständen zu verneinen. Andererseits wird aber so viel Schwefelsäure beim Titrieren verbraucht, dass man dieselbe nicht unberücksichtigt lassen kann. Es gilt dies besonders dann, wenn man Cochenille als Indikator benützt.

Rücktitration. Wir lösten 1,5055 g Narkotin in 200 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure, füllten die Lösung auf 250 ccm auf und titrierten je 25 ccm = 0,15 055 Narkotin mit $\frac{1}{20}$ -Normal-Kalilauge zurück. In 6 Fällen benützten wir Hämatoxylin und in 3 Fällen Cochenille als Indikator.

Von dem Narkotin waren scheinbar verbraucht worden bei der Benützung von

Hämatoxylin

7,00 ccm $\frac{1}{20}$ -Norm. H_2SO_4	= 0,1445 Narkotin,
6,95 " " "	= 0,1435 "
6,95 " " "	= 0,1435 "
7,05 " " "	= 0,1456 "
7,15 " " "	= 0,1476 "
7,10 " " "	= 0,1466 "

Cochenille

7,40 ccm $\frac{1}{20}$ -Norm. H_2SO_4	= 0,1528 Narkotin,
7,30 " " "	= 0,1507 "
7,20 " " "	= 0,1487 "

Bei Hämatoxylin verschwand die Endreaktion nach einigen Minuten und blieb erst, nachdem 18 bis 19 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Kalilauge zugesetzt worden waren. Bei Cochenille machten wir dieselbe Beobachtung, die Reaktion trat aber viel undeutlicher und langsamer ein. Die schliessliche Endreaktion war im ersten Fall schwer, im zweiten sehr schwer zu erkennen. Bei genügend langsamer Rücktitration entsprachen die Resultate demnach annähernd den durch direkte Titration erhaltenen, die Cochenille zeigte sich aber dieses mal am wenigsten geeignet.

Die vorstehenden Beobachtungen veranlassten uns auch, das Verhalten der Narkotinlösung beim Titrieren mit einer ätherischen Jodeosinlösung als Indikator zu prüfen. In diesem Falle trat die auch hier ziemlich undeutliche Endreaktion erst ein, nachdem 18 bis 19 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Kalilauge zum Zurücktiteren verbraucht worden waren.

Nach diesen Ergebnissen schien es, abgesehen von Jodeosin, bei genügend langsamer Titration auch bei Verwendung von Hämatoxylin oder Cochenille nicht ganz unmöglich zu sein, den Morphingehalt einer Morphin-Narkotinmischung durch Rücktitration wenigstens annähernd zu bestimmen. Wir setzten daher die Versuche fort, zogen aber auch eine grössere Zahl von Indikatoren in das Bereich derselben, da ein verschiedenes Verhalten derselben nicht zu den Unmöglichkeiten gehörte.

Wir stellten uns eine Mischung her aus 7,5 g Morphin und 0,45 g Narkotin. Von dieser Mischung lösten wir 4,0835 g in einem 500 ccm-Kolben in 400 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure und füllten auf 500 ccm auf. In je 25 ccm dieser Lösung = 0,204175 Mischung = **0,1926 g** Morphin wurden unter Zugrundelegung des mit dem entsprechenden Indikator festgestellten Titors die nachstehenden Mengen Morphins gefunden.

Gefundene Morphinmengen

Hämatoxylin.

0,20142 =	104,58 pCt,
0,20104 =	104,39 „
0,20104 =	104,39 „
0,20104 =	104,39 „
0,20104 =	104,39 „
0,20142 =	104,58 „
	zu viel 4,39 bis 4,58 pCt.

Cochenille.

0,20104 =	104,39 pCt,
0,20104 =	104,39 „
0,20104 =	104,39 „
0,20142 =	104,58 „
0,20180 =	104,77 „
0,20104 =	104,39 „
	zu viel 4,39 bis 4,77 pCt.

Jodeosin (unter Berücksichtigung der Alkalität des Glases).

0,19422 =	100,84 pCt,
0,19346 =	100,42 „
0,19346 =	100,42 „
0,19422 =	100,84 „
0,19346 =	100,42 „
0,19346 =	100,42 „
	zu viel 0,42 bis 0,84 pCt.

Von der oben angegebenen Morphin-Narkotinmischung lösten wir weiter 2,5 g in 250 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure und erhielten mit je 20 ccm = 0,2 g Mischung = **0,18868** Morphin unter Benützung von Rosolsäure, Lackmoid, Tropäolin bezw. Methylorange als Indikatoren die nachstehenden Resultate.

Gefundene Morphinmengen.

Lackmoid.

0,19695 =	104,38 pCt,
0,19610 =	103,93 „
0,19610 =	103,93 „
	<hr/>
	zu viel 3,93 bis 4,38 pCt.

Tropäolin.

0,19610 =	103,93 pCt,
0,19695 =	104,38 „
0,19695 =	104,38 „
	<hr/>
	zu viel 3,93 bis 4,38 pCt.

Methylorange.

0,19695 =	104,38 pCt,
0,19610 =	103,93 „
0,19610 =	103,93 „
	<hr/>
	zu viel 3,93 bis 4,38 pCt.

Rosolsäure.

0,19610 =	103,93 pCt,
0,19695 =	104,38 „
0,19610 =	103,93 „
	<hr/>
	zu viel 3,93 bis 4,38 pCt.

Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass die Bestimmung des Morphin-gehaltes einer Morphin-Narkotinmischung durch Titration nur dann annähernd möglich ist, wenn man Jodeosin als Indikator benützt; aber auch mit dem letzteren sind die Ergebnisse nicht derartig, dass man die Titration unter Benützung desselben zu diesem Zwecke empfehlen könnte. *Schacherl* lässt alle diese Umstände unberücksichtigt und erhält demnach mit dem nach *Flückiger* gewonnenen, narkotinhaltigen Morphin zu hohe Zahlen. Welcher Wert diesen somit beizumessen ist, ergibt sich von selbst.

Zu Frage III. Die Ergebnisse der zur Beantwortung dieser Fragen angestellten Versuche sind im folgenden zusammengestellt. Alle Bestimmungen sind mit demselben Opium unter Anwendung von Hämatoxylin als Indikator ausgeführt.

a) *Flückigersche Methode*.

Morphin gefunden:

gewichtsanalytisch	massanalytisch
9,95 pCt	9,85 pCt
9,92 „	9,89 „
10,17 „	9,78 „
9,70 „	— „
9,43 „	— „

b) *Flückigersche Methode nach Schacherl*
mit nur 5 g Alkohol.

12,30 pCt	11,65 pCt
12,07 „	11,19 „
11,67 „	10,43 „
12,07 „	— „
12,17 „	— „

c) *Helfenberger Methode*.

11,72 pCt	11,35 pCt
11,46 „	11,25 „
11,50 „	11,25 „
11,52 „	{ 11,32 „
	{ 11,32 „
11,62 „	{ 11,35 „
	{ 11,25 „
—	{ 11,34 „
	{ 11,30 „
—	{ 11,32 „
	{ 11,32 „

Die Titrationen sind so ausgeführt, wie oben (Zu Frage I, Rücktitration) angegeben ist. Der Unterschied zwischen den durch Wägen und den durch Titrieren gefundenen Prozentsätzen ist bei der *Helfenberger Methode* (0,21 bis 0,37 pCt) im Durchschnitt etwas grösser als bei der *Flückigerschen Methode* (0,03 bis 0,39 pCt). Berücksichtigt man aber den Narkotingehalt des letzteren, so fallen die Zahlen zu gunsten des ersteren aus. Nimmt man bei der *Flückigerschen Methode* statt der vorgeschriebenen 12 g nur 5 g Alkohol, so sind die Unterschiede zwischen gewogenem und titriertem Morphin bedeutend grösser (0,65 bis 1,24 pCt). Ausserdem ist das Morphin bedeutend stärker gefärbt. Die Behauptung *Schacherl's*, dass das Morphin durch Verminderung des Alkohols nicht erheblich unreiner erhalten würde, ist demnach ebenfalls hinfällig. Im übrigen bestätigen, wie auch *Schacherl* zugiebt, obige Zahlen wieder, dass man nach *Flückiger* zu niedrigeren Werten erhält, und dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Ergebnissen dieser Methode grösser sind als die der *Helfenberger*.

Es möge uns nun gestattet sein, die Hauptergebnisse der vorstehenden Arbeit nochmals kurz zusammenzufassen.

1. Morphin lässt sich auf sichere Art und Weise unter Zugrundelegung des Helfenberger Verfahrens nach folgendem Gang titrimetrisch bestimmen. Man behandelt das Opium zunächst genau nach der Helfenberger Morphinbestimmungsmethode*), statt aber das schliesslich erhaltene Morphin bei 100° C zu trocknen und nach dem Erkalten zu wägen, trocknet man das Filter mit dem Morphin nur so weit, dass sich das Morphin mit Hilfe eines Pinsels in das zum Ausfällen benützte Glas zurückbringen lässt, den Inhalt des Glases löst man dann durch gelindes Erwärmen in 50 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure, bringt die Lösung in ein 100 ccm-Kölbchen, spült einigemal mit Wasser nach und füllt schliesslich bis zur Marke auf. Zweimal je 40 ccm titriert man unter Zusatz von 5 Tropfen Hämatoxylinlösung (1:100) mit $\frac{1}{20}$ -Normal-Kalilauge zurück. Multipliziert man die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure, welche das in den 40 ccm enthaltene Morphin gebunden hat, mit 0,947, so findet man den Prozentgehalt des Opiums an wasserhaltigem und multipliziert man mit 0,89, an wasserfreiem Morphin.

Den Wirkungswert der $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure bezw. den Einfluss, welchen die Alkalität des Glases ausübt, bestimmt man in der Weise, dass man mit 50 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure, genau wie vorstehend angegeben ist, einen blinden Versuch ausführt.

2. Der Morphingehalt einer Morphin-Narkotinmischung lässt sich weder mit Hämatoxylin, Cochenille, Resolsäure, Lackmoid, Tropäolin noch Methylorange als Indikator bestimmen. Bessere, aber doch noch nicht befriedigende Resultate erhält man, ebenfalls nur unter Berücksichtigung der Alkalität des Glases, mit Jodeosin als Indikator.

3. Bei der *Flückigerschen* Methode ist der Unterschied zwischen den auf gewichts- und auf massanalytischem Wege erhaltenen Zahlen im Durchschnitt etwas geringer als bei der Helfenberger. Der Grund hierfür liegt nicht in der grösseren Reinheit des nach diesem Verfahren erhaltenen Morphins, sondern im Gegenteil in einem die Titration beeinflussenden höheren Gehalt an Narkotin.

4. Setzt man bei der *Flückigerschen* Methode statt 12 g nur 5 g Alkohol hinzu, so erhält man allerdings eine bedeutend höhere Ausbeute, aber auch wesentlich unreineres Morphin. Ausserdem schwanken die Resultate nicht unbedeutend untereinander.

5. Besondere Vorteile bietet die Titration gegenüber der Wägung auch beim Helfenberger Verfahren nicht, da sich die Wägung, auch unter den im Apotheken-Laboratorium gegebenen Verhältnissen, leichter und für den weniger gewandten Analytiker sicherer ausführen lässt.

*) Helfenberger Annalen 1890, S. 66 und dies Dezennium S. 149.

Nach solchen Ergebnissen sind die von *Schacherl* erhaltenen Zahlen unrichtig, und ferner müssen die Schlüsse, welche er aus denselben zieht, gleichfalls als irrtümliche und unberechtigte bezeichnet werden, während die von *Dieterich* aufgestellten Gegenthesen ihre volle Geltung behalten.

Studien.

Wir machten eine grosse Anzahl von Studien, welche nutzbringende Ergebnisse nicht lieferten, sie sind dagegen wohl geeignet, zur Charakterisierung des Opiums und seiner Bestandteile beizutragen, und beanspruchen von diesem Gesichtspunkt aus eine gewisse Beachtung. Da die kleineren davon seinerzeit schon in möglichster Kürze mitgeteilt wurden, würde eine auszugsweise Wiedergabe nicht empfehlenswert sein. Wir lassen deshalb auch diese neben den grösseren in wörtlichem Abdruck hier folgen.

Bleiessig als Entfärbungsmittel des Opiumauszuges.*)

Die häufige Verwendung des Bleisubacetats als Entfärbungsmittel legte es uns nahe, uns desselben behufs Gewinnung eines möglichst farblosen Morphins zu bedienen. Wir verfahren derart, dass wir dem mit Wasser angesetzten Opium unter Beibehaltung der vorgeschriebenen Verhältnisse

1,25 Bleiessig

zumischten, jetzt die erste Filtration vornahmen und im Übrigen nach Vorschrift verfahren. Wir erzielten so von einem Opium, dessen Untersuchung nach unserer Methode einen Morphingehalt von 12,60 pCt ergeben hatte, nur

10,22 pCt Ausbeute

und durften annehmen, dass durch den Bleiniederschlag Morphin mit niederrissen worden war. Um dies zu vermeiden, rieben wir das Opiumpulver mit Bleiessig an und zogen es dann erst im Wasser aus. Auf diese Weise erhielten wir in der That nahezu die Gesamtmenge, nämlich

12,3 pCt Morphin.

*) Helfenb. Annal. 1887, 54.

Denselben Weg weiterverfolgend, rieben wir das Opiumpulver mit der doppelten Menge, mit

2,5 g Bleiessig

an und gewannen in sechs Analysen folgende Morphin-Prozente:

12,57,

12,65,

12,50,

12,63,

12,42,

12,57.

Ein Versuch, bei welchem wir das mit Bleiessig angeriebene Opium auf 40° C erhitzten, lieferte

12,63 pCt Morphin.

Der Erfolg, welchen wir in Bezug auf die erhaltenen Morphinmengen erzielten, liess nichts zu wünschen übrig, aber die Schönheit des Morphins, welche wir in erster Linie anstrebten, hatten wir leider nicht erreicht.

Die ausgeschiedenen Krystalle waren wohl etwas heller, wie die ohne Anwendung von Bleiessig; der Unterschied war aber so gering, dass wir eine Verbesserung in dieser Art zu entfärben nicht zu erblicken vermochten.

Entfärbung des Opiumauszuges mit Schwefelblei.*)

Opiumpulver nach unserem Verfahren unter Zusatz von

1,25 g Bleiessig

mit Wasser mazeriert, dann mit Schwefelammon und hierauf mit der zur Narkotinausscheidung notwendigen Menge Normal-Ammoniak (2 ccm) versetzt, filtriert und weiter nach Vorschrift behandelt, gab

11,70 pCt Morphin

anstatt 12,60.

Ein weiterer Versuch, in den mit Bleiessig versetzten Opiumauszug Schwefelwasserstoff einzuleiten gab nur

7,0 pCt Morphin.

In beiden Fällen hatte die Farbe des Morphins nur unbedeutend gewonnen.

*) Helfenb. Annal. 1887, 54.

Zerlegung von Chlorammonium durch x Morphin und Berechnung der Morphinmenge aus dem freiwerdenden Ammoniak.*)

Morphin ist bekanntlich im stande, in der Siedhitze Ammonsalze zu zerlegen, sich selbst zum entsprechenden Salz zu verbinden und Ammoniak frei zu machen.

Unsere Spekulation ging also dahin, das Ammoniak durch Auffangen in einer bestimmten Menge Säure und durch Zurücktiteren festzustellen und dann die Morphinmenge aus dem gewonnenen Ammoniak zu berechnen.

Wir verfahren derart, dass wir

0,5 Morphin
mit
0,1 Chlorammonium
und
50,0 Wasser
aus einem Kölbchen destillierten, das Destillat in
30 ccm Zehntel-Normal-Schwefelsäure
auffingen und mit
Zehntel-Normal-Ammoniak
zurücktiterierten.

In einem anderen Versuch setzten wir dem Retorten-Inhalt noch
10 ccm Spiritus
zu und verfahren im übrigen, wie beschrieben.

In beiden Fällen (auf jede Weise führten wir zwei Destillationen aus) berechneten wir von dem in Arbeit genommenen Morphin 95,14—96,96 pCt aus dem Ammoniak, so dass das Resultat als ein zufriedenstellendes gelten durfte.

Um dieses Verfahren auf Opium anzuwenden, behandelten wir das Opium, um das als Salz vorhandene Morphin frei zu machen, mit Ammoniak, liessen den Ammoniak-Überschuss an der Luft verdunsten, destillierten das wieder trockene Opium mit 0,1 Chlorammonium und verfahren im übrigen ganz wie bei den Versuchen mit reinem Morphin.

Da der Schwerpunkt in der Behandlung des Opiums mit Ammoniak, beziehentlich im völligen Verdunsten des Ammoniak-Überschusses zu liegen schien, so machten wir in dieser Richtung die verschiedenartigsten Versuche.

Immer von 5 g Opium, welches erwiesenermassen 12,6 pCt Morphin enthielt, ausgehend, verrieben wir dasselbe mit verschiedenen Mengen Ammoniak; wir trockneten dann an der Luft und bei verschiedenen Temperaturen im Trockenschrank.

Der Trockenprozess wurde ferner unter der Luftpumpe versucht.

Unter der Glocke über Schwefelsäure glaubten wir das Ammoniak an diese zu binden und probierten feuchte und mit Wasser versetzte Opiummasse.

*) Helfenberger Annalen 1887, 55.

Auch in der Zeitdauer wurden bei allen Trockenversuchen Unterschiede gemacht, so dass wir schliesslich die Überzeugung gewinnen durften, alles, was nur einigermaßen Aussicht auf Erfolg hatte, gethan zu haben.

Nachdem unsere Spekulation eine vollkommen richtige und die technische Durchführung eine, wie wir wohl von uns sagen dürfen, gründliche war, hätte man einige Erfolge wohl erwarten sollen. Leider blieben dieselben aus und die ganze Arbeit war, wie nachstehende Zahlen zeigen, ein vergebliches Mühen.

Beim Trocknen des mit Ammoniak aufgeschlossenen Opiums an der Luft oder bei verschiedenen Temperaturen im Trockenschrank erhielten wir nach obigem Verfahren Morphin-Prozente:

20,24	5,88
5,39	7,57
6,04	17,27
10,54	13,09
10,48	11,80
5,45	9,60
8,78	6,85
13,33	11,15
12,12	10,36
12,06	8,97
13,75	7,02
13,39	

Bei Anwendung der Schwefelsäure-Glocke hatten wir folgende Morphin-Prozente:

18,54	19,69
13,30	18,66
20,30	12,20
20,17	14,20
16,20	

Während erstere Destillationen nur mit Wasser ausgeführt wurden, machten wir bei weiteren vier einen Zusatz von

10,0 Spiritus

und bekamen die nachstehenden Prozente Morphin:

5,42
13,31
12,06
13,36

In zwei weiteren Versuchen extrahierten wir das mit Ammoniak aufgeschlossene Opium einerseits mit Äther, um Narkotin und Kautschuk zu entfernen, andererseits zogen wir es behufs Entfernung des Ammoniak-Überschusses mit Wasser aus. Die beiderseitigen Destillationen ergaben

12,80 und 14,20 pCt Morphin.

Die Morphin-Ausbeuten schwanken also zwischen 5 und 24 Prozent. Es wird sich nun fragen, wo der Fehler dieses Verfahrens liegt, ob darin, 1) dass das Trocknen an der Luft, im Trockenschrank oder über Schwefelsäure den Ammoniak-Überschuss nicht zu vertreiben vermag, wodurch zu hohe Ausbeuten resultieren, 2) dass das Kochen beim Destillieren nicht alles Ammoniak in das Destillat überführt, oder 3) dass nicht alles Morphin zerlegend auf das Chlorammonium wirkt.

In beiden letzteren Fällen müsste eine zu niedere Morphinzahl entstehen.

Im Bewusstsein, eine verlorene Sache vor uns zu haben, verzichteten wir auf die Beantwortung dieser Fragen; wir glauben dagegen, dass die genannten Stellen alle drei Fehlerquellen in sich bergen und am Misslingen eine Schuld tragen.

Versuche, den Farbstoff des Opiumauszuges beim Auskristallisieren des Morphins in Lösung zu halten durch verschiedene Zusätze zum Äther.*)

Auch mit diesen Proben beabsichtigten wir, ein möglichst farbloses Morphin zu gewinnen. Wir vergegenwärtigten uns dabei, dass die *Flückiger*-sche Methode schöne hellfarbige Krystalle gab durch den Weingeistzusatz. Es war nicht undenkbar, dass irgend ein anderes Lösungsmittel eine ähnliche Wirkung ohne die Nachteile des Weingeistes haben konnte. Jedenfalls mussten wir neben der Morphinausbeute noch die Reinheit desselben berücksichtigen, da sehr wohl der Fall eintreten konnte, dass die Fähigkeit des Äthers, Narkotin zu lösen, durch Zusätze vermindert werden könnte.

Wir verfahren genau nach unserer Methode, machten die in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Zusätze und stellten die Morphin-Ausbeute und von dieser den ätherlöslichen Prozentsatz fest.

	pCt Morphin.	pCt in Äther löslich.
10,0 Äther	}	12,40
ohne Zusatz		
10,0 Äther	}	11,40
5,0 Chloroform		
10,0 Äther	}	12,40
2,0 Chloroform		
10,0 Äther	}	10,80
2,0 Schwefelkohlenstoff		

*) Helfenb. Annalen 1887, 57.

	pCt Morphin.	pCt in Äther löslich
10,0 Äther	} 11,55	2,0
1,0 Benzol		
10,0 Äther	} 11,88	2,5
1,0 Petroleumäther		
10,0 Äther	} 12,30	3,50
2,0 Methylalkohol		
10,0 Äther	} 11,92	3,2
2,0 Amylalkohol		
10,0 Äther	} 11,88	3,50
5,0 Essigäther		
10,0 Äther	} 12,40	1,5
2,0 Essigäther		

Wie eine spätere Arbeit zeigt, erzielten wir mit Essigäther allein ganz besondere Erfolge. Er löst noch mehr Narkotin und weniger Morphin wie Äther und musste eigentlich eine höhere Ausbeute an reinerem Morphin ergeben; stattdessen verliert der Essigäther in Vermischung mit Äther seine Eigenschaften vollständig und kehrt sie ins Gegenteil um.

Ganz ähnlich verhält es sich mit Benzol und noch einigen anderen, wohl ein Beweis, dass Mischungen von Flüssigkeiten, ähnlich den Legierungen, in ihren charakteristischen Eigenschaften mit Sicherheit nicht voraus berechnet werden können.

Entnarkotinisieren des Opiums nach *Flückiger* durch Extraktion mit Äther.*)

Die *Flückigersche* Idee auszuführen, brachten wir Opiumpulver

- a) auf einen mit Watte verstopften Trichter,
- b) auf ein Filter,
- c) in einen Extrakteur mit Rückflusskühler und versuchten, mit Äther auszuwaschen, beziehentlich damit zu extrahieren.

In allen drei Fällen verstopften sich die Wattedropfen und Filter so rasch, dass die Äther-Extraktion nicht durchgeführt werden konnte. Die negativen Resultate bei den Wiederholungen der Versuche liessen uns zur Überzeugung kommen, dass der Vorschlag so, wie ihn Herr Prof. *F.* machte, technisch gar nicht durchführbar ist. Ausserdem geht aber, wie wir sogleich sehen werden, Herr Prof. *F.* von falschen Voraussetzungen aus.

*) Helfenb. Annal. 1887, 58.

Opium enthält reines Narkotin und Narkotinsalz, um nur von diesen beiden, um die es sich hier handelt, zu sprechen. Narkotin ist in Äther löslich, nicht aber die Narkotinsalze. Könnte man also das Opium nach dem F.'schen Vorschlag mit Äther behandeln, so befreite man es vom reinen Narkotin und das Narkotinsalz bliebe als ätherunlöslich unberührt. Wasser würde also aus einem mit Äther extrahierten Opium ebensoviel Narkotinsalz aufnehmen, wie aus einem Opium, das der Ätherbehandlung nicht unterworfen wurde. Sonach wäre die Ätherbehandlung eine vergebliche Mühe.

Um diese unsere Ansicht praktisch zu begründen, vermischten wir Opiumpulver mit einer porösen Substanz, hier fein gemahlene Cellulose, und hatten die Freude, die Ätherextraktion auf diese Weise anstandslos durchführen zu können. Wie vorausszusehen, ergab der mit solchem Opium hergestellte wässerige Auszug beim Versetzen mit Ammoniak genau soviel Narkotin-Niederschlag, wie bei Anwendung desselben, nicht mit Äther extrahierten Opium. Bemerkenswert war es aber, dass die Morphin-Ausbeute um ungefähr 2 Proz. weniger, statt 12,4 nur 10,5, betrug. Bei näherer Untersuchung fand sich, dass der vom Opium ablaufende Äther einen Watte und Filtrierpapier gleich leicht durchdringenden feinen, gelblichweissen Niederschlag mit sich führte und dass dieses Sediment aus Morphinsalz bestand. Dieses mechanische Mitreissen durch den Äther zu verhindern, ist uns nicht gelungen.

Die Idee, das Opium durch Äther von Narkotin zu befreien, weiter verfolgend, verrieben wir Opiumpulver mit Ammoniak, trockneten, vermischten und extrahierten es mit Äther. Auch hier konnten wir im ätherischen Auszug einen gelblichweissen Niederschlag bemerken.

Da wir reines Morphin im Opium wussten, zogen wir mit angesäuertem Wasser aus und erhielten im Filtrat durch Ammoniak keinen Narkotin-Niederschlag. Das Narkotin war demnach vollständig vom Äther entzogen worden. Die Morphin-Ausbeute, welche wir schliesslich erzielten, war dagegen noch weniger befriedigend, wie bei der früheren, mit Cellulose durchgeführten Ätherextraktion; sie betrug sogar nur 8,95 pCt.

Wir glaubten berechtigt zu sein, die Entnarkotinisierung in dieser Weise abbrechen zu dürfen, und wollen nur noch erwähnen, dass das ebenfalls öfter vorgeschlagene Ausschütteln des wässerigen Opiumauszuges mit Äther sich auf dieselben falschen Voraussetzungen, wie der *Flückigersche* Vorschlag stützt und bei uns gleichfalls keine befriedigenden Resultate ergab.

Wir unterlassen es die einzelnen Versuche in extenso zu besprechen.

Versuche, das im Opiumauszug enthaltene Narkotinsalz durch Calcium-, Baryum- und Magnesium-Karbonat zu zerlegen.*)

Narkotin ist eine so schwache Base, dass die Vermutung, seine Salze könnten durch kohlensaure Erden zersetzt werden, nahe lag. Um das äussere Verhalten beobachten zu können, versetzten wir die filtrierten Opiumauszüge damit und konnten die Einwirkung sofort wahrnehmen. Die Niederschläge, ursprünglich weiss, wurden gelb bis gelbbraun und sehr voluminös, was wir einem Zwischenlagern von ausgeschiedenem Narkotin zuschreiben durften.

Um eine Filtration zu sparen, fügten wir in einer andern Versuchsreihe die kohlensauen Erden sofort zu, als wir das Opium mit Wasser ansetzten.

In beiden Fällen hatten wir das Narkotin zum grössten Teil entfernt; leider aber blieb die Morphinausbeute hinter unseren Erwartungen zurück. Sie betrug bei einem Opium, welches 12,4 pCt enthielt, nur

11,85	pCt,
10,92	„
11,42	„
9,20	„
10,12	„

Obwohl diese Ergebnisse nicht befriedigten, machten wir doch noch weitere Versuche und schenkten dem Magnesiumkarbonat, das zu etwas mehr Hoffnungen zu berechtigten schien, unsere besondere Aufmerksamkeit. Aber wir verwendeten hierzu ein Opium, bei welchem wir nach unserer bekannten Methode 14,4 pCt Morphin festgestellt hatten.

Wir verfahren derart, dass wir

- 6,0 Opii subtile pulverati,
- 0,17 Calcii carbonici praecipitati (bez. Baryum- oder Magnesium-Karbonat)
- in einer Reibschale mit
- 48,0 Aquae destillatae
- anrieben, eine Stunde lang mazerierten und dann filtrierten.
- 34,0 dieses Filtrates (= 4,0 Opium)
- behandelten wir nach unserer Methode, d. h. wir versetzten mit
- 10,0 Aetheris acetici
- und hiernach mit
- 4 ccm Normal-Ammoniak
- und stellten 6 bez. 12 Stunden zurück.

Unter Anwendung verschiedener Mengen der Karbonate erzielten wir folgende Morphin-Werte:

*) Helfenb. Annalen 1887, 59.

						pCt Morphin.
0,17	Calcii carbonic.	praec.	nach 6 Stunden			4,63
0,20	"	"	"	"	12	" 12,95
0,30	"	"	"	"	12	" 8,25
0,40	Baryi	"	"	"	12	" 11,55
0,15	Magnesii	"	"	"	12	" 13,4
0,20	"	"	"	"	12	" 14,2
0,30	"	"	"	"	12	" 14,4

Die letzteren Erfolge mussten als zufriedenstellend angesehen werden, was die Ausbeute an Morphin und das völlige Freisein desselben von Narkotin, ferner seine helle Farbe anlangte. Bei der Verbrennung hinterblieb aber ein beträchtlicher Aschenrückstand. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in desto grösserer Menge ausgefällt worden war, je mehr wir Magnesiumkarbonat angewendet hatten.

Um auch diese Verhältnisse festzustellen, wiederholten wir die Versuche mit kohlensaurer Magnesia, hielten genau 6 Stunden zur Morphin-Ausscheidung ein und machten für jede Magnesia-Menge die Aschenbestimmung.

Auf diese Weise bekamen wir nachstehende Zahlen:

		pCt Morphin	pCt Asche, auf Morphin berechnet.
0,15	Mg CO ₃	{ 11,62 } { 11,90 }	nicht wägbare
0,20	Mg CO ₃	{ 13,00 } { 14,20 }	0,8
0,30	Mg CO ₃	{ 13,95 } { 14,00 }	2,5
0,40	Mg CO ₃	15,87	3,0
0,50	Mg CO ₃	15,87	4,3

Wie wir sehen, stehen die Mengen des verwendeten Magnesiumkarbonates mit den Ausbeuten an Morphin (?) und Asche in proportionalem Verhältnis. Bei Anwendung von 0,15 Magnesiumkarbonat erhielten wir zwar ein reines Morphin, aber mehr als 2 $\frac{1}{2}$ pCt zu wenig und andererseits mussten die höheren Morphin-Zahlen auf Verunreinigung durch Magnesiumsalze zurückgeführt werden.

Wir durften sonach unsere ursprünglich an diese Arbeit geknüpften Hoffnungen fallen lassen und von weiteren Studien absehen.

Versuche, das Opium mit ammoniakalischem Wasser aus-zuziehen und so einen narkotinfreien Auszug zu erhalten.*)

Wir mazerierten 6,0 Opium mit 46,0 Wasser und 2 ccm Normal-Ammoniak und erhielten einen Auszug mit sehr wenig Narkotingehalt. Die einzelnen Teile des Opiumpulvers hatten aber dem Morphin als Krystallisationspunkte gedient. Die Morphinkrystalle waren im Filtrerrückstand leicht zu erkennen und die Morphin-Ausbeute fiel zu niedrig aus.

Morphin zerlegt ein Narkotinsalz in wässriger Lösung.)**

0,5 Narkotini sulfurici,

0,5 Morphini puri,

beide fein zerrieben, erhitzen wir 4 Stunden lang in

10 ccm Wasser,

filtrierten dann, wuschen den Filtrerrückstand mit Wasser ab, trockneten und behandelten ihn mit Äther. Wir erhielten so

0,09 Mikro-Krystalle,

die wir als durch Morphin ausgeschiedenes Narkotin ansprechen mussten, nachdem wir das Morphin vor seiner Verwendung der Vorsicht wegen mit Äther extrahiert, wieder getrocknet und dann erst gewogen hatten.

Der nach Aufnahme des Narkotins durch Äther auf dem Filter verbleibende Rückstand wog 0,397, so dass ein Abgang von 0,103 Morphin zu verzeichnen war.

Wir glauben, dass obiges Verhalten bei Analysen Störungen verursachen kann, und ermangeln deshalb nicht, es zu verzeichnen.

Hat das Trocknen des Opiums Einfluss auf die Löslichkeit der Morphinsalze?*)**

Zur Beantwortung dieser Frage kneteten wir eine gewogene Menge frischen Opiums gleichmässig durcheinander, teilten in zwei gleichschwere Teile, setzten den einen sofort mit Wasser an und bestimmten das Morphin, während wir den anderen bei 60° C trockneten und dann die gleiche Bestimmung damit vornahmen.

Beide Proben ergaben die gleichen Mengen Morphin, so dass obige Frage verneint werden darf.

*) Helfenb. Annalen 1887, 61.

**) Helfenb. Annalen 1887, 61.

***) Helfenb. Annalen 1887, 61.

Versuche, das Morphin aus Opiumauszügen mit Äther auszuschütteln.*)

Äther besitzt die Fähigkeit, in Lösung befindliches Morphin reichlich in sich aufzunehmen und je nach Sättigung, nach längerer oder kürzerer Zeit in Krystallen wieder auszuscheiden. Um dieses Verhalten für die Morphinbestimmung zu verwerten, versetzten wir einen Opiumauszug mit ungefähr der Hälfte seines Volumens Spiritus nebst der vorgeschriebenen Menge Ammoniak und schüttelten sofort mit Äther dreimal aus. Es gelang uns so, aus 14prozentigem Opium in zwei Fällen 11,80 und 13,60 pCt Morphin zu gewinnen. Da der Äther auch sämtliches Narkotin aufgenommen hatte, so musste der von der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand fein verrieben und mit Äther vom Narkotin befreit werden. Das ging aber so wenig gut von statten, dass wir nicht sicher waren, reines Morphin gewonnen und nicht Verluste bei der Arbeit gehabt zu haben. Ausserdem machte sich der Übelstand bemerklich, dass das Morphin trotz des reichlich vorhandenen Weingeistes rascher auskrystallisierte, als die Ausschüttelung ausgeführt werden konnte; die gebildeten Krystalle gingen aber, wie schon angedeutet, für die Ausschüttelung verloren. Durch Vermehrung des Weingeistes konnte dieser Übelstand nicht behoben werden.

Das erhaltene Morphin war ziemlich dunkel gefärbt; ausserdem war dieses Verfahren umständlicher in seiner Ausführung, abgesehen davon, dass es nicht alles Morphin entzog, so dass wir einen Fortschritt nicht darin erkennen konnten.

Wir verweisen hier auf die später nochmals in grösserem Umfange aufgenommenen Ausschüttelungsversuche.

Indirekte Morphinbestimmung durch Titration der Morphinkalk-Lösung.**)

Im Laufe unserer Arbeiten hatten wir die Beobachtung gemacht, dass eine aus Opium bereitete Morphinkalk-Lösung durch Zusatz von Weingeist einen Niederschlag ausschied, welcher laut Untersuchung aus überschüssigem Kalk, Harz, Farbstoff, Schleim etc. bestand, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit eine stark alkalisch reagierende, ziemlich reine Morphinkalk-Lösung darstellte.

Man teilt diese in zwei gleiche Teile, titriert den einen direkt mit Säure und notiert sich die verbrauchte Menge. Den andern Teil dampft

*) Helfenberger Annalen 1837, 61.

**) " " 1887, S. 62.

man ab, glüht den Rückstand, titriert ihn ebenfalls und zieht diesen Säureverbrauch vom obigen ab. Die Differenz wäre dann auf Morphin zu berechnen.

Die ersten mit reinem Morphin angestellten Versuche ergaben die Möglichkeit dieses interessanten Verfahrens. Wir erhielten von 0,110 Morphin bei zwei Analysen 0,1112 und 0,1060.

Weniger zuverlässig war dieses Verfahren bei der Anwendung auf Opium. Eine Smyrna-Ware, welche nach unserer bewährten Methode 13,82 und 13,62 pCt Morphin ergeben hatte, lieferte die Prozente 14,77 und 14,39, also 0,5—1,0 pCt mehr.

Die Schattenseiten dieser indirekten Bestimmung bestehen in der grösseren Umständlichkeit, in dem unsicheren Erkennen der Endreaktion beim Titrieren der Morphinkalk-Lösung und in der Vermehrung der Fehlerquellen durch Vervielfältigung der Manipulationen. Möglicherweise wurde auch durch den Weingeist der im Auszug befindliche überschüssige, d. h. nicht an Morphin gebundene Kalk nicht vollkommen ausgefällt.

Enthält Opium ausser dem Morphinsalz auch reines Morphin, das beim Ausziehen mit Wasser im Rückstand bleibt?*)

Um uns diese Frage zu beantworten, zogen wir sechs Opiumsorten mit Wasser erschöpfend aus, macerierten die ausgewaschenen Rückstände mit angesäuertem Wasser von bestimmtem Gehalt, filtrierten, dampften die Filtrate ein und behandelten sie nun so, wie es unsere Methode vorschreibt.

Wir erhielten auf diese Weise aus den Rückständen folgende Morphin-Prozente:

Opium Persicum	0,03 pCt	Morphin,
„ Smyrnense	0,02	„ „
„ Guévé I	0,05	„ „
„ „ II	0,05	„ „
„ Salonique I	0,03	„ „
„ „ II	0,02	„ „

Obwohl nach diesen Resultaten nur eine sehr geringe Menge Morphin nicht in den wässerigen Opiumauszug überging, machten wir, um ganz sicher in unserem Urteil zu sein, doch noch eine grössere Anzahl von Analysen, bei welchen wir 4 verschiedene Opiumsorten nach unserer gewöhnlichen Methode untersuchten, d. h. mit reinem und andererseits mit angesäuertem Wasser von verschiedenem Säuregehalt auszogen. Für sämtliche Untersuchungen einer Opiumsorte stellten wir den Auszug in ganzen

*) Helfenb. Annalen 1887, 63.

her und teilten das Filtrat dann in entsprechend viele Teile. Ebenso wurde das Opium, welches nach unserer gewöhnlichen Methode einerseits und mit Säurezusatz andererseits untersucht werden sollte, zu gleicher Zeit abgewogen und angesetzt, um die Verschiedenheiten, welche ein in einer Glasbüchse aufbewahrtes Opiumpulver in Bezug auf Feuchtigkeitsgehalt vielleicht zeigen könnte, zu vermeiden. Je nach der Quantität der angewandten Säure vermehrten wir die Ammoniakmenge und verfahren im übrigen genau nach unserer Methode.

Nachstehend die Resultate:

		pCt Morphin					
		ohne Säure.	mit Säure				
Opium I	{	13,76	{	14,00	mit 1 ccm H ₂ SO ₄ $\frac{1}{1000}$ auf 6,0 Opium.		
		14,02		13,92			
	14,00						
	13,88						
	13,82						
	13,86						
	14,08						
	13,88						
	13,45						
		13,45—14,08					
Opium II	{	15,58	{	15,30	1 ccm H ₂ SO ₄ $\frac{1}{1000}$ auf 6,0 Opium.		
		15,70		15,37			
	15,05						
	14,95						
	15,25						
	15,28						
		14,95—15,37					
Opium III	{	16,12		{		16,12	1 ccm H ₂ SO ₄ $\frac{1}{1000}$ auf 6,0 Opium.
		16,22				16,28	
15,95	16,30						
15,88	16,25						
16,25	16,35						
15,80	16,30						
15,88	16,18						
16,08	16,15						
		15,80—16,25	16,12—16,35				
Opium IV	{	13,75	{		13,75	0,5 ccm H ₂ SO ₄ $\frac{1}{1000}$ auf 6,0 Opium.	
		13,70		13,70			
13,72	14,07						
13,82	14,15						
		13,70—13,82		13,70—14,15			

Die Morphin-Ausbeuten erscheinen ausser bei Opium II bei der Säurebehandlung um eine Kleinigkeit höher. Es handelt sich aber um eine so

geringe Differenz, dass man ohne Schaden für die Analysen-Resultate das im Opium enthaltene reine Morphin wird vernachlässigen dürfen, schon deshalb, weil durch die Säurebehandlung des Opiums das nach unseren Erfahrungen bis zu 4 pCt vorhandene reine Narkotin in den Auszug mit übergeht und hier bei der Ammoniakfällung lästig wird. Wo grosse Mengen Opiumextrakt hergestellt werden, ist es dagegen ratsam, die Rückstände auf Morphin und Narkotin zu verarbeiten.

Die Morphinbestimmung nach dem Helfenberger Verfahren bei morphinarmen Opiumsorten.*)

Im Anschluss an den vom Schreiber dieses auf der 60. Naturforscher-Versammlung in Wiesbaden gehaltenen Vortrag teilte Herr Professor *Beckurts* mit, dass das Helfenberger Verfahren für pharmazeutische Zwecke wohl zuverlässige Resultate liefere, sich dagegen zur Prüfung morphin-ärmer Opiumsorten nicht eigne; es halte durch die relativ zu grosse Ammoniakmenge zuviel Morphin in Lösung zurück und die Ausbeuten fielen infolgedessen zu niedrig aus.

Da uns morphinarmes Opium augenblicklich nicht zur Verfügung stand, halfen wir uns dadurch, dass wir unter Beibehaltung der übrigen Verhältnisse unseres Verfahrens nur die Hälfte des vorgeschriebenen Opiums, also 3 g, nahmen und so das bemängelte Missverhältnis von Ammoniak und Morphin herstellten.

Von einem Smyrna-Opium, welches bei regelrechter Durchführung unseres Verfahrens in drei Analysen

14,52 pCt Morphin

14,70 " "

14,75 " "

gegeben hatte, erhielten wir durch die beschriebene Modifikation anstatt 7,3 pCt nur

6,42 pCt Morphin

6,48 " "

6,28 " "

also 1 pCt zu wenig. Gerade durch unser eigenes Verfahren wurde man gewöhnt, Fehlbeträge von höchstens 0,5 pCt einzuräumen. Auch wir können daher obiges Ergebnis nicht als günstig ansprechen, halten es aber im Vergleich mit den Resultaten anderer Methoden nicht für so unbefriedigend, um die Unbrauchbarkeit unseres Verfahrens daraus zu folgern, wenigstens so lange nicht, als nicht die höhere Leistungsfähigkeit anderer Methoden für die gedachten Fälle ziffermässig bewiesen wird.

*) Helfenb. *Annalen* 1887, 75.

B. Untersuchung seltener Opiumsorten.

Der Morphingehalt seltener Opiumsorten.*)

Mit Dank müssen wir der Liebenswürdigkeit, mit welcher uns seltene Opiumsorten zur Verfügung gestellt wurden, hierdurch gedenken. Wir erhielten 13 Rauch-Opiumsorten von Herrn Professor *Liebreich* in Berlin und den Herren *Gehe & Co.* in Dresden, ein württembergisches und zwei Sorten persisches Opium von Herrn Apotheker Dr. *Grote* in Braunschweig, je ein württembergisches Opium von Herrn Apotheker *C. Stolz* in Kupferzell und Herrn Apotheker *Ludwig* in Rosenfeld und werden über die Untersuchungsergebnisse nachstehend berichten.

Die Rauchopiumsorten können nur ein allgemeines und nicht ein speziell pharmazeutisches Interesse beanspruchen. Wir hielten es deshalb nicht für notwendig, ausser der Bestimmung des Morphins durch unser Verfahren noch die letzten Reste desselben durch Ausschüttelung zu gewinnen. Letzteres führten wir dagegen bei dem in Deutschland gewonnenen Opium aus, da es uns wertvoll erschien, den absoluten Gehalt festzustellen. Von nachstehenden zwei Zusammenstellungen berichtet die erste über 13 Rauchopiumsorten und die zweite über drei deutsche, ein persisches und ein türkisches Produkt.

1. Amassia	15,25 pCt Morphin.
2. Angora	12,78 „ „
3. Balank Hissar	7,70 „ „
4. Beibazar	14,70 „ „
5. Kara Hissar	12,50 „ „
6. Marli Kau	13,00 „ „
7. Matia	9,88 „ „
8. Muhalitsch	16,24 „ „
9. Siori Hissar	12,50 „ „
10. Zaharia	14,25 „ „
11. Zileh	13,72 „ „
12. Indisches Opium	3,62 „ „
13. Alkari-Opium, Cake für indischen Gebrauch	6,09 „ „

Wir dürfen vielleicht von uns sagen, viel Opiumuntersuchungen ausgeführt zu haben; nachdem wir nun als höchsten Morphin-Prozentsatz 18,32 in einer Salonique-Ware gefunden hatten, so erschien uns die Angabe verschiedener Pharmakognosien, dass man in Deutschland Opium mit einem Morphingehalt von bis 24 Prozent erbaut habe, immer etwas unglaublich und durch die Unzuverlässigkeit der früheren Morphinbestimmungsverfahren erklärbar. Wir haben jetzt aber auf Grund des an zweiter Stelle

*) Helfenberger Annalen 1888, 98.

in nachstehender Tabelle verzeichneten Ergebnisses diese Ansicht aufgegeben und sind überzeugt, dass man unter bestimmten Bedingungen in Deutschland ein morphinreiches Opium zu gewinnen im stande sein wird.

Opium	pCt Morphin bestimmt nach der Helfenberger Methode	pCt Morphin nachträglich ausgeschüttelt nach eigenem Verfahren*)	Gesamtgehalt an Morphin in Prozenten
Württembergisches, v. Herrn Dr. <i>Grote</i> in Braunschweig .	14,25	0,50	14,75
Württembergisches, von Herrn Apotheker <i>C. Stolz</i> in Kupferzell	21,75	0,58	22,33
Württembergisches, aus Rosenfeld, von Herrn Apotheker <i>Ludwig</i> dort . . .	8,25	0,48	8,73
Türkisches (Bogaditsch), von Herrn Apothek. Dr. <i>Grote</i> in Braunschweig .	15,00	0,70	15,70
Persisches, von demselben	8,25	0,30	8,55

Der Morphingehalt seltener Opiumsorten.**)

Auch in diesem Jahre wurde unserer im Vorjahre und früher geäußerten Bitte um Einsendung seltener Opiumsorten entsprochen, sodass wir wiederum in der Lage sind, mit den Analysen dreier Opiumsorten aufzuwarten, die wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. *Menthen* vom Pharmazeut. Laboratorium der Warschauer Universität verdanken.

1. Persia, in vierkantigen Stangen. Im Jahre 1884 in Baku gekauft. 10,50 pCt Morphin.
2. Persia, in Brotform, mit rosa Papier belegt und der gedruckten Aufschrift: Ispahan. Persia 1884 4,62 „ „

*) Helfenb. Annalen 1887, 69 und dieses Dezennium S. 135.

**): „ „ 1889, 99.

3. Bulgaria, aus dem Distrikt Warna, Bezirk Pravedi, Dorf Araplod. Im Jahre 1885 vom Gouvernement nach Moskau eingesandt 10,51 pCt Morphin.

Die Untersuchung seltener Opiumsorten.*)

Die Arbeit, welche ich Ihnen heute vorzulegen die Ehre habe, verdankt ihre Entstehung der Güte des Herrn Hofrat Dr. *Aug. Vogl* in Wien. Vor ungefähr anderthalb Jahren hatte ich Gelegenheit, unter Führung des Genannten die geradezu grossartigen pharmakologischen Sammlungen der Universität Wien und darin eine ausserordentlich reichhaltige Zusammenstellung meist seltener Opiumsorten zu bewundern, welche seiner Zeit von der türkischen Regierung auf der Wiener Weltausstellung vorgeführt und hier von der österreichischen Regierung käuflich erworben worden war. Es ist wohl erklärlich, dass beim Anblick einer so unvergleichlichen Opiumsammlung der Wunsch in mir rege wurde, in den verschiedenen Nummern den Morphingehalt zu bestimmen, aber ich konnte unmöglich Herrn Hofrat Dr. *Vogl* die Arbeit der Probenentnahme zumuten und unterdrückte deshalb vorläufig mein inneres Begehren. Später erörterte ich die Angelegenheit nochmals mit dem mir befreundeten Schüler *Vogls*, Herrn Apotheker *Alois Kremel*, und zwar mit dem Ergebnis, dass Herr *Kremel* sich im Falle der Einwilligung seines früheren Lehrers bereit erklärte, die Proben zu entnehmen und mit den nötigen Notizen, darunter den früheren Untersuchungsergebnissen, zu versehen.

Herr Hofrat *Vogl* gab, wie schon aus dem eingangs gesagten hervorgeht, seine Einwilligung bereitwilligst; so erhielt ich 97 verschiedene Opiumsorten, welche die frühere türkische Sammlung darstellten und bereits untersucht waren, und zwölf weitere Sorten, welche sich schon vor Ankauf der türkischen Sammlung im pharmakologischen Institut der Universität Wien befanden.

Da in früheren Jahren auch in Deutschland Versuche gemacht worden waren, Opium zu bauen, und zwar in Bezug auf den Morphingehalt teilweise mit sehr gutem Erfolg, so suchte ich auch noch solche Opiumsorten zu erhalten und wendete mich dieserhalb an unsere sämtlichen Gross-Drogenhandlungen und weiter an die Vorstände verschiedener pharmakognostischer Sammlungen. Im allgemeinen waren diese meine Bemühungen vergeblich, denn nur Herr Geh. Regierungsrat Dr. *Poleck* in Breslau konnte in bekannter Liebenswürdigkeit meinem Wunsche entsprechen und mir eine

*) Helfenb. Annalen 1894, 27. Vorgetragen auf der 66. Naturforscher-Versammlung in Wien.

Probe schlesisches Opium zur Verfügung stellen. In anderen Sammlungen scheint deutsches Opium in zu geringen Mengen zu existieren, um eine Abgabe zu Untersuchungszwecken zuzulassen.

Nachdem das zu untersuchende Material vorhanden war, entstand die Frage, welche Bestandteile und wie sie und inwieweit quantitativ nachgewiesen werden sollten. Bei den bisherigen Opiumuntersuchungen hat man sich in der Regel auf die Bestimmung des Morphins beschränkt; in der Litteratur findet man neben dem Morphin höchstens einmal das Codein erwähnt

Die stiefmütterlichste Behandlung erfährt aber, einige in Helfenberg gemachte und veröffentlichte Untersuchungen ausgenommen, das Narkotin. Obwohl dasselbe bis jetzt eine Verwendung noch nicht gefunden hat, schien es mir vom wissenschaftlichen Gesichtspunkte aus doch nicht uninteressant, neben dem Morphin versuchsweise auch die vorhandene Narkotinmenge, einschl. Papaverin, kennen zu lernen. Eine Trennung des Papaverin vom Narkotin musste leider unterbleiben, weil die vorliegenden Mengen des ersteren zu klein waren, um zuverlässige Zahlen daraus festzustellen. Eine Methode dazu war nicht vorhanden und musste erst ausgearbeitet werden.

Da die Wiener Sammlung auch künstliche Opiumsorten enthielt, so wurden auf Empfehlung des Herrn *Kremel* hin weiter auch das Vorhandensein von Mekonsäure, ferner Feuchtigkeitsverlust, wasserunlösliche Teile, Asche festgestellt und schliesslich noch die mikroskopischen Untersuchungen vorgenommen.

Das von jeder Opiumsorte vorhandene Material war nicht hinreichend, um die Bestimmungen von Morphin und Narkotin getrennt, d. h. mit je einer Partie Opium vorzunehmen; es musste deshalb Morphin und Narkotin, bezw. Papaverin aus ein und derselben Lösung ausgeschieden werden. Auch war dabei zu berücksichtigen, dass Narkotin teils als Salz, teils pure im Opium enthalten ist.

Nach einer Reihe von mit Smyrnaopium ausgeführten Versuchen wurde folgender Untersuchungsgang festgestellt:

Untersuchungsgang.

Verlust bei 100° C und Asche (Glührückstand).

1 g Opium wurde in einem Platinschälchen bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet und der Trockenrückstand verascht.

Morphin, Narkotin (Papaverin etc.) und in Wasser unlösliche Bestandteile.

6,0 g gepulvertes Opium reibt man mit 6 g Wasser an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf 60 g Gesamtgewicht. Man lässt unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen und filtriert dann durch ein glattes, gewogenes Filter von 10 cm Durchmesser. 44 g des

Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit (10 pCt) und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 40,15 g dieses Filtrats mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig. Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann sofort 10 g Essigäther hinzu, gießt die Essigätherschicht vorsichtig und so weit wie möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu und wiederholt das Abgießen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit 5 g essigäthergesättigtem Wasser nach. Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100° C, bringt den Filterinhalt mittels Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewicht fort.

Die Reste der Filtrate, den abgegossenen Essigäther und das Waschwasser des Morphins vereinigt man und stellt die Mischung zurück. Das Filter mit dem Narkotinniederschlage behandelt man mit verdünnter Salzsäure und vereinigt die Lösung mit der vorstehenden Mischung.

Die auf dem gewogenen Filter gesammelten unlöslichen Bestandteile wäscht man mit kaltem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser fast farblos abläuft. Das Filtrat stellt man zurück. Den unlöslichen Rückstand trocknet man bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

Die in Wasser unlöslichen Teile, nachdem ihr Gewicht festgestellt ist, bringt man mit dem Filter in ein kleines Becherglas, behandelt sie mit verdünnter Salzsäure, giebt sie wieder auf ein Filter und wäscht das in der verdünnten Salzsäure Unlösliche mit Wasser so lange aus, bis die Flüssigkeit fast farblos abläuft.

Alle Waschwässer und Filtrate vereinigt man und dampft sie in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne ein. Die freie Säure sättigt man beim Eindampfen mit Ammoniak. Den Rückstand löst man möglichst vollständig in etwa der doppelten Gewichtsmenge ganz verdünnter Salzsäure und verreibt dann die Lösung mit soviel reinem Calciumoxyd (CaO aus Marmor), dass das Ganze eine krümelige Masse bildet. Die letztere bringt man in einen *Barthelschen* Extraktionsapparat und extrahiert 2 Stunden mit Äther. Den fast farblosen ätherischen Auszug lässt man in einem gewogenem Kölbchen verdunsten, trocknet den Rückstand kurze Zeit bei 100° C und wiegt nach dem Erkalten. Der Rückstand ist als Narkotin in den Tabellen aufgeführt.

Mekonsäure.

1 Tropfen mit Salzsäure angesäuerten verdünnten Opiumauszug bringt man in einem Porzellanschälchen mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zusammen.

War Mekonsäure zugegen, so färbt sich die Mischung rot.

Mikroskopischer Befund.

Ein wenig Opium verreibt man möglichst fein mit wenig Wasser und betrachtet es zunächst bei 330facher und dann bei 800facher Vergrößerung, nötigenfalls unter Zusatz von Jodtinktur.

Bemerkungen zu den Methoden.

Alle Zahlen der Tabelle beziehen sich auf nicht getrocknetes Opium.

Die Morphinbestimmungsmethode ist die Helfenberger mit ganz unwesentlichen Änderungen. Statt die 6 g Opium mit Wasser auf ein Gesamtgewicht von 54 g zu bringen, wird hier auf 60 g aufgefüllt und von den Filtraten dann entsprechend mehr genommen. Die betreffenden Zahlen sind durch fetten Druck hervorgehoben.

Diese Änderung war notwendig, weil sich unter den Mustern eine ganze Anzahl anormale Opiumsorten befanden, welche im anderen Falle nicht die genügende Menge Filtrat ergeben hätten. Für die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der Methode ist die Änderung ohne jede Bedeutung. Man hat nur, falls man für das in Lösung bleibende Morphin eine Korrektur anbringen will, statt 0,5 pCt etwa 0,55 pCt der Morphinausbeute hinzuzurechnen. Eine andere Änderung ist die, den unlöslichen Rückstand auf einem gewogenen Filter zu sammeln. Dieselbe ist durch die weitere Untersuchung bedingt, für die Morphinbestimmung aber ohne Bedeutung. Bei der Helfenberger Morphinbestimmungsmethode ist ein Gehalt von 60 pCt löslichen Bestandteilen im Opium angenommen. Es entspricht dies nicht ganz den tatsächlichen Verhältnissen. Meist ist der Prozentgehalt an löslichen Bestandteilen bei den in der Tabelle aufgeführten Opiummustern etwas höher, wenn man das Wasser mit zu den löslichen Teilen rechnet. Da alle Zahlen der Tabelle, wie schon oben erwähnt, auf nicht getrocknetes Opium berechnet werden, so ist dies eigentlich folgerichtig. Nimmt man dagegen als „lösliche Teile“ nur das an, was vom Opium übrig bleibt, wenn man den Verlust bei 100° C und den bei 100° C getrockneten Rückstand abzieht, so ist der Prozentgehalt an löslichen Bestandteilen meist geringer als 60. Diese Differenzen haben aber, wie hier an einem Beispiele gezeigt sein möge, auf die Morphinausbeute nur einen geringen Einfluss.

Für Opium Nr. 85 ist ein Morphingehalt von 8,20 pCt angegeben. Dieses Opium hat aber nicht 60 pCt, sondern, wenn man den Verlust bei 100° C und den bei 100° C getrockneten unlöslichen Rückstand in Rechnung stellt, $100 - 56,50 = 43,50$ pCt lösliche Teile an Wasser abzugeben.

6 g Opium + 54 g Wasser müssen, wenn das Opium 60 pCt lösliche Bestandteile enthält, 57,6 g Auszug liefern. Enthält das Opium aber nur 43,50 pCt lösliche Teile, so erhält man nur 56,61 g Auszug.

Im ersten Falle entsprechen nach der Gleichung

$$6 : 57,6 = 4 : x$$

4 g Opium 38,4 g Auszug. Im zweiten Falle entsprechen aber 4 g Opium nur 37,74 g Auszug nach der Gleichung

$$6 : 56,61 = 4 : x.$$

Da nun 44 g Auszug mit 2 g Ammoniakmischung versetzt werden, so entsprechen, wenn man 60 pCt lösliche Teile annimmt, nach der Gleichung

$$44 : 46 = 38,4 : x$$

4 g Opium 40,15 g narkotinfreiem Auszug.

Nimmt man dagegen nur 43,50 pCt lösliche Teile an, so entsprechen nach der Gleichung

$$44 : 46 = 37,74 : x$$

4 g Opium 39,45 g narkotinfreiem Filtrate.

Es hätten also zum Ausfällen des Morphins in diesem Falle eigentlich 39,45 g narkotinfreies Filtrat statt 40,15 g abgewogen werden müssen. Es wären dann an Stelle von 8,20 pCt Morphin nur 8,05 pCt gefunden worden. Bei dem hier gewählten Beispiele liegen die Verhältnisse, mit Ausnahme einiger wenigen ganz anormalen Opiumsorten, fast am ungünstigsten. In den meisten Fällen ist der Unterschied zwischen den wirklich löslichen Bestandteilen und in den in Rechnung gestellten bedeutend geringer.

Narkotin- (Papaverin-, Thebain-) Bestimmung.

Wenn man Morphin in möglichst wenig verdünnter Salzsäure löst und die Lösung mit Calciumoxyd zu einem krümligen Pulver verreibt, so lässt sich der Mischung mit Äther kein Morphin entziehen. Behandelt man dagegen ein Gemisch von Morphin und Narkotin oder von Morphin, Papaverin, Narkotin und Thebain in der abgegebenen Weise, so geht das Narkotin usw. in Lösung, während das Morphin zurückgehalten wird.

Versuche.

1. 1 g Morphin wurde in der vorstehenden Weise behandelt. Der Rückstand des Auszuges wog 3 mg. Morphin konnte in demselben nicht nachgewiesen werden.

2. 0,2 g Morphin und 0,5 g Narkotin lieferten, ebenso behandelt, einen ätherischen Auszug, welcher 0,501 g Rückstand ergab.

3. 0,5 g Narkotin, 0,3 g Morphin, 0,05 g Papaverin und 0,01 g Thebain lieferten 0,5565 g.

Beim zweiten Versuch wurde also fast genau die angewandte Menge Narkotin und beim dritten die Summe des Narkotins, Papaverins und Thebains wieder erhalten.

Auf diese Versuche stützt sich unsere oben angegebene Narkotin- (Papaverin- etc.) Bestimmungsmethode.

Des Vergleiches wegen enthalten die nachstehenden Tabellen neben den in Helfenberg auch die früher gefundenen Werte. Die letzteren sind *Cursiv* gedruckt. Es ist ferner bei den Nummern der ehemals türkischen Sammlung die Abstammung und weiter der Preis aus dem Jahre 1873 angegeben.

(Fortsetzung des Textes nach den Tabellen S. 203.)

Die von der Wiener Weltausstellung stammende Opium-
Analytische

No.	Vilayet	Sandjak	Caza	Nahyé	pCt Verlust bei 100° C		pCt Morphin	
					früher gefunden	1894 in Helfenberg gefunden	früher gefunden	1894 in Helfenberg gefunden
1	Angora	Angora	—	—	13,56	9,00	8,74	10,25
2	"	"	Bay Bazar	—	17,10	9,66	7,97	8,93
3	"	"	Courou- homayom	Gaï Keny	17,51	9,80	9,77	11,28
4	"	"	Kil, Mahalitz	—	13,70	11,40	8,82	10,57
5	"	"	—	—	10,40	10,60	3,52	7,80
6	"	"	—	—	10,28	10,60	8,14	9,21
7	"	"	—	—	14,32	9,50	8,63	11,05
8	"	"	—	—	15,59	8,70	0,51	10,45
9	"	"	—	—	16,60	9,70	7,04	11,40
10	"	"	—	—	16,40	9,55	1,84	10,42
11	"	"	—	—	14,10	8,00	7,11	12,07
12	"	"	—	—	15,08	10,25	6,68	10,51
13	"	"	—	—	14,18	8,30	5,49	11,27
14	"	"	—	—	14,09	9,20	7,10	11,12
15	"	"	Sivri, Hissar	—	18,15	9,30	7,32	10,90
16	"	"	"	—	15,30	9,65	11,48	10,10
17	"	"	"	—	11,26	12,80	8,63	12,84
18	Koniah	Nigdé	—	—	9,18	8,55	4,25	7,43
19	"	Sparta	Bourdour	Tefin	12,15	8,15	10,30	12,95
20	"	"	"	—	11,68	7,40	8,50	9,73
21	"	"	"	—	14,40	10,45	3,48	7,50
22	"	"	—	—	2,34	8,40	0,00	0,05
23	"	—	—	Saïdéli	13,11	8,85	5,38	5,90
24	"	—	—	"	16,67	10,85	7,66	9,83
25	"	—	—	"	16,00	9,75	7,22	9,38
26	"	—	—	"	16,30	7,95	4,40	9,26
27	"	—	—	"	13,12	9,20	5,35	8,50
28	"	—	—	"	13,80	10,85	3,69	7,95
29	"	—	—	"	13,32	9,20	2,57	8,93
30	"	—	—	"	12,60	10,80	2,64	9,07
31	"	—	—	"	13,00	9,85	3,72	9,25
32	"	Koniah	—	—	12,57	8,35	13,36	12,41
33	Houdaven- dighiar	Carassi	Baluk, Hissar	—	9,05	—	12,55	—

sammlung des pharmakologischen Instituts in Wien.

Befunde.

pCt Narkotin (Papaverin usw.) 1894 in Helfenberg gefunden	pCt in Wasser unlös- liche Bestandteile bei 100° C getrocknet		pCt Asche 1894 in Helfenberg gefunden	Mekon- säure- Reaktion	Mikro- skopischer Befund	Produk- tions- Menge in Ockas 1872	Preis per Ocka in Gulden
	<i>früher gefunden</i>	1894 in Helfenberg gefunden.					
10,34	40,15	40,33	3,70	tritt ein	nichts Besonderes	—	35,0
7,16	33,70	38,73	4,55	"	"	—	35,0
9,71	21,86	31,78	4,30	"	"	—	35,0
7,66	31,87	36,30	3,75	"	"	—	35,0
7,45	36,72	36,96	4,65	"	"	—	35,0
11,82	28,70	34,05	4,75	"	"	—	35,0
8,11	33,48	35,53	4,65	"	"	—	—
7,20	48,30	38,41	5,90	"	"	—	34,5
7,10	33,50	38,13	4,95	"	"	—	34,5
7,81	40,85	31,85	5,05	"	"	—	34,5
8,75	39,05	32,28	3,05	"	"	—	34,5
8,43	43,70	32,85	5,70	"	"	—	34,5
11,36	45,25	29,81	3,95	"	"	—	34,5
7,45	41,10	33,00	4,90	"	"	—	34,5
8,15	35,60	36,08	5,35	"	"	—	30,0
10,76	23,20	28,76	3,65	"	"	—	35,0
8,28	33,60	36,96	3,60	"	"	—	35,0
6,65	26,75	28,91	3,65	"	"	400	40,0
7,58	28,43	30,08	3,05	"	"	—	—
3,78	30,30	30,35	4,10	"	"	—	—
6,05	42,20	38,31	6,60	"	"	—	18,0
0,10	70,24	55,55	36,85	tritt nicht ein	sehr viel Stärke	—	—
4,10	46,34	41,88	8,25	tritt ein	nichts Besonderes	3050	30,0
5,01	32,35	35,93	5,75	"	"	2500	40,0
5,03	31,45	37,53	4,25	"	"	2500	—
5,76	39,66	42,40	5,50	"	"	2250	40,0
8,20	33,50	38,90	4,85	"	"	10000	40,0
8,11	39,70	42,31	6,20	"	"	7500	40,0
7,18	35,30	38,68	3,75	"	"	8000	40,0
8,30	34,47	36,11	4,95	"	"	7000	40,0
5,65	30,80	38,30	4,45	"	"	4200	40,0
7,73	38,80	37,86	5,05	"	"	—	36,0
—	30,86	—	—	—	—	—	35,0

No.	Vilayet	Sandjak	Caza	Nahyé	pCt Verlust bei 100 ° C		pCt Morphin	
					<i>früher gefunden</i>	1894 in Helfenberg gefunden	<i>früher gefunden</i>	1894 in Helfenberg gefunden
34	Houdaven- dighiar	Carassi	Baluk, Hissar	Boghaditz	16,54	8,75	6,59	12,95
35	"	"	"	"	14,60	8,20	3,12	7,25
36	"	"	Balar	—	13,99	10,45	4,71	9,32
37	"	Kutahyé	—	—	17,25	10,20	11,60	11,26
38	"	"	Eski,Cheir	—	8,63	—	12,39	—
39	"	"	Simav	—	16,05	10,10	6,20	11,48
40	"	"	"	—	13,94	9,10	3,07	8,13
41	"	"	"	—	13,90	7,80	4,31	11,60
42	"	"	Orschak	—	13,27	8,35	6,34	11,80
43	"	"	"	—	12,39	9,55	2,94	8,67
44	"	"	"	—	11,33	9,25	3,05	11,52
45	"	Kara, His- sar, Sahib	—	Yorditcha	14,22	10,40	6,28	9,07
46	"	"	—	"	16,43	10,05	7,66	9,15
47	"	"	—	"	13,50	11,15	5,40	10,77
48	"	"	—	—	8,18	12,25	5,79	8,22
49	"	Brousse	—	Atranas	7,87	10,90	8,22	16,27
50	"	"	—	"	8,83	10,35	3,60	13,02
51	"	"	—	Sindjan	8,35	11,65	10,03	16,61
52	"	"	—	Mahalitz	14,95	10,90	9,38	10,37
53	"	"	—	—	13,63	12,05	4,37	10,35
54	Aïdin	Saroukhay	Manissa	—	11,58	12,65	2,97	8,01
55	"	"	"	—	7,11	10,45	10,85	12,17
56	—	Ismit	Ada Bazar	—	17,01	—	6,25	—
57	—	"	Gheïvé	—	12,24	11,20	10,55	11,22
58	—	"	"	—	14,27	10,55	7,84	11,23
59	—	"	"	—	6,02	3,75	0,69	6,77
60	—	"	"	—	14,86	12,75	10,06	11,55
61	—	Environs d'Ismit	—	—	13,93	11,10	2,99	—
62	—	"	—	—	13,42	10,30	6,09	—
63	—	"	—	—	13,73	11,15	4,50	13,15
64	—	"	—	—	12,15	10,40	9,88	13,05
65	—	"	—	—	13,61	11,05	6,68	11,31
66	—	Ismit	—	—	12,98	11,35	8,76	11,27
67	Houdaven- dighiar	—	Ainigneul	—	13,33	11,45	6,27	10,45
68	"	—	"	—	13,18	11,05	8,12	11,33
69	"	—	"	—	11,77	11,05	5,87	11,35

pCt Narkotin (Papaverin usw.) 1894 in Helfenberg gefunden	pCt in Wasser unlös- liche Bestandteile bei 100°C getrocknet		pCt Asche 1894 in Helfenberg gefunden	Mekon- säure- Reaktion	Mikro- skopischer Befund	Produktions- Menge in Ockas 1872	Preis per Ocka in Gulden
	<i>früher gefunden</i>	1894 in Helfenberg gefunden					
9,01	23,70	33,91	3,65	tritt ein	nichts Besonderes	—	30,0
5,01	48,80	41,26	6,40	"	wenig Stärke	—	36,0
9,18	29,80	32,21	4,35	"	nichts Besonderes	—	35,0
5,76	28,50	34,41	3,90	"	"	—	35,0
—	36,95	—	—	—	—	—	35,0
6,01	29,20	35,91	4,45	"	"	—	30,5
7,56	30,40	37,91	4,55	"	"	—	30,5
6,45	29,30	37,70	3,80	"	"	—	30,5
5,20	30,20	36,46	6,15	"	"	—	32,0
6,26	34,90	38,85	5,55	"	"	—	32,0
5,25	36,15	34,37	5,80	"	"	—	32,0
7,41	32,00	42,23	5,75	"	"	—	32,0
4,86	32,60	41,48	5,85	"	"	—	32,0
6,86	32,70	38,48	7,35	"	"	—	32,0
10,56	33,60	31,13	4,80	"	"	—	40,0
5,00	39,80	34,40	2,85	"	"	—	50,0
8,10	37,30	37,48	3,05	"	"	—	47,5
5,03	35,47	33,56	2,50	"	"	—	58,0
5,50	30,88	36,76	3,65	"	"	—	30,0
5,26	42,40	38,00	4,95	"	"	—	—
5,95	31,92	33,11	4,75	"	"	—	44,0
5,81	30,18	38,03	2,75	"	"	—	44,0
—	34,30	—	—	"	"	—	44,0
5,35	29,00	36,50	3,10	"	"	—	35,0
5,78	32,70	38,16	3,90	"	"	—	35,0
6,12	30,30	31,55	4,60	"	"	—	—
5,41	29,86	30,68	4,25	"	"	—	30,0
4,55	45,18	37,40	4,25	"	"	—	—
5,21	41,26	34,11	3,30	"	"	—	—
5,00	39,24	33,68	3,25	"	"	—	—
4,51	38,20	34,91	3,70	"	"	—	—
5,48	47,25	38,08	4,60	"	"	—	—
4,93	35,40	37,00	3,85	"	"	—	—
4,76	34,56	38,88	4,90	"	"	—	13,5
2,56	33,70	38,55	5,15	"	"	—	13,5
2,66	34,75	39,46	5,30	"	"	—	13,5

No.	Vilayet	Sandjak	Caza	Nahyé	pCt Verlust bei 100 ° C		pCt Morphin	
					<i>früher gefunden</i>	1894 in Helfenberg gefunden	<i>früher gefunden</i>	1894 in Helfenberg gefunden
70	Sivas	Amassia	—	—	6,50	11,50	10,55	9,16
71	"	"	—	—	9,10	11,55	4,07	12,23
72	"	"	—	—	7,60	9,40	2,04	4,15
73	"	Sinope	Moudourlu	—	10,60	—	12,85	—
74	"	Chebin, Kara, Hissar	—	—	10,35	10,90	4,17	8,55
75	"	"	—	—	12,07	11,40	6,84	8,80
76	"	Sivas	—	—	7,16	10,65	1,22	6,42
77	Diarbekir	Kharpom	Malatia	—	11,11	9,45	1,82	6,87
78	"	"	"	—	9,45	11,05	2,27	11,88
79	"	"	"	—	15,05	11,80	8,64	9,65
80	"	"	"	—	12,00	9,75	3,94	3,95
81	"	Diarbekir	—	—	2,04	—	0,95	—
82	Pizren	Pizren	—	Veretcha	10,07	8,20	10,09	12,27
83	"	"	—	"	11,23	11,75	8,04	14,38
84	"	"	—	"	10,61	9,95	3,79	10,50
85	"	"	—	"	11,52	12,80	5,22	8,20
86	"	—	—	Fotehana	8,95	8,45	0,00	2,47
87	"	—	—	"	7,83	10,40	3,40	11,22
88	"	—	—	"	9,36	10,10	7,39	12,57
89	Halep	Halep	Antep	—	8,57	12,45	1,86	9,18
90	"	"	—	—	7,96	11,70	1,81	12,62
91	—	—	—	Taon- chauli	16,34	11,00	8,40	10,81
92	—	—	—	"	17,77	11,00	8,02	11,10
93	Baghdad	Baghdad	—	—	5,94	—	1,09	—
94	—	—	—	—	10,21	14,30	0,00	0,06
95	—	—	—	—	5,71	—	0,06	—
96	Sivas	Sivas	—	—	7,23	12,20	4,76	1,68
97	Houdaven- dighiar	Kara, Hissar, Sahib	—	—	2,25	7,45	0,00	0,025

pCt Narkotin (Papaverin usw.) 1894 in Helfenberg gefunden	pCt in Wasser unlös- liche Betandteile bei 100°C getrocknet		pCt Asche 1894 in Helfenberg gefunden	Mekon- säure- Reaktion	Mikro- skopischer Befund	Produk- tions- Menge in Ockas 1872	Preis per Ocka in Gulden
	<i>früher gefunden</i>	1894 in Helfenberg gefunden					
5,78	26,85	28,71	3,15	tritt ein	nichts Besonderes	—	35,0
2,33	34,60	34,35	3,70	"	"	—	—
3,01	68,75	62,65	3,40	"	sehr viel Stärke	—	36,0
—	31,40	—	—	"	nichts Besonderes	—	35,0
3,15	41,80	33,85	4,75	"	"	—	35,0
5,56	31,83	36,15	4,40	"	"	—	—
12,56	38,30	36,40	2,55	"	"	—	—
4,78	28,67	30,93	3,85	"	"	—	35,0
5,63	28,60	32,43	1,70	"	"	—	35,0
4,66	30,60	29,75	3,55	"	"	—	30,0
4,61	38,00	35,83	6,05	"	"	—	36,0
—	44,45	—	—	"	"	—	—
4,03	36,20	39,58	2,90	"	"	—	—
2,40	41,83	32,11	2,85	"	"	—	—
4,35	45,00	36,11	3,75	"	wenigStärke	—	—
1,46	55,20	43,70	2,95	"	viel Stärke	—	—
1,26	59,58	60,35	29,90	"	wenigStärke	—	30,0
2,93	33,04	34,68	4,05	"	nichts Besonderes	—	30,0
2,86	36,40	39,27	3,50	"	"	—	30,0
6,78	40,36	26,25	3,40	"	"	—	30,0
3,51	53,30	27,91	4,50	"	"	—	25,5
1,51	28,96	28,90	2,95	"	"	—	35,0
4,61	29,32	36,66	4,60	"	"	—	35,0
—	27,15	—	—	"	"	—	—
0,28	84,37	—	26,85	tritt nicht ein	sieht über- haupt nicht wie Opium aus	—	36,0
—	28,30	—	—	—	—	—	36,0
1,56	30,60	28,16	17,95	tritt ein	nichts Besonderes	—	—
0,48	68,92	65,00	45,15	tritt nicht ein	sehr viel Stärke	—	—

**Einige weitere Opiumproben
aus der Sammlung des pharmakologischen Instituts in Wien.**

Analytische Befunde.

1894 Helfenberg.

No.	Sorte	Ausfuhr- hafen bezw. Produktions- ort	pCt Ver- lust bei 100°C	pCt Mor- phin	pCt Nar- kotin (Papa- verin usw.)	pCt in Wasser unlösliche Bestand- teile bei 100° C getrocknet	pCt Asche	Mekon- säure- Reaktion	Mikro- skopischer Befund
1	Flüssiges Opium (eingetrocknet)	Hongkong	8,25	8,47	6,60	—	6,90	tritt ein	nichts Besonderes
2	Persisches Opium in belaubten Brotten	—	12,60	5,60	4,26	41,26	3,85	"	viel Stärke
3	Indisches Opium	Benares	9,05	3,80	3,33	44,55	4,10	"	nichts Besonderes
4	Böhmisches Opium	Lobositz	10,30	12,72	8,46	37,60	3,60	"	"
5	Falsches Opium	—	11,25	0,35	1,16	49,35	5,05	"	sehr viel Stärke
6	Persisches Opium	—	17,40	4,47	2,48	18,16	2,85	"	nichts Besonderes
7	Persisches Opium	—	11,35	9,97	6,85	24,53	3,00	"	"
8	Indisches Opium (Kugelform)	—	9,10	2,77	4,23	38,30	4,15	"	"
9	Bagdad- Opium	—	7,25	0,91	1,13	27,93	5,70	"	"
10	Bagdad- Opium	—	11,05	7,67	3,31	33,78	5,60	"	"
11	Chinesisches Opium	Tschandu	8,65	0,45	3,61	44,81	2,50	"	"
12	Persisches Opium	—	14,80	0,15	0,61	29,45	2,75	"	"

Schlesisches Opium aus Saarau an der Freiburger Eisenbahn.

Gesammelt 1868.

pCt Verlust bei 100° C	pCt Morphin		pCt Narkotin	pCt in Wasser unlösliche Bestandteile bei 100° C getrocknet	pCt Asche	Mekon- säure Reaktion	Mikro- skopischer Befund
	1894 in Helfen- berg gefunden	früher gefunden					
8,80	16,95	7,00	3,02	29,61	2,65	tritt ein	nichts Besonderes

Es möge hier noch auf frühere Untersuchungen seltener Opiumsorten verwiesen werden.*)

Zu den Tabellen ist zu bemerken:

Die früher gefundenen, uns freundlichst mitgeteilten Prozente Morphin sind fast durchweg niedriger, in wenigen Fällen über doppelt so niedrig als die Helfenberger. Die Ursache dieser Unterschiede dürfte in der Unzuverlässigkeit der früheren Methoden zu suchen sein. Morphin- und Narkotingehalt stehen bei den verschiedenen Opiumsorten in einem ganz verschiedenen, also keinem bestimmten Verhältnis zu einander.

Der Gehalt an Asche und Morphin steht in der Regel in umgekehrtem Verhältnis. Die Opiummuster mit hohem Aschegehalt zeigen fast durchweg auch einen hohen Stärkegehalt.

Die Muster 22, 94 und 97, welche fast gar kein Morphin enthalten, sind auch die einzigen, bei welchen die Mekonsäurereaktion nicht eintritt. Sie haben ausserdem einen auffallend hohen Aschegehalt.

Da ich mich, wie schon eingangs erwähnt, ganz besonders auch für deutsches und österreichisches Opium interessierte, so suchte ich mir alles, was früher darüber veröffentlicht wurde, zu verschaffen, und hatte die Freude, durch die Güte des Herrn Dr. *Th. Waage* in Berlin fast sämtliche Originalberichte zu erhalten. Ich erlaube mir, Ihnen folgende kurze Notizen daraus zu geben:

Bereits im Jahre 1868**) berichtet einerseits *Harz* über Opium, welches auf Anregung von Prof. *Karsten* in der Nähe von Berlin gewonnen worden sei und nach *Karsten* 10 pCt Morphin enthalten habe. Andererseits meldet Apotheker *Desaga* in Neubreisach***) günstige Erfolge, welche er mit Opium sammeln neben der Gewinnung von Samen bzw. Öl erzielt habe.

Durch *Desaga* angeregt, setzte *Carl Jobst* in Stuttgart 1869 die Versuche fort†) und kommt zu der Ansicht, dass für die Opiumgewinnung der Schwerpunkt einerseits in der Wahl der Mohnvarietät und andererseits im richtigen Zeitpunkt für das Anritzen der Mohnköpfe liege.

Besondere Verdienste um die Opiumgewinnung hat sich dann *Julius Jobst*, der Chef des seiner Zeit weit bekannten Drogenhauses *Fr. Jobst* in Stuttgart, erworben. Um die kleinasiatischen Kulturen kennen zu lernen, machte er eine Studienreise dahin, brachte eine Partie Samen des berühmten Boghaditsch-Mohns von dort zurück und verteilte diese in seiner Heimat zu Kulturversuchen.††) Er forderte dabei auch zur Opiumgewinnung aus heimischem Mohn auf†††) und berichtete bereits in demselben Jahre*†), dass sich zufolge der verschiedenen Anregungen auf der schwäbischen

*) Helfenb. Annalen 1888, 98 und dieses Dezennium S. 189; 1889, 100 und dieses Dezennium S. 190.

**) Gewerbeblatt aus Württemberg 1868, S. 540.

***) Württemberg. Wochenbl. für Land- und Forstwirtschaft 1868, S. 22.

†) Württemberg. Wochenblatt f. Land- und Forstwirtschaft 1869, S. 209.

††) Württemberg. Wochenbl. für Land- und Forstwirtschaft 1871, S. 37.

†††) l. c. 1871, S. 113.

*†) l. c. 1871, S. 97.

Industrierausstellung in Ulm sechs durch verschiedene Produzenten in Württemberg gewonnene Opiumsorten und eine ähnliche Zahl auf dem ebenfalls 1871 in Cannstatt abgehaltenen landwirtschaftlichen Feste befanden, ferner das seinem Hause (*Fr. Jobst*) aus verschiedenen Teilen des Landes grössere und kleinere Mengen Opium angeboten und zugesandt worden seien. Die Qualität der Ware sei durchgehends vorzüglich gewesen mit einem Morphingehalt von 13 bis 15 pCt.

Jobst stellte, was als charakteristisch erwähnt zu werden verdient, auch zwei Verfälschungen mit Süssholzsafte fest.

Ein Unterschied im Morphingehalt zwischen dem aus heimischem und Boghaditsch-Mohn gewonnenen Opium konnte nicht bemerkt werden; dagegen wurde das raschere Wachstum des kleinasiatischen Mohns und ferner gerühmt, dass die Pflanze weniger hoch und dadurch den Unbilden der Winde minder ausgesetzt sei, wie der heimische Mohn.

Schliesslich stimmen die von den Produzenten gegebenen Berichte darin überein, dass infolge der hohen Löhne die Opiumgewinnung bei uns nicht gewinnbringend sein könne.

Es sei hier noch der in Schlesien bei Saarau und Bohrau gemachten Versuche, welche im Jahresbericht der Breslauer Handelskammer 1870 Erwähnung finden, gedacht und bemerkt, dass ich zufolge der Güte des Herrn Geheimrat Dr. *Poleck*, wie schon erwähnt, über eine diesbezügliche Probe verfügte.

Die letzte Notiz über Opiumgewinnung in Deutschland und Österreich fand ich gleichfalls im Württembergischen Wochenblatt für Forst- und Landwirtschaft vom Jahre 1873. *) Danach soll auf der Wiener Weltausstellung, der ja die Wiener Universität ihre grossartige Opiumsammlung verdankt, Württembergisches Opium mit 12 bis 15, Schinesisches mit 9 bis 10 und Böhmisches (Schwarzenbergscher Pavillon) mit 13 pCt Morphin vertreten gewesen sein.

Nach dem Jahre 1873 konnte ich nirgends mehr in der Litteratur Angaben über heimische Opiumkultur finden, so dass das Aufgeben weiterer Versuche wohl anzunehmen ist.

Wenn auch diese Berichte in Bezug auf die Rentabilität nicht gerade ermutigen, so verdient doch der teilweise hohe Gehalt an Morphin Beachtung. So viel scheint festzustehen, dass Klima und Bodenbeschaffenheit in Deutschland und Österreich für die Opiumgewinnung vorhanden sind, und andererseits, dass sich unsere Lohnverhältnisse für diese Industrie nicht eignen. Es fragt sich aber, ob der Morphingehalt durch eine entsprechende Bodenkultur nicht erhöht und damit der Mohnbau mit Opiumgewinnung doch noch lohnend gemacht werden kann. Ein sehr geeignetes Versuchsfeld dazu scheinen mir die Berliner Rieselfelder, auf welche ich zum beregten Zweck die Aufmerksamkeit lenken möchte, zu sein. Ich selbst habe mit Kulturversuchen zu Hause begonnen, darf aber vorläufig nicht daran denken, dieselben in nächster Zeit zum Abschluss zu bringen. Ich hoffe aber,

*) S. 268.

Ihnen wenigstens später einmal Mitteilungen über die erzielten Ergebnisse machen zu können.

Es kommt mir zum Schluss noch zu, allen denen, welche mich bei meiner Arbeit unterstützten, insonderheit Herrn Hofrat Dr. *Aug. Vogl* in Wien, Herrn Geh. Regierungsrat Dr. *Poleck* in Breslau, Herrn Apoth. und Gremialvorstand *Alois Kremel* in Wien und Herrn Dr. *Th. Waage* in Berlin hierdurch meinen aufrichtigsten Dank auszudrücken.

Mit Vorstehendem haben unsere wissenschaftlichen Arbeiten über **O p i u m** vorläufig ihren Abschluss gefunden.

Nachstehend geben wir noch die Werte wieder, welche wir bei der Untersuchung des Opiums als Drogue erhielten. Die Proben mit zu niederem Morphingehalt wurden natürlich beanstandet.

Opium verschiedener Abstammung.

	Bestimmungen	
pCt Wasser	29	7,35—24,13
pCt Asche	5	4,15— 4,95
pCt Morphin	43	5,40—15,82
Sämtliche Bestimmungen	77	

Hiermit schliessen wir das Kapitel „Opium“.

Öle, ätherische.

Die Untersuchung der ätherischen Öle ist hier nur bis zu einem gewissen Grad gepflegt, aber nicht zum besonderen Studium gemacht worden. Ja auch zu den kleinen Arbeiten, welche wir vorlegen können, wurden wir nur veranlasst durch den Umstand, dass wir über einige selbstdestillierte Öle, welche wir bei der Herstellung der kon-

zentrierten aromatischen Wässer erhalten, verfügen können. Wir lassen eine diesbezügliche Studie hier folgen und erwähnen noch nebenbei, dass unsere Versuche, in alkoholischer Lösung der Öle bei Zusatz von Wasser den Punkt der eintretenden Trübung, ferner die Alkohollöslichkeit der einzelnen Öle festzustellen, zu günstigen Ergebnissen nicht geführt haben, weshalb wir diese sehr umfanglichen Studien auf sich beruhen lassen und nur auf die Originalarbeiten verweisen.*)

Olea aetherea.**)

Da wir einen Teil der von uns verbrauchten ätherischen Öle selbst herstellen, zum Teil sogar als Nebenprodukt gewinnen, so bot sich uns Gelegenheit, das von dem um unsern Stand so verdienten Herrn *Kremel* auf der Naturforscherversammlung in Köln für die Prüfung der Olea aetherea empfohlene *Hübische* Verseifungsverfahren an unzweifelhaft echten Produkten zu erproben. Die meisten Öle destillierten wir aus frischen Kräutern, also im Sommer, weshalb wir nur über diejenigen wenigen Nummern, welche uns die Fabrikation in der Zeit von Oktober bis Dezember an die Hand gab, verfügen konnten.

Es war anzunehmen, dass beim Abtreiben durch den direkten Dampfstrahl das zuerst übergehende Öl anderer Zusammensetzung war, wie das später destillierte. Wir fraktionierten also und teilten in einen Vor- und einen Nachlauf, trennten aber ganz beliebig, weil die zu erwartenden Gesamtausbeuten vorher nicht bemessen werden konnten. Nachdem wir Vor- und Nachlauf sofort nach der Gewinnung nach *Kremel* bestimmt hatten, mischten wir beide und wiederholten mit der Mischung die Prüfung. Um zu sehen, ob sich die Zahlen beim Altern ändern, bewahrten wir von jedem Öl eine Probe und eine weitere in 10 Teilen Alkohol gelöst im Dunkeln und in fest verschlossener Flasche auf. Letzteren Versuch machten wir, weil sich nach unseren Erfahrungen die alkoholischen Lösungen der ätherischen Öle besser halten, wie die reinen Öle. Wir erinnern für diesen Fall an das durch Lagern herbeigeführte Besserwerden von Kölnisch-Wasser, Likören u. s. w. wenn auch die Bildung von sehr kleinen Mengen bis jetzt noch unbekannter Äther angenommen werden darf.

Die nebenstehende Zusammenstellung enthält die auf solche Art gefundenen Werte.

Die Zahlen stimmen bei den 3 ersten Ölen nicht übel zu einander; auch lässt die Haltbarkeit nichts zu wünschen übrig.

*) Helfenb. *Annal.* 1889, 100. 1890, 76.

***) Helfenb. *Annal.* 1888, 114.

Atherische Öle eigener Destillation	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Oleum Absinthii:			
Vorlauf	2,8	100,8	103,6
Nachlauf	4,2	109,2	113,4
Die Bestimmung der Mischung wurde übersehen.			
Oleum Cascariillae:			
Vorlauf	1,4	8,4	9,8
Nachlauf	2,8	11,2	14,0
Mischung frisch	—	—	—
„ nach 11 Wochen	2,8	11,2	14,0
Alkoh. Lösung nach 11 Wochen	2,8	11,2	14,0
1. Oleum Chamomillae:			
Vorlauf	25,2	14,0	39,2
Nachlauf	42,0	5,6	47,6
Mischung beider frisch	32,0	11,2	43,2
2. Oleum Chamomillae:			
Vorlauf	5,6	11,2	16,8
Nachlauf	29,4	11,2	40,6
Mischung beider frisch	29,4	11,2	40,6
„ nach 3 Monaten	30,8	11,2	42,0
Alkoh. Lös. „ 3 „	30,8	8,4	39,2
Bei 2. liessen wir nur einige Gramm vorlaufen, sodass der Nachlauf der Mischung gleich war.			
Oleum Menthae piperitae:			
Vorlauf	1,4	42,0	43,4
Nachlauf	18,2	29,4	47,6
Alk. Lös. d. Mischung nach 4 Wochen	1,4	28,0	29,4
„ „ „ „ „ 12 „	2,8	19,6	22,4
Die Untersuchung der frischen, reinen Mischung, ebenso das Aufbewahren einer Probe davon wurde übersehen.			
Oleum Foeniculi:			
Vorlauf	2,8	2,8	5,6
Nachlauf	2,8	5,6	8,4
Mischung am andern Tag	1,4	2,8	4,2
„ nach 4 Wochen	2,8	5,6	8,4
Alkoh. Lös. „ 4 „	2,8	2,8	5,6
Oleum Petroselini	1,4	11,2	12,6
Oleum Sabinae	1,8	6,5	8,3

Da Herr *Kremel* seine Untersuchungen an bezogenen Ölen vornahm, so konnte es zum besseren Vergleich dienen, wenn wir dieses Beispiel nachahmten. Die auf Lager bei uns befindlichen Öle sind von Herren *Schimmel & Co.* in Leipzig bezogen und standen somit zur Verfügung; andererseits ersuchten wir Herrn *Heinrich Haensel* in Pirna um gütige Überlassung a) einiger seiner konzentrierten Öle, b) derjenigen natürlichen Öle, aus welchen er die Konzentrate herstellte, c) der Terpene, welche hierbei restierten. Um die von uns gefundenen Werte mit den von Herrn *Kremel* festgestellten besser vergleichen zu können, werden wir die *Kremel*schen Werte den unserigen in besonderer Rubrik beifügen. Wir untersuchten nicht so viele Öle, wie Herr *Kremel*; aber wir hoffen, Versäumtes später nachzuholen.

Dass unter „Säurezahl“ die Milligramme KHO gemeint sind, welche bei einfacher Titration eines in Weingeist gelösten 1 g Öl und unter „Esterzahl“ der Verbrauch an mg KHO beim Zurück-Titrieren des mit alkoholischer Lauge gekochten („verseiften“) 1 g Öl nach Abzug der Säurezahl gemeint sind, dürfen wir als bekannt voraussetzen. Durch Addition von „Säure- und Esterzahl“ erhält man die „Verseifungszahl“.

Der Sicherheit wegen machten wir noch verschiedene Versuche mit längerem und kürzerem Kochen bei Anwendung der Rückflusskühlung, um zu sehen, ob etwa durch den Überschuss von Ätzkali Zersetzungen hervorgerufen würden. Wir konnten aber sogar nach einstündigem Kochen keine anderen, wie die bei kurzem Erhitzen erhaltenen Ziffern feststellen. In dieser Beziehung scheint also die Methode kein Vorwurf zu treffen; ob dagegen die Öle selbst nicht zu wandelbar sind, um einer quantitativen Untersuchung unterworfen werden zu können, ist eine andere Frage. Wir selbst getrauen uns in dieser letzteren Beziehung augenblicklich kein Urteil zu; wir gedenken aber später Anhaltspunkte dadurch, dass wir ein und dieselben Öle wiederholt prüfen, zu beschaffen. Als ein Übelstand erscheint es uns aber schon jetzt, 1. dass sich die Grenze zwischen der Säure- und der Esterzahl bei der Bestimmung zu wenig markiert und 2. dass man fast durchweg mit zu niederen Ziffern zu rechnen hat.

Als Schluss dieser Arbeit erlauben wir uns noch die spezifischen Gewichte von 10 terpenhaltigen und den daraus gewonnenen terpenfreien Ölen vorzulegen. Die Bestimmungen sind von Herrn *Heinrich Haensel* in Pirna, dem Fabrikanten der terpenfreien Öle, auf unseren Wunsch ausgeführt. Die Zahlen repräsentieren die Mittelwerte aus verschiedenen Wägungen.

Name	Bezugsquelle	Säurezahl		Esterzahl		Verseifungszahl		Niederste und höchste Verseifungszahl
		Heifenberg	Kremel	Heifenberg	Kremel	Heifenberg	Kremel	
Ol. Anisi vulg. Russ.	Schimmel & Co.	0,5	—	4,6	—	5,1	—	5,1
Ol. Aurant. cort. naturell.	Heinrich Haensel	1,8	—	3,7	—	5,5	—	naturell
Terpenfrei daraus.	"	1,8	—	11,2	—	13,0	—	5,5—12,4
Ol. Aurant. cort. terpenfrei	"	0,5	—	0,9	—	1,4	—	terpenfrei:
" naturell.	Metzner & Otto	—	1,5	—	12,5	—	14,0	13,0—14,0
" naturell.	"	—	0,0	—	12,4	—	12,4	
Ol. Bergamott. Ia. Reggio.	Schimmel & Co.	1,8	—	62,3	—	64,1	—	64,1—102,3
" Ia.	Metzner & Otto	—	1,6	—	100,7	—	102,3	
" Messina.	Strubecker & Holluber	—	2,2	—	85,4	—	87,6	
"	Rössler-Prag	—	1,4	—	77,0	—	78,4	
Ol. Calami.	Gelbe & Co.	8,4	—	24,2	—	32,6	—	2,4—32,6
"	Schimmel & Co.	—	2,4	—	6,4	—	8,8	
"	Metzner & Otto	—	2,4	—	0,0	—	2,4	
Ol. Caryophyll. naturell.	Heinrich Haensel	15,8	—	0,0	—	15,8	—	naturell:
terpenfrei daraus.	"	20,5	—	0,0	—	20,5	—	10,9—30,4
" naturell.	Schimmel & Co.	13,8	—	0,0	—	13,8	—	terpenfrei:
" prima.	Metzner & Otto	—	?	—	?	—	30,4	10,9
terpenfrei.	Heinrich Haensel	—	?	—	?	—	10,9	7,7—20,5
aus Nelkenstielen.	Metzner & Otto	—	?	—	?	—	7,7	12,6
Ol. Carvi (Carvol).	Schimmel & Co.	3,7	—	7,4	—	11,1	—	4,8—11,1
"	"	—	0,0	—	8,5	—	8,5	
"	Metzner & Otto	—	2,2	—	2,6	—	4,8	
Ol. Cassiae flor. naturell.	Heinrich Haensel	38,2	—	26,1	—	64,3	—	naturell:
terpenfrei daraus.	"	4,6	—	7,4	—	12,0	—	49,4—64,3
flor. naturell.	Schimmel & Co.	4,6	—	44,8	—	49,4	—	terpenfrei:
terpenfrei.	Heinrich Haensel	—	5,5	—	60,4	—	65,9	12,0—65,9

Name	Bezugsquelle	Säurezahl		Esterzahl		Verseifungszahl		Niederste und höchste Verseifungszahl
		Helfenberg		Helfenberg		Helfenberg		
		Kremel	Kremel	Kremel	Kremel	Kremel	Kremel	
Ol. Chamomill. vulgar.	Selbst destilliert	32,0	—	11,2	—	43,2	—	21,6—43,2
” ” ”	”	29,4	—	11,2	—	40,6	—	
” ” ”	Metzner & Otto	30,8	21,6	11,2	0,0	42,0	21,6	
{ Ol. Citri naturell.	Heinrich Haensel	1,4	—	7,4	—	8,8	—	naturell: 6,3—8,8 terpenfrei: 34,4—36,1
” ” terpenfrei daraus.	”	1,8	—	32,6	—	34,4	—	
Terpen daraus.	”	1,4	—	5,6	—	7,0	—	
{ Ol. Citri naturell.	Schimmel & Co.	0,9	—	7,4	—	8,4	—	36,1 6,3
” ” terpenfrei.	Heinrich Haensel	—	1,2	—	35,9	—	—	
” ” naturell.	Metzner & Otto	—	0,0	—	6,3	—	—	
{ Ol. Coriandri naturell.	Heinrich Haensel	2,8	—	14,9	—	17,7	—	naturell: 9,3—17,7 terpenfrei: 16,3—16,7
” ” terpenfrei daraus.	”	0,9	—	15,8	—	16,7	—	
Terpen daraus.	”	0,9	—	7,4	—	8,3	—	
{ Ol. Coriandri naturell.	Schimmel & Co.	—	2,0	—	7,3	—	9,3	—
” ” terpenfrei.	Heinrich Haensel	—	0,0	—	16,3	—	16,3	
” ” naturell.	”	—	—	—	—	—	—	
{ Ol. Foeniculi naturell.	Heinrich Haensel	0,5	—	0,0	—	0,5	—	naturell: 0,0—8,4 terpenfrei: 3,4—4,6
” ” terpenfrei daraus.	”	0,9	—	3,7	—	4,6	—	
Terpen daraus.	”	0,9	—	0,9	—	1,8	—	
{ Ol. Foeniculi naturell.	selbst destilliert	1,4	—	2,8	—	4,2	—	—
” ” ” 4 W. alt	”	2,8	—	5,6	—	8,4	—	
” ” ”	”	0,9	—	2,8	—	3,7	—	
{ Ol. Foeniculi naturell.	Schimmel & Co.	—	0,0	—	0,0	—	0,0	0,0 3,4
” ” terpenfrei.	Metzner & Otto	—	0,0	—	3,4	—	—	
” ” naturell.	Heinrich Haensel	—	—	—	—	—	—	
{ Ol. Hyssopi.	Schimmel & Co.	5,1	—	12,1	—	17,2	—	17,2
” ” bacc. naturell.	”	—	—	—	—	—	—	
Terpen daraus.	”	—	—	—	—	—	—	
{ Ol. Juniperi bacc. naturell.	Heinrich Haensel	0,5	—	3,7	—	4,2	—	naturell: 2,3—16,4
” ” terpenfrei daraus.	”	0,9	—	12,1	—	13,0	—	
Terpen daraus.	”	0,5	—	1,8	—	2,3	—	

Ol. Juniperi naturell	Schimmel & Co.	0,5	—	1,8	—	2,3	—	terpenfrei: 11,3—13,0
„ „	Metzner & Otto	—	0,0	—	7,4	—	7,4	—
„ „	Strubecker & Holluber	—	0,0	—	16,4	—	16,4	—
„ „ terpenfrei	Heinrich Haensel	—	0,0	—	11,3	—	11,3	—
Ol. Lavendul. naturell	Heinrich Haensel	0,9	—	60,7	—	61,6	—	naturell: 41,4—96,0
„ „ terpenfrei daraus	„	0,9	—	38,8	—	39,7	—	terpenfrei: 32,6—39,7
„ „ naturell	Schimmel & Co.	0,5	—	57,8	—	58,3	—	—
„ „ Mitcham	Metzner & Otto	—	0,0	—	41,4	—	41,4	—
„ „ Gallic.	Mero & Boiveau	—	0,0	—	60,4	—	60,4	—
„ „ „	Strubecker & Holluber	—	0,0	—	76,7	—	76,7	—
„ „ Quintessenz	Mero & Boiveau	—	0,0	—	78,2	—	78,2	—
„ „ Mont-Blanc	Metzner & Otto	—	2,5	—	98,3	—	98,3	—
„ „ la. Quintessenz	Schimmel & Co.	—	0,0	—	96,0	—	96,0	—
„ „ terpenfrei	Heinrich Haensel	—	0,0	—	32,6	—	32,6	—
Ol. Ligni Cedri	Gele & Co.	1,8	—	4,6	—	6,4	—	5,3—6,4
„ „	Schimmel & Co.	—	2,2	—	3,1	—	5,3	—
Ol. Ligni Santal Ostind.	Schimmel & Co.	2,8	—	5,6	—	8,4	—	4,1—8,4
„ „	Metzner & Otto	—	0,5	—	3,6	—	4,1	—
Ol. Majoranae	Schimmel & Co.	0,9	—	13,8	—	14,7	—	—
Ol. Menth. crisp. Germ.	Schimmel & Co.	1,8	—	11,2	—	13,0	—	12,2—16,1
„ „ Americ.	Metzner & Otto	—	0,0	—	16,1	—	16,1	—
„ „ Germ.	„	—	0,0	—	12,2	—	12,2	—
Ol. Menth. pip. naturell Germ.	Heinrich Haensel	0,5	—	12,1	—	12,6	—	naturell: 12,6—40,3
„ „ terpenfrei daraus	„	0,5	—	13,0	—	13,5	—	—
„ „ Terpen daraus	„	0,5	—	1,8	—	2,3	—	—

	terpenhaltig	terpenfrei
Cassiaöl	1,0650	1,0560
Citronenöl	0,8575	0,8980
Corianderöl	0,8740	0,8825
Fenchelöl	0,9685	0,9815
Lavendelöl	0,8925	0,8955
Nelkenöl	1,0595	1,0660
Pfefferminzöl	0,9070	0,9085
Pomeranzenöl	0,8545	0,8980
Rosmarinöl	0,8915	0,9525
Wacholderbeeröl	0,8705	0,9160

Durch das Entfernen der Terpene nimmt das Gewicht der Öle zu, die einzige Ausnahme davon macht das Cassiaöl.



Paraffine und Vaseline.

Von beiden Gattungen kommen hier verschiedene Qualitäten zur Verwendung und Untersuchung. Je nach Verwendung zu medizinischen, kosmetischen oder technischen Zwecken stellen wir verschiedene Anforderungen bei der Untersuchung und führen nachstehend die mit den einzelnen Sorten erhaltenen Werte auf.

Ceresin.

Schmelzpunkt in °C.	216 Best.	60,0 — 82,0
Erstarrungspunkt in °C.	6 "	68,0 — 80,5
Spez. Gew. b. 15° C.	5 "	0,913— 0,922
Säurezahl	1 "	4,61
Esterzahl	1 "	0,00
Verseifungszahl	— "	4,61

Paraffinum.

(Aus Braunkohlen).

Schmelzpunkt in °C.	53 Best.	46—60,5
---------------------	----------	---------

Paraffinum liquidum D. A. III.

Spez. Gew. b. 15 ⁰ C.	95 Best.	0,873—0,885
----------------------------------	----------	-------------

Die Ph. G. II verlangte bekanntlich nur ein spez. Gew. von 0,840.

Paraffinum liquidum flavum.

Spez. Gew. b. 15 ⁰ C.	4 Best.	0,899—0,909
----------------------------------	---------	-------------

Paraffinum solidum D. A. III.

Schmelzpunkt in ⁰ C.	69 Best.	60—81
Erstarrungspunkt in ⁰ C.	4 „	72—80

Vaselinum viscosum flavum.

Säurezahl	2 Best.	0,22—0,33
-----------	---------	-----------

Im Ganzen führten wir 456 Bestimmungen aus.

**Vegetabilien.**

Die pharmakognostische Prüfung der verschiedenen Vegetabilien führen wir nach allgemeinen Regeln aus und, wo besondere Vorschriften vorhanden sind, nach dem D. A. III; aber in einzelnen Fällen halten wir eigene bestimmte Verfahren ein und gehen dabei von lufttrockenen Pflanzenteilen aus. Wir stellen z. B. den Gehalt an wässrigem oder alkoholischem Extrakt, bei einzelnen an Alkaloid usw. fest. Soweit die Vegetabilien für die Extraktfabrikation bestimmt sind, ist bei dem Einkauf für uns die Ergiebigkeit an Extrakt massgebend. Wir halten hierbei nachstehende Verfahren ein:

Wässeriges Extrakt.

10 g zerkleinerte Pflanzenteile
 übergießt man in einem gewogenen Becherglas mit
 100,0 siedendem Wasser,
 lässt unter öfterem Umrühren eine Stunde stehen, ergänzt dann
 das verdunstete Wasser und filtriert durch ein trockenes Filter.

20 ccm Filtrat (2 g Pflanzenteile)
 dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet den
 Rückstand bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

Man multipliziert dasselbe mit 50 und erhält damit den
 Prozentgehalt an trockenem wässerigem Extrakt.

Alkoholisches Extrakt.

10 g zerkleinerte Pflanzenteile
 übergießt man in einem gewogenen Kolben mit
 100 ccm eines Gemisches, welches aus 1 Teil Weingeist von
 90 pCt und 2 Teilen Wasser besteht, verkorkt den Kolben und
 stellt ihn zurück, schüttelt aber den Inhalt alle 2—3 Stunden
 um. Nach 24 Stunden filtriert man durch ein trockenes Filter,
 dampft

20 ccm Filtrat (2 g Pflanzenteile)
 in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet den Rückstand
 bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht. Dieses mit 50
 multipliziert giebt den Prozentgehalt an weingeistigen Extrakt.

Speziell für Süssholz halten wir die folgende Methode zur Be-
 stimmung des Extraktes und zur Bestimmung des Glycyrrhizins ein.

Bestimmung des wässerigen Extraktes bei Süssholz.

10 g möglichst fein zerschnittene oder zerstoßene Wurzel
 übergießt man in einem gewogenen Gefässe mit 300 g kaltem
 Wasser und lässt unter öfterem Umrühren eine Stunde bei ge-
 wöhnlicher Temperatur stehen. Darauf erhitzt man allmählich
 bis zum Sieden und lässt nach Beginn des Siedens noch $\frac{1}{2}$ Stunde
 kochen. Man ergänzt das verdampfte Wasser so weit, dass das
 Gesamtgewicht 210 g beträgt, lässt erkalten und kontrolliert das
 Gewicht nach dem Erkalten nochmals. Während des Kochens
 und Erkalteins rührt man öfter um. Man lässt dann absetzen

und bringt das Ganze auf ein trocknes Filter. 20 ccm Filtrat, = 1 g Wurzel, dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

Bestimmung des Glycyrrhizins im Süssholz-Extrakt nach Kremel.

5,0 g Extrakt löst man in 50,0 ccm Wasser, filtriert die Lösung und versetzt das Filtrat mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure D. A. III. Den entstandenen Niederschlag sammelt man auf einem kleinen Filter und wäscht ihn hier gut aus. Man löst ihn dann in Ammoniak, dampft die Lösung in gewogenem Schälchen ein und trocknet den Rückstand bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

Bestimmung der Menge ätherischen Senföles, die sich beim Behandeln des Senfsamens mit Wasser entwickelt.

5 g Senfsamen zerquetscht man sorgfältig in einem Mörser, spült mit 100 ccm Wasser in einen etwa 200 ccm fassenden Rundkolben, verschliesst den Kolben gut und stellt 2 Stunden bei 20—25° C zurück. Man setzt dann 10 g Spiritus hinzu, verbindet mit einem Liebig'schen Kühler, legt einen etwa 200 ccm fassenden Kolben mit 30 ccm Ammoniakflüssigkeit und an diesen einen zweiten Kolben mit 20 ccm Ammoniakflüssigkeit vor und destilliert 50—60 ccm in der Weise über, dass das Destillat durch die hintereinander vorgelegten Flüssigkeiten streichen muss. Den Kühler spült man mit etwas Wasser nach und versetzt den Inhalt beider Vorlagen mit überschüssigem Silbernitrat. Das Zusammenballen des Schwefelsilbers beschleunigt man durch Umschwenken und setzt dann so viel Wasser hinzu, dass beide Kolben ganz voll werden. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, sammelt man ihn auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn gut aus und trocknet ihn bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht. Das Schwefelsilber ergibt, wenn man es mit 0,4301 multipliziert, die Menge des ätherischen Senföles.

Die Werte, welche wir mit vorstehenden Methoden erhielten, bringen wir in nachstehenden Zusammenstellungen:

Cortices.**Cortex Cascarae Sagradae.**

Trockenes wässriges Extrakt: 22,70—29,45 pCt (15 Best.).

Cortex Cascarillae.

Trockenes wässriges Extrakt: 4,80—13,25 pCt (18 Best.).

Eine gute Rinde muss mindestens 10 pCt trockenes wässriges Extrakt liefern.

Cortex Chinae succirubrae.

Trockenes wässriges Extrakt: 11,10—26,00 pCt (28 Best.).

Trockenes alkoholisches Extrakt: 24,00—39,50 pCt (6 Best.).

Alkaloide: 0,96—6,30 pCt.

Rinden, welche unter 5 pCt Alkaloide oder unter 16 pCt trockenes wässriges Extrakt lieferten, wurden beanstandet.

Cortex Cinnamomi Ceylanici.

Trockenes alkoholisches Extrakt: 12,60 pCt.

Cortex Cinnamomi sinensis.

Trockenes alkoholisches Extrakt: 4,375—7,25 pCt (6 Best.).

Bei dem chinesischen Zimt haben sich die Verhältnisse sehr verschlechtert. Während noch vor wenigen Jahren Rinden mit 10 pCt Gehalt an alkoholischem Extrakt fast zur Regel gehörten, sind solche in den letzten Jahren äusserst selten geworden. Wir mussten infolgedessen mit unseren Anforderungen erheblich zurückgehen und beanspruchen als Minimum 5 pCt. Rinden mit noch niederen Prozentsätzen werden zurückgewiesen.

Cortex Condurango.

Trockenes alkoholisches Extrakt: 9,00—14,00 pCt (6 Best.).

Es muss mindestens ein Prozentsatz von 10 beansprucht werden.

Cortex Granati radicis.

Trockenes alkoholisches Extrakt: 20,50—28,50 pCt (3 Best.).

Folia.

	Best.	pCt trockenes wässe- riges Extrakt	pCt Alkaloid	Be- merkungen
Folia Belladonnae	19	$\frac{13}{23,90-32,90}$	$\frac{6}{0,24-0,36}$	—
„ Digitalis	1	38,43	—	—
„ Sennae Alexandrinae	12	24,30—39,50	—	—
„ „ „	3	19,65*—21,70	—	Beanstandet
„ „ Tinevelly	12	25,00—32,65	—	—
„ „ „	2	20,50—21,70	—	Beanstandet
„ Trifolii fibrini	4	30,80—43,56	—	—
„ „ „	1	25,60	—	Beanstandet

* Das Muster von Folia Sennae Alexandrinae, welches nur 19,65 pCt Extraktausbeute lieferte war als Schneide-Abfall angeboten worden; es enthielt 9,00 pCt (!) mineralische Bestandteile (Sand).

Folia Belladonnae.

Trockenes wässriges Extrakt: 23,90—32,90 pCt (13 Best.).

Alkaloid: 0,240—0,360 pCt (6 Best.).

Folia Digitalis.

Trockenes wässriges Extrakt: 38,43 pCt (1 Best.).

Folia Sennae Alexandrinae.

Trockenes wässriges Extrakt: 24,30—39,50 pCt (12 Best.).

Folia Sennae Tinevelly.

Trockenes wässriges Extrakt: 25,00—32,65 pCt (12 Best.).

Folia Trifolii fibrini.

Trockenes wässriges Extrakt: 30,80—43,56 pCt (4 Best.).

* * *

Da die Untersuchung der Pflanzenstoffe in vorstehender Weise erst in neuerer Zeit von uns eingeführt worden ist, so können obige Werte nur als vorläufige, nicht aber als normale gelten; zu letzteren mögen sie aber einen bescheidenen Anfang bilden.

Fructus.

Fructus Juniperi:	28,00—41,00 (24 Best.)	} pCt trockenes wässriges Extrakt.
— Rhamni cathart., getrocknete:	36,50—42,40 (3 Best.)	
— Sambuci, getrock.: 33,18—43,77 (7 Best.)		

Fructus Tamarindorum.**a) Calcutta.**

		Bestimmungen	
pCt trockenes,	wässriges Extrakt	18	34,49—67,65
pCt Invertzucker		19	18,10—33,46
pCt Weinsäure		19	8,62—15,93

b) Madras.

pCt trockenes,	wässriges Extrakt	1	43,30
pCt Invertzucker		1	25,50
pCt Weinsäure		1	11,40

c) Barbados.

pCt trockenes,	wässriges Extrakt	2	41,00—52,70
pCt Zucker		2	28,91—46,82
pCt Weinsäure		2	3,60— 5,20

Vom Jahre 1893 an wurden nur Calcutta Tamarinden untersucht und alle Zahlen auf kernfreie Substanz berechnet. Nachstehend die Werte.

pCt Kerne		19	2,40—12,96
pCt kernfreie Substanz		—	87,04—97,60
pCt trockenes,	wässriges Extrakt	32	39,00—57,72
pCt Invertzucker		29	19,28—37,00
pCt Weinsäure		19	9,85—15,52

Wegen zu hohen Kerngehaltes wurden folgende 2 Muster beanstandet.

	Bestimmungen	
pCt Kerne	2	18,80—33,60
pCt kernfreie Substanz	—	66,40—81,20
pCt trockenes wässriges Extrakt	2	51,40—54,30
pCt Invertzucker	2	32,41—32,81
pCt Weinsäure	2	10,13—13,95
Sämtl. Bestimmungen	172	

Herbae.

Herba Absinthii.

Trockenes weingeistiges Extrakt: 20,10—25,70 pCt (2 Best.).

Herba Hyoscyami.

Feuchtigkeit: 9,40—14,00 pCt (4 Best.).

Trockenes wässriges Extrakt: 24,90—31,10 pCt (9 Best.).

Alkaloid: 0,105—0,188 pCt (10 Best.).

Herba Cardui benedicti.

Wässriges Extrakt: 18,00—21,40 pCt (2 Best.).

Zum Bilsenkraut sei bemerkt, dass wir besonderen Wert auf eine schön grüne Ware legen wegen seiner Verwendung zu zehnfachem Bilsenkrautöl.

Radices, Rhizomata, Tuberae.

Radix Altheae.

Trockenes wässriges Extrakt: 23,5 pCt.

Radix Belladonnae.

Trockenes wässriges Extrakt: 20,00—23,33 pCt (5 Best.).

Das wässrige Extrakt enthält 0,838—1,92 pCt Alkaloid (6 Best.).

Es ist jedenfalls von einer guten Belladonna-Wurzel zu verlangen, dass sie nicht unter 20 pCt trockenes wässriges Extrakt mit einem Mindestgehalt von 1 pCt Alkaloid liefert.

Radix Gentianae.

Trockenes wässriges Extrakt: 31,90—50,36 (5 Best.).

Die hiesige Fabrik wies zuerst auf den Unfug hin,*) welcher von gewissenlosen Händlern mit der Enzianwurzel dadurch getrieben wurde, dass sie derselben durch Fermentation eine rötliche Farbe gaben und zwar auf Kosten der Extraktivstoffe. Dieser Hinweiss hat seiner Zeit bewirkt, dass jetzt wesentlich bessere Wurzeln im Handel sind und dass ein Extraktgehalt von 40 pCt fast zur Regel gehört, während in früheren Jahren 16 bis 20 pCt das übliche waren. Man kann sehr wohl heute 40 pCt als Norm annehmen.

Radix Graminis.

Trockenes wässriges Extrakt: 22,5—32,39 pCt.

Man darf hier mindestens 20 pCt verlangen.

Radix Ipecacuanhae.

Alkaloide: 1,78—2,41 pCt nach Keller (3 Best.)

Radix Liquiritiae.

a) Russische Wurzel:

Trockenes wässriges Extrakt: 28,00—38,50 pCt (89 Best.).

Glycyrrhizin im Extrakt: 16,11—23,70 pCt (8 Best.).

Wir verlangen von einer für unsere Zwecke brauchbaren russischen Wurzel einen Gehalt von mindestens 30 pCt trockenem wässrigem Extrakt und darin mindestens 20 pCt Glycyrrhizin.

b) Spanische Wurzel:

Trockenes wässriges Extrakt: 22,30—34,20 pCt (15 Best.).

Glycyrrhizin im Extrakt: 15,87—26,60 pCt (4 Best.).

Wir haben die Erfahrung gemacht, dass die Unterschiede bei der spanischen Wurzel nicht so gross sind, als bei der russischen, dagegen erreicht die spanische Wurzel im Gehalt an wässrigem Extrakt die russische in den seltensten Fällen.

Radix Ratanhiae.

Trockenes wässriges Extrakt: 8,20—15,60 (7 Best.).

Wir verlangen einen Mindestgehalt von 12 pCt.

*) Helfenberger Annalen 1888, 64.

Radix Rhei.

Trockenes wässriges Extrakt: 28,57—42,05 pCt (11 Best.).

Trockenes alkoholisches Extrakt: 20,8—53,2 pCt (32 Best.).

Von ersterem kann man 35 pCt und von letzterem 40 pCt als Minimum beanspruchen.

Radix Senegae.

Trockenes alkoholisches Extrakt: 21,8—33,9 pCt (26 Best.),

Als Minimum müssen 25 pCt verlangt werden.

Radix Taraxaci.

Trockenes wässriges Extrakt: 18,90—32,05 pCt (4 Best.).

Eine gute Ware muss mindestens 25 pCt liefern.

Radix Valerianae.

Trockenes alkoholisches Extrakt: 10,45—23,05 pCt (23 Best.).

Als Minimum beanspruchen wir 17 pCt.

Rhizoma Hydrastis.

Trockenes alkoholisches Extrakt: 18,90—28,00 pCt (6 Best.).

Als Minimum wird man 22 pCt verlangen dürfen.

Tubera Jalapae.

Resina mit 90prozentigem Alkohol gewonnen und dann mit Wasser ausgewaschen: 4,94—8,14 pCt (4 Best.).

Das deutsche Arzneibuch verlangt sehr richtig einen Mindestgehalt von 7 pCt.

Secale cornutum.

Ausser den eine gute Qualität charakterisierenden äusseren Merkmalen bestimmen wir noch den Gehalt des trockenen wässrigen Extraktes. Wir erhielten nachstehende Werte:

Trockenes wässriges Extrakt: 12,50—16,85 pCt (17 Best.).

Eine Probe, welche nur 9,40 pCt trockenes wässriges Extrakt lieferte, wurde zurückgewiesen.

Semen.**Semen Sinapis.**

Von dieser Droguengattung kommt in der hiesigen Fabrik nur der schwarze Senfsamen zur quantitativen Untersuchung. Da der Senfsamen nur zu Senfpapier verarbeitet wird, so ist sein Gehalt an ätherischem Senföl für uns von grosser Wichtigkeit. Vor dem Einkauf des Senfsamens wird deshalb dieser Gehalt festgestellt, die gleiche Bestimmung nehmen wir aber auch noch einmal nach dem Entölen vor. Wir kontrollieren damit die Arbeit des Entölens, welche Gefahren für die Zerstörung des Myrosins in sich schliesst, und besitzen darin eine Gewähr für die Güte des hiesigen Senfpapieres, das sofort nach der Herstellung in gleicher Weise untersucht wird.

Wir halten das Eingangs erwähnte, ursprünglich zur Untersuchung von Senfpapier bestimmte Verfahren (s. Charta sinapisata) in seiner Modifikation für Senfsamen ein und erlauben uns die Bemerkung, dass sich diese Art der Bestimmung ganz ausgezeichnet bewährt hat. Nachstehend die Werte:

Semen Sinapis.

	pCt ätherisches Senföl	pCt Wasser	pCt fettes Öl
Indischer Senf	$\frac{47}{0,63-1,05}$	$\frac{2}{5,56-7,60}$	$\frac{2}{26,83-29,40}$
Russischer Senf	$\frac{4}{0,54-0,92}$	—	—
Sarepta Senf	$\frac{1}{0,62}$	$\frac{1}{8,00}$	$\frac{1}{26,00}$
Holländischer Senf	$\frac{1}{1,07}$	—	—
Elsässer Senf	$\frac{1}{0,60}$	—	—
Italienischer Senf	$\frac{2}{0,73-0,80}$	—	—
Levantiner Senf	$\frac{1}{1,14}$	—	—

Einige Muster Indischer Senf mit einem Gehalt unter 0,60 pCt wurden beanstandet.

Wir haben den Eindruck gewonnen, dass das Vaterland für die Güte einer Senfsaat nicht unbedingt massgebend ist und dass die Schwankungen in den Qualitäten auf mehr oder weniger sorgfältige Behandlung beim Trocknen des Samens mindestens mit demselben Recht zurückgeführt werden dürfen, als auf Boden- und klimatische Verhältnisse.

Wachs.

Cera.

Es kamen in den weitaus meisten Fällen Bienenwachs und in geringerem Mass verschiedene Sorten von Pflanzenwachs zur Untersuchung. Auch in der Wachs-Untersuchung hat sich durch die *Hübl*sche Methode ein grosser Umschwung vollzogen. Während früher Schmelzpunkt und das spezifische Gewicht — von einer Reihe unzuverlässiger Einzelreaktionen darf wohl abgesehen werden — die einzigen Anhalte lieferten, that *Hübl* mit der Bestimmung der Säure und Esterzahl einen so grossen Schritt vorwärts, dass damit die Frage als gelöst gelten durfte, ja darf, denn es ist bis heute etwas besseres noch nicht an die Stelle des *Hübl*schen Verfahrens getreten. Wir haben aber die Bestimmung des spezifischen Gewichts und in Zweifelfällen des Schmelzpunktes beibehalten und sahen uns dazu veranlasst, weil mit der Entwicklung der Ceresin-Industrie die Verwendung dieses interessanten Stoffes zur Verfälschung von Bienenwachs fast gleichen Schritt hielt. Gerade in diesen Fällen leistet das spezifische Gewicht neben den *Hübl*schen Zahlen ganz ausgezeichnete Dienste, so dass es dem Fälscher sehr erschwert ist, durch besondere Zusätze die verschiedenen Werte in normalen Grenzen abzustimmen. Der Schmelzpunkt wurde in der Regel von uns herangezogen zur Charakteristik der weicheren Bienenwachssorten aus tropischen Zonen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde zu jeder Zeit verschiedenartig ausgeführt. Wir hielten früher die *Hager*sche Schwimmprobe ausschliesslich ein und haben damit immer gute Resultate erhalten. Neuerdings wenden wir ein anderes Verfahren an. Beide Methoden werden hier eine Stelle finden.

Zu 1. Man schmilzt etwas Wachs in einem Porzellanschälchen oder Becherglas mit Ausguss und lässt dann Tropfen für Tropfen (etwa 12) in Alkohol von 96 pCt oder auf eine Glasplatte fallen. Bei dieser Operation hat man das Schälchen der Oberfläche des Alkohols bezw. der Glasplatte möglichst nahe zu bringen. Darauf stellt man sich 12 Alkohol-Wassermischungen her, welche bei 15° C die spezifischen Gewichte 0,959, 0,960, 0,961 u. s. w. bis 0,970 zeigen. Nachdem die Wachspen 24 Stunden bei 15—20° C gelegen haben, bringt man die verdünnten Alkohole genau auf eine Temperatur von 15° C und wirft der Reihe nach einige Perlen hinein. Dieselben haben das spezifische Gewicht desjenigen Alkohols, in welchem sie in der Schwebe bleiben. Bei der Auswahl der Perlen hat man darauf zu achten, dass sie keine Luftblasen einschliessen und dass ihnen auch keine anhängen.

Das Deutsche Arzneibuch spricht bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes unter *Cera flava* von einem „Stückchen Wachs“ und unter *Cera alba* nur von „Wachs“. Dies kann nur so verstanden werden, dass man sich einfach ein Stückchen abbrechen oder abschlagen soll. Derartige Stückchen haben aber meist rauhe Flächen und halten daher leicht Luftblasen fest. Ferner lässt das Arzneibuch das Wachs in eine Mischung aus 2 Teilen Weingeist und 7 Teilen Wasser bezw. 1 Teil Weingeist und 3 Teilen Wasser bringen und dann so lange Wasser zutropfeln, bis das Wachs in der Mitte der Flüssigkeit schwebt. Hierdurch entsteht leicht ein Fehler, da sich durch des Zutropfeln von Wasser immer wieder Luftblasen bilden und an das Wachs ansetzen.

Das neuere von uns eingehaltene Verfahren besteht in dem Wägen eines Wachskegels unter Wasser nach dem Prinzip der Mohrschen Senkwage in folgender Weise:

Wir benützen die hierfür eingerichtete Mohr-Westphalsche Wage und stellen den dabei notwendigen Wachskegel so her, dass wir das geschmolzene Wachs in ein in einem kleinen Glastrichter befindliches glattes Filter aus Postpapier giessen. Ganz wie bei den zur Schwimprobe notwendigen Perlen muss man auch dem Wachskegel mindestens 24 Stunden Zeit bei 15—17° C zur Kontraktion lassen. Die erhaltenen Werte stimmen mit den nach Hager gewonnenen gut überein. Nur muss man darauf achten, dass der Wachskegel während des Schwimmens unter Wasser frei von anhängenden Luftbläschen ist.

Das Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Gewichte von festen Körpern vermittle der Mohrschen Senkwage ist so bekannt, dass es an dieser Stelle genügt, die Anwendung derselben auf Wachs kurz zu skizzieren:

Man lässt das Wageschälchen ausserhalb des in einem Becherglas befindlichen Wasser 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 den im Wasser befindlichen Bügel und bestimmt den Auftrieb ($= v$), so erhält man das spezifische Gewicht direkt durch Division nach der bekannten Formel

$$s = \frac{v}{p}.$$

Nachstehend die Zusammenstellungen der erhaltenen Werte:

A. Bienenwachs.

Cera alba.

	Bestimmungen	
Schmelzpunkt in $^{\circ}$ C	1	64 $^{\circ}$ C
Spez. Gew. b. 15 $^{\circ}$ C	50	0,962— 0,970
Säurezahl	55	17,17 —24,27
Esterzahl	55	70,00 —79,80
Verseifungszahl	—	90,40 —99,40

Beanstandet.

Spez. Gew. b. 15 $^{\circ}$ C	23	0,945— 0,968
Säurezahl	28	16,33 — 37,07
Esterzahl	28	48,07 — 82,10
Verseifungszahl	—	67,66 —102,60
Sämtliche Bestimmungen	240	

Cera flava.

	Bestimmungen	
Spez. Gew. b. 15 $^{\circ}$ C	767	0,960— 0,968
Säurezahl	740	17,73 —23,80
Esterzahl	740	69,00 —78,40
Verseifungszahl	—	88,00 —98,94
Schmelzpunkt in $^{\circ}$ C	88	63,5 —66,0
Erstarrungspunkt in $^{\circ}$ C	31	61,0 —63,5
pCt in Spiritus unlöslich	4	0,6 — 1,2
pCt Wasser-Gehalt	2	3,05 — 7,55
Jodzahl	4	9,91 —10,97

Beanstandet.

Spez. Gew. b. 15° C	54	0,934 — 0,980
Säurezahl	54	9,03 — 74,60
Esterzahl	54	18,70 — 92,23
Verseifungszahl	—	45,47 — 108,89
Schmelzpunkt in ° C	2	57,0 — 63,5
Sämtliche Bestimmungen	2540	

B. Pflanzenwachs.**Cera japonica.**

	Bestimmungen	
Schmelzpunkt in ° C	53	47,5 — 59,0
Spez. Gew. b. 15° C	5	0,976 — 0,992
Säurezahl	46	10,36 — 22,49
Esterzahl	46	179,20 — 207,20
Verseifungszahl	—	196,73 — 226,70
Sämtliche Bestimmungen	150	

Carnauba Wachs.

	echt		verfälscht	
Spez. Gew. b. 15° C	1	0,985	1	0,915
Schmelzpunkt in ° C	1	85,0	1	73,0
Säurezahl	1	3,83	1	0
Esterzahl	1	75,60	1	11,20
Verseifungszahl	1	79,43	1	11,20

Belladi-Wachs.

	Bestimmungen	
Spez. Gew. b. 15° C	1	0,961
Säurezahl	1	18,00
Esterzahl	1	67,20
Verseifungszahl	1	85,20

Dika-Fett.

Borneo.

Schmelzpunkt b. ° C	1 Best.	29
Jodzahl	1 „	31,30
Säurezahl	1 „	17,30

Westafrika.

Schmelzpunkt b. ° C	1 „	29
Jodzahl	1 „	30,90
Säurezahl	1 „	19,60

Pflanzenwachse, durch Destillation gewonnen aus

	Säure- zahl	Ester- zahl	Ver- seifungs- zahl	
Kamillen	0	28,0	28,0	
	0	27,0	27,0	
Lindenblüten	0	28,0	28,0	Spez. Gew. b. 15° C 0,903
	0	22,08	22,08	Schmelzp. 45,5° C Erstarrungsp. 42,7° C
Fliederblüten	0	22,40	22,40	Spez. Gew. b. 15° C 0,867
	0	22,40	22,40	„ „ „ „ „ 0,864
	0	22,96	22,96	Schmelzp. 42,5° C Erstarrungsp. 41,0° C
Melissenkraut	0	25,20	25,20	

Die letzteren Gattungen gewannen wir beim Destillieren der frischen Vegetabilien. Sie riechen stark nach dem betreffenden Pflanzenstoff und werden zur Gewinnung des darin eingeschlossenen ätherischen Öls mit verdünntem Weingeist ausgewaschen. Das Aussehen dieser Pflanzenwachse erinnert an Cetaceum. Krystallinisch und mehr oder weniger langfaserig sind sie farblos und haben trotz des Auswaschens mit verdünntem Weingeist alle den Geruch der Pflanzenteile, aus welchen sie gewonnen wurden.



Zuckerarten.

Der gewöhnliche ungebläute Zucker, der hier Verwendung findet, wird in der Regel nicht untersucht. Wir prüfen dagegen den Rohmilchzucker nach den Angaben des Deutschen Arzneibuches III beim Einkauf und bevor wir ihn dem Reinigungsverfahren unterwerfen. Weiter hatten wir Gelegenheit „Invertzuckersirup“ und „Flüssige Raffinade“ des Handels der Prüfung zu unterziehen. In Nachstehendem geben wir die Werte, welche wir erhielten, an.

Saccharum lactis.

In verd. Weingeist löslich	6 Best.	2,0 — 4,5 pCt,
Milchzuckergehalt	8 „	93,20—97,60 „

Invertzuckersirup.

Fruchtzuckersirup.

Wasser	28,50 pCt	
Asche	0,05 pCt	
Polarisation (1 + 2 Wasser) + 9°		
Trockenrückstand	71,30 pCt	
Asche	0,10 pCt	
Invertzucker	40,20 pCt	
Rohrzucker	28,80 pCt.	

Flüssige Raffinade.

Wasser	1 Best.	20,50 pCt
Asche	1 „	0,00 „
Invertzucker	1 „	40,92 „
Rohrzucker	1 „	42,30 „
Polarisation (1 + 19)	1 „	+ 1,8°
(1 + 99)	1 „	+ 0,3°
(1 + 99) invertiert.	1 „	— 0,1°



Zweite Abteilung.

Präparate.



Acetum aromaticum D. A. III.

	Bestimmungen	
Spez. Gew. bei 15° C	12	0,988—0,992
pCt Essigsäure	4	6,75 — 6,93
Sämtliche Bestimmungen	16	

Zur Bestimmung der Essigsäure halten wir folgendes Verfahren ein:

Man wägt 10 g in einen 100 ccm Kolben, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und titriert 20 ccm unter Zusatz von Phenolphthaleïn als Indicator mit $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge.

Acetum aromaticum Ph. Austr. VII.

	Bestimmungen	
Spez. Gew. b. 15° C	1	1,0205
pCt Essigsäure	1	5,76
pCt Trockenrückstand	1	2,00
pCt Asche	1	0,54
Sämtliche Bestimmungen	4	

Die Bestimmung der Essigsäure wie beim vorhergehenden.

Acetum Digitalis Ph. G. II.

	Bestimmungen	
Spez. Gew. bei 15° C	11	1,008—1,050
pCt Essigsäure	12	3,96 — 6,12
Sämtliche Bestimmungen	23	

Essigsäurebestimmungen werden so ausgeführt, wie bei Acetum aromaticum angegeben ist.

Acetum Scillae D. A. III.

	Bestimmungen	
Spez. Gew. bei 15 ^o C	37	1,0185—1,026
pCt Essigsäure	52	4,84 —5,28
Sämtliche Bestimmungen	89	

Das deutsche Arzneibuch lässt mit Normal-Kalilauge titrieren. Wir benutzen $\frac{1}{2}$ Normallauge, da die Fehlergrenzen dadurch kleiner werden.

Acetum Scillae Ph. Austr. VII.

	Bestimmungen	
Spez. Gew. b. 15 ^o C	5	1,0215—1,033
pCt Essigsäure	5	5,19 —5,35
pCt Trockenrückstand	5	3,98 —5,51
pCt Asche	5	0,09 —0,14
Sämtliche Bestimmungen	20	

Bei der Untersuchung hielten wir die bei den vorhergehenden Nummern angegebenen Methoden ein.

**Aquae aromaticae centuplices.**

Versuchsweise bestimmten wir eine Zeit lang mit je 10 ccm der durch Destillation hergestellten hundertfachen Wasser die Jodzahlen. Dieselben wichen unter sich aber so sehr ab, dass sie keine Anhalte zur Beurteilung boten. Nichtsdestoweniger wollen wir die erhaltenen Werte hier folgen lassen.

		Bestimmungen	Jodzahl für 10 ccm Essenz.
Aqua aromatica	centuplex	1	1354,0
„ Chamomillae	„	5	104,8—232,0
„ Cinnamomi	„	10	121,8—316,0
„ Foeniculi	„	7	326,0—929,4
„ Melissae	„	7	74,0—126,8
„ Menthae piperitae	„	7	84,1—243,0
„ Petroselini	„	3	204,7—522,5
„ Rosarum	„	5	248,6—273,0
„ Rubi Idaei	„	1	6,3
„ Salviae	„	1	323,0
„ Sambuci	„	2	40,0— 40,2
„ Tiliae	„	1	13,7
„ vulneraria spirituosa	„	2	752,0—791,0
Sämtliche Bestimmungen		52	

Charta exploratoria.

Eine Zusammenstellung von Werten ist bei diesem Präparat nicht von Interesse, weil wir die Empfindlichkeit beliebig und je nach Verlangen abstimmen. Wir wollen dagegen nicht verfehlen, eine Arbeit über diesen Gegenstand wegen des Erfolgs, den sie hatte, wörtlich wiederzugeben.

Die Empfindlichkeit der Reagenspapiere.*)

Seit Jahren werden unter meiner Leitung grosse Partien Reagenspapiere hergestellt. Während ich mich früher damit beruhigte, lege artis gearbeitet zu haben, und darin eine genügende Garantie für Gewinnung empfindlicher Papiere erblicken zu dürfen glaubte, lasse ich seit ca. 2 Jahren die höchste Empfindlichkeit beziffern.

Die grossen Unterschiede, welche ich anfangs bei gleich guter und sorgsamer Arbeit erhielt, liessen mich nach weiteren Bedingungen für eine

*) Helfenb. Annal. 1887, 11.

hohe Empfindlichkeit forschen und zu Resultaten gelangen, welche teilweise recht interessant sind.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche sind zu weitläufig, um hier mitgeteilt werden zu können. Ich beschränke mich deshalb darauf, nur die Resultate zu berichten.

Es wurde festgestellt, dass z. B. Curcuma- und Lackmuspapiere auf die doppelte Empfindlichkeit gebracht werden konnten einfach durch Verdünnung der Pigmentlösungen. Ebenso konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit erzielt werden durch vorherige Neutralisation der mehr oder weniger im Papier vorhandenen Säure.

Bei Bezifferung der äussersten Empfindlichkeit tritt ferner die Erscheinung auf, dass erstere stets grösser ist gegen Ammoniak, wie gegen Ätzkali, und grösser gegen Salzsäure, wie gegen Schwefelsäure.

Ich erkläre mir das daraus, dass die Reagentien mit den Pigmenten bestimmte Verbindungen eingehen und dass die Farbenveränderung erst mit dem Überschuss der Säuren oder Alkalien eintritt. Wir haben es, wenn ich mich so ausdrücken soll, mit einem Sättigungsprozess zu thun und finden hierfür in der schon berichteten Beobachtung, dass mit der Verringerung des Farbstoffes im Papier die Empfindlichkeit steigt, ihre Bestätigung. Je niedriger das Molekulargewicht einer Säure oder einer Base ist, um so weniger wird davon notwendig sein, um das Pigment zu sättigen und die Farbenveränderung eintreten zu lassen.

Über die Empfindlichkeit der Reagenspapiere sind die Meinungen vielfach geteilt und oft recht irrig. So findet man überall das Georginenpapier als das Non plus ultra aller Empfindlichkeit gerühmt, ja es werden zur Erhöhung der Empfindlichkeit von z. B. Lackmuspapier oft recht wunderliche Vorschläge gemacht.

Gerade auf Grund der zahlenmässigen Beurteilung bin ich dahin gelangt, das eben erwähnte Lackmuspapier ohne alle früher üblichen Cautelen herzustellen und mich auf die Verwendung neutraler Rohpapiere und nicht zu konzentrierter Pigmentlösungen zu beschränken. Ich erreiche damit dieselben hohen Ziffern der Empfindlichkeit, wie mit dem reinen Lackmusblau, dem Azolithmin.

Wohin die qualitative Beurteilung führt, erlebte ich am Congorotpapier.

Veranlasst durch meine Veröffentlichung über dieses Thema, machte mich Herr Dr. *Jacobsen* in den Industriebüchern auf das Congorotpapier aufmerksam und nannte es das Reagens der Zukunft. Obgleich ich das Congorot auch an anderen Stellen hatte rühmen hören, so hatte ich doch aus Mangel an Zeit unterlassen, Versuche damit anzustellen. Um so schneller leistete ich dagegen der Aufforderung *Jacobsens* Folge, dehnte aber meine Versuche auf eine ganze Reihe von Pigmenten, die mir in Form von Reagenspapieren geeignet schienen, aus.

Die Bezifferung der Empfindlichkeit konnte natürlich nur eine bedingte sein; wenigstens spielen bei hohen Ziffern ein oder selbst mehrere Tausend gar keine Rolle mehr. Es handelt sich aber teilweise um so hohe

und andererseits niedere Zahlen, dass die Unterschiede trotzdem ein sicheres Urtheil zulassen.

Zu welch überraschenden Resultaten meine Versuche schliesslich führten, zeigt Ihnen die zur Verteilung gelangte **nachstehende** Empfindlichkeitstabelle.

Reagenspapier.		x-fache Verdünnung von:			
		SO ₃	HCl	KOH	NH ₃
1	Blaues Lackmuspapier	40 000	50 000	—	—
2	Rotes Lackmuspapier	—	—	20 000	60 000
3	Curcumapapier	—	—	18 000	35 000
4	Rotes Alkannapapier	—	—	25 000	80 000
5	Blaues Alkannapapier	60 000	80 000	—	—
6	Blauholzpapier	—	—	35 000	90 000
7	Fernambukpapier	—	—	30 000	80 000
8	Papier aus Flor. Malvae arbor. . .	10 000	13 000	8 000	20 000
9	„ aus Flor. Malvae vulgaris . .	—	—	8 000	15 000
10	„ aus Georginen	8 000	10 000	8 000	20 000
11	„ aus Flor. Rhoeados	20 000	25 000	15 000	40 000
12	„ aus Damascener Rosen	—	—	6 000	15 000
13	„ aus Flor. Violae odorat. . . .	—	—	7 000	20 000
14	„ a. dunklen Stiefmütterchen (Viola tricolor)	—	—	10 000	30 000
15	Papier aus Heidelbeeren	—	—	6 000	15 000
16	„ aus Hollunderbeeren	—	—	5 000	10 000
17	„ aus Kreuzbeeren	—	—	15 000	35 000
18	„ aus Cochenille	8 000	10 000	—	—
19	„ aus Rhabarber	—	—	8 000	20 000
20	„ aus Zwiebelschalen	—	—	8 000	20 000
21	„ aus Phenolphthalein	—	—	20 000	—
22	„ aus Tropaeolin	10 000	15 000	—	—
23	„ aus Rosolsäure	—	—	20 000	90 000
24	„ aus Congorot	2 500	3 000	—	—

Sie ersehen aus meiner Zusammenstellung die überall hervortretende und schon früher betonte höhere Empfindlichkeit gegen Salzsäure einerseits und Ammoniak andererseits.

Als sehr empfindlich darf das Alkannapapier genannt werden; leider aber verliert es diese schätzbare Eigenschaft schon nach wenigen Tagen.

Als beachtenswert ist ferner das Blauholzpapier zu erwähnen; es geht aber ebenfalls bei längerem Liegen etwas zurück.

Das überall so gerühmte Georginenpapier steht weit hinter dem Lackmus zurück und mit dem Malvenpapier, mit dem es grosse Ähnlichkeit hat, auf einer Höhe. Das Malvenpapier hat den grossen Vorzug, dass das Rohmaterial überall erhältlich ist und dass ebensowohl Säuren, wie Alkalien die Farbe desselben verändern.

Das Congorotpapier nimmt den letzten Platz ein und scheint nicht zu Hoffnungen zu berechtigen.

Ziehe ich aus all diesen Bestimmungen einen Schluss, so geht er dahin, dass die Lackmus- und Curcumapapiere vorläufig noch unübertroffen sind sowohl in Empfindlichkeit, als auch in Haltbarkeit.

Zur Herstellung empfindlicher Reagenspapiere möchte ich Folgendes zu bemerken mir erlauben :

In allen Papieren ist Säure vorhanden und ungleich verteilt, so dass sehr dünne und empfindliche Pigmentlösungen fleckige Papiere liefern. (Redner zeigt Blauholzpapier vor, welches mit nicht neutralisiertem Papier hergestellt ist und eine Menge von Säureflecken zeigt.) Um vollständig neutrale Papiere zu erhalten, lege ich dieselben in zehnfach verdünnten Salmiakgeist, lasse 24 Stunden liegen, presse aus und trockne durch Aufhängen auf Stäbe in ungeheizten Räumen. Das Ammoniak neutralisiert die Säure, entzieht aber auch dem Papiere organische Substanzen; der Ammoniaküberschuss geht beim Trocknen in die Luft. Ein so präpariertes Papier ist die Grundbedingung eines guten Reagenspapieres und führt sicher zum Ziel, wenn auf demselben eine nicht zu reichliche Menge Pigment fixiert wird.

Während man in Laboratorien zu Reagenspapieren ausschliesslich das Filtrierpapier benützt, zieht man in industriellen Kreisen vielfach das Postpapier vor.

Bei gleicher Empfindlichkeit hat dasselbe manche Vorzüge. Die Reaktion tritt, weil die Flüssigkeit das Papier nicht sofort zu durchdringen vermag, etwas langsamer, dabei aber schärfer ein; denn das Postpapier dient der Farbschicht quasi als weisse Unterlage. Es eignet sich daher gut zum Tüpfeln bei der Titration dunkel gefärbter Flüssigkeiten, die sich mit den Reagenspapieren auf Filtrierpapier gar nicht titrieren lassen.

In der Ihnen überreichten Kollektion befinden sich auch 2 gefärbte Postpapiere, die ich Ihnen zu Versuchen zu empfehlen mir erlaube.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit ist zu bemerken, dass sich die starken Verdünnungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Ätzkali, Ammoniak in wenigen Tagen verändern und deshalb stets frisch bereitet werden müssen.

* * *

Den vorstehenden Vortrag möchten wir noch in einigen Punkten ergänzen :

Schon früher hatten wir darauf hingewiesen, dass blaues Lackmuspapier bei längerem Lagern empfindlicher wurde. Die weiteren Beobachtungen haben die Richtigkeit der früheren bestätigt und weiter ergeben, dass ein blaues Lackmuspapier, welches unmittelbar nach der Herstellung eine Empfindlichkeit von 1 : 35 000 HCl zeigte, beim Lagern an der Luft, aber vor Tageslicht geschützt, in 4—6 Wochen auf 50 000 stieg; andererseits verringerte sich die Empfindlichkeit bei Einwirkung des Tageslichtes und trotz Abhaltung der Luft, z. B. beim Aufbewahren in Glasbüchsen. Da sich rotes Lackmuspapier bei der zuerst genannten Aufbewahrung gleich

blieb, so muss angenommen werden, dass die in der Atmosphäre enthaltene Säure, vielleicht sogar die Kohlensäure, den blauen Farbstoff sättigt und damit dem Papiere jene Neutralität giebt, welche seine Empfindlichkeit bedingt und bei der Bereitung angestrebt wird.

Für Laboratorien empfehlen sich für Reagenspapiere kleine, mit Klappdeckel verschlossene Blechkasten, deren Inneres beliebig geteilt ist.

Bei blauem Lackmuspapier konnte bis jetzt eine höhere Empfindlichkeit als 1:50 000 HCl und für rotes eine solche von 1:60 000 NH₃ nicht erreicht werden. Wir glauben, dass wir damit an der äussersten Grenze angelangt sind.

Über den Rückgang der Empfindlichkeit können wir nur folgende Zahlen beibringen:

	frisch	nach 4 Monaten
Blauholzpapier	KOH 1:35 000	1:10 000
	NH ₃ 1:90 000	1:40 000

Die Papiere aus Lackmus-, Curcuma-, Georginen-, Malven-Farbstoff und Congorot waren in demselben Zeitraum unverändert geblieben.

Von Interesse dürfte auch noch folgende Arbeit sein:

Reagenspapiere zum Nachweis von Metallen.*)

Der Vorschlag, Papier in einer ähnlichen Weise wie das Lackmuspapier zum Nachweis gewisser Substanzen zu benützen, ist schon häufig aufgetaucht, ohne dass sich derartige Papiere, mit wenigen Ausnahmen, einen dauernden Eingang verschafft hätten. Wir wollen hier ununtersucht lassen, ob hieran der Mangel eines Bedürfnisses schuld ist, oder ob nicht vielmehr das Fehlen jedes Anhaltes über die Empfindlichkeit derartiger Papiere und die dadurch erzeugte Unsicherheit im Gebrauche derselben den grössten Anteil daran hat; jedenfalls schien uns doch die Bequemlichkeit der Anwendung, die derartige Papiere für sich haben, Veranlassung genug, um einen Versuch nach der gedachten Richtung hin zu unternehmen.

Zur Untersuchung gelangten Ferrocyankalium-, Ferricyankalium-, Rhodankalium-, Kaliumchromat-, Jodkalium- und Schwefelzinkpapier. Zur Herstellung der ersteren fünf Papiere wurde Filtrierpapier mit der Lösung (1:250) der betreffenden Salze getränkt, Postpapier damit bestrichen; das Schwefelzinkpapier wurde in der Weise bereitet, dass eine ammoniakalische Zinksulfatlösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und das ausgewaschene und mit Wasser zum dünnen Brei angerührte Schwefelzink auf Filtrierpapier und Postpapier aufgestrichen wurde. Die Prüfung eines solchen

*) Helfenb. Annal. 1890, 18.

Papieres führten wir so aus, dass wir das mit Filtrierpapier bereitete Reagenspapier 1—2 Sekunden lang in die betreffende Salzlösung eintauchten und sodann die Färbung beobachteten. Das mit Postpapier hergestellte Reagenspapier betupften wir mit 1 bis 2 Tropfen der Salzlösung und betrachteten auch hier nach 1—2 Sekunden die Färbung.

Die erhaltenen Ergebnisse veranschaulicht die folgende Zusammenstellung, in welcher die Zahlen die nachweisbare Verdünnung, auf Metall bezogen, angeben. Die Klammer schliesst das zum Versuch benützte Salz ein. Naturgemäss sind die folgenden Zahlen immer nur als annähernde Werte aufzufassen.

	Fe (Fe ² Cl ¹⁹)	Cu (CuSO ⁴ + 5H ² O)	Fe (FeSO ⁴ + 7H ² O)	Pb (Pb Ac)	Bi [Bi(NO ³) ³ + 5H ² O]	Ag (AgNO ³)	Hg (HgCl ²)
Ferrocyankaliumpapier							
a) auf Filtrierpapier	25000	2000	—	—	—	—	—
b) auf Postpapier . .	1000	300	—	—	—	—	—
Ferricyankaliumpapier							
a) auf Filtrierpapier	—	—	40000	—	—	—	—
b) auf Postpapier . .	—	—	15000	—	—	—	—
Rhodankaliumpapier							
a) auf Filtrierpapier	5000	—	—	—	—	—	—
b) auf Postpapier . .	5000	—	—	—	—	—	—
Jodkaliumpapier							
a) auf Filtrierpapier	—	—	—	500	7000	1000	—
b) auf Postpapier . .	—	—	—	—	100	100	—
Kaliumchromatpapier							
a) auf Filtrierpapier	—	—	—	2000	—	3000	—
b) auf Postpapier . .	—	—	—	50	—	50	—
Schwefelzinkpapier							
a) auf Filtrierpapier	—	15000	—	15000	7000	8000	1200
b) auf Postpapier . .	—	15000	—	15000	3000	8000	1200

Die vorstehenden Zahlen sind teilweise so hoch, dass sie zur Verwendung derartiger Papiere ermutigen.



Charta sinapisata.

Wie schon in der ersten Abteilung unter Semen Sinapis bemerkt wurde, bestimmen wir sowohl im Senfsamen, als auch im Senfpapier diejenige Menge ätherisches Senföl, welche sich beim Befeuchten mit Wasser entwickelt. Durch diese Kontrolle des Rohmaterials sowohl, als auch des eigenen Fabrikates befinden wir uns stets in der Lage, das Beste zu liefern. Wir lassen hier unsere Originalarbeit über die von uns eingehaltene Methode folgen:

Der quantitative Nachweis des ätherischen Senföls.*)

Entsprechend dem Grundsatz, dass man gute Präparate nur aus guten Rohmaterialien erzielt, darf auch zu Senfpapier nur bester Senfsamen verarbeitet werden. Bei Beurteilung eines solchen ist man aber bis jetzt auf das äussere Ansehen und den — Preis beschränkt, so dass man bei einer Konkurrenz, wie sie bei grösseren Abschlüssen gebräuchlich, sehr oft in Zweifel ist, welcher Sorte man den Vorzug geben soll.

An der Hand der einschlägigen Litteratur suchten wir nach Mitteln, das unter Einwirkung von Wasser entwickelte ätherische Senföl quantitativ zu bestimmen, und begegneten hierbei vor allem der *Flückigerschen* Thiosinamin-Methode**) und an derselben Stelle dem Vorschlag, aus dem mit Senföl gebildeten Schwefelkupfer die Senfölmenge zu berechnen. Ein anderes Verfahren besteht darin, den Schwefel des Senföles durch Kaliumpermanganat zu Schwefelsäure zu oxydieren, diese aus Baryumsulfat und hieraus die Senfölmenge festzustellen.

Wir verfahren, um uns vor allem mit den Methoden vertraut zu machen, derart, dass wir ätherisches Senföl in Wasser lösten, und nach obigen Methoden zu bestimmen suchten. Alle 3 Methoden gaben aber, wenigstens bei kleinen Quantitäten, unbestimmte Resultate und eigneten sich nicht für unsere Zwecke, weil bei der Prüfung von Senfsamenmustern, um die es sich in erster Linie handelt, nur kleine Materialmengen zur Verfügung stehen. Im Interesse des Raumes unterlassen wir es, unsere diesbezüglichen Misserfolge mit Zahlen zu belegen.

Um keine Unterlassungssünde zu begehen, machten wir noch eine Reihe von Versuchen mit der Silbernitrat-Probe, die *Hager****) kurz erwähnt und ihr „sekundären Wert“ beilegt.

Wir lösten 1 Teil Senföl in 2000 Teilen Wassers, teilten die Lösung in 6 ungleiche Teile von bestimmtem Gewicht und Senfölgelhalt, machten jede Partie mit Ammoniak stark alkalisch und fällten mit Silbernitrat in

*) Helfenb. Annalen 1886, 59.

**) *Hagers* Handbuch der Pharm. Praxis III. S. 1106.

***) Untersuchungen 1. Aufl. Band 1, S. 593.

geringem Überschuss aus. Nach 12stündigem Stehen filtrierten wir durch ein gewogenes Filter, wuschen den Niederschlag gut aus, trockneten und wogen. Da nach *Hager**) der mindeste Schwefelgehalt des Senföles 30 pCt beträgt, so giebt das Gewicht des Schwefelsilbers mal 0,4301 den Gehalt an Senföl.

Mit obigen 6 Proben erhielten wir folgende Zahlen:

Senfölgehalt der Lösung:	aus Schwefelsilber berechnet:
0,0977	0,0959
0,0488	0,0481
0,0195	0,0199
0,0564	0,0550
0,0564	0,0532
0,0564	0,0548

Wenn man bedenkt, dass die Arbeit mit einem so flüchtigen Körper, wie Senföl stets geringe Verluste mit sich bringt, und dass wir die Bestimmung sehr kleiner Mengen Senföles anstrebten, so müssen die gefundenen Werte zufriedenstellend genannt werden.

Eine grosse Zahl Senfsamen-Untersuchungen, die wir dadurch ausführten, dass wir das 24 Stunden mit Wasser angerührte Senfmehl abdestillierten, das Destillat in ammoniakhaltigem Wasser auffingen und nun mit Silbernitrat in geringem Überschuss versetzten, gab durchaus übereinstimmende Resultate; wir sehen aber davon ab, sie hier ziffermässig aufzuführen, da sie wohl instruktiv für den Fabrikanten, nicht aber allgemeines Interesse beanspruchen können.

Die Anwendung der Methode auf verschiedene Senfpapiere des Handels dürfte dagegen um so mehr interessieren, und sie eingehend zu beschreiben, ist der Zweck der folgenden Zeilen:

Bei der Beurteilung eines Senfpapieres kommen 3 Punkte in Frage: 1) die rasche, 2) die nachhaltige Entwicklung und 3) die Quantität des entwickelten Senföles. Diesen drei Punkten zu genügen, ist für den Fabrikanten durchaus nicht leicht und setzt vor allem eine vorsichtige, besonders aber radikale Entölung des zur Herstellung von Senfpapier bestimmten Senfmehles voraus. Genügt der Fabrikant diesen strengen Anforderungen, dann muss das entölte Senfmehl mehr als doppelt so viel ätherisches Senföl liefern, wie die verarbeitete unentölte Rohware.

Es hätte keinen Zweck und ist auch nicht unsere Aufgabe, auf die Cautelen der Entölung, die wir als Fabrikationsgeheimnisse betrachten, näher einzugehen.

Um die rasche und fortschreitende Senföilentwicklung beurteilen zu können, mussten wir die Mittel besitzen, die Gährung beliebig und zugleich vollständig unterbrechen zu können, und fanden dieses im Alkohol. 10 pCt davon dem Wasser zugesetzt genügen, jede Senfölgährung unmöglich zu machen bzw. aufzuheben. Wir waren dadurch imstande, bei den uns vorliegenden Senfpapieren das entwickelte Senföl nach 1, 2, 3, 4, 5 und

*) Untersuchungen 1. Aufl. Band 1, S. 594.

10 Minuten quantitativ zu bestimmen und die gefundene Menge sowohl auf 100 qcm Fläche des betreffenden Senfpapieres, als auch nach Prozenten auf das vom Senfpapier abgeschabte Senfmehl zu berechnen.

Unser Verfahren ist folgendes:

- 1 Blatt Senfpapier
misst man und notiert die Fläche; man zerschneidet es in
20—30 Streifen, übergiesst diese in einem Destillierkolben mit
50 ccm Wasser von 20—25° C,
lässt unter sanftem Schwenken
x Minuten
einwirken und unterbricht dann die Gärung durch Hinzu-
fügen von
5 ccm Alkohol.
Man fügt nun, um das sonst beim Erhitzen eintretende Auf-
schäumen zu verhüten,
2,0 Olei Olivarum Provincialis
hinzu, legt unter Einschaltung eines *Liebig'schen* Kühlers ein
Kölbchen von 100 ccm Gehalt mit
10,0 Liquoris Ammonii caustici
vor und destilliert
25—30,0
über.
Mit Wasser auf
100 ccm
verdünnt setzt man
q. s. Silbernitratlösung
bis zu einem geringen Überschuss hinzu, sammelt nach 12-
bis 24stündigem Stehen den Niederschlag auf gewogenem
Filter, wäscht ihn aus und trocknet bei 100°.

Das Gewicht des Schwefelsilbers mit 0,4801 multipliziert
gibt die Menge des vorhandenen Senföles.

Diese letztere Menge rechneten wir, wie schon erwähnt, auf 100 qcm, wenn das in Untersuchung genommene Senfpapier nicht ursprünglich diese Fläche hatte, um, stellten aber ausserdem noch an einigen andern Blättern die auf dem Papier enthaltene Senfmehlmenge fest, um weiter durch Berechnung die Senfölmenge für 100 Teile des Senfmehles zu ermitteln.

Zur vergleichenden Untersuchung zogen wir in- und ausländische Fabrikate heran, können aber natürlich die Konkurrenzfirmen nicht nennen und beschränken uns auf die Angabe des Vaterlandes. Sämtliche Proben kontrollierten wir und nahmen davon den Durchschnitt, wobei bemerkt sein möge, dass grössere Abweichungen in den Zahlen nicht vorkamen.

Die **nachstehende Tabelle** zeigt die Unterschiede, welche in Bezug auf Qualität zwischen den verschiedenen Senfpapieren existieren.

No.	Senfpapier	Senfmehl- menge eines Blattes von 100 qcm Fläche	x g Senfbl eines Blattes Senfpapier von 100 qcm Fläche										% Senfbl auf Senfmehl berechnet:					
			nach 1 Min.	nach 2 Min.	nach 3 Min.	nach 4 Min.	nach 5 Min.	nach 10 Min.	nach 1 Min.	nach 2 Min.	nach 3 Min.	nach 4 Min.	nach 5 Min.	nach 10 Min.				
I	aus fein. Mehl. Deutsch. Fabrikat (Helfenberg).	1,89 g	0,0279	0,0283	0,0299	0,0311	0,0320	0,0331	1,357	1,366	1,427	1,459	1,505	1,548				
II	aus grob. Mehl. Deutsch. Fabrikat (Helfenberg).	2,50 g	0,0326	0,0330	0,0340	0,0361	0,0363	0,0369	1,340	1,355	1,374	1,400	1,459	1,500				
III	aus feinem Mehl. Deutsches Fabrikat.	1,15 g	0,0150	0,0163	0,0180	0,0186	0,0190	0,0193	1,227	1,301	1,378	1,403	1,467	1,511				
IV	aus feinem Mehl. Deutsches Fabrikat.	1,27 g	0,0107	0,0120	0,0129	0,0133	0,0137	0,0142	0,946	1,022	1,098	1,141	1,217	1,255				
V	aus grobem Mehl. Deutsches Fabrikat.	3,44 g	0,0137	0,0159	0,0170	0,0178	0,0181	0,0193	0,359	0,384	0,423	0,548	0,557	0,597				
VI	aus mittelfeinem Mehl. Österreich. Fabrikat.	4,33 g	0,0069	0,0073	0,0082	0,0103	0,0133	0,0150	0,166	0,173	0,196	0,221	0,248	0,267				
VII	aus grobem Mehl. Französisches Fabrikat.	2,88 g	0,0202	0,0215	0,0236	0,0239	0,0291	0,0344	0,743	0,790	0,800	0,867	0,995	1,264				
VIII	aus mittelfeinem Mehl. Amerikan. Fabrikat.	3,75 g	0,0236	0,0258	0,0270	0,0274	0,0275	0,0279	0,597	0,653	0,686	0,702	0,772	0,789				

Im Anschluss an obige Arbeit machten wir noch 3 Versuche mit künstlichem Senföl und erhielten folgende Werte:

Künstliches Senföl:	aus Schwefelsilber berechnet:
0,0625	0,0650
0,0630	0,0650
0,0300	0,0325

Der Schwefelgehalt des künstlichen Öles scheint demnach etwas höher wie der des Naturproduktes zu sein; doch weichen die gefundenen Zahlen nicht hinreichend ab, um auf diesem Weg Fälschungen nachweisen zu können.

Im Ganzen genommen behauptet auch in dieser Arbeit die quantitative Analyse ihren hohen Wert und giebt die Mittel an die Hand, die Güte sowohl eines Senfsamens, als auch eines Senfpapieres genau festzustellen.

Wie sich im Laufe von 10 Jahren die vorstehend beschriebene Methode bewährt hat, möge nachstehende Zusammenstellung der Werte zeigen.

Charta sinapisata.

A. Auf Papier.

	Bestimmungen	
Senfmehl auf 100 qccm	180	1,50—4,33 g
pCt Senföl auf Mehl berechnet	181	0,89—1,57

B. Auf Stoff (Linteum sinapisatum).

Senfmehl auf 100 qccm	4	2,09—2,48 g
pCt Senföl auf Mehl berechnet	4	1,04—1,21
Sämtliche Bestimmungen	369	

Man müsste also von einem Senfpapier verlangen, dass sich auf 100 qcm Fläche mindestens 1,5 g Senfmehl befindet, und dass dieses mindestens 0,8 pCt ätherisches Senföl liefert. Dass es im Handel auch geringwertigere Senfpapiere giebt, geht daraus hervor, dass hier 4 Sorten zur Untersuchung vorlagen, deren Senfmehl nur 0,50—0,632 pCt ätherisches Öl lieferte.

Emplastra.

Die Untersuchung von Pflastern beschränkte sich bis vor Kurzem darauf, dieselben nach ihrem äusseren Aussehen zu beurteilen oder höchstens ihre Konsistenz festzustellen. Auch die verschiedenen Pharmakopöen haben noch heute für diese Gattung von Präparaten eine eingehendere Behandlung der Frage nicht übrig. Die Erfahrung, dass sich wasserhaltige Pflaster auf dem Lager mehr, als die gut ausgekochten verändern und mehr dem Verderben ausgesetzt sind, legte es uns im Jahre 1890 nahe, vor Allem den Wassergehalt bei den eigenen, dann aber auch zum Vergleich bei aus Apotheken bezogenen Pflastern festzustellen. Da die gewonnenen Ergebnisse nicht uninteressant sind, lassen wir die Originalarbeit hier folgen.

Über Pflasteruntersuchung.*)

Seitdem die Dermatologie die fast zu Volksheilmitteln herabgesunkenen Salben und Pflaster in den verschiedensten Formen wieder zu Ehren gebracht und ihrer Anwendung eine wissenschaftliche Grundlage gegeben hat, hat die Herstellung der Pflaster für den Arzt, besonders aber für den Apotheker eine erhöhte Bedeutung gewonnen. Unter diesen Präparaten war es vor allem das Heftpflaster, dessen wunder Punkt, das Zurückgehen der Klebkraft, die Erfindungsgabe der Praktiker seit langem in Anspruch genommen und eine Menge von Vorschriften gezeitigt hat. Sie konnten samt und sonders zu einer befriedigenden Lösung der Frage nicht führen, weil die Ursachen jener Missstände in anderen Verhältnissen, als in der Beimengung dieses oder jenes Körpers zum Bleipflaster begründet waren. Zwar hatte man längst die Beobachtung gemacht, dass ein frisch gekochtes Bleipflaster sich schlecht zur Bereitung von Heftpflaster eignete und weiter, dass eine Heftpflastermasse um so besser klebte, je älter sie war. Während man früher an die Zersetzung von Glycerin oder an sonstige feinorganisierte Veränderungen dachte, weiss man seit noch nicht zu langer Zeit, dass es sich nur um ein einfaches Austrocknen, also um die Verdunstung einer bestimmten Menge Wassers, die entweder noch nicht völlig weggekocht oder vielleicht auch wieder hineinmalaxiert war, handelte. Auch die Erkenntnis dessen, dass das beim Bleipflasterkochen gebildete Glycerin geeignet ist, viel Wasser zu binden und dass die Grundbedingung zur Erhaltung eines wasserfreien Bleipflasters die Entfernung des Glycerins sein muss, ist noch nicht zu alt. Heute allerdings, in einer Zeit, in welcher gestrichene Pflaster Handelsware geworden sind und in welcher man an diese Handelsware die höchsten Anforderungen, besonders in Bezug auf Haltbarkeit, zu

*) Helfenberger Annalen 1890, 26.

stellen gewohnt ist, heute weiss man, dass das Bleipflaster durch Auswaschen vom Glycerin und durch Erhitzen vom Wasser befreit werden muss. Heute weiss man auch, dass die vorzügliche Qualität der in Fabriken hergestellten Pflaster, die kürzlich sogar von einem hervorragenden preussischen Apotheken-Revisor, Herrn Medizinal-Assessor *Feldhaus*, eine öffentliche Anerkennung*) fanden, einzig und allein auf die Verwendung eines glycerin- und wasserfreien Bleipflasters, wenigstens insoweit, als es sich um die Zusammensetzung und nicht um technische Einrichtungen handelt, zurückzuführen ist.

Das Deutsche Arzneibuch hat diesen Thatsachen in dankenswerter Weise Rechnung getragen durch die Bestimmung, dass das Bleipflaster durch Auswaschen vom Glycerin und „durch längeres Erwärmen im Dampfbad“ vom Wasser befreit werde, eine Forderung, die zwar gut gemeint, deren Fassung jedoch in ihrem letzten Teil ganz sicher nicht dem Boden praktischer Versuche entsprossen ist. Denn unter Erwärmen versteht man eine Temperatur bis höchstens 38°, also Blutwärme; eine solche ist aber nicht einmal im stände, Bleipflaster in geschmolzenem Zustand zu erhalten, viel weniger denn das darin enthaltene Wasser zum Verdunsten zu bringen. Hierzu bedarf es vielmehr des Erhitzens mittels gespannter Dämpfe, d. h. der Verwendung von Hilfsmitteln, über welche das pharmazeutische Laboratorium durchschnittlich nicht verfügt. Im offenen Dampfbad erzielt man ein leidliches Ergebnis nur dann, wenn man jenes „Erwärmen“ des Arzneibuches in „Erhitzen“ verwandelt und das Verdampfen des Wassers durch flottes Rühren und durch zeitweiligen Zusatz von starkem Weingeist unterstützt. Was hier für das Bleipflaster gefordert wird, das gilt selbstverständlich auch mehr oder minder für alle jene Zusammensetzungen, deren Körper das Bleipflaster bildet.

Um nun zu erfahren, inwieweit man mit den in einer Fabrik vorhandenen technischen Hilfsmitteln im stände ist, durch Erhitzen das Wasser aus dem Pflaster zu entfernen, liess ich in Bleipflastern, welche zu verschiedenen Zeiten bei mir hergestellt worden waren, und in jenen Zusammensetzungen, welchen das Bleipflaster als Grundlage dient, den Wassergehalt feststellen. Die Bestimmung erfolgte derart, dass 1 g Pflaster in einem flachen Platinschälchen bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet wurde. Um vergleichen zu können, ob die Fabrik in ihren Leistungen mit den Erzeugnissen der Apotheken gleichen Schritt halte, liess ich die in Betracht kommenden Pflaster in 14 Apotheken zweier Grossstädte kaufen und diese gleichfalls einer Prüfung auf Wassergehalt unterwerfen.

Aus den gewonnenen Zahlen kann ich Ihnen mitteilen, dass acht Sorten Bleipflaster Helfenberger Fabrikation einen Wassergehalt von 0,7—1,4 pCt hatten und dass er bei den aus den Apotheken gekauften Pflastern zwischen 3,1 und 7,7 pCt schwankte. Ähnlich ist das Verhältnis auch bei den Zusammensetzungen. Ohne irgend welche Schlussfolgerungen

*) *Feldhaus*. Die Apothekergesetze in Preussen. S. 103.

Emplastrum	Wassergehalt in 100 Teilen:													
	Helfen- berg	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
Plumbi	1,4	4,7	3,5	5,7	3,1	7,5	5,8	3,1	6,5	7,7	6,2	7,1	4,1	4,9
„	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Plumbi comp.	1,5	7,5	7,0	5,5	2,3	9,6	4,7	8,8	6,4	4,7	6,0	3,9	—	5,0
adhaesiv.	1,2	4,0	1,1	3,3	3,6	3,6	4,2	4,1	1,9	—	—	—	—	—
Cerussae	1,5	1,5	2,9	1,2	3,6	2,6	3,0	2,7	3,5	4,0	6,7	1,7	2,6	2,1
saponatum	3,1	7,5	4,8	5,0	3,8	5,7	5,1	6,1	5,2	5,8	5,6	5,2	4,4	5,1

an diese für die Grossindustrie so günstigen Ergebnisse knüpfen zu wollen, darf ich mir dagegen gewiss zu betonen erlauben, dass die Vorschrift des Arzneibuches zur Herstellung eines Bleipflasters mit den von ihm verlangten Eigenschaften unzureichend ist und dass beim Eindampfen auf offenem Dampfbad die volle Hitze desselben und zeitweiliger Weingeistzusatz angewandt werden muss. Geschieht dies, dann wird man auch im Apothekenlaboratorium ein Bleipflaster erhalten, dass dem fabrikmässig erzeugten nahe steht, und wird damit ein Heftpflaster von den hohen Eigenschaften, wie sie heute gefordert werden, bereiten können.

Eine besondere Beleuchtung erfahren diese meine Erörterungen dadurch, dass das Arzneibuch die Farbe und das Aussehen des wasserfreien Bleipflasters und auch des Seifenpflasters unrichtig angiebt; ein wasserfreies Bleipflaster ist licht grauweiss im gegossenen Zustand und wird eine Kleinigkeit heller, wenn man es bei Vermeidung von Wasser malaxiert. Das Arzneibuch schreibt aber „gelblichweiss“ vor, diese Färbung ist nur einem wasserhaltigen Pflaster eigen. Mischt man dem nahezu wasserfreien Präparat 5 pCt Wasser hinzu, so erhält man ein Pflaster von gelblichweisser Farbe. Es kann demnach der Pharmakopöe-Kommission bei Feststellung der Farbe nur ein stark wasserhaltiges Pflaster vorgelegen haben. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Seifenpflaster. Um hier die vorschriftsmässige Farbe zu erzielen und um nicht gegen das Arzneibuch zu verstossen, lässt die Helfenberger Fabrik absichtlich 2 pCt Wasser zusetzen. Daher ergibt, wie die Tabelle zeigt, die Bestimmung beim Helfenberger Seifenpflaster einen Wassergehalt von 3,1 pCt.

Über die Prüfung der Pflaster auf Glycerin hoffe ich später berichten zu können, heute will ich nur erwähnen, dass es mir bis jetzt noch nicht

gelingen ist, durch Auswaschen alles Glycerin aus dem Bleipflaster zu entfernen, Während man annimmt, dass das Glycerin durchschnittlich zu 12 pCt in den Glyceriden enthalten sei, konnte ich, auf das angewandte Fett und Öl berechnet, im höchsten Fall 10 pCt, durchschnittlich 8 pCt, rohes Glycerin von 30^o auswaschen.

Die selbsthergestellten und aus Apotheken bezogenen Pflaster habe ich nach Gattungen zusammengestellt und erlaube mir, Ihnen diese kleine Sammlung hier vorzulegen.

Unser Bestreben, auch ein Verfahren zu finden, um das Glycerin festzustellen, hat sich leider nicht verwirklichen lassen. Wir verfahren bei den Versuchen derart, dass wir die entsprechenden Pflaster mit Wasser verrührten und dann mit Alkohol behandelten. Die gewonnenen Werte zeigten unter sich aber so grosse Unterschiede, dass von der Anwendung dieser Methode abgesehen werden musste. Ein anderes Verfahren ist uns bis jetzt noch nicht zu Händen gekommen.

Nachstehend führen wir die mit den Pflastern seit 1890 gewonnenen Wasser-Werte auf.

	Bestimmungen	pCt Wasser
Emplastrum adhaesivum	10	1,20—4,40
„ „ mite	23	1,57—4,50
„ „ nigrum	1	2,20
„ Ammoniaci	1	10,05
„ Cerussae	10	0,80—3,77
„ consolidans	2	4,75—5,55
„ fuscum Hamburgense	4	0,30—2,90
„ Hydrargyri	2	1,05—1,25
„ Lithargyri	36	0,70—3,20
„ „ compositum	44	1,50—3,50
„ „ „ rubrum	3	2,05—2,95
„ oxycroceum officinale	3	3,07—5,80
„ „ venale	6	4,60—6,50
„ Picis irritans	1	8,52
„ saponatum*	21	3,10—7,80
„ „ rubrum	10	4,65—7,00
„ stomachale	3	3,60—4,70
Sämtliche Bestimmungen	180	

* Dem Empl. saponat. wird, um die vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebene Farbe zu erzielen, Wasser besonders zugesetzt.

Im Allgemeinen verlangen wir von einem Emplastrum Cerrussae, fuscum, Hydrargyri und Lithargyri, dass dieselben nicht mehr als 3 pCt Wasser enthalten, während wir dem Heftpflaster wegen seines Harzgehaltes einen Trockenverlust von 4,5 pCt einräumen. Die Trockenverluste bei den harzhaltigen Pflastern dürften neben der Feuchtigkeit auch den Verlust an ätherischem Öl einbegreifen.

Extracta.

Als wir im Jahre 1886 mit der Untersuchung der Extrakte angingen, war noch sehr wenig Material von Seiten anderer Autoren vorhanden, ja über die Bestimmung von Asche, Feuchtigkeit usw. war etwas zusammenhängendes überhaupt nicht zu finden. Wir verkannten schon damals nicht, dass die Prüfung so, wie wir sie durchführten, ihre Mängel hatte und nicht allzugrosse Schlüsse ziehen liess. Immerhin aber durften wir uns bei dieser Arbeit auf bestimmte Werte stützen und waren dadurch wenigstens in der Lage, mehr damit zu leisten, als die verschiedentlichen Pharmakopöen thaten. Fast gleichzeitig mit dieser Initiative konnten wir eine Methode zur Bestimmung der Alkaloide in den narkotischen Extrakten aufstellen. Dieselbe ist, was die Bequemlichkeit der Arbeit betrifft, durch verschiedene Ausschüttelungsmethoden überholt worden. Wenn es sich aber darum handelt, genaue und zuverlässige Werte zu erhalten, so wird die Äther-Kalkmethode auch heute noch ihren Platz ausfüllen.

Einige Jahre darauf bearbeiteten wir eine Reihe von Identitätsreaktionen und füllten damit eine Lücke aus, welche die Pharmakopöen bis jetzt gelassen haben.

Wir hatten bei allen unseren diesbezüglichen Arbeiten die Freude, dass, wenigstens im Ausland, die Pharmakopöen von unseren Neuerungen Notiz nahmen und der Untersuchung von Extrakten ebensowohl, als auch der Bestimmung der Identitätsreaktionen ihre Aufmerksamkeit schenkten.

Wir erlauben uns die hauptsächlichsten Arbeiten im Original und dann erst die Tabellen, welche wir aus 10 Jahren zusammenstellten, folgen zu lassen.

Zur Prüfung der Extrakte.*)

Eine ganze Reihe von Vegetabilien sind heute noch eine terra incognita in sofern, als wir nicht imstande sind, die wirksamen Bestandteile, selbst wenn wir sie kennen, mit Leichtigkeit daraus herzustellen. Für alle diese Fälle bilden die Extrakte das nächstliegende Auskunftsmittel und gehören zum Teil zu den unentbehrlichen Arzneiformen.

Obschon der Verbrauch der Extrakte im Vergleich zu früheren Zeiten gering genannt und der Rückgang hauptsächlich der Vereinfachung der Therapie zugeschrieben werden muss, ist doch auch nicht zu verkennen, dass die Art der Herstellung lange Zeit eine ungenügende war, und dass man erst neuerdings bemüht ist, das verlorene Feld durch rationellere Bereitung wieder zu gewinnen.

Wir wollen nicht einzeln aufzählen, inwiefern gesündigt wurde und es teilweise noch wird, wir wollen auch nicht die Gefahr verkennen, welche der Handel mit derartigen Präparaten in sich birgt; aber wir stehen auch nicht an, offen auszusprechen, dass die Herstellung der Extrakte ohne Vacuum-Apparat nicht mit dem übrigen allgemeinen Streben der Pharmacie, nur Bestes zu leisten, harmoniert.

Eines besonderen Beweises, dass die im Vacuum gewonnenen Präparate jene auf dem Dampfapparat erzeugten tief in den Schatten stellen, bedarf es nicht, da wir einer allseitig anerkannten Thatsache gegenüberstehen. Da aber die Vacuum-Extrakte, wie wir sie kurz nennen wollen, nur in grösserem Massstabe hergestellt werden können und dadurch berufen sind, einen Handelsartikel zu bilden, so ist damit auch die Notwendigkeit gegeben, Methoden zur Prüfung zu schaffen.

Die Aufgabe, Extrakte zu analysieren, ist bekanntlich eine sehr schwierige und es steht kaum zu erwarten, dass das Ziel jemals vollkommen erreicht wird; wir halten es nichtsdestoweniger für verdienstlich, wenn zum mindesten ein Anfang gemacht wird, und glauben, dass eine neue Auflage der Pharmakopöe sich nicht mehr wird begnügen dürfen, die trübe oder klare Löslichkeit als ausschliessliches Kriterium aufzustellen.

Herr Dr. *Schweissinger*, welcher sich vielfach mit Untersuchung von Extrakten abgegeben und sich das Verdienst der Anregung erworben hat, machte uns gelegentlich eines mündlichen Austausches den Vorschlag, die Aschenbestimmung zu versuchen. Wir gingen sehr gern darauf ein und sogar noch um einige Schritte weiter, indem wir zugleich den Gehalt an Kaliumkarbonat, ferner die Menge des im Extrakt enthaltenen Wassers und das spez. Gewicht feststellten.

Natürlich konnte auf diese Weise nicht die organische Zusammensetzung bemessen oder beurteilt werden, ob das fragliche Extrakt mit den der Neuzeit zu Gebote stehenden technischen Hilfsmitteln und mit der nötigen Sorgfalt gewonnen sei, vielmehr richtete sich die Spitze in erster Linie gegen die Eventualität der Fälschung.

*) Helfenb. Annalen 1886, 27.

Die von uns eingehaltene Methode war folgende:

a) Zur Bestimmung des spez. Gewichtes lösten wir 1 Teil Extrakt in 2 Teilen Wasser, brachten die Flüssigkeit, event. mit Bodensatz, in ein Pycnometer und wogen.

b) Das Gewicht des Trockenrückstandes und zugleich des Wassergehaltes gewannen wir dadurch, dass wir 3,0 Extrakt 3 Stunden bei 100° trockneten und den Prozess dadurch förderten, dass wir die sich oben bildende Haut öfters, aber mit Vermeidung eines Materialverlustes, mittelst Platindrahtes zerstörten. Das Gewicht des Trockenrückstandes vom ursprünglichen Gewichte subtrahiert ergab den Wassergehalt.

c) Die Asche wurde durch langsames Verbrennen gewonnen und auf 100 Extrakt berechnet.

d) Die gewonnene Asche behandelten wir mit Wasser, filtrierten und titrierten das Filtrat mit Normalsäure, aus dem Verbrauch der letzteren Kaliumkarbonat auf 100 Extrakt berechnend. Natronsalze waren, wie verschiedene Versuche zeigten, nur spurenweise vorhanden, weshalb wir sie übergehen zu dürfen glaubten.

Wir erhielten auf diese Weise die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte:

	Spez. Gew. bei 20°.	Wasser in 100 Extr.	Asche aus 100 Extr.	Kal. karbonat aus 100 Extr.
Extr. Absinthii	1,1263	22,40	18,63	8,05
„ Aconiti	1,1129	29,75	2,60	1,38
„ Aloës	—	4,23	2,50	0,34
„ Belladonnae	1,1275	26,85	14,00	6,44
„ Calami	1,1153	22,25	6,56	0,92
„ CannabisIndic.	—	5,93	0,26	Spuren
„ Cardui bened.	1,1286	25,50	19,16	5,75
„ Cascariillae	1,1094	31,00	19,06	3,98
„ Centaurii	1,1273	24,80	10,20	3,45
„ Chelidonii	1,1254	21,60	19,56	13,11
„ Chinae aquos.	1,0958	26,43	7,06	2,30
„ „ spirit.	—	7,23	2,26	0,57
„ Colocynthid.	—	2,56	16,26	9,31
„ Conii	1,1263	10,10	20,06	12,76
„ Cubearum	—	7,10	0,16	Spuren
„ Digitalis	1,1250	23,90	12,00	5,52
„ Dulcamarae	1,1173	29,50	13,10	2,76
„ Ferri pomat.	1,1292	20,06	11,60	1,03
„ Filicis	—	1,90	0,26	Nicht nachweisbar
„ Gentianae	1,1162	20,25	2,23	0,93
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68

	Spez. Gew. bei 20°.	Wasser in 100 Extr.	Asche aus 100 Extr.	Kal. karbonat aus 100 Extr.
Extr. Helenii	1,1159	28,50	7,26	2,99
„ Hyoscyami	1,1284	19,70	22,00	9,66
„ Lactucæ viros.	1,1144	24,40	23,20	10,12
„ Liquiritiæ rad.	1,1087	26,06	9,60	0,72
„ Malti spiss.	1,1172	19,06	1,23	0,23
„ Millefolii	1,1281	23,75	18,90	6,55
„ Opii	—	10,06	6,53	0,23
„ Quassiae	—	5,40	23,20	4,37
„ Rhei	—	7,73	4,43	2,30
„ Sabinæ	1,1030	15,40	2,63	1,26
„ Scillæ	1,1064	18,50	0,70	0,23
„ Secalis cornuti	1,1174	17,70	11,10	2,87
„ Strychni spir.	—	2,70	3,26	0,92
„ Taraxaci	1,1372	18,23	12,93	4,71
„ Trifolii fibr.	1,1220	16,63	11,26	8,28
„ Valerianæ	1,1124	17,10	4,93	2,76

Vergleichen wir die vorstehenden Resultate, so finden wir bei den Werten des spez. Gewichtes einen Spielraum von 1,1030 (Extr. Sabinæ) bis 1,1372 (Extr. Taraxaci), vielleicht genügend, um die Identität, nicht aber eine Fälschung zu beweisen.

Der Wasser- und hiermit korrespondierend der Trocken-Gehalt dürfte stets ein schwankender sein, da man den Abdampfprozess nicht so sicher beherrscht, um für einen bestimmten Wassergehalt garantieren zu können. Immerhin sind die Unterschiede unter den wässerigen und spirituösen Extrakten (von den mit Äther und Ätherweingeist bereiteten abgesehen) recht erhebliche und schwanken zwischen 10,10 pCt (Extr. Conii) und 31,00 pCt (Extr. Cascariellæ).

Ganz gewaltig differieren die Werte der Asche unter sich und bieten einen Spielraum von 0,16 pCt (Extr. Cubebæ) bis 23,20 pCt (Extr. Lactuc. vir. und Quassiae) oder, wenn wir nur die wässerigen mit den mit verdünntem Weingeist bereiteten Extrakten vergleichen, von 0,70 pCt (Extr. Scillæ) bis 23,20 pCt.

Ähnlich wie bei der Asche liegt es mit ihrem Gehalt an kohlensaurem Kalium. Beide stehen in so verschiedenen Verhältnissen zu einander und gruppieren sich oft so charakteristisch, dass sie vorerst Beachtung verdienen.

Denken wir uns den Fall, dass, wie ihn Herr Dr. *Schweissinger* im Pharm. Kreisverein in Dresden im November 1886 vortrug, Extr. Digitalis mit seinem Gewicht Extr. Graminis gefälscht ist, und ziehen wir in diesem Sinne noch mehrere wichtige Extrakte zum Vergleich heran, so würden folgende Werte entstehen:

	Spez. Gew.	pCt Wasser	pCt Asche	pCt Kal. karbon.
Extract. Digitalis	1,1250	23,90	12,00	5,52
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1261	25,40	8,50	4,60
Extract. Belladonnae	1,1275	26,85	14,00	6,44
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1274	26,84	9,50	5,06
Extract. Conii	1,1263	10,10	20,06	12,76
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1268	18,50	12,53	8,22
Extract. Hyoscyami	1,1284	19,70	22,00	9,66
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1278	23,30	13,50	6,67
Extract. Secalis cornut.	1,1174	17,70	11,10	2,87
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1223	22,30	8,05	3,27

Wir sehen an den Durchschnitten, dass der Wassergehalt und das spez. Gewicht vollständig im Stiche lassen, während Asche und Kalium-Karbonat wohl geeignet sind, die Qualität eines Extraktes zu beurteilen.

Da die hier gemachten Analysen sich nur auf die augenblicklich am Lager befindlichen Extrakte erstrecken konnten, so macht es sich notwendig, auch alle in der Folge hier hergestellten Extrakte in gleicher Weise zu untersuchen, damit wir Durchschnittswerte erhalten. Dann erst wird es sich zeigen, ob wir auf dem eingeschlagenen Wege etwas zu erreichen vermögen.

Zu vorstehender Arbeit ist zu bemerken, dass die aufgeführten Werte in der folgenden 10jährigen Zusammenstellung inbegriffen und dadurch überholt sind.

Der Alkaloidgehalt der narkotischen Extrakte.*)

I.

Das Bedürfnis, alle Extrakte auf ihren Wert prüfen zu können, tritt bei den narkotischen Extrakten besonders in den Vordergrund, und ist hier sicherer zu befriedigen, weil wir zumeist mit dem Gehalt an bestimmten und bekannten chemischen Stoffen, den Alkaloiden, rechnen können. Wenn wir einfach das Alkaloid in seiner Menge feststellen, so soll damit nicht gesagt sein, dass nicht möglicherweise neben demselben noch andere wirksame Stoffe vorhanden seien; wir halten uns vielmehr, wie man dies auch bei der Beurteilung des Opium thut, nur an den einen Bestandteil deshalb, weil er bekannt und abcheidbar ist, und lassen die Frage, inwieweit ihm der Löwenanteil der Wirkung zugeschrieben werden müsse, unberührt. Auf diese Weise kommen wir zu dem Schluss, dass ein narkotisches Extrakt, wenn es normal sein soll, eine gewisse Menge des oder der ihm eigenen Alkaloide enthalten und dass ein zu geringer Gehalt daran, sei er durch irrationelle Bereitung oder Fälschung herbeigeführt, beanstandet werden müsse.

Die Anforderungen, wie sie unsere jetzige Pharmakopöe mit problematischer Beschreibung der Farbe und dem „limpide“ oder „turbide soluble“ stellt, sind offenbar nicht mehr zeitgemäss und erheischen bei so wichtigen Arzneimitteln, wie wir sie in den narkotischen Extrakten besitzen, eine durchgreifende Verbesserung, mindestens aber eine schärfere Präzisierung.

Viel Anregung für derartige Arbeiten gaben Veröffentlichungen von *Kunz* und *Schweissinger*, welch letztere von denselben Gesichtspunkten, wie wir, ausgingen, während *Leuken* einfach Identitätsreaktionen feststellte.

Mit der Absicht umgehend, die Untersuchung der narkotischen Extrakte gleichfalls zum Gegenstand des Studiums zu machen, hielten wir es nach den schon öfter und besonders in der „Pharmaceutischen Centralhalle“ betonten Anschauungen auch im Interesse einer vergleichenden Kritik für notwendig, für unsere sämtlichen Arbeiten Zahlenbelege zu erbringen; vorerst aber unterzogen wir alle uns bekannt gewordenen Untersuchungsmethoden, selbst die uns nicht berührenden Identitätsreaktionen von *Leuken*, einer Prüfung, um uns durch Autopsie ein Urteil zu bilden und dann auf den dabei gewonnenen Erfahrungen weiterbauen zu können.

Ehe wir zur Mitteilung der selbständigen Arbeiten übergehen, wollen wir daher berichten, welche Resultate wir nach dem Vorgange Anderer erzielten, und mit den *Leukenschen* Identitätsreaktionen**) beginnen.

Das Verfahren als bekannt voraussetzend, unterlassen wir die Beschreibung desselben. Wir operierten mit Extractum Aconiti, Belladonnae, Digitalis und Hyoscyami und erhielten im allgemeinen die von *Leuken* angegebenen Reaktionen; aber die Farbenunterschiede zwischen violett und

*) Helfenb. Annalen 1886, 13.

**) Pharm. Zeit. 1886, Nr. 13.

himbeerrot, die Differenzen zwischen stärkerer und schwächerer Fällung und Färbung (Unterschied zwischen Extr. Belladonnae und Hyoscyami) sind doch nicht so gross, dass der Mindergeübte mit Sicherheit Schlüsse ziehen könnte. Wir wenigstens würden uns nicht getrauen, die Identität eines der vier Extrakte nach der *Leuken*schen Methode positiv festzustellen, wollen aber, da wir die Proben nur einige Male machten, den Stab nicht darüber brechen und gern zugeben, dass das Urteil mit der längeren Übung sicherer wird.

Schweissingers Behauptung*), dass ein unverfälschtes Extr. Belladonnae die *Fehlingsche* Lösung nicht reduzieren dürfe, hat sich nicht bestätigt und ist inzwischen von ihm zurückgezogen worden.

Wie wir früher bereits berichteten**), hatte sich dagegen das *Schweissingersche* Verfahren***), das Alkaloid in Extr. Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami und Strychni gewichtsanalytisch zu bestimmen, bei uns bewährt und unsere Zahlen stimmten mit denen von *Schweissinger* gut überein, so dass man von einem „guten Anfang“ sprechen durfte.

Während damals das fragliche Extrakt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt wurde, änderte *Kunz* die Methode dahin ab†), das Extrakt mehrmals mit Weingeist auszuziehen, den Auszug einzudampfen, alkalisch zu machen und mit Äther und schliesslich mit Chloroform zu behandeln. Durch Verdunsten der Äther- und Chloroformlösungen wurde das Alkaloid gewonnen und nun nochmals einer Reinigung unterworfen. Es ist nicht zu verkennen, dass durch diese drei Vorgänge ein reines Alkaloid erzielt wurde, aber man muss dabei berücksichtigen, dass *Kunz* 50 g Extrakt in Arbeit nahm und sich bei einer solchen Quantität wohl erlauben durfte, Umwege zu machen.

Schweissinger††), der gleich uns von der Ansicht ausgeht, dass eine Prüfungsmethode, welche leicht ausführbar sein soll, sich vor allem mit kleinen Quantitäten begnügen müsse, adoptierte vom *Kunz*schen Verfahren die Weingeistbehandlung des Extraktes und erreichte damit, dass das Chloroform beim Ausschütteln sich nicht so leicht mit der alkalischen Extraktlösung emulgierte. Er ging noch einen Schritt weiter, sofern er das Alkaloid nicht bloss gewichtsanalytisch, sondern auch volumetrisch bestimmte.

Wir folgten hier ebenfalls den *Schweissingerschen* Vorschlägen, zogen die betreffenden Extrakte vor allem mit Weingeist aus, dampften die Auszüge ab und schüttelten sie, nachdem sie mit Ammoniak alkalisch gemacht worden waren, mit Chloroform aus. Das aus der Chloroformlösung resultierende Alkaloid hatte das früher schon von uns gefundene und von *Schweissinger* angegebene Gewicht. Merkwürdigerweise stimmten aber,

*) Pharm. Zeit. 1886, Nr. 12 und 21.

**) Helfenberger Geschäftsbericht, April 1886.

***) Pharm. Zeit. 1885, Nr. 64.

†) Archiv d. Pharm. 1885, Sept., S. 701.

††) Vortrag auf d. Naturf.-Vers. Berlin und Pharm. Centralh. 1886, Nr. 40.

wenn wir dasselbe Alkaloid durch Titration kontrollierten, die gefundenen Zahlen mit den gewichtsanalytischen nicht überein. So erhielten wir zwischen „Gewogen“ und „Titriert“ folgende Unterschiede:

bei Extractum Belladonnae

	Gewogen	Titriert
1) *)	1,060 pCt	0,070 pCt Alkaloid,
2)	1,020 „	0,116 „ „
3)	1,320 „	0,335 „ „
4)	1,480 „	0,138 „ „
5)	1,445 „	0,046 „ „
6)	1,313 „	0,470 „ „

bei Extractum Hyoscyami

7)	0,572 pCt	0,058 pCt Alkaloid,
8)	0,710 „	0,116 „ „

Wenn auch selbstredend die durch Titration gewonnene Zahl hinter der beim Wiegen sich ergebenden zurückbleiben muss und im letzteren Fall das Plus in der unreinen Beschaffenheit des Alkaloids gesucht werden darf, so waren doch die Unterschiede zu ungleich und gross, um hierin allein ihre Erklärung zu finden.

Gewissheit hierüber erhielten wir durch Titration von reinem Atropin; 0,04 davon verbrauchte 13,6 ccm Hundertstel-Normalsäure und berechnete sich hieraus 0,0393 Atropin, ein Resultat, welches befriedigen durfte.

Wir wurden in der Vermutung, dass irgend eine Zersetzung vor sich gehen müsse, bestärkt durch die Beobachtung, dass sich beim Verdunsten der Chloroformlösung auf dem Wasserbad im Laboratorium ein stechender Geruch und weisse Nebel bemerklich machten, und erinnerten uns, dass Chloroformdampf in der Glühhitze in Kohle, Chlor und Chlorwasserstoff zerlegt wird. Dass eine solche Zersetzung durch die in der Nähe des Wasserbades befindlichen Flammen herbeigeführt werde und dass wir in dem Alkaloidrückstand teilweise die Chlorverbindung erhielten, fand ihre Bestätigung durch folgende Experimente:

Wir hielten ein Stückchen gefeuchtetes blaues Lackmuspapier über eine der Flammen, während die Chloroform-Verdunstung im Gange war, und konnten sehr bald die Rötung desselben wahrnehmen. Ferner liessen wir in einem geschlossenen Glaskasten, in welchem ein flaches Schälchen mit Ammoniak aufgestellt war, Chloroform in flacher Schale verdunsten. Sobald wir eine brennende Weingeistlampe dazu brachten, entstanden die weissen Nebel des Chlorammonium und schon nach kurzer Zeit erhielten wir in dem mit Salpetersäure sauer gemachten Ammoniak mittels Silbernitrat eine starke Chlorreaktion. Es war nun nicht mehr zweifelhaft, dass

*) Im Interesse der Übersichtlichkeit werden wir die Versuche nummerieren.
Dieterich, I. Dezzennium.

das durch Verdunsten der Chloroformlösung zurückbleibende Alkaloid zum Teil durch Chlorwasserstoffsäure gebunden wurde und dadurch für die Titration verloren ging.

Selbstverständlich war, ehe wir das beschriebene Experiment ausführten, das verwendete Chloroform geprüft und als rein befunden worden.

Da eine Kontrolle der Gewichtsanalyse durch Titration im vorliegenden Fall wünschenswert erschien, mussten wir danach trachten, das Chloroform durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen. Wir fanden dasselbe im Äther und erhielten damit befriedigende Resultate, soweit es sich um Übereinstimmung der durch Gewicht und Titration gefundenen Zahlen handelte; kleine Schwankungen der Alkaloid-Ausbeuten unter sich, trotzdem die oben besprochene Übereinstimmung vorhanden war, machten sich dagegen wiederholt bemerklich und betrogen z. B. Extr. Belladonnae 0,144 pCt = den 8. Teil des ganzen Alkaloidgehaltes. Wie sich beim längeren Arbeiten herausstellte, war ein ungenügendes Ausschütteln die Ursache besagter Differenz und überhaupt zu bezweifeln, ob durch Ausschütteln alles Alkaloid gewonnen werden könne.

Wir sehen davon ab, die ganze Reihe der diesbezüglichen Versuche hier ziffermässig zu belegen, um die Arbeit nicht unnötig zu verlängern, wir führen dagegen diese Thatsache an, weil sie die Ursache, einen anderen Weg zur Alkaloidbestimmung einzuschlagen, für uns war.

Nach unseren Erfahrungen dürfen wir mit Bestimmtheit annehmen, dass man mit Ausschüttelungen eben so wenig, wie mit Präzipitation imstande ist, einer Flüssigkeit eine darin gelöste organische Substanz vollkommen zu entziehen.

Andererseits erzielt man in dieser Beziehung radikale Erfolge mit verhältnismässiger Leichtigkeit durch Extrahieren mit Rückflusskühlung. Um dies zu ermöglichen, mussten wir das Extrakt mit einem Alkali aufschliessen, ihm eine poröse Beschaffenheit geben und nun die Extraktion mit Äther vornehmen.

Als Aufschliessungsmittel schien uns nach dem Vorgang Anderer der gebrannte Kalk, Ätzbaryt und das Ammoniak geeignet, als poröse Zwischenlagerung im ersten Fall der Kalk selbst und dann gepulverter, gewaschener Bimstein.

Nachdem in Bezug auf den Ätzkalk, den wir in Form gebrannten Marmors anwandten, festgestellt worden war, dass er auf Atropin, Hyoscyamin, Strychnin, Brucin etc. keine zersetzende Wirkung ausübte, war wohl das anzuwendende Mehr oder Weniger keine brennende Frage, aber es blieb zu entscheiden, wie viel Wasser zum Lösen des Extraktes und wie viel Kalk, beziehentlich Bimstein zur Überführung der Lösung in ein trocknes extrahierbares Pulver notwendig sei.

Wir verfahren nun derart, dass wir die in den folgenden Versuchen angegebene Menge Extrakt im gleichfalls notierten Wasser lösten und mit dem feingeriebenen Ätzkalk und eventuell mit Bimstein mischten. Das wenig feuchte Pulver extrahierten wir in dem mit dem Dreiröhrensystem

versehenen Extraktionsapparat*) eine halbe Stunde lang mit Äther, ein Wasserbad als Wärmequelle benützend, verdunsteten die Ätherlösung bis auf ungefähr 1 ccm, nahmen den Rückstand mit einigen Tropfen Weingeist und 10 ccm Wasser auf und titrierten unter Benutzung der Rosolsäure als Indikator mit Hundertstel-Normalsäure.

So erhielten wir durch Titration folgende Alkaloid-Ausbeuten:

9) 1,0 Belladonna-Extrakt, 1,0 Wasser, 2,5 Ätzkalk, 10,0 Bimstein,	}	= 0,665 pCt
10) 2,0 Belladonna-Extrakt, 2,0 Wasser, 5,0 Ätzkalk, 10,0 Bimstein,		
11) 2,0 Belladonna-Extrakt, 1,0 Wasser, 5,0 Ätzkalk, 10,0 Bimstein,		
12) 1,0 Belladonna-Extrakt, 2,0 Wasser, 5,0 Ätzkalk, 5,0 Bimstein,		
13) 2,0 Belladonna-Extrakt, 2,0 Wasser, 5,0 Ätzkalk, 5,0 Bimstein,	}	= 1,040 „
14) 2,0 Belladonna-Extrakt, 2,0 Wasser, 5,0 Ätzkalk, 10,0 Bimstein,		
15) 2,0 Belladonna-Extrakt, 3,0 Wasser, 10,0 Ätzkalk, 5,0 Bimstein,	}	= 1,128 „
16) 2,0 Belladonna-Extrakt, 2,0 Wasser, 10,0 Atzkalk,		
17) 2,0 Belladonna-Extrakt, 3,0 Wasser, 10,0 Ätzkalk,	}	= 1,180 „

In obiger Reihenfolge kamen wir zu den geeignetsten Verhältnissen, wie sie der Versuch 17 kennzeichnet. Ein Überschuss von Kalk legte also das Alkaloid am besten für die Aufnahme in Äther bloss. Wohl war damit

*) Pharm. Centralh. 1886, S. 273.

die Methode festgestellt, aber es musste von Interesse sein, nun auch mit Ammoniak und Baryt das Glück zu versuchen. Wir verfahren genau wie bei der Kalkmethode und erhielten durch Titrieren folgende Zahlen:

- | | | |
|-----------------------------|---|-----------------------|
| 18) 2,0 Belladonna-Extrakt, | } | = 1,156 pCt Alkaloid. |
| 2 ccm Normal-Ammoniak, | | |
| 15,0 Bimstein, | | |
| 19) 2,0 Belladonna-Extrakt, | } | = 1,127 „ „ |
| 2,0 Wasser, | | |
| 1,0 Ätzbaryt, | | |
| 15,0 Bimstein, | | |

Beim Ammoniak-Verfahren tritt der Übelstand auf, dass der Äther neben dem Alkaloid Farbstoffe aufnimmt und dass hierdurch das Titrieren erschwert wird. Ähnlich, wenn auch etwas günstiger, liegen die Verhältnisse bei der Barytmethode. Vor beiden Verfahren hat die Kalkmethode den Vorzug, dass der Kalk eine Menge von färbenden Stoffen bindet und dadurch unlöslich macht, vielleicht auch gerade hierdurch das Alkaloid von einhüllenden Stoffen befreit und für die Äther-Einwirkung vorbereitet.

Ehe wir zur positiven Aufstellung einer Methode schritten, machten wir noch Proben über a) die Zersetzlichkeit des Alkaloids und b) über die Extraktionsfähigkeit des mit Kalk aufgeschlossenen Extraktes.

a) Wir lösten

- 10,0 Belladonna-Extrakt
- in
- 15,0 Wasser,
- versetzten mit
- 50,0 Kalk,
- extrahierten eine halbe Stunde mit
- q. s. Äther
- und erhielten
- 100 ccm äther. Alkaloid-Lösung.

Letztere teilten wir in fünf Partien von je 20 ccm und verfahren dermassen, dass wir das durch Verdunsten des Äther-Auszuges gewonnene Alkaloid in einigen Tropfen Weingeist und 10 ccm Wasser aufnahmen und diese Lösung titrierten:

- 20) 20 ccm **an freier Luft** verdunstet, bei 40⁰ getrocknet etc., gaben
gewogen 1,322 pCt Alkaloid,
titriert 1,165 „ „
- 21) 20 ccm **auf dem Wasserbad** vorsichtig bis auf etwa 1 ccm Rückstand verdunstet etc., gaben
titriert 1,159 pCt Alkaloid.
- 22) 20 ccm auf dem Wasserbad verdunstet, trockneten wir den Rückstand 15 Minuten bei 60⁰ C, wogen und titrierten dann; sie gaben
gewogen 1,222 pCt Alkaloid,
titriert 1,045 „ „

- 23) 20 ccm auf dem Wasserbad verdunstet, trockneten wir den Rückstand 10 Minuten bei 100° C, wogen und titrierten dann; sie gaben
gewogen 1,117 pCt Alkaloid,
titriert 0,627 „ „
- 24) 20 ccm auf dem Wasserbad verdunstet, trockneten wir den Rückstand 15 Minuten bei 100° und erhielten
gewogen 1,110 pCt Alkaloid,
titriert 0,569 „ „

Die Versuche 20 und 21 können als normal gelten, während von 22 bis 24 je nach der Höhe der Temperatur und der Länge des Trocknens ein Rückgang in der durch Titration gefundenen Zahl bemerklich ist.

Es entstand nun die Frage, ob durch das Trocknen des Alkaloides eine Zersetzung stattfindet oder ob das getrocknete Alkaloid gegen das Lösen in Säure nur widerstandsfähiger geworden sei. Dies zu entscheiden, liessen wir die titrierten Lösungen der Versuche 23 und 24 einen Tag lang stehen und unterzogen sie dann nochmals einer Prüfung. Sie waren, wie am Tage vorher, vollkommen neutral, hätten aber, wenn es sich nur um Schwerlöslichkeit handelte, alkalisch reagieren und weitere Mengen Säure beanspruchen müssen. Wir durften daher eine Zersetzung annehmen.

Für die aufzustellende Methode war somit in Bezug auf vorsichtige Behandlung des Alkaloides eine Direktive und durch die Versuche 20 und 21 das Verhältnis des rohen gewogenen zum reinen titrierten Alkaloid, 100:88, gewonnen.

b) Um zu erfahren, ob der Äther bei der Extraktion das Alkaloid leicht oder schwierig aufnehme, lösten wir

- 25) 2,0 Belladonna-Extrakt
in
3,0 Wasser
und mischten
10,0 Ätzkalk
hinzu.

Wir brachten das Pulver in den Extrakteur und gossen fünf Partien Äther auf, den Ablauf eines jeden Aufgusses separat auf den Alkaloidgehalt untersuchend.

Wir erhielten auf diese Weise folgende Ausbeuten:

I. Auszug	=	0,968 pCt Alkaloid,
II. „	=	0,072 „ „
III. „	=	0,072 „ „
IV. „	=	0,057 „ „
V. „	=	Spuren „

Sa. = 1,169 pCt Alkaloid,

und durften durch die Übereinstimmung der Summe mit den Werten der Versuche 20 und 21 die Sicherheit gewinnen, dass das Alkaloid leicht löslich und die Äther-Extraktion wohl geeignet sei, das gesamte Alkaloid zur quantitativen Bestimmung zu bringen.

Eine Kontrolle dieser Annahme führten wir noch dadurch aus, dass wir

- 26) 2,0 Belladonna-Extrakt
 in
 3,0 Wasser
 lösten,
 0,040 Atropin. pur.
 fein damit verrieben und schliesslich
 10,0 Ätzkalk
 zumischten.

Wir extrahierten, wie bereits beschrieben wurde, eine halbe Stunde mit Äther, dunsteten den Auszug vorsichtig bis auf 1 ccm ab, nahmen in einigen Tropfen Weingeist und 10 ccm Wasser auf und titrierten.

Wir verbrauchten

21,7 ccm Hundertstel-Normalsäure,
 zogen 13,6 ccm für 0,040 Atropin ab (der Verbrauch dieser Menge wurde durch besonderen Versuch festgestellt) und berechneten somit aus dem Rest von 8,1 ccm = 1,170 pCt Alkaloid.

Auch dieses Resultat musste zufriedenstellend genannt werden und wiederholte ausserdem die schon früher gemachte Erfahrung, dass der Ätzkalk bei Gegenwart von wenig Wasser nicht zersetzend auf das Alkaloid zu wirken vermag.

Es erübrigte schliesslich nur noch, den Extraktionsversuch mit reinem Atropin zu machen.

- 27) Wir verrieben
 0,024 Atropin. pur.
 mit
 3 ccm Wasser,
 mischten
 10,0 gepulverten Ätzkalk
 zu, extrahierten mit Äther, verdampften und titrierten, nachdem wir den Rückstand in einigen Tropfen Weingeist und
 10 ccm Wasser
 aufgenommen hatten. Wir verbrauchten
 8,1 ccm Hundertstel-Normalsäure,
 woraus sich
 0,0234 Atropin
 berechnet.

Der entstandene Verlust ist also so gering, dass die Extraktion vor der Ausschüttelung unbedingt den Vorzug verdient.

Wir hatten bis jetzt fast nur mit Belladonna-Extrakt operiert und damit gute Resultate erzielt; es fragte sich aber weiter, ob und wie sich die Extraktions-Methode auch auf andere narkotische Extrakte anwenden lasse.

Der besseren Beurteilung wegen wandten wir

1. die gewöhnliche Kalkmethode,
2. die Kalkmethode mit fraktioniertem Deplazieren,
3. die Ammoniakmethode,

und zwar auf Extract. Aconiti, Conii und Hyoscyami an und erhielten durch Titration hierbei folgende Alkaloid-Ausbeuten:

	Methode	1.	2.	3.
	Extr.	pCt	pCt	pCt
28—30)	Aconiti	1,279,	1,299,	1,305,
31—33)	Conii	0,635,	0,618,	0,647,
34—36)	Hyoscyami	0,837,	0,837,	0,803.

Während die Extraktion von Extr. Aconiti und Extr. Hyoscyami leicht in einer halben Stunde beendet war, ging sie bei Extr. Conii schwieriger von statten, insofern wir bis zur vollständigen Erschöpfung $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden bedurften. Wir sehen dies auch durch die niedrigere Zahl der fraktionierten Deplazierung bestätigt. Mit den erhaltenen Zahlen schien uns der Beweis für die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens auf die genannten drei Extrakte erbracht.

Nach den bisherigen Erfolgen war es kaum mehr zweifelhaft, dass auch Extractum Strychni in derselben Weise auf den Alkaloid-Gehalt geprüft werden könne; es blieb nur zu entscheiden, ob Äther als Lösungsmittel geeignet sei, nachdem nach verschiedenen Lehrbüchern Strychnin in 1250 Teilen Äther löslich, Brucin dagegen unlöslich sein sollte.

Um auch diese Frage zu beantworten, wurde

37) 0,1 Strychnini puri,

0,1 Brucini „

mit

3 ccm Wasser

fein verrieben mit

10,0 Ätzkalkpulver

gemischt und in den Extraktions-Apparat gebracht.

Nach einstündiger Extraktion mit Äther wurde der Auszug abgedampft, mit einigen Tropfen Weingeist und

10 ccm Wasser

aufgenommen und titriert.

Wir verbrauchten 7,5 ccm Hundertstel-Normalsäure, was 0,1365 Alkaloid entspricht.

In der Zwischenzeit setzten wir die Extraktion noch eine Stunde lang fort, verfahren wie vorher und verbrauchten jetzt zum Titrieren 3,1 ccm Hundertstel-Normalsäure = 0,0564 Alkaloid, so dass die Gesamtausbeute 0,1929 betrug.

Es war demnach Brucin durchaus nicht unlöslich in Äther und konnte es in amorphem Zustande, in welchem es sich in dem durch Alkalien aufgeschlossenen Extrakte befinden würde, noch weniger sein.

Die neue Untersuchungsmethode musste für die Anwendung auf Extr. Strychni insofern eine Modifikation erfahren, als mit Beibehaltung der bisher benutzten Wassermenge in Anbetracht des hohen Alkaloidgehaltes weniger Extrakt genommen werden durfte und die Extraktion auf die Dauer einer Stunde auszudehnen war. Die Rosolsäure behielten wir als Indikator bei, verwendeten aber nicht Hundertstel-, sondern Zwanzigstel-Normalsäure, für die Berechnung das Vorhandensein gleicher Mengen (Wittstein) Brucin und Strychnin annehmend, so dass 1 ccm Zwanzigstel-Normalschwefelsäure gleich war 0,0182 g Alkaloid.

Ähnlich wie bei Extr. Belladonnae benutzten wir in den hier folgenden Versuchen ausser Kalk auch das Ammoniak als Aufschliessungsmittel, deplacierten fraktioniert und setzten ferner eine bestimmte Menge Strychnin und Brucin zu.

Wir gewannen so folgende Werte:

38—39)	1,0 Extr. Strychni, 3,0 Wasser, 10,0 Ätzkalk,	}	= 18,92 und 18,74 pCt Alkaloid.										
40)	1,0 Extr. Strychni, 3,0 Wasser, 10,0 Ätzkalk wurden 3 mal mit kaltem Äther de- placiert und schliesslich im Apparat extrahiert.	}	<table style="border-collapse: collapse; width: 100%;"> <tbody> <tr> <td style="padding-right: 10px;">1. Auszug</td> <td style="text-align: right;">15,10 pCt</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">2. „</td> <td style="text-align: right;">2,36 „</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">3. „</td> <td style="text-align: right;">0,36 „</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">4. „</td> <td style="text-align: right;">0,92 „</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="border-top: 1px solid black; text-align: right; padding-top: 5px;">Alkaloid: 18,74 pCt</td> </tr> </tbody> </table>	1. Auszug	15,10 pCt	2. „	2,36 „	3. „	0,36 „	4. „	0,92 „	Alkaloid: 18,74 pCt	
1. Auszug	15,10 pCt												
2. „	2,36 „												
3. „	0,36 „												
4. „	0,92 „												
Alkaloid: 18,74 pCt													
41)	1,0 Extr. Strychni, 1,0 Wasser, 2,0 Ammoniak 15,0 Bimstein.	}	<table style="border-collapse: collapse; width: 100%;"> <tbody> <tr> <td style="padding-right: 10px;">Nach 1 stündigem Extrahieren</td> <td style="text-align: right;">18,38 pCt</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 10px;">Nach einer weiteren Viertelstunde</td> <td style="text-align: right;">0,18 „</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="border-top: 1px solid black; text-align: right; padding-top: 5px;">Alkaloid: 18,56 „</td> </tr> </tbody> </table>	Nach 1 stündigem Extrahieren	18,38 pCt	Nach einer weiteren Viertelstunde	0,18 „	Alkaloid: 18,56 „					
Nach 1 stündigem Extrahieren	18,38 pCt												
Nach einer weiteren Viertelstunde	0,18 „												
Alkaloid: 18,56 „													
42)	1,0 Extr. Strychni, 0,1 Strychnini puri, 0,1 Brucini „ 3,0 Wasser, gtt. 5 Acidi sulfurici diluti wurden verrieben und mit 10,0 Ätzkalk gemischt.	}	= 18,74 pCt Alkaloid nach Abzug des zugesetzten Brucin und Strychnin.										

Ad 42 wurde durch besonderen Versuch festgestellt, dass 0,1 Brucin und 0,1 Strychnin 10,8 ccm Zwanzigstel-Normalschwefelsäure verbrauchen. Da zur Titration des Äther-Auszuges 21,1 ccm genannter Säure notwendig waren und die durch den Brucin- und Strychnin-Zusatz bedingte Zahl in Abzug gebracht werden musste, so verblieb ein Säurerest von 10,3 ccm = 18,74 Alkaloid.

Die Versuche 38 bis 42 lieferten uns die Beweise, dass sowohl die Kalk- wie die Ammoniak-Methode unter den vorausgeschickten Modifikationen bei Extr. Strychni anwendbar seien. Beobachtet wurde nur, dass bei der Titration die Endreaktion weniger scharf eintrat, wie bei den anderen

Extrakten und dass sich das Tüpfeln auf empfindliches Reagenspapier als Kontrolle nebenher bewährte; ferner dass sich während der Extraktion Alkaloidkrystalle in der Ätherlösung ausschieden und dass diese, um sie schliesslich alle zu gewinnen, in Weingeist gelöst werden mussten. Wie schon früher, hatte auch hier die Kalk-Methode vor dem Ammoniakverfahren den Vorzug, durch reinere Alkaloidlösungen die Endreaktion beim Titrieren leichter erkennen zu lassen.

Die vorstehenden Erfolge berechtigten zu dem Schlusse, dass der eingeschlagene Weg wohl geeignet sei, den Alkaloidgehalt in den narkotischen Extrakten ziemlich genau zu bestimmen; sie setzten aber auch ein sehr exaktes Arbeiten, vor allem ein vollständiges Aufschliessen des Extraktes voraus. Da durch ein zu rasches Hinzumischen des Kalkes zur Extraktlösung und die dadurch herbeigeführte zu schnelle Wasserentziehung ein Teil Alkaloid hätte unaufgeschlossen und damit unextrahierbar bleiben können, glaubten wir, trotzdem die Resultate des Kalk- und Ammoniak-Verfahrens übereinstimmten, auch diese Frage noch durch besondere Beantwortung zu sollen.

Wir lösten zu diesem Zwecke das betreffende Extrakt in Normal-Ammoniak und vermischten dann mit Kalk, so dass die Alkaloidsalze durch das Ammoniak aufgeschlossen wurden und dem Kalk nur die Mission zufiel, Wasser und Farbstoff aufzunehmen und das aufgeschlossene Alkaloid durch feine Verteilung extraktionsfähig zu machen.

Die folgenden Versuche zeigen, was wir damit erreichten:

- | | | |
|-----------------------------|---|---|
| 43) 2,0 Aconit-Extrakt, | } | = 1,279 pCt Alkaloid.
Vergl. Versuche: 28—30. |
| 2 ccm Normal-Ammoniak, | | |
| 10,0 Ätzkalkpulver, | | |
| 44) 2,0 Belladonna-Extrakt, | } | = 1,156 pCt Alkaloid.
Vergl. Versuche: 17, 18, 20, 21, 25. |
| 2 ccm Normal-Ammoniak, | | |
| 10,0 Ätzkalkpulver, | | |
| 45) 2,0 Hyoscyamus-Extrakt, | } | = 0,766 pCt Alkaloid.
Vergl. Versuche: 34—36. |
| 2 ccm Normal-Ammoniak, | | |
| 10,0 Ätzkalkpulver, | | |
| 46) 1,0 Strychnos-Extrakt, | } | = 18,74 pCt Alkaloid.
Vergl. Versuche: 38—42. |
| 2 ccm Normal-Ammoniak, | | |
| 10,0 Ätzkalkpulver, | | |

Wie der Vergleich zeigt, erhielten wir dieselben Werte wie vordem, so dass wir annehmen durften, dass die Anwendung von Ammoniak oder Kalk, oder beide gemeinsam sämtliches Alkaloid zur Extraktion geeignet machen. Die kleine Differenz beim Extractum Hyoscyami erklärt sich daraus, dass, als wir nach mehreren Monaten diese die Vorarbeiten abschliessenden Versuche vornahmen, nicht mehr das früher von uns benutzte Präparat am Lager war. Wir hatten leider übersehen, für unsere Untersuchungszwecke eine Probe zurückzubehalten.

Der ganze Entwicklungsgang der im nächsten Kapitel aufzustellenden Methode zur Alkaloidbestimmung in den narkotischen Extrakten spielte

sich natürlich nicht so glatt ab, wie wir ihn in Vorstehendem schilderten. Um aber nicht zu viel Raum in Anspruch zu nehmen und den Leser nicht zu ermüden, beschränkten wir uns auf das zum Verständnis Notwendige. Wir glauben darin eher zu viel, wie zu wenig gethan zu haben, und werden uns daher um so mehr gestatten, die Methode in ihrer praktischen Anwendung so kurz wie nur möglich im folgenden Absatz zu behandeln.

II.

Der sich aus vorstehendem Kapitel ergebende Untersuchungsgang kann in vier Perioden eingeteilt werden und zwar:

1. Aufschliessen des Alkaloides,
2. Extrahieren mit Äther,
3. Abdampfen der ätherischen Lösung,
4. Titrieren.

Von den vier Nummern verlangt die dritte die grösste Aufmerksamkeit und demnächst die erste. Wir werden nicht verfehlen, bei der nun folgenden Methode das Verfahren genau zu beschreiben, und glauben, dass zum Gelingen dann nur noch das gewissenhafte Einhalten des von uns vorgezeichneten Weges notwendig ist.

Da das Extraktum Strychni eine etwas andere Behandlung erfordert, muss hierfür ein besonderer Untersuchungsgang normiert werden.

a) Untersuchung von *Extractum Aconiti, Belladonnae, Conii, Hyoscyami* auf den Alkaloid-Gehalt.

- 0,2 Calcaria caustica e marmore
verreibt man mit
3,0 Aqua destillata,
löst darin
2,0 Extrakt
und vermischt damit recht sorgfältig
10,0 Calcaria caustica e marmore,

die man vorher zu Pulver rieb.

Man bringt die Mischung sofort in einen unten mit Watte verschlossenen Extraktions-Apparat*), setzt ein Dreiröhrensystem auf und fügt in eine Kochflasche ein, welche ungefähr

30,0 Äther

enthält.

Man klemmt nun die Kochflasche des Apparates in einen Halter ein, bringt sie über ein nicht zu heisses Wasserbad und reguliert den Gang der Extraktion dadurch, dass man die Entfernung zwischen dem Wasserbade und der den Äther enthaltenden Kochflasche vermindert oder vermehrt.

*) Pharm. Centralh. 1886, S. 273.

Bei Extractum Aconiti, Belladonnae und Hyoscyami extrahiert man 30, höchstens 45 Minuten, während Conium-Extrakt mindestens zwei Stunden beansprucht.

Der Vorsicht wegen extrahiert man mit Äther stets ein zweites Mal, falls durch die erste Extraktion auch bei Einhaltung der vorgeschriebenen Zeit nicht alles Alkaloid gewonnen worden wäre. Diese zweite Lösung dampft man für sich ab und kontrolliert auf diese Weise den Erfolg der ersten Extraktion.

Die ätherische Alkaloidlösung giesst man in ein nicht zu kleines tariertes Porzellanschälchen, die Kochflasche zwei bis dreimal mit etwas Äther nachspülend, setzt

1 ccm Aqua destillata

zu und verdunstet vorsichtig über dem zur Extraktion benützten Wasserbade bei höchstens 30° C, wobei zu vermeiden ist, dass in der Nähe mit Chlorwasserstoff-, Salpeter- oder Essigsäure, überhaupt einer flüchtigen Säure gearbeitet wird.

Noch sicherer verfährt man durch Behandlung in verdünnter Luft unter der Glasglocke, wobei man sich in Ermangelung einer Luftpumpe ganz gut eines Wasserstrahlapparates bedienen kann.

Man dampft bis zu einem Gewicht von

1,5

ab, setzt, um das Alkaloid zu lösen

0,5 ccm Spiritus dilutus

zu und verdünnt mit

10 ccm Aqua destillata.

Nach Hinzufügung von

ggt. 1—3 Rosolsäurelösung (1 : 100 Spir. dil.)

titriert man mit

q. s. Hundertstel-Normalschwefelsäure

und berechnet aus dem Verbräuche die Alkaloidmenge nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ ccm} \\ \text{Hundertstel-} \\ \text{Normalsäure} = \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0,00289 \text{ Atropin,} \\ 0,00289 \text{ Hyoscyamin,} \\ 0,00533 \text{ Aconitin,} \\ 0,00127 \text{ Coniin.} \end{array}$$

Wie sich schon aus den Mitteilungen des vorigen Kapitels ergibt, könnte die Methode dahin abgeändert werden,

1,0 Extrakt

in

2,0 Normal-Ammoniak

zu lösen,

10,0 Calcaria caustica e marmore pulv.

unterzumischen und die Mischung wie oben zu behandeln.

Die erstere Methode praktisch angewandt lieferte folgende Resultate:

bei Extractum Belladonnae:

47) 1,170 pCt Alkaloid,	54) 1,142 pCt Alkaloid,
48) 1,184 „ „	55) 1,156 „ „
49) 1,163 „ „	56) 1,170 „ „
50) 1,170 „ „	57) 1,184 „ „
51) 1,156 „ „	58) 1,170 „ „
52) 1,142 „ „	59) 1,170 „ „
53) 1,156 „ „	

bei Extractum Aconiti:

60) 1,305 pCt Alkaloid,	63) 1,252 pCt Alkaloid,
61) 1,252 „ „	64) 1,279 „ „
62) 1,279 „ „	65) 1,279 „ „

bei Extractum Hyoscyami:

66) 0,780 pCt Alkaloid,	69) 0,751 pCt Alkaloid,
67) 0,766 „ „	70) 0,751 „ „
68) 0,766 „ „	71) 0,766 „ „

bei Extractum Conii:

72) 0,609 pCt Alkaloid,	75) 0,622 pCt Alkaloid,
73) 0,597 „ „	76) 0,597 „ „
74) 0,622 „ „	77) 0,589 „ „

Die an der Spitze dieses Kapitels stehende Methode hätte damit ihre Feuerprobe bestanden; sehen wir nun, was sie in ihrer Modifikation beim Nachweis von Brucin und Strychnin leistet.

b) Untersuchung von Extractum Strychni auf den Alkaloid-Gehalt.

- 0,2 Calcaria caustica e marmore,
 1,0 Extractum Strychni
 verreibt man möglichst fein mit einander, setzt
 3,0 Aqua destillata
 zu und mischt schliesslich recht gleichmässig
 10,0 Calcaria caustica e marmore pulv.
 unter.

Genau wie bei der Methode a) extrahiert man die Mischung sofort mit 30,0 Äther

1 $\frac{1}{2}$ bis 1 $\frac{3}{4}$ Stunde lang, kontrolliert durch eine zweite Extraktion den Erfolg der ersten, bringt die ätherische Alkaloidlösung in ein nicht zu kleines tariertes Porzellanschälchen, spült die Kochflasche, um das ausgeschiedene Alkaloid zu

lösen, zweimal mit Weingeist und schliesslich nochmals mit Äther nach, fügt

1 ccm Aquae destillatae

hinzu und verdunstet vorsichtig bei einer Temperatur von höchstens 30° und unter den bei a) angegebenen Kautelen bis zu einem Gewicht von

1,5.

Man setzt nun

0,5 ccm Spiritus dilutus

zu, verdünnt mit

10 ccm Aqua destillata

und titriert nach Hinzufügung von

gtt. 2 Rosolsäurelösung (1:100 Spir. dil.)

mit

q. s. Zwanzigstel-Normalschwefelsäure.

Wie schon früher erwähnt, tupft man, da die Endreaktion nicht sehr scharf eintritt, zur Kontrolle derselben etwas der Flüssigkeit mittels Platindrahtes auf empfindliches blaues Lackmuspapier und fährt mit dem Säurezusatz so lange fort, bis hier Rötung wahrgenommen wird. Man kann hierdurch den Neutralisationspunkt sehr genau bestimmen.

1 ccm Zwanzigstel-Normalsäure entspricht, was hier wiederholt sein möge, 0,0182 g Alkaloid.

Ganz wie bei den anderen Extrakten könnte die Methode dahin abgeändert werden, dass man

1,0 Extractum Strychni

mit

3 ccm Normal-Ammoniak

anrührte, dann

10,0 Calcaria caustica e marmore pulv.

zumischte und im übrigen wie oben verführe.

Die Anwendung der ersteren Methode lieferte folgende Resultate:

78) 10,3 ccm $H_2SO_4 \frac{1}{20000} = 18,74$ pCt Alkaloid

79) 10,4 „ „ „ = 18,92 „ „

80) 10,3 „ „ „ = 18,74 „ ;

81) 10,2 „ „ „ = 18,56 „ „

82) 10,25 „ „ „ = 18,65 „ „

Die beim Strychnos-Extrakt gefundenen Werte sind gleichmässiger, wie wir sie bei den anderen Extrakten erzielten; aber wir hatten, was wohl zu berücksichtigen ist, die zehnfache Menge Alkaloid vor uns.

Im grossen Ganzen dürfen wir, ohne unbescheiden zu sein, sagen, dass die von uns ausgearbeitete Untersuchungsmethode ihrem Zwecke entspricht und die Mittel an die Hand liefert, die narkotischen Extrakte auf ihren Wert zu prüfen.

Sie lässt dabei, wie dies nicht anders sein kann, unberührt, ob der Mindergehalt an Alkaloid von einer ungenügenden Bereitungsweise oder

von einer Fälschung herrührt, und kommt erst zur Geltung, sobald wir von den in Frage stehenden Präparaten, ähnlich wie beim Opium, einen bestimmten Gehalt an Alkaloid beanspruchen.

Man wird der Methode vorwerfen können, dass sie umständlich und nicht von jedermann ausführbar ist. Wir können dem allerdings nicht widersprechen und gestehen zu, dass derartige Arbeiten nur von geübten Analytikern ausgeführt werden und nicht bei jeder Apotheken-Revision zur Anwendung kommen können. Wenn wir uns aber erinnern, dass die Verhältnisse bei Opium ganz ebenso liegen und dass man andererseits Chemikalien, welche in ihrer therapeutischen Bedeutung sehr oft hinter den Extrakten zurückstehen, mit grosser Peinlichkeit prüft, so wird nur die Sicherheit der Methode in Betracht kommen können.

Nur reine Chemikalien zuzulassen, ist gewiss ein hübsches Ziel, welches sich unsere Pharmakopöen stecken; als ungenügend muss es dagegen bezeichnet werden, wenn sie sich bei den Extrakten mit dem Freisein von Kupfer begnügen und alles andere als selbstverständlich voraussetzen. Die Wissenschaft giebt sicherlich die Mittel an die Hand, die pharmaceutischen Präparate ähnlich wie die chemischen auf die hauptsächlichsten Bestandteile zu untersuchen, wenn auch solche Prüfungen mühevoller sind und mehr Geschicklichkeit erfordern.

In unserem Bestreben, die pharmaceutischen Präparate in Bezug auf Kontrolle auf eine ähnliche Stufe wie die Chemikalien zu bringen, rechnen wir auf die Unterstützung und Zustimmung aller Apotheker.

Die Bestimmung der Asche in aus Pflanzenteilen gewonnenen Extrakten, Tinkturen und Pulvern.*)

Die Bedeutung, welche die Aschebestimmung für die Wertschätzung von Rohdrogen, wie auch galenischer Präparate gewonnen hat und voraussichtlich noch mehr gewinnen wird, lässt es vielleicht nicht unerwünscht erscheinen, wenn wir im Folgenden über diesen Gegenstand, über welchen sich auch vor kurzem *G. Kassner***) in einem längeren Aufsätze verbreitete, unsere eigenen Erfahrungen mitteilen, unsomehr, als letztere für die Notwendigkeit des vom genannten Verfasser vorgeschlagenen Hilfsmittels durchaus nicht sprechen.

Wir bedienen uns zu unseren Veraschungen nicht der althergebrachten Form des Platintiegels, sondern benutzen dazu kleine flache Platinschälchen von etwa 2 cm Höhe und 5 cm Durchmesser; solche Schälchen sind nicht teurer als mittelgrosse Platintiegel, lassen sich angenehmer als

*) Helfenb. *Annal.* 1888, 26.

**) *Pharm. Zeit.* 1888, Nr. 101 u. 102.

letztere reinigen, gestatten der Luft mehr Zutritt und gewähren hinreichenden Raum für das Aufblähen, welches viele Substanzen beim Veraschen zeigen. Eine Reihe solcher Schälchen und eine gewöhnliche Spirituslampe ohne doppelten Luftzug bilden die Hilfsmittel, mit denen wir die in unserem Laboratorium vorkommenden zahlreichen Aschebestimmungen, welche erst wieder in den letzten Monaten um die der Fluidextrakte und der vegetabilischen Pulver vermehrt worden sind, ausführen. Das Verfahren selbst ist folgendes:

Die zu veraschende, völlig trockne Substanz — Extrakte, Tinkturen u. s. w. sind vorher im Trockenschränke vollkommen auszutrocknen — verteilt man, wenn sie pulverförmig ist, durch gelindes Rütteln gleichmässig auf dem Boden des Schälchens, stellt letzteres auf ein Platindreieck und erhitzt den Boden der Schale auf einer Seite, knapp am Rande, bis die Destillationsprodukte verflüchtigt sind, und der Rückstand an dieser Stelle an zu glimmen beginnt; sobald dieser Augenblick eingetreten ist, entfernt man die Flamme und wiederholt diese Thätigkeit an der der ersten Stelle gegenüberliegenden Seite des Schälchens. Ist die Verbrennung beendet, so bestreicht man mit gross brennender Flamme langsam den Rand des Schälchens vom Boden aus und bringt dadurch den hier haftenden, durch die trockene Destillation entstandenen schwarzbraunen Beschlag zur vollständigen Verbrennung.

Benutzt man zur Ausführung der Bestimmung einen Tiegel, so legt man letzteren schräg und erhitzt so, dass die Substanz von oben herab verbrennen muss.

Bei einer Reihe organischer Substanzen, nämlich solcher, deren Asche reich an Kaliumsalzen, auch an Eisenoxyd ist, wird dieser einfache Handgriff meist genügen, eine kohlefreie Asche zu erzielen, bei der grösseren Anzahl jedoch hinterbleibt hierbei eine poröse, mehr oder minder stark aufgeblähte Kohle. Mit dieser verfährt man nun folgendermassen:

Man erhitzt mit ganz kleiner Flamme den Boden des Platinschälchens derart, dass derselbe schwach rotglühend erscheint; die poröse Kohle wird nach kurzer Zeit zusehends kleiner werden, zusammensinken und schliesslich — es gehören hierher Wein- und Bierextrakte, Tinkturentrockenrückstände, Getreidemehl, Eigelb, Pepton — vollkommen verbrennen. Wesentlich gefördert wird die Veraschung dadurch, dass man nach gewisser Zeit die poröse Kohle mit einem Platindrahte durchsticht oder auch sie vorsichtig damit umwendet; trotzdem kommt es vor, dass einzelne von Salzen umschlossene Kohleteilchen der Verbrennung hartnäckig widerstehen; auch diese verbrennen schliesslich, wenn man sie durch Befeuchten mit Wasser freilegt, dann trocknet, wiederum zum Glühen bringt und diese Massnahmen nöthigenfalls nochmals wiederholt.

Eine weitere Anzahl organischer Substanzen setzt auch diesem Verfahren Widerstand entgegen, nämlich solche, deren Asche, wie die gewisser Pflanzenextrakte, so reich an Alkalisalzen ist, dass dieselbe schmilzt und dabei die Kohleteilchen völlig eingeschlossen hält. Derartige Rückstände behandelt man nach dem Erkalten mit Wasser, bringt dadurch die Salze in Lösung, filtriert, wenn nötig, durch ein kleines Filter, trocknet Rückstand und Filter, bringt beides in gewöhnlicher Weise zur Veraschung, die nun leicht vor sich geht, setzt den wässrigen Auszug wieder hinzu und dampft nochmals ein. Auf diese Weise gelingt es leicht, derartige Körper zu veraschen, ohne grössere Hitze, die hier unfehlbar einen Verlust an Alkalisalzen durch Verflüchtigung mit sich bringen würde, anzuwenden.

Da der Schwerpunkt vorstehenden einfachen Verfahrens in der richtigen Anwendung der Temperatur liegt — bei sorgsam geleiteter Erhitzung erfolgt die Veraschung in verhältnismässig kurzer Zeit und ohne jeden Verlust an Alkalisalzen, während zu starke Glut sie weit zu verzögern vermag —, so ist es ratsamer, sich einer Spiritus- und nicht einer Gasflamme, die von Natur heisser und daher schwerer zu regeln ist, zu bedienen, weiterhin bedarf es aber, um in allen Fällen befriedigende Zahlen zu erlangen, immerhin einer gewissen Geschicklichkeit und eines durch Erfahrungen geschärften Blickes; beide oder doch mindestens das Bestreben, sich letzteren anzueignen, muss man aber von Jedem, der sich mit derartigen Arbeiten beschäftigt, voraussetzen. Wir müssen von diesem Standpunkte aus alle Vorschläge verwerfen, welche darauf hinauslaufen, die scheinbaren Schwierigkeiten, welche Veraschungen bieten, durch Zusatz fremder Körper zu beseitigen, da wir uns von deren Notwendigkeit nicht zu überzeugen vermögen; dies gilt auch von den Vorschlägen *Kassners*, der zu veraschenden Substanz Silberpulver oder Eisenoxydul zuzusetzen. Auch das gebräuchliche Verfahren, die Veraschung durch Zusatz von Ammoniumnitrat zu beschleunigen, können wir nicht empfehlen; durch diesen Zusatz wird die Asche qualitativ und quantitativ verändert, es entstehen Nitrate, deren völlige Zersetzung eine Temperatur erfordert, bei der auch die Verflüchtigung von Alkalisalzen beginnt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Verfahren machen keinen Anspruch darauf, als „neu“ zu gelten; wir hoffen jedoch, dass die Mitteilungen über die Art der Ausführung Manchem nicht unwillkommen sein wird.

Lloyds Wertbestimmungs-Methode narkotischer Extrakte.*)

Dieselbe besteht darin, das zu untersuchende Extrakt mit flüssigem Eisenchlorid und dann mit Natriumbikarbonat zu mischen. Der entstandene Brei wird mit Chloroform ausge-

*) Pharmaceut. Rundschau, New-York 1891, IX, 6, 128.

schüttelt, die Chloroformlösung auf einem Uhrglas verdrängt und der Rückstand gewogen. Die Methode gab ganz ungenügende Resultate, so dass sie eigentlich nur noch litterarischen Wert hat.

Die Perforiermethode von *van Ledden-Hulsebosch*

gehört zu den genialst ausgedachten, die uns bekannt sind. Die diesbezüglichen hier ausgeführten Versuche haben aber leider nicht zu dem günstigen Resultat geführt, als wir erwarteten. Wir hatten uns erlaubt, verschiedentliche Modifikationen anzubringen, ohne zu einem besseren Resultate zu gelangen. Das grösste Hindernis dabei war, dass der ziemlich zerbrechliche Apparat niemals gleichmässig funktionierte.

Jodeosin als Indikator bei der Bestimmung von Alkaloiden nach *Partheil*.*)

Partheil hat jedenfalls mit der Einführung des Eosins die Aufmerksamkeit auf einen Indikator von aussergewöhnlicher Empfindlichkeit gelenkt, aber gerade in dieser Empfindlichkeit liegt auch die Fehlerquelle. Durch die Alkalität des Glases, welche bei keiner Glassorte ganz zu vermeiden sein wird, wird die Titration derart beeinflusst, dass zu hohe Werte entstehen. Man muss also, wenn man in Glas titrieren will, immer erst die Alkalität des Glases feststellen, und diese dann von dem erhaltenen Alkaloidwert in Abzug bringen. Aber auch diese Korrektur ist nicht zuverlässig, weil bei der zweiten Ingebrauchnahme des Glases die Alkalität nicht mehr so zur Wirkung kommt, wie das erste Mal.

Ausschüttelungsmethoden

sind vorhanden von *Beckurts*, *Schweissinger & Sarnow*, *Keller* und von *van Ittalie*. Diese Methoden sind sich alle ähnlich und unterscheiden sich nur in Kleinigkeiten. Sie haben ihre Vorzüge und ihre Nachteile, wie dies bei jeder Methode der Fall ist, bieten aber vor den Extraktionsmethoden den Vorteil, dass sie sich leicht ausführen lassen. In Bezug auf die Einzelleistung müssen wir auf die diesbezüglichen Originalarbeiten verweisen

*) Helfenb. Annalen 1892, 42.
Dieterich, I. Dezzennium.

Bevor wir nun zu den Identitätsreaktionen übergehen, wollen wir noch eine von uns ausgearbeitete Methode zur Untersuchung von Malzextrakt aufführen:

Untersuchungsmethode für Malzextrakt.

Von *E. Dieterich*.

Man löst

5,0 Malzextrakt

in

25 ccm Wasser,

versetzt die Lösung im langsamen Strahl unter Umrühren mit
400,0 absoluten Alkohols,

stellt 12 Stunden zum Absetzen beiseite, filtriert darauf die klar gewordene Flüssigkeit, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn durch zweimaliges Aufgiessen von absolutem Alkohol nach; man löst ihn sodann in etwa

60 ccm Wasser,

kocht die Lösung auf, filtriert sie und bringt sie nach dem Abkühlen auf

100 ccm.

Diese Dextrin-Maltoselösung benützt man zu folgenden Bestimmungen:

A. Man erhitzt

50 ccm der Dextrin-Maltoselösung

mit

4 ccm Salzsäure von 25 pCt HCl-Gehalt

in einem Becherglase von etwa 100 ccm Inhalt mit aufgelegtem Uhrglase 3 Stunden lang im Wasserbade unter lebhaftem Kochen des Wassers und zwar so, dass das Becherglas bis zum Rande in das Wasserbad eingesenkt erscheint, setzt darauf das Erhitzen nach Entfernung des Uhrglases noch $\frac{1}{2}$ Stunde fort, kühlt die Flüssigkeit ab, neutralisiert sie mit Natronlauge und füllt sie wieder auf 50 ccm auf. 25 ccm dieser Flüssigkeit — findet man über 10 pCt Dextrin, so empfiehlt es sich, den Versuch mit 20 ccm zu wiederholen — verwendet man sodann zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers nach *Allihn**) und findet aus dem erhaltenen Kupferwerte die Menge des Traubenzuckers nach der *Allihnschen* Tabelle.*)

*) *Böckmann*. Chem. techn. Unters. 1888. S. 801. *Schmidt*. Pharm. Chemie 1889. II. S. 755.

B. Man verwendet

25 ccm der Dextrin-Maltoselösung

zur gewichtsanalytischen Bestimmung der mitgefällten Maltose nach *Soxhlet**), findet aus der erhaltenen Kupfermenge nach der *Weinschen* Tabelle die Maltose und berechnet letztere durch Division mit 0,95 auf Traubenzucker. Aus der Differenz beider Traubenzuckermengen findet man durch Multiplikation mit 0,9 das Dextrin.

Durch die vorliegende Arbeit finden auch die von *Soeldner****) gegen das Helfenberger Verfahren gemachten Einwendungen, soweit sie wesentlich und nicht bereits von *E. Dieterich****) berührt worden sind, ihre Erledigung.

Identitätsreaktionen verschiedener Extrakte.†)

Trotzdem es eine ganz allgemein feststehende Regel ist, dass man, bevor man die Bestandteile irgend eines Körpers oder irgend eines Gemisches quantitativ bestimmt, zunächst eine Identitätsbestimmung dieser Bestandteile ausführt, hat man diese Regel bei der Ausarbeitung von Untersuchungsmethoden für Extrakte vielfach ausser acht gelassen. Dass eine Innehaltung dieser Reihenfolge auch bei der Untersuchung von Extrakten notwendig ist, dürfte wohl von keiner Seite bestritten werden. Wir wollen hier nur daran erinnern, dass zum Zweck einer Fälschung der Versuch gemacht werden kann, den Alkaloidgehalt eines verdorbenen teureren narkotischen Extraktes durch Zusatz eines billigen Alkaloides zu erhöhen. In diesem Falle würde die quantitative Bestimmung der Alkaloide ohne Identitätsnachweis zu vollständig falschen Schlüssen über den Wert des betreffenden Extraktes verleiten. Für solche Extrakte, deren charakteristische und wirksame Bestandteile bis jetzt noch nicht quantitativ bestimmt werden können, sind Identitätsreaktionen mindestens von gleicher Wichtigkeit.

Das Deutsche Arzneibuch beschränkt sich bei der Charakterisierung der Extrakte auf die nachstehenden äusserlichen Merkmale: braun, gelbbraun, dunkelbraun, rotbraun, grünschwarz, grünlich, dunkelbraunrot, gelbbraun bis rotbraun, grünlich braun, gelblich braun, schwärzlichbraun, schwarzbraun, in Wasser trübe löslich, in Wasser klar löslich, in Wasser unlöslich! Ausgenommen ist Opiumextrakt, für welches das Arzneibuch bekanntlich die im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete Morphinbestimmungsmethode aufgenommen hat.

*) *Bückmann*. Chem. techn. Unters. 1888. S. 805. *Schmidt*. Pharm. Chemie 1889. II. S. 780.

**) Pharm. Ztg. 1889, Nr. 58.

***) " " 1889, Nr. 64 und 69.

†) Helfenberger *Annalen* 1891, 50.

Niemand wird behaupten können und wollen, dass es mit Hilfe dieser Angaben des Arzneibuches auch nur annähernd möglich ist, ein Extrakt zu identifizieren. Dieses Fehlen aller Identitätsreaktionen dürfte auf den Mangel an einfachen und genau ausgearbeiteten Methoden zurückzuführen sein.

*Leuken**) hat seiner Zeit allerdings eine Arbeit „über Identitätsreaktionen einiger narkotischer Extrakte“ veröffentlicht. Das von demselben angewandte Verfahren ist aber ziemlich umständlich und nicht genügend ausgearbeitet.

Er macht ausserdem nur Angaben über Akonit-, Belladonna-, Hyosyamus- und Digitalis-Extrakt.

Auch von anderer Seite sind Reaktionen für einige Extrakte vorgeschlagen worden. So empfiehlt *Kremel****) für den Identitätsnachweis von Aloëextrakt *Klunges* Kupraloinreaktion.

Für Strychnosextrakt hat *Schweissinger*****) eine Identitätsreaktion angegeben. *Hager* versucht in seinem Kommentar zur Ph. Germ. II die Identität der Extrakte durch das Verhalten ihrer Lösungen gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien und gegen Metallsalze nachzuweisen.

Alle diese Methoden haben sich aber aus den schon oben angeführten Gründen bis jetzt keine Geltung verschaffen können.

Da also in dieser Richtung entschieden eine Lücke auszufüllen ist, so haben wir uns mit der Aufsuchung von Identitätsreaktionen für Extrakte fast ein ganzes Jahr eingehend beschäftigt.

Während wir diese Arbeit ausführten, machte *Beckurts* in dem schon oben erwähnten Vortrage †) auf die Wichtigkeit von Identitätsreaktionen für Extrakte aufmerksam.

Bei dieser Gelegenheit sagte derselbe, dass derartige Reaktionen nur an solchen Extrakten vorgenommen werden könnten, „welche genau bekannte, durch charakteristische Reaktionen ausgezeichnete und leicht isolierbare Individuen zu ihren Bestandteilen zählen“.

Trotzdem wir im allgemeinen der von *Beckurts* geäußerten Ansicht beistimmen, so haben wir in einigen Fällen das Verhalten der Extraktlösungen gegen Metallsalze und gegen Lösungsmittel doch mit zu verwerthen gesucht. Bei Einhaltung ganz bestimmter Mengenverhältnisse haben wir in verschiedenen Fällen auch ganz brauchbare Resultate zu verzeichnen.

Zur Isolierung der in den Extrakten enthaltenen charakteristischen Bestandteile benützten wir meist die Äther-Kalkmethode. Da wir aber die Erfahrung gemacht hatten, dass einem Gemische aus Extraktlösung Kalkhydrat und Talkum auf kaltem Wege durch Äther 80—95 pCt des gesamten Alkaloidgehaltes entzogen werden können, und dass ferner auch verschiedene Bitterstoffe auf diese Weise in fast reiner Form in den Äther

*) Pharmac. Ztg. 1886, 13.

**) Pharmac. Post. 1887, 16.

***) Pharmac. Ztg. 1886, 23.

†) Apotheker-Ztg. 1891, 79.

hinein gehen, so änderten wir das ursprüngliche Verfahren für den vorliegenden Zweck in der nachstehenden Weise.

Man löst die dicken Extrakte in der gleichen und die trocknen in der anderthalbfachen Menge Wasser (Fluidextrakte dampft man zunächst zur Trockne ein und behandelt den Rückstand dann wie ein trocknes Extrakt). Diese Lösung mischt man mit einer gleichen Gewichtsmenge Calciumhydroxyd und verreibt den dicken Brei dann sorgfältig mit einer gleichen Gewichtsmenge Talkpulver. Das Gemisch bringt man auf einen Trichter, welchen man unten mit einem 2 cm hohen Wattepfropfen ziemlich fest verstopft hat. Man feuchtet den Pfropfen mit Äther an, bringt die Mischung in den Trichter und deplaciert mit kaltem Äther. Auf je 0,1 g des betreffenden Extraktes nimmt man zweckmässig 10 ccm Äther. Den Ätherauszug lässt man in einer Porzellanschale bei 40—50° verdunsten und führt mit dem Rückstande die Identitätsreaktion aus.

Wir werden diese abgeänderte Äther-Kalkmethode als „Äther-Kalk-Verdrängungsmethode“ bezeichnen.

Die Mischung der Extraktlösung mit Calciumhydroxyd und Talk stellt bei Einhaltung der obigen Mengenverhältnisse ein krümeliges, nicht sehr feuchtes Pulver dar. Sollte das Gemisch bei zu dicken oder zu dünnen Extrakten einmal etwas zu trocken oder zu feucht ausfallen, so kann dem sehr leicht durch einige Tropfen Wasser oder im anderen Falle durch etwas Talkum abgeholfen werden. Das nötige Calciumhydroxyd kann man sich innerhalb weniger Minuten aus der entsprechenden Menge Calciumoxyd bereiten. [56 T. Ca O = 74 T. Ca (OH)²].

Bei denjenigen Extrakten, deren charakteristische Bestandteile saure Eigenschaften zeigen oder in Äther vollständig unlöslich sind, mussten natürlich andere Wege eingeschlagen werden.

Das die Alkaloide und Bitterstoffe nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode nicht in ihrer gesamten Menge in den Äther hineingehen, fällt für den beabsichtigsten Zweck nicht ins Gewicht. Die Methode zeichnet sich, wenn wirkliche Pigmente nicht vorhanden sind, sehr vorteilhaft aus durch die vollständige oder fast vollständige Farblosigkeit der Ätherauszüge; aber selbstverständlich werden die ätherischen Lösungen immer dann gefärbt sein, wenn die betreffenden Alkaloide oder Bitterstoffe gefärbt sind, oder wenn die Extrakte Chlorophyll enthalten.

Als besonderer Vorzug des Verfahrens darf die Einfachheit der Ausführung hervorgehoben werden.

Bei Strychnos-, Belladonna-, Hyoscyamus- und Aconit-Extrakt kann man den qualitativen Nachweis der Alkaloide mit der quantitativen Bestimmung nach der Äther-Kalkmethode gleich verbinden. Dieses geschieht zweckmässig in der Weise, dass man von den betreffenden Extrakten den zehnten Teil mehr in Arbeit nimmt, den ätherischen Auszug auf 55 ccm

auffüllt und dann 5 ccm zur qualitativen und 50 ccm zur quantitativen Bestimmung benützt.

Im Nachfolgenden haben wir die Extrakte im allgemeinen ohne Rücksicht auf ihre charakteristischen Bestandteile nach dem Alphabete geordnet.

I. Vorproben.

Bei der Identitätsbestimmung eines Extraktes ist es zweckmässig, sich zunächst zu überzeugen, ob man es mit einem alkaloidhaltigen oder mit einem alkaloidfreien zu thun hat. Zu diesem Zwecke verfährt man in der folgenden Weise:

Man behandelt etwa 0,3 g des betreffenden Extraktes nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode (bei Fluidextrakten nimmt man etwa 0,3 g des Trockenrückstandes) und lässt je die Hälfte des ätherischen Auszuges in einer Porzellanschale verdunsten. Den Rückstand des einen Teiles löst man in 2 Tropfen Alkohol, verdünnt die Lösung mit 5 Tropfen Wasser und bringt die Mischung dann mit einem Streifen empfindlichen (1 : 40000) roten Reagenspapier zusammen. Den Rückstand des anderen Teils löst man in 2 Tropfen (event. auch etwas mehr) einer 1 : 50 verdünnten Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit 0,5 ccm Wasser, bringt dieselbe in ein sehr kleines Reagensglas und setzt dann 1 Tropfen *Mayersches Reagens**) hinzu. Färbt sich das Reagenspapier blau und erhält man mit dem *Mayerschen Reagens* einen Niederschlag oder eine Trübung, so ist das Extrakt alkaloidhaltig. Tritt nur eine dieser Reaktionen ein, so ist es zweifelhaft, ob man es mit einem alkaloidfreien oder einem alkaloidhaltigen Extrakte zu thun hat. Tritt keine der beiden Reaktionen ein, so ist das Extrakt alkaloidfrei.

Eine Ausnahme von dem eben Gesagten macht Colaextrakt; da Theobromin und Koffein gegen Lackmus und gegen *Mayersches Reagens* indifferent sind. Als Beweis für die vorstehenden Angaben haben wir in der folgenden Tabelle die Resultate zusammengestellt, welche wir bei der Ausführung dieser Vorproben mit verschiedenen Extrakten erhalten haben. Der Vollständigkeit halber haben wir auch die Farbe des ätherischen Auszuges bei jedem Extrakte mit angegeben.

Extractum	Farbe des Auszuges	Reaktion	<i>Mayer s</i> Reagens
Absinthii	grünlich	neutral	keine Reaktion
Aconiti	farblos	alkalisch	starke Trübung
Aloës	„	neutral	keine Reaktion
Aurantii	fast farblos	„	„

*) 13,546 g Quecksilberchlorid und 49,8 g Kaliumjodid zu 1 Liter Wasser gelöst.

Extractum	Farbe des Auszuges	Reaktion	Mayer's Reagens
Belladonnae	fast farblos	stark alkalisch	ziemlich starker Niederschlag
Berberis	gelblich	alkalisch	„
Calami	farblos	neutral	schwache Trübung
Cascarae	„	„	keine Reaktion
Cascarillae	„	„	„
Chelidonii	fast farblos	schwach alkalisch	starke Trübung
Chinae aquos. . . .	gelblich	stark alkalisch	starker Niederschl.
„ spir.	schwach gelb- grün	„	„
Cinae	grün	neutral	keine Reaktion
Colae	schwach gelb- grün	„	„
Colocynthid.	farblos	„	„
Colombo	fast farblos	„	Trübung
Condurango fluid. .	„	„	keine Reaktion
„ sicc.	grünlich	„	„
Conii	farblos	alkalisch	Trübung
Cubeborum	bräunlich grün	neutral	keine Reaktion
Damianae	grün	„	„
Digitalis	farblos	„	„
Frangulae fluid. . .	„	„	„
Gelsemii	gelb, grüne Fluorescenz	alkalisch	Niederschlag
Grindeliae	grünlich	neutral	keine Reaktion
Helenii	farblos	„	Trübung
Hydrastis	gelb	alkalisch	starker Niederschl.
Hyoscyami	farblos	„	Trübung
Liquiritiae	„	neutral	keine Reaktion
Manaca	„	ganz schwach alkalisch	„
Myrrhae	„	neutral	„
Piscid. Erythr. . . .	gelb-grün	„	„
Ratanhiae	farblos	„	„
Sabinae	grünlich	„	„
Salicis	farblos	„	„
Secalis	„	kaum sichtbar	schwache Trübung
Strychni aq.	„	stark alkalisch	Niederschlag
„ spir.	„	„	„
Valerianae	„	neutral	keine Reaktion

II. Eigentliche Identitätsreaktionen.

I. Extractum Absinthii D. A. III.

Man behandelt 0,4 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, teilt den ätherischen Auszug in 4 Teile und lässt jeden derselben in je einer Porzellanschale bei 40 bis 50° verdunsten. Mit den Rückständen führt man die folgenden Reaktionen aus:

- a) Man löst den Trockenrückstand in 20 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung hat eine rotbraune Farbe. Lässt man dieselbe längere Zeit stehen, so färbt sie sich allmählich violett bis blau.

Setzt man der Lösung aber sogleich ganz allmählich 1 ccm Wasser hinzu, so erhält man eine blauviolett gefärbte Mischung.

- b) Den Rückstand des zweiten Teiles löst man auch in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure, setzt 0,01 g Zucker hinzu und dann nach und nach unter fortwährendem Umrühren 1 ccm Wasser. Die Mischung färbt sich violett.
- c) Man verfährt genau wie bei a, setzt der Lösung aber statt Wasser ganz allmählich 1,5 ccm Alkohol hinzu. In diesem Falle nimmt die Mischung eine mehr violettrote Färbung an.
- d) Mit dem Rückstande des vierten Teiles verfährt man wie unter b angegeben worden ist. Man lässt nur insofern eine Änderung eintreten, als man statt Wasser 1,5 ccm Alkohol hinzusetzt. Man erhält eine kirschrote Mischung.

Die vorstehenden Reaktionen dürften zum größten Teil auf Rechnung des Absynthiins, eines Bitterstoffes, zu setzen sein. Dieses gilt besonders für die unter a angegebene Reaktion. Wir sagen ausdrücklich, die Reaktionen dürften nur zum Teil auf Rechnung des Absynthiins zu setzen sein, da man ähnliche oder gleiche Reaktionen, z. B. die unter d angegebene, auch bei verschiedenen anderen Extrakten erhält.

2. Extractum Aconiti D. A. III.

0,5 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und dampft den Rückstand des ätherischen Auszuges mit 1,5 g Phosphorsäure auf einer kleinen Flamme unter fortwährendem Rühren ganz vorsichtig ein. Bei einer gewissen Konzentration färbt sich die Lösung deutlich violett.

Extractum Digitalis, Gelsemii, Helenii, Trifolii, Card. bened, Gentianae, Colombo und Salicis geben mit Phosphorsäure ähnliche Reaktionen. Dieselben sind aber in vielen Fällen so undeutlich oder unterscheiden sich auch sonst so wesentlich von der mit Akonitextrakt erhaltenen Reaktion, dass bei der Ausführung eines Kontrollversuches mit einem notorisch echten Extrakte eine Verwechslung kaum möglich ist.

Ausserdem unterscheiden sich die eben genannten Extrakte, mit Ausnahme von Gelsemium- und Colombo-Extrakt, von dem Akonitextrakt durch den Mangel an Alkaloiden. Gelsemium- und Colombo-Extrakt liefern dagegen gefärbte ätherische Auszüge.

Aus dem eben Gesagten dürfte hervorgehen, dass schon bei einer sorgfältigen Ausführung der Vorproben, abgesehen von dem Verhalten gegen Phosphorsäure und allen weiter unten angegebenen Reaktionen, kaum eine Verwechslung des Akonitextraktes mit den oben genannten 8 Extrakten möglich ist.

3. Extractum Aloës D. A. III.

Für den Identitätsnachweis von Aloë und Aloëxtrakt sind schon verschiedene Reaktionen vorgeschlagen worden. *Klunge**) empfahl seine Kupraloinreaktion. *Borntraeger***) empfahl Ausschütteln der kalt bereiteten alkoholischen Aloëlösung mit Äther oder Benzin, klar Abgiessen der Äther- oder Benzinschicht und Schütteln derselben mit einigen Tropfen Ammoniak. Das letztere soll sich sofort schön violettrot färben. Auf die Unzuverlässigkeit der Kupraloinreaktion haben *Kremel****) und *Prollius*†) aufmerksam gemacht. Den geringen Wert der *Borntraegerschen* Reaktion betonte *Geissler*††). *Kremel* empfiehlt auch noch zum Nachweis der Aloë konz. Salpetersäure. Die Aloë soll sich mit derselben zuerst gelb und dann mehr oder weniger intensiv grün färben. Er setzt aber gleich hinzu, dass die Reaktion bei allen Aloësorten nicht gleich charakteristisch auftritt.

Von anderer Seite ist auch vorgeschlagen worden, die Pikrinsäurebildung, welche beim Eindampfen des Aloëins mit konz. Salpetersäure eintritt, zum Nachweis der Aloë zu benutzen.

Wir haben uns eingehend mit der Aufsuchung von Reaktionen für Aloëxtrakt beschäftigt und bei dieser Gelegenheit auch die oben angegebenen durchprobiert.

Zwar ist es uns nicht gelungen, eine wirklich charakteristische Reaktion aufzufinden, aber wir haben doch im Verlaufe dieser Arbeit die Überzeugung gewinnen dürfen, dass bei Einhaltung ganz bestimmter Mengenverhältnisse und ganz bestimmter Bedingungen einige der oben angegebenen und einige andere Reaktionen brauchbare Resultate liefern können, wenn verschiedene nebeneinander ausgeführt werden.

Da als Verwechslung für Aloëxtrakt hauptsächlich Frangula- und Cascaraextrakt und event. noch Rhabarber- und Ratanhiaextrakt in Betracht kommen, so haben wir die nachstehenden Prüfungsmethoden in erster Linie mit Rücksicht auf diese Extrakte aufgestellt. Aus diesem Grunde sind auch die Reaktionen derselben gleich hiermit aufgeführt.

*) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. d. Pharm. Centralh. 1883, 79.

**) Zeitsch. f. analytische Chem. 19, 165.

***) Pharm. Post 1887, 16, 255.

†) Apoth. Zeitg. 1889, 252.

††) Pharm. Centralh. 1880, 140.

Die Versuche erstreckten sich auf Aloëextrakt aus Aloë Barbad. I u. II, Capens, Curass. und hepatica. Die Äther-Kalk-Verdrängungsmethode lässt sich hier nicht anwenden. Man führt die Reaktionen daher entweder mit den ätherischen Ausschüttelungen der Extrakte oder direkt mit den verdünnten Extraktlösungen oder Fluidextrakten aus.

In nachstehendem werden wir zunächst die mit den ätherischen Ausschüttelungen und dann die mit den Extrakten direkt auszuführenden Reaktionen angeben.

A. Mit den ätherischen Ausschüttelungen auszuführende Reaktionen.

Je 0,1 g der betreffenden trockenen Extrakte oder je 0,12 g der dicken Extrakte löst man in 1 ccm eines Gemisches aus 3 Teilen Alkohol und 7 Teilen Wasser und schüttelt mit 5 ccm Äther in einem Reagensglase gehörig durch.

1 ccm Frangula-Fluidextrakt behandelt man mit derselben Menge Äther in der gleichen Weise. Ebenso verfährt man mit 1 ccm Cascara-Fluidextrakt. Man nimmt hier nur statt 5 ccm Äther 7,5 ccm. Mit den klaren, von den Extraktlösungen abgedünnten ätherischen Flüssigkeiten führt man die folgenden Reaktionen aus:

- a) Je 6 Tropfen oder besser den Verdunstungsrückstand von 6 Tropfen löst man in 30 ccm Wasser und setzt dieser Lösung dann 2 Tropfen einer Kupfersulfatlösung (5:100) zu. Die Mischungen zeigen, besonders wenn man von oben in das Reagensglas gegen einen weissen Untergrund sieht, die folgenden Farben:

Extractum Aloës Barbad. I	} II	gelbgrün,
" " " Capens.		
" " " Curass.	}	schwach grün,
" " hepatic.		
" Cascarae spiss.		gelbbraun bis gelbgrün,
" " fluid.		gelbbraun,
" Frangulae "		ganz schwach rot,
" Rhei siccum		deutlich rot,
" Ratanhia		kaum verändert.

- b) Je 10 Tropfen der ätherischen Ausschüttelung mischt man mit 5 ccm Äther und schüttelt die Mischung in einem Reagensglase mit 1 ccm gesättigter Boraxlösung. Nach dem Schütteln sind der Äther und die Boraxlösung in der folgenden Weise gefärbt:

		Boraxlösung	Äther		
Extractum Aloës	Barbad. I	}			
"	" "			gelbgrün,	fast farblos,
"	" Capens.				
"	" Curass.				
"	" hepatic.				
"	" hepatic.	gelbgrün,	"		
"	Cascaræ spiss.	fast farblos,	gelbgrün,		
"	" fluid.	gelbrot,	"		
"	Frangulæ "	rot mit Stich	"		
"	"	ins Violette,	"		
"	Rhei sicc.	rot,	"		
"	Ratanhia	ganz schwach	"		
		gelbrot,	fast farblos.		

Setzt man den obigen Mischungen je 2 Tropfen Ammoniak hinzu und schüttelt nochmals, so färbt sich bei den Aloëextrakten die Boraxlösung fast grasgrün. Ausgenommen hiervon ist das Extrakt aus Aloë hepatica. Bei demselben nimmt die Boraxlösung zunächst einen gelbbraunen Farbenton an, welcher nach sehr kurzer Zeit rosa wird. Bei den anderen Extrakten treten nur geringe Veränderungen ein.

- c) Man vermischt je 8 Tropfen der ätherischen Ausschüttelung mit 5 ccm Äther und schüttelt die Mischung mit 8 Tropfen Salmiakgeist.

Der Salmiakgeist färbt sich bei:

Extractum Aloës	Barbad. I	}					
"	" "			gelbbraun,			
"	" Curass.						
"	" Capens.					gelbgrün,	
"	" hepatic.					hellgelb mit einem Stich ins	
"	" hepatic.	Braune,					
"	Cascaræ spiss.	gelbrot,					
"	" fluid.	dunkelrot,					
"	Frangulæ "	rotviolett,					
"	Rhei sicc.	dunkelrot,					
"	Ratanhia	zunächst gelbrot, sehr bald					
		aber kirschrot.					

Lässt man die ätherischen Flüssigkeiten mit dem Salmiakgeist längere Zeit stehen, so gehen die Farben allmählich in einander über. Bei Aloëextrakt z. B. nimmt der Salmiakgeist nach einiger Zeit mehr einen roten Farbenton an.

Nimmt man zum Ausschütteln der Extrakte und Extraktlösungen Benzin statt Äther, so treten bei gleicher Be-

handlung der Ausschüttelungen ganz ähnliche Farbenreaktionen auf.

- d) Je 4 Tropfen der ätherischen Ausschüttelung lässt man in einem Porzellanschälchen eintrocknen und behandelt den Rückstand mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure.

Der Rückstand färbt sich bei:

Extractum Aloës, alle Sorten,	gelbgrün,
„ Cascarae spiss.	gelbrot,
„ „ fluid.	braunrot,
„ Frangulae „	} rot,
„ Rhei sicc.	
„ Ratanhia	gelbbraun.

Um einen bequemen und übersichtlichen Vergleich der unter a, b, c und d aufgeführten Reaktionen zu ermöglichen, haben wir dieselben in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

B. Direkt mit den Extrakten auszuführende Reaktionen.

Zu den nachstehenden Reaktionen löst man zunächst je 0,12 g der dicken und je 0,1 g der trocknen Extrakte in je 1 ccm Wasser.

- a) Man vermischt je 10 Tropfen der Extraktlösungen oder der Fluidextrakte mit 10 ccm Wasser.

Diese Mischungen zeigen die folgenden Farben:

Extractum Aloës Barbados I	} grünlichgelb bis braungelb,
„ „ „ II	
„ „ Curass.	
„ „ Capens.	
„ „ hepatic.	
„ Cacarae spiss.	
„ „ fluid.	} rotbraun, grünlichgelb bis braungelb, gelbrot.
„ Frangulae „	
„ Rhei sicc.	
„ Ratanhia	

Setzt man diesen Mischungen je 1—2 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (1 Liq. Ferri sesquichl. + 9 Wasser) hinzu, so färbt sich

Extractum Aloës Barbados I	} mehr oder weniger braunrot,
„ „ „ II	
„ „ Curass.	
„ „ Capens.	
„ „ hepatic.	

Tabelle A. Mit den ätherischen Ausschüttelungen ausgeführte Reaktionen.

Extractum	Rückstand von 6 Tropf. der äther. Ausschüttelung + 30 cem H ₂ O + 2 Tr. Kupfer-sulfatlösung 5:100. Farbe d. Mischung	10 Tropfen der ätherischen Ausschüttelung + 5 cem Äther + 1 cem gesättigte Boraxlösung, Farbe der Boraxlösung des Äthers	+ 2 Tropfen Salmiakgeist, Farbe der Boraxlösung	8 Tropfen der ätherischen Ausschüttelung + 5 cem Äther + 8 Tropfen Salmiakgeist. Farbe des Salmiakgeistes	Rückstand von 5 Tropfen der ätherischen Ausschüttelung + 5 Tropfen konz. Schwefelsäure. Farbe der Lösung
	Aloës Barbad. I	gelbgrün	gelbgrün	fast grasgrün	gelbbraun
" II	"	"	"	"	"
" Capens.	"	"	"	gelbgrün	"
" Curass.	"	"	"	gelbbraun	"
" hepatic.	schwachgrün	sehr schwach gelbgrün	zunächst gelbbraun, sehr bald aber rosa	hellgelb mit einem Stich ins Blaue	"
Cascaræ spiss.	gelbbraun bis gelbgrün	fast farblos	die Farbe verändert sich durch den Salmiakgeist sehr wenig	gelbrot	gelbrot
" fluid.	gelbbraun	gelbrot	"	dunkelrot	braunrot
Frangulae "	ganz schwach rot	rot mit Stich ins Violette	"	rotviolett	rot
Rhei sicc.	deutlich rot	rot	"	dunkelrot	"
Rathanbiae	kaum verändert	ganz schwach gelbrot	"	zunächst gelbrot, sehr bald aber kirschrot	gelbbraun

Extractum Cascarae spiss.	}	mehr oder weniger braunrot, deutlich grün, dunkelgrün.
„ „ fluid.		
„ Frangulae „		
„ Rhei sicc.		
„ Ratanhia		

b) Je 5 Tropfen der Extraktlösungen oder der Fluidextrakte vermischt man mit 10 ccm Wasser und setzt 1 Tropfen Salmiakgeist hinzu.

Die Mischungen haben folgende Farben:

Extractum Aloës Barbados I	}	braungelb,
„ „ „ II		
„ „ Curass.	}	grüngelb,
„ „ Capens.		
„ „ hepatic.		
„ Cascarae spiss.		
„ „ fluid.		gelbrot, dunkelrot,
„ Frangulae „		„
„ Rhei sicc.		rot,
„ Ratanhia		„

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der unter B. u. b angegebenen Reaktionen.

Tabelle B. Direkt mit den Extracten ausgeführte Reaktionen.

Extractum	10 Tropfen Lösung oder Fluidextrakt + 10 ccm Wasser. Farbe d. Mischung	10 Tropfen Lösung oder Fluidextrakt + 10 ccm Wasser + 2 Tropfen Eisen- chloridl. (1 + 9). Farbe d. Mischung	5 Tropfen Lösung oder Fluidextrakt + 10 ccm Wasser + 1 Tropf. NH ³ . Farbe d. Mischung
Aloës Barbados I	} grünlichgelb bis braungelb	} mehr oder weniger braun- rot	} braungelb
„ „ II			
„ Curass.			
„ Capens.			
„ hepatic.			grüngelb
Cascarae spiss.			gelbrot
„ fluid.			dunkelrot
Frangulae fluid.	rotbraun		
Rhei sicc.	grünlichgelb bis braungelb	deutlich grün	} rot
Ratanhia	gelbrot	dunkelgrün	

Bei allen unter A und B angegebenen Reaktionen muss die Beurteilung der Farben möglichst sofort geschehen, da sich dieselben fast ohne Ausnahme nach kürzerer oder längerer Zeit verändern.

Der eigentümliche Geruch des Aloëextraktes, welcher besonders beim Erwärmen auftritt, kann für die Erkennung desselben unter Umständen ebenfalls Anhaltspunkte geben.

Die unter Aa und d für die Aloëextrakte angegebenen Reaktionen dürften wohl hauptsächlich auf Rechnung der Aloïne zu setzen sein. Die übrigen für dieselben Extrakte aufgeführten Reaktionen sind jedenfalls eigentümlichen Farb- und Gerbstoffen zuzuschreiben.

Die Reaktionen der Frangula- und Cascaraextrakte werden jedenfalls alle, vielleicht mit Ausnahme der unter Ba angegebenen, durch das Frangulin hervorgerufen. Alle Reaktionen des Rhabarber- und des Ratanhiaextraktes sind, mit Ausnahme der unter Ba angegebenen, wahrscheinlich auf Rechnung der Chrysophansäure bezüglich des Ratanhiarotes zu setzen.

4. *Extractum Aurantii cort. Ph. Germ. I.*

- a) Man behandelt 0,1 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und löst den Rückstand des ätherischen Auszuges in 8 Tropfen Vanadinschwefelsäure.*)

Die Lösung hat eine blaue Farbe, welche aber sehr bald in grün übergeht.

- b) 0,3 g Extrakt löst man in 3 ccm eines Gemisches aus 3 Teilen Alkohol und 7 Teilen Wasser und schüttelt die Lösung mit 30 ccm Äther aus. 20 ccm der klar abgessenen ätherischen Flüssigkeit schüttelt man mit 2 ccm verdünnter Eisenchloridlösung (1 Tropfen Liquor ferri sesquichlorati auf 2 ccm Wasser). Die Eisenchloridlösung färbt sich braunrot.

Der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung giebt mit Vanadinschwefelsäure dieselbe Reaktion wie der Rückstand des bei Anwendung der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode erhaltenen ätherischen Auszuges. Dieselbe fällt bei Anwendung der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode aber reiner aus.

Die Reaktion mit Eisenchlorid wird wahrscheinlich durch Aurantiin, ein Glycosid, hervorgerufen. Ob auch die andere dem Aurantiin zukommt, müssen wir dahingestellt sein lassen.

Beide treten in ähnlicher Weise bei einigen weiteren Extrakten auf. Es empfiehlt sich daher, in zweifelhaften Fällen mit einem notorisch echten Extrakte Parallelversuche zu machen.

5. *Extractum Belladonnae D. A. III.*

Man bereitet sich aus 0,25 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode einen ätherischen Auszug. Die nach dem Verdunsten desselben zurückbleibenden Alkaloide dampft man mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure ein und befeuchtet den Rück-

*) Lösung von vanadinsaurem Ammonium in reiner konz. Schwefelsäure (1:200).

stand mit 5 Tropfen alkoholischer Kalilauge (1:100). Es tritt eine deutliche Violettfärbung ein.

Die vorstehende Reaktion (*Vitalische*) ist für Atropin und Hyoscyamin charakteristisch. Da diese beiden Alkaloide auch im Hyoscyamusextrakt enthalten sind, so erhält man mit demselben die *Vitalische* Reaktion unter ganz den gleichen Bedingungen, wie mit Belladonnaextrakt. Ein sicheres Unterscheidungsmerkmal beider Extrakte haben wir nicht finden können; auch dürfte ein solches kaum existieren. Im allgemeinen ist der Alkaloidgehalt des Belladonnaextraktes etwas höher (0,86—1,51 pCt), wie der des Hyoscyamusextraktes (0,63—1,40 pCt.)

6. Extractum Berberis aquif. fluid.

1,0 g Fluidextrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Den Rückstand des ätherischen Auszuges löst man in einem Gemische aus 5 ccm Wasser und 5 Tropfen Salzsäure und setzt zu dieser Lösung 5 Tropfen Chlorwasser. Die Lösung färbt sich rot. Bromwasser wirkt ähnlich wie Chlorwasser.

Die vorstehende Reaktion ist für Berberin charakteristisch. Da dies Alkaloid aber auch im Hydrastis- und Colomboextrakte enthalten ist, so tritt dieselbe unter den gleichen Bedingungen mit diesen Extrakten ein. (Von dem dicken und trockenen Hydrastis- bzw. Colomboextrakte hat man zur Ausführung des Versuches statt 1,0 g nur 0,1 g zu nehmen.)

Man hat also, sobald mit Chlorwasser die obige Reaktion eingetreten ist, noch zu entscheiden, ob Berberis-, Hydrastis- oder Colombo-Extrakt vorliegt. Zu diesem Zwecke führt man die folgenden Versuche aus.

- a) Man behandelt, je nachdem, ein trockenes oder ein dickes Extrakt oder ein Fluidextrakt zu untersuchen ist, 0,1 oder 1,0 g nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Den Rückstand des ätherischen Auszuges löst man in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Hat man es mit Berberis- oder Hydrastis-Extrakt zu thun, so hat die Lösung eine fast olivengrüne Farbe. Liegt dagegen Colomboextrakt vor, so erhält man eine rotbraune Lösung.

Das Olivengrün der beiden ersten Extrakte geht in grünlichgelb und das Rotbraun des Colomboextraktes in rot bis violett über, wenn man die Lösung mit 0,01 g Zucker versetzt und dann unter Umschwenken ganz allmählich mit 1 ccm Wasser mischt.

- b) 3 Tropfen der Fluidextrakte oder 3 Tropfen einer Lösung (1:10) der trocknen oder dicken Extrakte (als Lösungsmittel nimmt man ein Gemisch aus 3 Teilen Wasser und 7 Teilen Spiritus) mischt man mit 10 ccm verdünntem Spiritus. Man erhält unter diesen Bedingungen aus jedem der oben genannten Extrakte eine mehr oder weniger gelbgrüne Lösung.

Setzt man derselben 3 Tropfen Salmiakgeist zu, so färbt sie sich bei Berberisextrakt rotbraun, während bei den anderen Extrakten nur eine geringe dunklere Färbung eintritt (Kolomboextrakt etwas rötlich).

Die unter a für Hydrastis- und Berberis-Extrakt angegebenen Reaktionen dürften wohl hauptsächlich dem Berberin zuzuschreiben sein, die für Kolomboextrakt dem Kolumbin, einem in der Kolombowurzel enthaltenen Bitterstoffe.

Durch welchen Körper die unter b für Berberisextrakt angegebene Reaktion bedingt wird, müssen wir dahingestellt sein lassen.

7. Extractum Calami D. A. III.

Wenn es uns auch nicht gelungen ist, für Kalmusextrakt besonders charakteristische Reaktionen aufzufinden, so dürften die folgenden Angaben doch immerhin der Erwähnung wert sein.

Man bereitet sich aus 0,3 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode einen ätherischen Auszug, teilt denselben in 3 Teile und behandelt die Rückstände in der folgenden Weise:

- a) Man löst in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Zu der gelbbraunen Lösung setzt man 0,01 g Zucker und dann ganz allmählich 1 ccm Wasser. Man erhält zuerst eine braunrote Mischung, welche allmählich hellrot wird.
- b) Nimmt man statt Wasser Alkohol und verfährt sonst wie vorher, so erhält man zunächst auch eine braunrote Mischung, welche aber durch Zusatz von noch 1 ccm Alkohol mehr violettrot wird.
- c) Mit 10 Tropfen Vanadinschwefelsäure*) erhält man eine grünlichbraune Lösung.

Die Frage, welche Körper die vorstehenden Reaktionen hervorrufen, müssen wir offen lassen.

8. Extractum Cascarae Sagrad. spir. spiss. et fluid.

Die Reaktionen dieser Extrakte sind unter Aloëextrakt mit angegeben.

9. Extractum Cascarillae D. A. III.

Auch für dieses Extrakt geben wir nur der Vollständigkeit halber einige Reaktionen an, ohne dieselben damit als sehr charakteristisch bezeichnen zu wollen.

Behandelt man 0,1 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode oder schüttelt man 1,0 g einer wässrigen

*) S. 287.

Lösung (1 : 10) mit etwa 10 ccm Äther aus, so löst sich der Trockenrückstand beider ätherischen Auszüge in 20 Tropfen Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Setzt man zu dieser Lösung 2 Tropfen Wasser und lässt dann kurze Zeit stehen, so erscheint sie in dünner Schicht violett. Die Lösung erscheint vollständig violett, wenn man statt Wasser 0,01 g Zucker und 1—2 ccm Alkohol hinzufügt.

Die obigen Reaktionen dürften wohl hauptsächlich auf Rechnung des Bitterstoffs der Kaskarillrinde, des Kaskarillins, zu setzen sein.

10. Extractum Chelidonii Ph. Germ. I.

0,5 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Den Rückstand der Ätherausschüttelung löst man in 5 Tropfen konz. Schwefelsäure. Diese Lösung hat zunächst eine rotviolette Farbe, welche sich aber sehr bald in Braungelb verwandelt. Lässt man zu der braungelben Lösung 1 Tropfen konz. Salpetersäure hinzufliessen, so färbt sie sich violett. Diese Farbe verschwindet aber auch sehr bald und geht in ein ganz helles Braungelb über.

Die vorstehenden Reaktionen sind mehr oder weniger für die verschiedenen Chelidoniumbasen charakteristisch.

11. Extractum Chinae aquosum D. A. III.

Man behandelt 0,1 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und löst den Rückstand des ätherischen Auszuges mit Hilfe von 1 Tropfen verdünnter Salzsäure in 3 ccm Wasser. Versetzt man diese Lösung mit 2 ccm starkem Chlorwasser und dann mit 15 Tropfen Ammoniak, so färbt sie sich grün. Am schönsten tritt diese Reaktion ein, wenn man die mit Chlorwasser gemischte Lösung mit Ammoniak schichtet.

Diese Reaktion (Talleiochinreaktion) ist bekanntlich dem Chinin und Chinidin eigentümlich.

12. Extractum Chinae spirituosum D. A. III.

Das mit Alkohol bereitete Chinaextrakt giebt die bei dem mit Wasser dargestellten Extrakte angegebene Reaktion unter ganz gleichen Bedingungen.

Beide Extrakte unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen verdünnten Alkohol.

Löst man 0,12 g wässriges Chinaextrakt in 5 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser und 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so hat die Lösung eine hellgelbe Farbe.

Eine unter ganz gleichen Bedingungen angefertigte Lösung von 0,1 g weingeistigem Chinaextrakt hat eine rotbraune Farbe.

13. *Extractum Cinae aethereum* Ph. Germ. I.

0,2 g Extrakt mischt man mit 1,0 Calciumhydroxyd, kocht das Gemisch 1 Minute mit 8 ccm Wasser in einem Reagensglase und filtriert noch heiss durch ein kleines feuchtes Filter. 4 ccm des Filtrates säuert man in einem Reagensglase mit 5 Tropfen Salzsäure an und schüttelt dann sofort mit 20 ccm Äther aus.

- a) Man bringt 4 ccm der ätherischen Ausschüttelung in ein Reagensglas, lässt den Äther im Wasserbade verdunsten und löst den Rückstand in 4 ccm konz. Schwefelsäure. Mischt man diese Lösung mit 4 ccm Wasser und setzt man der Mischung dann 1 Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sie sich rotbraun.
- b) Zweimal je 4 ccm Ätherausschüttelung lässt man in je einer Porzellanschale verdunsten und löst die Rückstände in je 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Jede dieser Lösungen versetzt man mit 0,01 g Zucker und setzt der einen dann allmählich 2 ccm Wasser und der anderen 2 ccm Alkohol hinzu. Beide Mischungen färben sich schön kirschrot.

Die unter a angegebene Reaktion dürfte in der Hauptsache auf Rechnung des Santonins zu setzen sein. Als sehr charakteristisch kann dieselbe aber durchaus nicht bezeichnet werden, da man ähnliche Färbungen auch mit verschiedenen anderen Stoffen erhält.

Welchen Bestandteilen des Cinaextraktes die unter b angegebenen Reaktionen zuzuschreiben sind, lassen wir dahingestellt. Als charakteristisch können dieselben aber ebensowenig wie die unter a aufgeführten bezeichnet werden, da man sie in ähnlicher Weise, wie wir oben schon einigemal erwähnt haben, auch bei anderen Extrakten erhält.

Immerhin können die vorstehenden Reaktionen für die Identifizierung des Cinaextraktes ganz brauchbare Anhaltspunkte geben, wenn man Geruch und Farbe des Extraktes mit berücksichtigt.

14. *Extractum Colae fluidum*.

Man behandelt 1,0 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und dampft den Rückstand des ätherischen Auszuges mit 3 ccm Chlorwasser im Wasserbade ein. Nach dem Erkalten des Schälchens, in welchem das Eindampfen vorgenommen worden ist, bedeckt man dasselbe mit einer Glasplatte, deren untere Seite mit einem Tropfen Salmiakgeist befeuchtet ist. Der Rückstand färbt sich schön rotviolett.

Die vorstehende Reaktion ist bekanntlich dem Koffein und Theobromin, welche beide in dem Kolaextrakte enthalten sind, eigentümlich. Bei Einhaltung der obigen Bedingungen tritt dieselbe sehr schön und sehr deutlich ein.

15. *Extractum Colocyntidis D. A. III.*

Man reibt 0,05 g Extrakt mit 10 ccm Essigäther in einem Mörser an, giesst den Essigäther vom Ungelösten ab und verteilt ihn in 3 Porzellanschälchen. Die 3 Trockenrückstände behandelt man in folgender Weise:

- a) Man löst in 5 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Lösung hat eine gelbbraune bis rotbraune Farbe.
- b) Man löst in 5 Tropfen Vanadinschwefelsäure*) und erhält eine kirschrote Lösung.
- c) Man löst in 5 Tropfen *Fröhdeschen* Reagens.**) Die Lösung ist erst dunkelrot, wird aber allmählich violett.

Die oben genannten Reaktionen kann man auch direkt mit dem Extrakte ausführen. Die Farben sind dann aber nicht so deutlich. Als Ursache der Reaktionen dürfte das in den Koloquinten enthaltene Glykosid, das Kolocynthin, anzusprechen sein.

16. *Extractum Colombo siccum Ph. Germ. I.*

Die Identitätsreaktionen für dieses Extrakt sind bei Berberis-Fluidextrakt mit angegeben.

17. *Extractum Condurango fluid. D. A. III et spir. sicc.*

Von dem flüssigen Extrakte behandelt man 3,0 g, von dem festen 0,3 g nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Jedesmal den dritten Teil des ätherischen Auszuges lässt man in einer Porzellanschale verdunsten.

- a) Den Trockenrückstand des einen Teiles löst man in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Lösung hat eine braungelbe Farbe. Setzt man derselben zunächst 0,01 g Zucker und dann allmählich 1,5 ccm Wasser oder Alkohol hinzu, so färbt sie sich schmutzig violett.
- b) Befeuchtet man den Rückstand des anderen Teiles mit 2 Tropfen konz. Salpetersäure, so färbt er sich zunächst violett. Diese Farbe geht aber allmählich in blaugrün über.

*) Seite 287.

**) Lösung von molybdänsaurem Natrium oder Ammonium in reiner konz. Schwefelsäure (1 : 100).

- c) Den Rückstand des dritten Teiles löst man in 10 Tropfen *Erdmannschem* Reagens.*) Die Lösung ist zunächst gelbbraun, wird aber allmählich vom Rande aus violett. Ähnliche Farbenreaktionen erhält man mit *Fröhdeschem* Reagens**) und mit Vanadinschwefelsäure.***)

Die charakteristischste der eben beschriebenen Reaktionen ist die mit Salpetersäure.

Ob dieselben dem Kondurangin oder einem anderen Bestandteile des Kondurangoextraktes eigentümlich sind, vermögen wir nicht zu entscheiden.

18. *Extractum Conii Ph. Germ. I.*

Es ist uns nicht gelungen, für Koniumextrakt eine brauchbare Farbenreaktion zu finden. Das beste Erkennungsmittel für dasselbe dürfte der eigentümliche Koniingeruch sein. Derselbe tritt besonders dann sehr stark auf, wenn man das Extrakt oder die Extraktlösung mit Calciumhydroxyd oder mit Kalium- oder Natriumhydroxyd mischt.

19. *Extractum Cubebarum aethereum D. A. III.*

Bringt man 0,01 g dieses Extraktes mit 3—5 Tropfen konz. Schwefelsäure zusammen, so erhält man eine intensiv rote (fast blutrot) gefärbte Lösung. Nimmt man statt der Schwefelsäure Molybdänschwefelsäure †) so erhält man eine dunkelkirschrote Lösung.

Beide Reaktionen sind sehr deutlich und sehr charakteristisch. Sie werden durch den in dem Kubebenextrakte enthaltenen Bitterstoff (Kubebin) hervorgerufen.

20. *Extractum Damianae fluidum.*

1,0 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und löst den Rückstand des ätherischen Auszuges in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die gelbbraune Lösung versetzt man mit 0,01 g Zucker und dann ganz allmählich mit 1—2 ccm Alkohol. Die Lösung färbt sich schön kirschrot.

Trotzdem diese Reaktion auch mit einigen anderen Extrakten erhalten wird, so haben wir dieselbe hier doch als Identitätsreaktion für Damianaextrakt angegeben, da sie in manchen Fällen ganz brauchbare Anhaltspunkte liefert.

*) Gemisch aus 10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure (10 Tropfen 30 pCt Salpetersäure, 100 ccm Wasser) und 20,0 reiner konz. Schwefelsäure.

**) Lösung von molybdänsäurem Natrium oder Ammonium in reiner konz. Schwefelsäure (1 : 100).

***) Seite 287.

†) S. *Fröhdesches* Reagens S. 293.

21. Extractum Digitalis Ph. Germ. II.

Man behandelt 0,5 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, löst den Rückstand des ätherischen Auszuges in 10 Tropfen konz. Schwefelsäure und setzt zu der Lösung einen Tropfen Bromwasser.

Die Mischung färbt sich deutlich violettrot.

Die vorstehende Reaktion dürfte jedenfalls auf Rechnung eines der in dem Digitalisextrakte enthaltenen Bitterstoffe zu setzen sein. Das sogenannte deutsche Digitalin giebt wenigstens eine ganz ähnliche Reaktion.

22. Extractum Frangulae fluidum D. A. III.

Die Identitätsreaktionen dieses Extraktes sind unter Aloëextrakt mit angegeben.

23. Extractum Gelsemii fluidum.

A) Behandelt man 2,0 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, so erhält man einen gelben, grünfluoreszierenden ätherischen Auszug. Mit dem Rückstande je des dritten Teiles dieses Auszuges führt man die folgenden Reaktionen aus:

- a) Man löst in 10 Tropfen konz. Schwefelsäure, verteilt die Lösung möglichst gleichmässig in der Porzellanschale und führt dann ein Körnchen Kaliumdichromat mit einem Glasstabe in derselben umher. Es bilden sich rotviolette Streifen, die aber sehr bald verblassen.
- b) Den zweiten Rückstand löst man in 5 Tropfen Vanadinschwefelsäure.*) Die Lösung ist dunkelrot bis braunrot.
- c) Man löst in 5 Tropfen *Fröhdeschem* Reagens**) In diesem Falle erhält man eine blaugrüne Lösung.

Die vorstehenden Reaktionen, besonders die unter a, dürften hauptsächlich dem Gelsemii, einem in *Gelsemium sempervirens* enthaltenen Alkaloide, zuzuschreiben sein.

Mit Strychnosextrakt (siehe dieses) erhält man eine ähnliche Reaktion wie die unter a angegebene. Bei einiger Übung und Ausführung eines Kontrollversuches mit einem notorisch echten Extrakte ist eine Verwechslung kaum möglich.

Da das *Gelsemium*extrakt neben dem *Gelsemii* auch noch ein Glykosid, das Äskulin, enthält, so kann man den Identitätsnachweis auch noch durch die Charakterisierung dieses Körpers unterstützen. Man verfährt in nachstehender Weise:

*) Seite 287.

**) Seite 293.

B) 0,5 ccm Extrakt verdünnt man mit 2 ccm Wasser, säuert mit 1 Tropfen Salzsäure an und schüttelt das Gemisch in einem Reagensglase mit 10 ccm Äther aus. Mit der klar abgegossenen ätherischen Flüssigkeit verfährt man in der nachstehenden Weise:

- a) Man lässt die Hälfte in einer Porzellanschale verdunsten, löst den Rückstand in 2 Tropfen konz. Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit 20 Tropfen Wasser und setzt 5 Tropfen Ammoniak hinzu. Die ursprünglich gelbe Farbe der salpetersauren Lösung wird durch den Salmiakgeist in ein schönes Gelbrot übergeführt.
- b) Den Rückstand des Restes der Ätherausschüttelung nimmt man mit 20 ccm Wasser auf, und versetzt die Lösung mit einem Tropfen Ammoniak. Man erhält eine sehr schön blau fluoreszierende Flüssigkeit.

Die grüne Fluorescenz des nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode erhaltenen Auszuges dürfte jedenfalls auch von geringen Mengen Äskulin herrühren.

24. *Extractum Grindeliae fluidum.*

Dieses Extrakt giebt dieselbe Reaktion, welche wir oben für *Damia*extrakt angegeben haben.

25. *Extractum Helenii Ph. Germ. II.*

Man behandelt 0,4 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, teilt den ätherischen Auszug in 4 Teile und lässt jeden Teil in einer Porzellanschale verdunsten

Mit den Trockenrückständen führt man die folgenden Reaktionen aus:

- a) Man löst in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure und setzt zu dieser Lösung ganz allmählich 1 ccm Wasser. Die Lösung des Rückstandes in der konz. Schwefelsäure hat eine gelbbraune Farbe, welche durch das Wasser in eine hellrote übergeführt wird.
- b) Man löst gleichfalls in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure, setzt 0,01 g Zucker hinzu und lässt einige Zeit stehen. Die Lösung färbt sich nach und nach vom Rande aus rot. Setzt man derselben aber vorsichtig unter Rühren 1 ccm Wasser hinzu, so tritt diese Färbung sehr rasch ein.
- c) Den dritten Trockenrückstand behandelt man wie den zweiten, nur mit dem Unterschiede, dass man das Wasser durch Alkohol ersetzt.

In diesem Falle nimmt die Mischung eine schön kirschrote Farbe an. Mit Schwefelsäure und Alkohol ohne Zucker entsteht eine ganz ähnliche, etwas hellere Färbung.

- d) Man löst in 10 Tropfen Vanadinschwefelsäure*) Die Lösung färbt sich allmählich vom Rande aus violettrot.

Trotzdem die vorstehenden Reaktionen zum Teil denjenigen gleich oder ähnlich sind, welche wir für einige andere Extrakte angegeben haben, so lässt sich durch dieselben doch mit ziemlicher Sicherheit die Identität des Heleniumextraktes feststellen, wenn man sie nebeneinander ausführt. Der eigentümliche Geruch desselben ist aber unter allen Umständen mit zu berücksichtigen. Ausserdem empfiehlt es sich, in zweifelhaften Fällen mit einem notorisch echten Extrakte Gegenversuche anzustellen. Die Frage, welchem Stoffe (Helenin, Alantol, Alantsäureanhydrid, ätherisches Öl) die Reaktionen eigentümlich sind, müssen wir offen lassen.

26. *Extractum Hydrastis Canadensis fluid. D. A. III et spir. sicc.*

Die Identitätsreaktionen dieser Extrakte sind bei Berberisextrakt mit angegeben.

27. *Extractum Hyoscyami D. A. III.*

Der Identitätsnachweis dieses Extraktes ist unter Belladonnaextrakt beschrieben.

28. *Extractum Kava-Kava fluidum.*

1,0 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Mit dem Rückstande je einer Hälfte des Atherauszuges führt man eine der folgenden Reaktionen aus.

- a) Man löst in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Lösung hat eine schön blutrote Farbe, welche sehr bald in Gelbrot übergeht.
- b) Man löst in 10 Tropfen Molybdänschwefelsäure.***) Diese Lösung ist zuerst rot, wird aber nach sehr kurzer Zeit olivengrün.

Die erste dieser beiden Reaktionen ist sehr deutlich. Da aber Extr. *Salic. nigr. fluid.* (siehe dieses) unter gleichen Bedingungen eine ähnliche Reaktion giebt, so ist das Verhalten gegen Molybdänschwefelsäure immer mit zu berücksichtigen.

Die Ursache der ersten und wahrscheinlich auch der zweiten Reaktion ist ein Bitterstoff, das Kavahin.

29. *Extractum Liquiritiae radices.*

0,5 g Extrakt löst man in 5 ccm Wasser und versetzt die Lösung mit 0,2 ccm verdünnter Schwefelsäure, den Niederschlag sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser aus.

*) Seite 287.

**) S. *Fröhdesches* Reagens S. 293.

Derselbe hat den charakteristischen süßen Geschmack des Glycyrrhizins. In Ammoniak und konz. Schwefelsäure löst er sich mit braugelber Farbe.

30. *Extractum Manaca fluidum.*

Man mischt 10 Tropfen Extrakt mit 2 ccm Wasser und 1 Tropfen Salzsäure und schüttelt die Mischung mit 10 ccm Äther aus. Die möglichst klar abgegossene ätherische Flüssigkeit lässt man in einer Porzellanschale verdunsten, nimmt den Rückstand mit 20 ccm Wasser auf und setzt 5 Tropfen Ammoniak hinzu. Die Mischung zeigt im auffallenden Lichte eine schön blaue Fluorescenz.

Einfacher und rascher erhält man eine fast ebenso schön fluoreszierende Flüssigkeit, wenn man 10 Tropfen Extrakt mit 20 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser verdünnt und diese Flüssigkeit mit 5 Tropfen Ammoniak versetzt.

Da Gelsemiumextrakt unter den eben beschriebenen Bedingungen Flüssigkeiten liefert, welche eine ganz ähnliche Fluorescenz zeigen, so empfiehlt es sich, noch die folgenden Reaktionen auszuführen.

10,0 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und bringt je die Hälfte des Ätherauszuges in eine Porzellanschale. Mit den Rückständen führt man die folgenden Reaktionen aus.

- a) Man löst den einen Trockenrückstand in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure und versetzt die gelbbraune Lösung mit 0,01 g Zucker. Die Lösung färbt sich beim Stehen allmählich rotbraun bis kirschrot. Sie färbt sich sofort kirschrot, wenn man unter Umrühren 1–2 ccm Alkohol langsam hineintropfen lässt.

Nimmt man statt Alkohol Wasser, so tritt eine ähnliche Färbung auf.

- b) Den anderen Trockenrückstand löst man in 20 Tropfen Vanadinschwefelsäure.*) Die Lösung ist rotbraun, am Rande violett.

Für die Reaktion mit Schwefelsäure, Zucker und Alkohol bez. Wasser gilt das oben unter *Damianaextrakt* Gesagte.

31. *Extractum Myrrhae Ph. Germ. I.*

0,1 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Den ätherischen Auszug bringt man in eine Porzellanschale. Nach dem Verdunsten des Äthers bedeckt man

*) Seite 287.

die Schale mit einer Glasplatte, die man auf der unteren Seite mit einem Tropfen konz. Salpetersäure befeuchtet hat. Der Trockenrückstand färbt sich nach kurzer Zeit violett.

Die vorstehende Abänderung der in dem Deutschen Arzneibuch enthaltenen Identitätsreaktion der Myrrha zeichnet sich durch grosse Deutlichkeit aus. Durch welchen Körper dieselbe hervorgerufen wird, können wir nicht angeben. Nimmt man statt konzentrierter rauchende Salpetersäure oder Bromwasser, so treten ähnliche Farbenercheinungen auf.

32. Extractum Piscidiae Erythrinae fluidum.

Man behandelt 3,0 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und teilt den ätherischen Auszug in 4 möglichst gleiche Teile. Mit je einem der Trockenrückstände führt man eine der nachstehenden Reaktionen aus.

- a) Man löst in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Im ersten Augenblicke färbt sich die Schwefelsäure mit dem Trockenrückstande violett. Diese Farbe geht aber sofort in gelbbraun über. Mischt man die Lösung jetzt mit 0,01 g Zucker und darauf allmählich mit 2 ccm Alkohol, so färbt sie sich rot bis rotviolett.
- b) Den zweiten Rückstand löst man in 5 Tropfen *Erdmannschem* Reagens.*) Die Lösung ist zuerst rotviolett, wird aber bald gelb.
- c) Man löst in 5 Tropfen Vanadinschwefelsäure.***) Die Lösung ist violett, wird aber bald rotbraun.
- d) Den vierten Trockenrückstand löst man endlich in 5 Tropfen Molybdänschwefelsäure.***) Die Lösung hat eine rot-violette Farbe.

Ob die vorstehenden Reaktionen dem in der Rinde von *Piscidia Erythrina* enthaltenen Bitterstoffe, dem *Piscidin*, zukommen, vermögen wir nicht zu sagen. Jedenfalls können sie nicht als sehr charakteristisch bezeichnet werden, da man ähnliche Reaktionen auch mit einigen anderen Extrakten erhält.

33. Extractum Ratanhiae Ph. Germ. I.

Die Identitätsreaktionen dieses Extraktes sind beim Aloëextrakte mit angegeben.

*) Seite 293.

***) Seite 293.

****) Seite 293.

34. Extractum Sabinæ Ph. Germ. II.

0,3 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Man lässt je die Hälfte des ätherischen Auszuges in einer Porzellanschale eindunsten und führt die folgenden Reaktionen aus.

- a) Man löst in 5 Tropfen konz. Salpetersäure. Die Lösung ist schmutzig violett.
- b) Man führt die schon einigemal beschriebene Reaktion mit Schwefelsäure, Zucker und Alkohol aus. Von der unter diesen Umständen auftretenden schönen kirschroten Farbe gilt das schon bei Damianaextrakt Gesagte.

35. Extractum Salicis nigrae fluidum.

- a) 1,0 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Der Rückstand des ätherischen Auszuges löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, welche bald in Gelbrot übergeht.
- b) Man mischt 3 Tropfen Extrakt mit 20 ccm Wasser und setzt zu dieser Mischung einen Tropfen einer Lösung von holzessigsaurem Eisen (4,5 pCt Fe). Es entsteht sofort ein blauschwarzer Niederschlag.

Die unter a angegebene Reaktion ist für Salicin charakteristisch. Da Kava-Kavaextrakt (siehe Seite 296) unter denselben Bedingungen aber eine ganz ähnliche Reaktion giebt, so empfiehlt es sich, die unter b angegebene auch jedesmal auszuführen. Ob die Letztere durch einen Farbstoff, Bitterstoff, Gerbstoff oder einen anderen Körper hervorgerufen wird, müssen wir dahingestellt sein lassen.

36. Extractum Secalis cornuti spiss. et fluid. D. A. III.

0,3 g dickes Extrakt bzw. 3,0 g Fluidextrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Den Rückstand des Ätherauszuges löst man in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure und mischt diese Lösung mit 3 Tropfen Chlor- oder Bromwasser. Die Lösung färbt sich schmutzig violett.

Als sehr charakteristisch kann man diese Reaktion nicht bezeichnen. Sie dürfte auf Rechnung eines der im Mutterkornextrakte enthaltenen Alkaloide (vielleicht Ergotin) zu setzen sein.

37. Extractum Strychni aquosum Ph. Germ. I.

Man behandelt 0,1 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, verteilt den ätherischen Auszug in zwei Porzellanschalen und führt mit den Rückständen die nachstehenden Reaktionen aus:

- a) Man löst in 5 Tropfen konz. Schwefelsäure und bringt diese Lösung mit 1 Tropfen Salpetersäure zusammen. Die Mischung färbt sich schön rot. Nachdem die rote Farbe verblasst ist, breitet man die Flüssigkeit in der Schale möglichst aus und führt ein Körnchen Kaliumdichromat mit einem Glasstabe in derselben umher. An denjenigen Stellen, an welchen das Kaliumdichromat mit der Säure in Berührung kommt, bilden sich violette Streifen. (Man vergleiche Gelsemiumextrakt Seite 294.)
- b) Den anderen Trockenrückstand löst man in 0,5 ccm Salpetersäure (25 pCt). Die Lösung ist zuerst rot, dann orange und schliesslich gelb. Setzt man derselben jetzt 5 Tropfen Zinnchlorürlösung (1 : 20) hinzu, so färbt sie sich schön violett.

Die Reaktion mit Kaliumdichromat kommt dem Strychnin und die beiden anderen Reaktionen kommen dem Brucin zu.

38. Extractum Strychni spirituosum D. A. III.

Das mit Spiritus bereitete Strychnosextrakt hat dieselben Identitätsreaktionen wie das wässrige Extrakt.

Beide Extrakte lassen sich leicht durch ihr Verhalten gegen Alkohol unterscheiden. Das alkoholische ist in 96 pCt Alkohol mit gelbbrauner Farbe fast vollständig löslich. Das mit Wasser bereitete Extrakt ist dagegen in 96 pCt Alkohol fast unlöslich.

Ausserdem ist die Quantität der in diesen Extrakten enthaltenen Alkaloide sehr verschieden.

39. Extractum Valerianae Ph. Germ. I.

0,4 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Je die Hälfte des Ätherauszuges lässt man in einer Porzellanschale verdunsten und löst jeden Rückstand in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Man erhält gelbbraune Lösungen, welche sich nach kurzer Zeit am Rande violett färben.

- a) Man setzt der éinen Lösung ganz allmählich 2 ccm Alkohol oder Wasser hinzu. Dieselbe färbt sich rot bis violett.
- b) Die zweite Lösung mischt man zunächst mit 0,01 g Zucker und setzt dann ganz allmählich 2 ccm Alkohol oder Wasser hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich kirschrot.

Für diese beiden Reaktionen, besonders für die zuletzt genannten, gilt wieder das unter Damiana-Fluidextrakt Gesagte.

Die in der vorstehenden Arbeit fehlenden Extrakte haben wir ebenfalls mit in den Bereich unserer Versuche gezogen. Es ist uns aber bis jetzt nicht gelungen, für dieselben erwähnenswerte Reaktionen aufzufinden. Da wir unsere Arbeiten in dieser Richtung aber fortsetzen werden, so hoffen wir das Fehlende wenigstens teilweise später nachholen zu können. Wir leugnen nicht, dass verschiedene der oben angegebenen Reaktionen durchaus nicht als unbedingt zuverlässig bezeichnet werden können. Da wir in derartigen Fällen aber immer eine entsprechende Erklärung hinzugefügt haben, so hofften wir ihnen wenigstens einen bedingten Wert zu verleihen.

Wir sind uns auch bewusst, dass die Arbeit infolge ihrer Mängel als ein abgeschlossenes Ganze nicht gelten kann, glauben aber doch, dass sie bei dem allgemeinen Streben auf diesem Gebiete als ein guter Anfang gelten darf. Nur in diesem Sinne übergeben wir die Ergebnisse unserer Studien hiermit der Öffentlichkeit.

Wir bringen nachstehend in Tabellenform alle Werte, welche wir in dem wiederholt erwähnten Zeitraum sowohl bei gewöhnlichen als auch bei Fluid-Extrakten erhielten.

Tabelle 10. **Extractum.**
Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Extractum	Gesamtzahl der Bestimmungen	pCt Feuchtigkeit	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	Besondere Bestimmungen
Absinthii D. A. III	35	$\frac{II}{15,26 - 24,25}$ $\frac{4}{17,26 - 23,83}$	$\frac{II}{14,55 - 25,90}$ $\frac{4}{2,56 - 4,20}$	$\frac{II}{24,56 - 47,70}$ $\frac{4}{50,00 - 63,66}$	$\frac{I}{45,00}$ pCt in Spiritus löslich; $\frac{I}{29,70}$ Säurezahl. $\frac{II}{1,20 - 2,90}$ pCt Alkaloid; $\frac{I}{58,40}$ pCt in Spir. lösl.
Aconiti spissum Ph. G. II ...	23	$\frac{I}{17,26 - 23,83}$ $\frac{3,60}{3,60}$	$\frac{I}{4,56}$	$\frac{I}{27,63}$	$\frac{5}{0,60 - 0,90}$ pCt Alkaloid.
" siccum " " " ...	8	—	—	—	$\frac{I}{1,38}$ pCt Alkaloid.
" spissum Ph. Aust. VII	1	—	—	—	$\frac{I}{0,66}$ pCt Alkaloid.
" " " " "	1	—	—	—	
Aloë D. A. III	21	$\frac{8}{3,80 - 7,50}$ $\frac{4}{19,83 - 26,22}$	$\frac{8}{0,85 - 1,75}$ $\frac{4}{3,33 - 3,90}$	$\frac{5}{27,60 - 44,35}$ $\frac{4}{34,50 - 62,10}$	$\frac{I}{11,20}$ Säurezahl.
Aurantii corticis Ph. G. I ...	13	$\frac{6}{18,26 - 23,00}$	$\frac{6}{10,60 - 21,73}$	$\frac{6}{50,00 - 67,30}$	$\frac{I}{0,86 - 2,18}$ pCt Alkaloid; $\frac{I}{47,20}$ pCt in Spirit. lösl.
Belladonnae spissum D. A. III	44				

Belladonnae siccum D. A. III	29	$\frac{2}{3,06 - 4,56}$	$\frac{2}{10,76 - 11,70}$	$\frac{2}{49,03 - 55,42}$	$\frac{23}{0,42 - 1,24}$ pCt Alkaloid.
" spissum radicis..	4	—	—	—	$\frac{4}{2,22 - 3,96}$ pCt Alkaloid.
" " Ph. Aust. VII	3	—	—	—	$\frac{3}{1,08 - 2,83}$ pCt Alkaloid.
Calami D. A. III	9	$\frac{3}{22,20 - 29,57}$	$\frac{3}{7,50 - 8,45}$	$\frac{2}{16,38 - 34,07}$	$\frac{1}{56,00}$ pCt in Spiritus löslich.
Cannabis Indicae Ph. G. II ..	16	$\frac{6}{8,90 - 13,60}$	$\frac{6}{0,33 - 11,32}$	$\frac{4}{16,45 - 86,94}$	
Cardui benedicti D. A. III ...	19	$\frac{6}{21,90 - 31,67}$	$\frac{6}{22,76 - 27,02}$	$\frac{6}{13,10 - 52,47}$	$\frac{1}{42,60}$ pCt in Spiritus löslich.
Cascarar Sagradae spir. spiss.	16	$\frac{5}{17,55 - 23,96}$	$\frac{5}{2,70 - 3,10}$	$\frac{5}{11,13 - 55,07}$	$\frac{1}{11,20}$ Säurezahl.
" " siccum	6	$\frac{2}{5,65 - 8,07}$	$\frac{2}{3,47 - 3,55}$	$\frac{2}{39,71 - 63,16}$	
Cascarillae D. A. III	33	$\frac{10}{18,10 - 26,03}$	$\frac{10}{14,90 - 35,86}$	$\frac{10}{5,71 - 53,38}$	$\frac{1}{44,40}$ pCt in Spirit. lösl.; $\frac{2}{3,70 - 5,60}$ Säurezahl.
Centaurii Ph. G. I.	6	$\frac{2}{19,70 - 19,75}$	$\frac{2}{9,15 - 10,30}$	$\frac{2}{15,08 - 20,10}$	
Chelidonii Ph. G. I.	10	$\frac{3}{21,30 - 22,57}$	$\frac{3}{20,20 - 22,72}$	$\frac{3}{60,12 - 70,21}$	$\frac{1}{39,20}$ Säurezahl.

Fortsetzung von Tabelle 10.

Extractum.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Extractum	Gesamtzahl der Bestimmungen	pCt Feuchtigkeit	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	Besondere Bestimmungen
Chinae aquosum D. A. III . . .	28	9 18,33 — 29,27	9 5,43 — 8,23	9 18,40 — 33,70	$\frac{1}{46,40}$ pCt in Spiritus löslich.
„ spirituosum D. A. III.	18	7 2,30 — 6,55	7 0,65 — 2,85	3 7,08 — 46,00	$\frac{1}{64,60}$ pCt in Spiritus löslich.
Cinae aethereum Ph. G. I . . .	6	2 36,76 — 46,12	2 1,60 — 1,67	2 0,69 — 41,19	
Colocyathidis D. A. III	79	26 0,90 — 6,47	26 14,92 — 26,30	26 39,26 — 64,72	$\frac{1}{60,40}$ pCt in Spiritus löslich.
Colombo Ph. G. I	18	6 3,43 — 9,57	6 15,30 — 17,83	6 12,80 — 54,62	
Condurango spirituosum sicc.	12	4 2,25 — 8,70	4 4,50 — 7,40	4 46,82 — 61,33	
Conii spissum Ph. G. I	12	4 19,90 — 24,56	4 23,55 — 28,30	4 12,65 — 53,47	
„ siccum „ „	9	3 8,60 — 11,40	3 14,52 — 15,65	3 40,78 — 51,07	

Conii spissum Ph. Aust. VII.	3	$\frac{1}{18,95}$	$\frac{1}{24,65}$	$\frac{1}{55,28}$	
" siccum " " "	3	$\frac{1}{8,15}$	$\frac{1}{14,35}$	$\frac{1}{50,83}$	
Cubeborum aethereum D. A. III	10	$\frac{4}{20,13}$	$\frac{4}{0,10}$	$\frac{2}{32,86}$	$\frac{2}{- 36,32}$
Curcumae spirituosum	2	$\frac{1}{60,95}$	$\frac{1}{0,45}$	—	—
Digitalis spissum Ph. G. II . . .	21	$\frac{6}{13,16}$	$\frac{6}{8,80}$	$\frac{6}{61,86}$	$\frac{2}{40,80}$ pCt in Spir. lösl.; $\frac{2}{24,20}$ — 35,20 Säurezahl.
" siccum " " " . . .	6	$\frac{2}{2,50}$	$\frac{2}{9,50}$	$\frac{2}{2,53}$	$\frac{2}{- 3,45}$
" spissum Ph. Aust. VII	3	$\frac{1}{20,20}$	$\frac{1}{7,90}$	$\frac{1}{56,77}$	
Dulcamarae Ph. G. I	12	$\frac{4}{24,20}$	$\frac{4}{11,03}$	$\frac{4}{31,49}$	$\frac{4}{- 36,64}$
" sicc. Ph. Aust. VII	3	$\frac{1}{9,22}$	$\frac{1}{7,97}$	$\frac{1}{36,97}$	
Ferri pomatum D. A. III	175	$\frac{37}{20,25}$	$\frac{43}{9,86}$	$\frac{40}{0,46}$	$\frac{55}{6,01}$ — 7,71 pCt Fe.
" offerierte Muster	9	$\frac{3}{20,76}$	$\frac{2}{9,73}$	$\frac{2}{0,92}$	$\frac{2}{4,66^*}$ — 7,12 pCt Fe. * Enthielt Weinstein säure.

Extractum.

Fortsetzung von Tabelle 10.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Extractum	Gesamtzahl der Bestimmungen	pCt Feuchtigkeit	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	Besondere Bestimmungen
Filicis D. A. III	36	18 0,6 — 9,73	18 0,40 — 0,63	—	
„ offerierte Muster	2	1 2,45	1 0,35	—	
Gentianae D. A. III	60	18 18,50 — 24,72	18 1,85 — 6,43	18 48,10 — 69,91	$\frac{2}{41,60 - 45,50}$ pCt Invertzucker; $\frac{1}{48,40}$ pCt i. Spir. lösl.; $\frac{3}{10,00 - 11,20}$ Säurezahl.
Graminis Ph. G. II	16	5 19,30 — 22,80	5 5,39 — 14,70	5 48,84 — 63,35	$\frac{1}{74,60}$ pCt in Spiritus löslich.
Helenii Ph. G. II	15	5 21,86 — 26,05	5 6,30 — 8,90	5 36,50 — 50,66	
Hydrastis spirit. siccum	18	6 5,13 — 10,85	6 4,20 — 11,875	6 8,24 — 32,60	
Hyoscyami spissum D. A. III	111	13 14,50 — 23,84	13 17,43 — 23,93	13 42,00 — 54,16	$\frac{1}{0,66 - 1,67}$ pCt Alkaloid; $\frac{1}{45,60}$ pCt in Spir. lösl.
„ siccum „ „ „	32	—	—	—	$\frac{32}{0,264 - 0,55}$ pCt Alkaloid.

Hyoscyamispissum Ph. Aust. VII	2	—	—	—	—	$\frac{2}{0,26 - 0,338}$ pCt Alkaloid.
Lactucæ Ph. G. I.	18	6	24,77 — 29,20	37,95 — 48,14	6	
Ligni Campechiani Ph. G. I.	6	2	2,75 — 4,10	50,18 — 60,00	2	
Liquiritiæ radicis aquosum ..	48	13	3,60 — 7,90	22,16 — 54,68	13	$\frac{9}{12,84 - 31,58}$ pCt Glycyrrhizin.
" " spirituosum	26	6	5,05 — 7,72	48,30 — 68,52	6	$\frac{8}{15,00 - 30,68}$ pCt Glycyrrhizin.
Malti	236	51	1,13 — 2,10	18,80 — 53,19	17	$\frac{52}{48,24 - 70,08}$ pCt Maltose; $\frac{53}{2,30 - 15,80}$ pCt Dextrin;
" siccum	6	2	1,60	—	—	$\frac{6}{0,30 - 0,40}$ pCt P ₂ O ₅ ; $\frac{2}{0,75 - 1,53}$ pCt Milchsäure.
Millefolii Ph. G. I.	13	4	20,26 — 23,20	35,11 — 48,80	4	$\frac{1}{71,00}$ pCt Maltose; $\frac{2}{5,00 - 9,40}$ pCt Dextrin.
Myrrhæ Ph. G. I.	20	7	5,83 — 8,90	5,30 — 18,38	6	$\frac{1}{83,60}$ Säurezahl.
Opii D. A. III.	41	7	5,46 — 6,63	0,12 — 0,26	2	$\frac{25}{17,30 - 29,50}$ pCt Morphin.
Pulsatillæ Ph. G. I.	6	2	3,97 — 9,00	35,78 — 43,23	2	

Fortsetzung von Tabelle 10.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Extractum.

Extractum.	Gesamtzahl der Bestimmungen	pCt Feuchtigkeit	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	Besondere Bestimmungen
Quassiae Ph. G. II.	14	4 4,67 — 9,70	5 21,00 — 24,40	4 13,87 — 18,33	1 pCt in Spiritus löslich. 37,00
Ratanhiae Ph. G. I.	14	5 2,33 — 8,40	5 1,66 — 6,30	4 5,40 — 19,77	
Rhei D. A. III.	35	11 1,36 — 11,30	11 3,80 — 10,47	11 30,60 — 57,64	1 pCt in Spiritus löslich; 26,10 Säurezahl. 57,60
Rosarum.	12	4 20,30 — 22,85	4 3,63 — 7,45	4 59,04 — 61,40	
Sabinae Ph. G. II.	7	2 21,80 — 23,36	2 3,33 — 3,97	2 41,44 — 52,08	1 pCt in Spiritus löslich. 66,00
Scillae Ph. G. II.	14	4 18,40 — 27,50	4 0,70 — 1,00	4 43,57 — 61,60	1 pCt in Spiritus löslich; 1,80 Säurezahl. 6,20
Secalis cornuti spissum D. A. III	73	23 18,30 — 25,58	23 7,00 — 13,95	23 29,02 — 54,76	1 pCt in Spir. lösl.; 31,70 — 61,60 Säurezahl. 85,60
" " siccum " " "	12	4 6,60 — 11,55	4 3,65 — 7,75	4 18,16 — 64,98	

Secalis corn. spiss. Ph. Aust. VII	3	$\frac{1}{16,35}$	$\frac{1}{5,40}$	$\frac{1}{33,54}$
" " sicc. " " "	3	$\frac{1}{7,95}$	$\frac{1}{7,05}$	$\frac{1}{26,91}$
Senegae Ph. G. I.	12	$\frac{4}{0,97 - 8,97}$	$\frac{4}{3,20 - 4,17}$	$\frac{4}{35,37 - 45,45}$
Strychni aquosum Ph. G. I. . .	17	$\frac{3}{1,60 - 2,83}$	$\frac{3}{3,45 - 4,20}$	$\frac{3}{18,60 - 21,90}$
" spirit. siccum D. A. III	49	$\frac{7}{0,46 - 2,83}$	$\frac{7}{2,55 - 3,60}$	$\frac{7}{18,60 - 20,20}$
" " spir. Ph. Aust. VII	3	—	—	$\frac{8}{4,36 - 9,64}$ pCt Alkaloid. $\frac{27}{14,92 - 21,38}$ pCt Alkaloid; $\frac{1}{62,00}$ pCt in Spir. lösl.
Tamarindorum	118	$\frac{30}{17,00 - 36,86}$	$\frac{30}{1,00 - 3,26}$	$\frac{3}{12,2 - 16,5}$ pCt Alkaloid. $\frac{32}{13,75 - 20,95}$ pCt freie Weinsäure.
" partim saturatum	57	$\frac{14}{24,20 - 33,75}$	$\frac{14}{4,90 - 6,25}$	$\frac{15}{9,00 - 15,39}$ pCt freie Weinsäure.
Taraxaci D. A. III.	29	$\frac{9}{18,20 - 22,35}$	$\frac{9}{9,50 - 22,10}$	$\frac{1}{40,60}$ pCt in Spiritus löslich; $\frac{1}{1,90}$ Säurezahl.
Trifolii fibrini D. A. III.	16	$\frac{5}{18,50 - 23,90}$	$\frac{5}{15,80 - 19,17}$	$\frac{1}{36,80}$ pCt in Spiritus löslich.
Valerianae Ph. G. I.	27	$\frac{9}{17,73 - 23,27}$	$\frac{9}{4,50 - 10,72}$	$\frac{9}{19,82 - 49,03}$
Gesamtzahl d. Bestimmungen	1953			

Auf Grund der in Tabelle 10 enthaltenen Werte und der ebenfalls vorhergehenden Arbeit über Identitätsreaktionen ergeben sich für die gewöhnlichen Extrakte folgende Einzelbeschreibungen:

Extractum Absinthii spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 15,26—24,25 pCt (11 Best.);
 Asche: 14,55—25,90 pCt (11 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 24,56—47,70 pCt (11 Best.);
 In Spiritus löslich: 45,00 pCt (1 Best.);
 Säurezahl: 29,70 (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszuge nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: grünlich;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Man behandelt 0,4 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, teilt den ätherischen Auszug in 4 Teile und lässt jeden derselben in je einer Porzellanschale bei 40 bis 50° verdunsten. Mit den Rückständen führt man die folgenden Reaktionen aus:

- a) Man löst den Trockenrückstand in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Lösung hat eine rotbraune Farbe. Lässt man dieselbe längere Zeit stehen, so färbt sie sich allmählich violett bis blau.

Setzt man der Lösung aber zugleich ganz allmählich 1 ccm Wasser hinzu, so erhält man eine blauviolett gefärbte Mischung.

- b) Den Rückstand des zweiten Teiles löst man auch in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure, setzt 0,01 g Zucker hinzu und dann nach und nach unter fortwährendem Umrühren 1 ccm Wasser. Die Mischung färbt sich violett.
- c) Man verfährt genau wie bei a, setzt der Lösung aber statt Wasser ganz allmählich 1,5 ccm Alkohol hinzu. In diesem Falle nimmt die Mischung eine mehr violettrote Färbung an.
- d) Mit dem Rückstande des vierten Teiles verfährt man wie unter b angegeben worden ist. Man lässt nur insofern eine Änderung eintreten, als man statt Wasser 1,5 ccm Alkohol hinzusetzt. Man erhält eine kirschrote Mischung.

Extractum Aconiti spissum Ph. G. II.

Feuchtigkeit: 17,26—23,83 pCt (4 Best.);
 Asche: 2,56—4,20 pCt (4 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 50,00—63,66 pCt (4 Best.);
 Alkaloide: 1,20—2,90 pCt (11 Best.);
 In Spiritus löslich: 58,40 pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszuge nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: alkalisch;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: starke Trübung.

Identitätsreaktionen:

0,5 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, und dampft den Rückstand des ätherischen Auszuges mit 1,5 g Phosphorsäure auf einer kleinen Flamme unter fortwährendem Rühren ganz vorsichtig ein. Bei einer gewissen Konzentration färbt sich die Lösung deutlich violett.

Extractum Digitalis, Gelsemii, Helenii, Trifolii, Card. bened. Gentianae, Colombo und Salicis geben mit Phosphorsäure ähnliche Reaktionen. Dieselben sind aber in vielen Fällen so undeutlich oder unterscheiden sich auch sonst so wesentlich von der mit Akonitextrakt erhaltenen, dass bei der Ausführung eines Kontrollversuches mit einem notorisch echten Extrakte eine Verwechslung kaum möglich ist.

Ausserdem unterscheiden sich die eben genannten Extrakte, mit Ausnahme von Gelsemium- und Kolombo-Extrakt, von dem Akonitextrakt durch den Mangel an Alkaloiden. Gelsemium- und Kolombo-Extrakt liefern dagegen gefärbte ätherische Auszüge.

Extractum Aconiti siccum Ph. G. II.

Feuchtigkeit: 3,60 pCt (1 Best.);
 Asche: 4,56 pCt (1 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 27,63 pCt (1 Best.);
 Alkaloide: 0,60—0,90 pCt (5 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Aconiti spissum.

Extractum Aconiti spissum Ph. Austr. VII.

Alkaloide: 1,38 pCt (1 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Aconiti spissum Ph. G. II.

Extractum Aconiti siccum Ph. Austr. VII.

Alkaloide: 0,66 pCt (1 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Aconiti spissum Ph. G. II.

Extractum Aloës siccum D. A. III.

Feuchtigkeit: 3,80—7,50 pCt (8 Best.);

Asche: 0,85—1,75 pCt (8 Best.);

 K_2CO_3 in 100 Asche: 27,60—44,35 pCt (5 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;

Reaktion: neutral;

Reaktion mit *Mayer's* Reagens: keine Reaktion.

Identitätsreaktionen:

A. Mit den ätherischen Ausschüttelungen auszuführende Reaktionen.

Je 0,1 g der betreffenden trockenen Extrakte oder je 0,12 g der dicken Extrakte löst man in 1 ccm eines Gemisches aus 3 Teilen Alkohol und 7 Teilen Wasser und schüttelt mit 5 ccm Äther in einem Reagensglase gut durch.

Mit den klaren, von den Extraktlösungen abgegossenen ätherischen Flüssigkeiten führt man die folgenden Reaktionen aus:

- a) Je 6 Tropfen oder besser den Verdunstungsrückstand von 6 Tropfen löst man in 30 ccm Wasser und setzt dieser Lösung dann 2 Tropfen einer Kupfersulfatlösung (5 : 100) zu. Die Mischung zeigt, besonders wenn man von oben in das Reagensglas gegen einen weissen Untergrund sieht, eine gelbgrüne Farbe.
- b) Je 10 Tropfen der ätherischen Ausschüttelung mischt man mit 5 ccm Äther und schüttelt die Mischung in einem Reagensglase mit 1 ccm gesättigter Boraxlösung. Nach dem Schütteln sind der Äther und die Boraxlösung in der folgenden Weise gefärbt:

Boraxlösung	Äther
gelbgrün,	fast farblos.

Setzt man der obigen Mischung 2 Tropfen Ammoniak hinzu und schüttelt nochmals, so färbt sich bei Aloëxtrakt die Boraxlösung fast grasgrün.

- c) Man vermischt je 8 Tropfen der ätherischen Ausschüttelung mit 5 ccm Äther und schüttelt die Mischung mit 8 Tropfen Salmiakgeist.

Der Salmiakgeist färbt sich gelbgrün.

Lässt man die ätherische Flüssigkeit mit dem Salmiakgeist längere Zeit stehen, so nimmt der Salmiakgeist nach einiger Zeit einen mehr roten Farbenton an.

Nimmt man zum Ausschütteln der Extrakte und Extraktlösungen Benzin statt Ather, so treten bei gleicher Behandlung der Ausschüttelungen ganz ähnliche Farbenreaktionen auf.

- d) Je 4 Tropfen der ätherischen Ausschüttelung lässt man in einem Porzellanschälchen eintrocknen und behandelt den Rückstand mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure.

Der Rückstand färbt sich gelbgrün.

B. Direkt mit den Extrakten auszuführende Reaktionen.

Zu den nachstehenden Reaktionen löst man zunächst je 0,12 g der dicken und je 0,1 g der trocknen Extrakte in je 1 ccm Wasser.

- a) Man verdünnt je 10 Tropfen der Extraktlösungen mit 10 ccm Wasser.

Diese Verdünnung zeigt grünlichgelbe bis braungelbe Farbe.

Setzt man dieser Verdünnung 1—2 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (1 Liq. Ferri. sesquichl. + 9 Wasser) hinzu, so färbt sich dieselbe braunrot.

- b) Je 5 Tropfen der Extraktlösung vermischt man mit 10 ccm Wasser und setzt 1 Tropfen Salmiakgeist hinzu.

Die Mischung hat grüngelbe Farbe.

Bei allen unter A und B angegebenen Reaktionen muss die Beurteilung der Farben möglichst sofort geschehen, da sich dieselben fast ohne Ausnahme nach kürzerer oder längerer Zeit verändern.

Der eigentümliche Geruch des Aloëextraktes, welcher besonders beim Erwärmen auftritt, kann für die Erkennung desselben unter Umständen ebenfalls Anhaltspunkte geben.

Extractum Aurantii corticis spissum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 19,83—26,22 pCt (4 Best.);

Asche: 3,33—3,90 pCt (4 Best.);

K₂CO₃ in 100 Asche: 34,50—62,10 pCt (4 Best.);

Säurezahl: 11,20 (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: fast farblos;

Reaktion: neutral;

Reaktion mit *Mayer's* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

- a) Man behandelt 0,1 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und löst den Rückstand des ätherischen Auszuges in 8 Tropfen Vanadinschwefelsäure.*)

Die Lösung hat eine blaue Farbe, welche aber sehr bald in grün übergeht.

- b) 0,3 g Extrakt löst man in 3 ccm eines Gemisches aus 3 Teilen Alkohol und 7 Teilen Wasser und schüttelt die Lösung mit 30 ccm Äther aus. 20 ccm der klar abgegossenen ätherischen Flüssigkeit schüttelt man mit 2 ccm verdünnter Eisenchloridlösung (1 Tropfen Liquor ferri sesquichlorati auf 2 ccm Wasser). Die Eisenchloridlösung färbt sich braunrot.

Der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung giebt mit Vanadinschwefelsäure dieselbe Reaktion wie der Rückstand des bei Anwendung der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode erhaltenen ätherischen Auszuges. Dieselbe fällt bei Anwendung der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode aber reiner aus.

Beide treten in ähnlicher Weise bei einigen weiteren Extrakten auf. Es empfiehlt sich daher, in zweifelhaften Fällen mit einem notorisch echten Extrakte Parallelversuche zu machen.

Extractum Belladonnae spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 18,26—23,00 pCt (6 Best.);

Asche: 10,60—21,73 pCt (6 Best.);

K₂CO₃ in 100 Asche: 50,00—67,30 pCt (6 Best.);

Alkaloide: 0,86—2,18 pCt (25 Best.);

In Spiritus löslich: 47,20 pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: fast farblos;

Reaktion: stark alkalisch;

Reaktion mit *Mayers* Reagens: ziemlich starker Niederschlag.

Identitätsreaktionen:

Man bereitet sich aus 0,25 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode einen ätherischen Auszug. Die nach dem Verdunsten desselben zurückbleibenden Alkaloide dampft man mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure ein und befeuchtet den Rückstand mit 5 Tropfen alkoholischer Kalilauge (1:100). Es tritt eine deutliche Violettfärbung ein.

*) S. 287.

Die vorstehende Reaktion (*Vitalische*) ist für Atropin und Hyoscyamin charakteristisch. Da diese beiden Alkaloide auch im Hyoscyamusextrakt enthalten sind, so erhält man mit demselben die *Vitalische* Reaktion unter ganz den gleichen Bedingungen wie mit Belladonnaextrakt. Ein sicheres Unterscheidungsmerkmal beider Extrakte haben wir nicht finden können; auch dürfte ein solches kaum existieren. Im allgemeinen ist der Alkaloidgehalt des Belladonnaextraktes etwas höher (0,86—1,51 pCt) wie der des Hyoscyamusextraktes (0,63—1,40 pCt).

Extractum Belladonnae siccum D. A. III.

Feuchtigkeit: 3,06—4,56 pCt (2 Best.);
 Asche: 10,76—11,70 pCt (2 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 49,03—55,42 pCt (2 Best.);
 Alkaloide: 0,42—1,24 pCt (23 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Belladonnae spissum D. A. III.

Extractum Belladonnae spissum radicis.

Alkaloide: 2,22—3,96 pCt (4 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Belladonnae spissum D. A. III.

Extractum Belladonnae spissum Ph. Austr. VII.

Alkaloide: 1,08—2,83 pCt (3 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Belladonnae spissum D. A. III.

Extractum Calami spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 22,20—29,57 pCt (3 Best.);
 Asche: 7,50—8,45 pCt (3 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 16,38—34,07 pCt (2 Best.);
 In Spiritus löslich: 56,00 pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: schwache Trübung.

Identitätsreaktionen:

Man bereitet sich aus 0,3 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode einen ätherischen Auszug, teilt denselben in 3 Teile und behandelt die Rückstände in der folgenden Weise:
 a) Man löst in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Zu der gelbbraunen Lösung setzt man 0,01 g Zucker und dann ganz allmählich 1 ccm Wasser. Man erhält zuerst eine braunrote Mischung, welche allmählich hellrot wird.

- b) Nimmt man statt Wasser Alkohol und verfährt sonst wie vorher, so erhält man zunächst auch eine braunrote Mischung, welche aber durch Zusatz von noch 1 ccm Alkohol mehr violettrot wird.
- c) Mit 10 Tropfen Vanadinschwefelsäure erhält man eine grünlich-braune Lösung.

Extractum Cannabis Indicae spirituosum Ph. G. II.

Trockenverlust bei 100° C: 8,90—13,60 pCt (6 Best.);
 Asche: 0,33—11,32 pCt (6 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 16,45—86,94 pCt (4 Best.).

Extractum Cardui benedicti spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 21,90—31,67 pCt (6 Best.);
 Asche: 22,76—27,02 pCt (6 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 13,10—52,47 pCt (6 Best.);
 In Spiritus löslich: 42,60 pCt (1 Best.).

Extractum Cascarae Sagradae spirituosum spissum.

Feuchtigkeit: 17,55—23,96 pCt (5 Best.);
 Asche: 2,70—3,10 pCt (5 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 11,13—55,07 pCt (5 Best.);
 Säurezahl: 11,20 (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine Reaktion.

Identitätsreaktionen: Wie unter Extr. Aloë angegeben, ausgeführt:

- A a. gelbbraun bis gelbgrün,
 A b. fast farblos (Boraxlösung) gelbgrün (Äther),
 A c. gelbrot,
 A d. gelbrot.
- B a. grünlichgelb bis braungelb,
 mehr oder weniger braunrot,
 B b. gelbrot.

Extractum Cascarae spirituosum siccum.

Feuchtigkeit: 5,65—8,07 pCt (2 Best.);
 Asche: 3,47—3,55 pCt (2 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 39,71—63,16 pCt (2 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Cascarae spirituosum spissum.

Extractum Cascariillae spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 18,10—26,03 pCt (10 Best.);
 Asche: 14,90—35,86 pCt (10 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 5,71—53,88 pCt (10 Best.);
 In Spiritus löslich: 44,40 pCt (1 Best.);
 Säurezahl: 3,70—5,60 (2 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Behandelt man 0,1 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode oder schüttelt man 1,0 g einer wässrigen Lösung (1:10) mit etwa 10 ccm Äther aus, so löst sich der Trockenrückstand beider ätherischen Auszüge in 20 Tropfen Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Setzt man zu dieser Lösung 2 Tropfen Wasser und lässt dann kurze Zeit stehen, so erscheint sie in dünner Schicht violett. Die Lösung erscheint vollständig violett, wenn man statt Wasser 0,01 g Zucker und 1—2 ccm Alkohol hinzufügt.

Extractum Centaurii spissum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 19,70—19,75 pCt (2 Best.);
 Asche: 9,15—10,30 pCt (2 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 15,08—20,10 pCt (2 Best.).

Extractum Chelidonii spissum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 21,30—22,57 pCt (3 Best.);
 Asche: 20,20—22,72 pCt (3 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 60,12—70,21 pCt (3 Best.);
 Säurezahl: 39,20 (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: fast farblos;
 Reaktion: schwach alkalisch;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: schwache Trübung.

Identitätsreaktionen:

0,5 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Den Rückstand der Ätherausschüttelung löst man in 5 Tropfen konz. Schwefelsäure. Diese Lösung hat zu-

nächst eine rotviolette Farbe, welche sich aber sehr bald in Braungelb verwandelt. Lässt man zu der braungelben Lösung 1 Tropfen konz. Salpetersäure hinzufliessen, so färbt sie sich violett. Diese Farbe verschwindet aber auch sehr bald und geht in ein ganz helles Braungelb über.

Extractum Chinae aquosum spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 18,33—29,27 pCt (9 Best.);
 Asche: 5,43—8,23 pCt (9 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 18,40—33,70 pCt (9 Best.);
 In Spiritus löslich: 46,40 pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: gelblich;
 Reaktion: stark alkalisch;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: starker Niederschlag.

Identitätsreaktionen:

Man behandelt 0,1 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und löst den Rückstand des ätherischen Auszuges mit Hilfe von 1 Tropfen verdünnter Salzsäure in 3 ccm Wasser. Versetzt man diese Lösung mit 2 ccm starkem Chlorwasser und dann mit 15 Tropfen Ammoniak, so färbt sie sich grün. Am schönsten tritt diese Reaktion ein, wenn man die mit Chlorwasser gemischte Lösung mit Ammoniak schichtet.

Extractum Chinae spirituosum siccum D. A. III.

Feuchtigkeit: 2,30—6,55 pCt (7 Best.);
 Asche: 0,65—2,85 pCt (7 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 7,08—46,00 pCt (3 Best.);
 In Spiritus löslich: 64,60 pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: schwach gelbgrün;
 Reaktion: stark alkalisch;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: starker Niederschlag.

Identitätsreaktionen:

Das mit Alkohol bereitete Chinaextrakt giebt die bei dem mit Wasser dargestellten Extrakte angegebene Reaktion unter ganz gleichen Bedingungen.

Beide Extrakte unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen verdünnten Alkohol.

Löst man 0,12 g wässriges Chinaextrakt in 5 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser und 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so hat die Lösung eine hellgelbe Farbe.

Eine unter ganz gleichen Bedingungen angefertigte Lösung von 0,1 g weingeistigem Chinaextrakt hat eine rotbraune Farbe.

Dadurch können beide Chinaextrakte unterschieden werden.

Extractum Cinae aethereum Ph. G. I.

Trockenverlust bei 100° C: 36,76—46,12 pCt (2 Best.);

Asche: 1,60—1,67 pCt (2 Best.);

K₂CO₃ in 100 Asche: 0,69—41,19 pCt (2 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: grün;

Reaktion: neutral;

Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

0,2 g Extrakt mischt man mit 1,0 Calciumhydroxyd, kocht das Gemisch 1 Minute mit 8 ccm Wasser in einem Reagensglase und filtriert noch heiss durch ein kleines feuchtes Filter. 4 ccm des Filtrates säuert man in einem Reagensglase mit 5 Tropfen Salzsäure an und schüttelt dann sofort mit 20 ccm Äther aus.

- a) Man bringt 4 ccm der ätherischen Ausschüttelung in ein Reagensglas, lässt den Äther im Wasserbade verdunsten und löst den Rückstand in 4 ccm konz. Schwefelsäure. Mischt man diese Lösung mit 4 ccm Wasser und setzt man der Mischung dann 1 Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sie sich rotbraun.
- b) Zweimal je 4 ccm Ätherausschüttelung lässt man in je einer Porzellanschale verdunsten und löst die Rückstände in je 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Jede dieser Lösungen versetzt man mit 0,01 g Zucker und setzt der einen dann allmählich 2 ccm Wasser und der anderen 2 ccm Alkohol hinzu. Beide Mischungen färben sich schön kirschrot.

Die vorstehenden Reaktionen sind nicht besonders charakteristisch und kommen auch bei anderen Extrakten vor; immerhin können sie für die Identifizierung des Cinaextraktes ganz brauchbare Anhaltspunkte geben, wenn man Geruch und Farbe des Extraktes mit berücksichtigt.

Extractum Colocynthis siccum D. A. III.

Feuchtigkeit: 0,90—6,47 pCt (26 Best.);
 Asche: 14,92—26,30 pCt (26 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 39,26—64,72 pCt (26 Best.);
 In Spiritus löslich: 60,40 pCt (1 Best.);

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Man reibt 0,05 g Extrakt mit 10 ccm Essigäther in einem Mörser an, giesst den Essigäther vom Ungelösten ab und verteilt ihn in 3 Porzellanschälchen. Die 3 Trockenrückstände behandelt man in folgender Weise:

- a) Man löst in 5 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Lösung hat eine gelbbraune bis rotbraune Farbe.
- b) Man löst in 5 Tropfen Vanadinschwefelsäure*) und erhält eine kirschrote Lösung.
- c) Man löst in 5 Tropfen *Fröhdeschem* Reagens.***) Die Lösung ist erst dunkelrot, wird aber allmählich violett.

Die oben genannten Reaktionen kann man auch direkt mit dem Extrakte ausführen. Die Farben sind dann aber nicht so deutlich.

Extractum Colombo siccum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 3,43—9,57 pCt (6 Best.);
 Asche: 15,30—17,83 pCt (6 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 12,80—54,62 pCt (6 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: fast farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: Trübung.

Identitätsreaktionen: Siehe Extr. *Berberidis fluidum*.

Extractum Condurango spirituosum siccum.

Feuchtigkeit: 2,25—8,70 pCt (4 Best.);
 Asche: 4,50—7,40 pCt (4 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 46,82—61,33 pCt (4 Best.).

*) S. 287.

**) S. 293.

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

- Farbe: grünlich;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Von dem flüssigen Extrakte behandelt man 3,0 g, von dem festen 0,3 g nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Jedesmal den dritten Teil des ätherischen Auszuges lässt man in einer Porzellanschale verdunsten.

- a) Den Trockenrückstand des einen Teiles löst man in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Lösung hat eine braungelbe Farbe. Setzt man derselben zunächst 0,01 g Zucker und dann allmählich 1,5 ccm Wasser oder Alkohol hinzu, so färbt sie sich schmutzig violett.
- b) Befeuchtet man den Rückstand des anderen Teiles mit 2 Tropfen konz. Salpetersäure, so färbt er sich zunächst violett. Diese Farbe geht aber allmählich in blaugrün über.
- c) Den Rückstand des dritten Teiles löst man in 10 Tropfen *Erdmannschem* Reagens.*) Die Lösung ist zunächst gelbbraun, wird aber allmählich vom Rande aus violett. Ähnliche Farbenreaktionen erhält man mit *Fröhdeschem* Reagens**) und mit Vanadinschwefelsäure.***)

Die charakteristischste der eben beschriebenen Reaktionen ist die mit Salpetersäure.

Extractum Conii spissum Ph. G. I.

- Feuchtigkeit: 19,90—24,56 pCt (4 Best.);
 Asche: 23,55—28,30 pCt (4 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 12,65—53,47 pCt (4 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

- Farbe: farblos;
 Reaktion: alkalisch;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: Trübung.

Identitätsreaktionen:

Es ist uns nicht gelungen, für Koniumextrakt eine brauchbare Farbenreaktion zu finden. Das beste Erkennungsmittel für dasselbe dürfte der eigentümliche Koniingeruch sein. Derselbe tritt besonders dann sehr stark auf, wenn man das Extrakt oder die Extraktlösung mit Calciumhydroxyd oder mit Kalium- oder Natriumhydroxyd mischt.

*) S. 293.

**) S. 293.

***) S. 287.

Extractum Conii siccum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 8,60—11,40 pCt (3 Best.);
 Asche: 14,52—15,65 pCt (3 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 40,78—51,07 pCt (3 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extractum Conii spissum Ph. G. I.

Extractum Conii spissum Ph. Austr. VII.

Feuchtigkeit: 18,95 pCt (1 Best.);
 Asche: 24,65 pCt (1 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 55,28 pCt (1 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Conii spissum Ph. G. I.

Extractum Conii siccum Ph. Austr. VII.

Feuchtigkeit: 8,15 pCt (1 Best.);
 Asche: 14,35 pCt (1 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 50,83 pCt (1 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extractum Conii spissum Ph. G. I.

Extractum Cubeborum aethereum D. A. III.

Trockenverlust bei 100° C: 20,13—32,70 pCt (4 Best.);
 Asche: 0,10—0,52 pCt (4 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 32,86—36,32 pCt (2 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: bräunlich grün;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Bringt man 0,01 g dieses Extraktes mit 3—5 Tropfen konz. Schwefelsäure zusammen, so erhält man eine intensiv rote (fast blutrot) gefärbte Lösung. Nimmt man statt der Schwefelsäure Molybdänschwefelsäure*) so erhält man eine dunkelkirschrote Lösung.

Beide Reaktionen sind sehr deutlich und sehr charakteristisch.

Extractum Curcumae spirituosum.

Trockenverlust bei 100° C: 60,95 pCt (1 Best.);
 Asche: 0,45 pCt (1 Best.).

*) S. 293.

Extractum Digitalis spissum Ph. G. II.

Feuchtigkeit: 13,16—25,85 pCt (6 Best.);
 Asche: 8,80—17,56 pCt (6 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 61,86—65,30 (6 Best.);
 In Spiritus löslich: 40,80 pCt (1 Best.);
 Säurezahl: 24,20—35,20 (2 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Man behandelt 0,5 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, löst den Rückstand des ätherischen Auszuges in 10 Tropfen konz. Schwefelsäure und setzt zu der Lösung einen Tropfen Bromwasser.

Die Mischung färbt sich deutlich violettrot.

Extractum Digitalis siccum Ph. G. II.

Feuchtigkeit: 2,50—4,23 pCt (2 Best.);
 Asche: 9,50—9,56 pCt (2 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 2,53—3,45 pCt (2 Best.)
 Identitätsprüfung: Siehe Extractum Digitalis spissum Ph. G. II.

Extractum Digitalis spissum Ph. Aust. VII.

Feuchtigkeit: 20,20 pCt (1 Best.);
 Asche: 7,90 pCt (1 Best.)
 K_2CO_3 in 100 Asche: 56,77 pCt (1 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extractum Digitalis spissum Ph. G. II.

Extractum Dulcamarae spissum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 24,20—29,70 pCt (4 Best.);
 Asche: 11,03—12,05 pCt (4 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 31,49—36,64 pCt (4 Best.)

Extractum Dulcamarae siccum Ph. Austr. VII.

Feuchtigkeit: 9,22 pCt (1 Best.);
 Asche: 7,97 pCt (1 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 36,97 pCt (1 Best.).

Extractum Ferri pomatum spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 20,25—30,55 pCt (37 Best.);
 Asche: 9,86—24,40 pCt (43 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 0,46—42,26 pCt (40 Best.);
 Fe: 6,01—7,71 pCt (55 Best.).

Hin und wieder kamen Extrakte mit höherem oder niederem Prozentgehalt an Eisen vor. Dieselben wurden durch Vermischen mit anderem eingestellten Extrakt auf den normalen Eisengehalt gebracht.

Extractum Filicis aethereum D. A. III.

Trockenverlust bei 100° C: 0,60—9,73 pCt (18 Best.);
 Asche: 0,40—0,63 pCt (18 Best.).

Extractum Gentianae spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 18,50—24,72 pCt (18 Best.);
 Asche: 1,85—6,43 pCt (18 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 48,10—69,91 pCt (18 Best.);
 Invertzucker: 41,60—45,50 pCt (2 Best.);
 In Spiritus löslich: 48,40 pCt (1 Best.);
 Säurezahl: 10,00—11,20 (3 Best.).

Extractum Graminis spissum Ph. G. II.

Feuchtigkeit: 19,30—22,80 pCt (5 Best.);
 Asche: 5,39—14,70 pCt (5 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 48,84—63,35 pCt (5 Best.);
 In Spiritus löslich: 74,60 pCt (1 Best.).

Extractum Helenii spissum Ph. G. II.

Feuchtigkeit: 21,86—26,05 pCt (5 Best.);
 Asche: 6,30—8,90 pCt (5 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 36,50—50,66 pCt (5 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: Trübung.

Identitätsreaktionen:

Man behandelt 0,4 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, teilt den ätherischen Auszug in 4 Teile und lässt jeden Teil in einer Porzellanschale verdunsten.

Mit den Trockenrückständen führt man die folgenden Reaktionen aus:

- a) Man löst in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure und setzt zu dieser Lösung ganz allmählich 1 ccm Wasser. Die Lösung des Rückstandes in der konz. Schwefelsäure hat eine gelbbraune Farbe, welche durch das Wasser in eine hellrote übergeführt wird.
- b) Man löst gleichfalls in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure, setzt 0,01 g Zucker hinzu und lässt es einige Zeit stehen. Die Lösung färbt sich nach und nach vom Rande aus rot. Setzt man derselben aber vorsichtig unter Rühren 1 ccm Wasser hinzu, so tritt diese Färbung sehr rasch ein.
- c) Den dritten Trockenrückstand behandelt man wie den zweiten, nur mit dem Unterschiede, dass man das Wasser durch Alkohol ersetzt. In diesem Falle nimmt die Mischung eine schön kirschrote Farbe an. Mit Schwefelsäure und Alkohol ohne Zucker entsteht eine ganz ähnliche, etwas hellere Färbung.
- d) Man löst in 10 Tropfen Vanadinschwefelsäure.*) Die Lösung färbt sich allmählich vom Rande aus violettrot.

Trotzdem die vorstehenden Reaktionen zum Teil denjenigen gleich oder ähnlich sind, welche wir für einige andere Extrakte angegeben haben, so lässt sich durch dieselben doch mit ziemlicher Sicherheit die Identität des Heleniumextraktes feststellen, wenn man sie nebeneinander ausführt. Der eigentümliche Geruch desselben ist aber unter allen Umständen mit zu berücksichtigen. Ausserdem empfiehlt es sich, in zweifelhaften Fällen mit einem notorisch echten Extrakte Gegenversuche anzustellen.

Extractum Hydrastis spirituosum siccum.

Feuchtigkeit: 5,13—10,85 pCt (6 Best.);

Asche: 4,20—11,875 pCt (6 Best.);

K₂CO₃ in 100 Asche: 3,24—32,60 pCt (6 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: gelb;

Reaktion: alkalisch;

Reaktion mit *Mayer's* Reagens: starker Niederschlag.

Identitätsreaktionen:

Siehe Extractum Berberidis aquifolii fluidum.

*) S. 287.

Extractum Hyoseyami spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 14,50—23,84 pCt (13 Best.);
 Asche: 17,43—23,93 pCt (13 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 42,00—54,16 pCt (13 Best.);
 Alkaloide: 0,66—1,67 pCt (71 Best.);
 In Spiritus löslich: 45,60 pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: alkalisch;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: Trübung.

Identitätsreaktionen:

Siehe Extractum Belladonnae spissum D. A. III.

Extractum Hyoseyami siccum D. A. III.

Alkaloide: 0,264—0,55 pCt (32 Best.).

Identitätsvorproben:

Siehe Extractum Hyoseyami spissum D. A. III.

Identitätsreaktionen:

Siehe Extractum Belladonnae spissum D. A. III.

Extractum Hyoseyami spissum Ph. Austr. VII.

Alkaloide: 0,26—0,338 pCt (2 Best.).

Identitätsvorproben:

Siehe Extractum Hyoseyami spissum D. A. III.

Identitätsreaktionen:

Siehe Extractum Belladonnae spissum D. A. III.

Extractum Lactucae spissum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 15,63—22,60 pCt (6 Best.);
 Asche: 24,77—29,20 pCt (6 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 37,95—48,14 pCt (6 Best.).

Extractum Ligni Campechiani siccum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 3,55—4,70 pCt (2 Best.);
 Asche: 2,75—4,10 pCt (2 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 50,18—60,00 pCt (2 Best.).

Extractum Liquiritiae radiceis aquosum spissum.

Feuchtigkeit: 21,10—28,90 pCt (13 Best.);
 Asche: 3,60—7,90 pCt (13 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 22,60—54,68 pCt (13 Best.);
 Glycyrrhizin: 12,84—31,58 pCt (9 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

0,5 g Extrakt löst man in 5 ccm Wasser und versetzt die Lösung mit 0,2 ccm verdünnter Schwefelsäure, den Niederschlag sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser aus.

Derselbe hat den charakteristischen süßen Geschmack des Glycyrrhizins. In Ammoniak und konz. Schwefelsäure löst er sich mit braungelber Farbe.

Extractum Liquiritiae radiceis spirituosum spissum.

Feuchtigkeit: 23,00—28,07 pCt (6 Best.);
 Asche: 5,05—7,72 pCt (6 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 48,30—68,52 pCt (6 Best.);
 Glycyrrhizin: 15,00—30,68 pCt (8 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Liquirit. radiceis aquosum spissum.

Extractum Malti spissum.

Feuchtigkeit: 19,93—25,55 pCt (51 Best.);
 Asche: 1,13—2,10 pCt (51 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 18,80—53,19 pCt (17 Best.);
 Maltose: 48,24—70,08 pCt (52 Best.);
 Dextrin: 2,30—15,80 pCt (53 Best.);
 P_2O_5 : 0,30—0,40 pCt (6 Best.);
 Milchsäure: 0,75—1,53 pCt (6 Best.).

Extractum Malti siccum.

Feuchtigkeit: 1,75—3,20 pCt (2 Best.);
 Asche: 1,60 pCt (1 Best.);
 Maltose: 71,00 pCt (1 Best.);
 Dextrin: 5,00—9,40 pCt. (2 Best.).

Extractum Millefolii spissum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 16,47—24,20 pCt (4 Best.);
 Asche: 20,26—23,20 pCt (4 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 35,11—48,80 pCt (4 Best.);
 Säurezahl: 83,60 (1 Best.);

Extractum Myrrhae siccum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 5,75—11,40 pCt (7 Best.);
 Asche: 5,83—8,90 pCt (7 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 5,30—18,38 pCt (6 Best.);

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

0,1 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Den ätherischen Auszug bringt man in eine Porzellanschale. Nach dem Verdunsten des Äthers bedeckt man die Schale mit einer Glasplatte, die man auf der unteren Seite mit einem Tropfen konz. Salpetersäure befeuchtet hat. Der Trockenrückstand färbt sich nach kurzer Zeit violett.

Die vorstehende Abänderung der in dem Deutschen Arzneibuch enthaltenen Identitätsreaktion der Myrrha zeichnet sich durch grosse Deutlichkeit aus. Nimmt man statt konzentrierter, rauchende Salpetersäure oder Bromwasser, so treten ähnliche Farbenerscheinungen auf.

Extractum Opii siccum D. A. III.

Feuchtigkeit: 2,20—8,73 pCt (7 Best.);
 Asche: 5,46—6,63 pCt (7 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 0,12—0,26 pCt (2 Best.);
 Morphin: 17,30—29,50 pCt (25 Best.).

Extractum Pulsatillae spissum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 19,10—20,97 pCt (2 Best.);
 Asche: 3,97—9,00 pCt (2 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 35,78—43,23 pCt (2 Best.).

Extractum Quassiae siccum Ph. G. II.

Feuchtigkeit: 4,67—9,70 pCt (4 Best.);
 Asche: 21,00—24,40 pCt (5 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 13,87—18,33 pCt (4 Best.);
 In Spiritus löslich: 37,00 pCt (1 Best.).

Extractum Ratanhiae siccum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 2,33—8,40 pCt (5 Best.);
 Asche: 1,66—6,30 pCt (5 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 5,40—19,77 pCt (4 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Ausführung wie beim Extractum Aloës.
 A. a. kaum verändert;
 A. b. Boraxlösung: ganz schwach gelbrot;
 Äther: fast farblos;
 A. c. zunächst gelbrot, sehr bald aber kirschrot;
 A. d. gelbbraun;
 B. a. gelbrot — dunkelgrün;
 B. b. rot.

Extractum Rhei siccum D. A. III.

Feuchtigkeit: 1,36—11,30 pCt (11 Best.);
 Asche: 3,80—10,47 pCt (11 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 30,60—57,64 pCt (11 Best.);
 In Spiritus löslich: 57,60 pCt (1 Best.);
 Säurezahl: 26,10 (1 Best.).

Identitätsreaktionen:

Ausführung wie bei Extr. Aloës.
 A. a. deutlich rot;
 A. b. Boraxlösung: rot;
 Äther: gelbgrün;
 A. c. dunkelrot;
 A. d. rot;
 B. a. grünlichgelb-braungelb — deutlich grün;
 B. b. rot.

Extractum Sabinæ spissum Ph. G. II.

Feuchtigkeit: 21,80—23,36 pCt (2 Best.);
 Asche: 3,33—3,97 pCt (2 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 41,44—52,08 pCt (2 Best.);
 In Spiritus löslich: 66,00 pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: grünlich;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

0,3 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Man lässt je die Hälfte des ätherischen Auszuges in einer Porzellanschale eindunsten und führt die folgenden Reaktionen aus.

- a) Man löst in 5 Tropfen konz. Salpetersäure. Die Lösung ist schmutzig violett.
- b) Man führt die schon einigemal beschriebene Reaktion mit Schwefelsäure, Zucker und Alkohol aus. Von der unter diesen Umständen auftretenden schönen kirschroten Farbe gilt das schon bei *Damiana*extrakt Gesagte,

Extractum Scillae spissum Ph. G. II.

Feuchtigkeit: 18,40—27,50 pCt (4 Best.);
 Asche: 0,70—1,00 pCt (4 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 43,57—61,60 pCt (4 Best.);
 In Spiritus löslich: 6,20 pCt (1 Best.);
 Säurezahl: 1,80 (1 Best.).

Extractum Secalis cornuti spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 18,30—25,58 pCt (23 Best.);
 Asche: 7,00—13,95 (23 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 29,02—54,76 pCt (23 Best.);
 In Spiritus löslich: 35,60 pCt (1 Best.);
 Säurezahl: 31,70—61,60 (3 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: kaum sichtbar;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: schwache Trübung.

Identitätsreaktionen:

0,3 g dickes Extrakt bzw. 3,0 g Fluidextrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Den Rückstand des Ätherauszuges löst man in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure und mischt diese Lösung mit 3 Tropfen Chlor- oder Bromwasser. Die Lösung färbt sich schmutzig violett.

Als sehr charakteristisch kann man diese Reaktion nicht bezeichnen.

Extractum Secalis cornuti siccum D. A. III.

Feuchtigkeit: 6,60—11,55 pCt (4 Best.);
 Asche: 3,65—7,75 pCt (4 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 18,16—64,98 pCt (4 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Secalis cornuti spissum D. A. III.

Extractum Secalis cornuti spissum Ph. Austr. VII.

Feuchtigkeit: 16,35 pCt (1 Best.);
 Asche: 5,40 pCt (1 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 33,54 pCt (1 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Secalis cornuti spissum D. A. III.

Extractum Secalis cornuti siccum Ph. Austr. VII.

Feuchtigkeit: 7,95 pCt (1 Best.);
 Asche: 7,05 pCt (1 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 26,91 pCt (1 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Secalis cornuti spissum D. A. III.

Extractum Senegae siccum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 0,97—8,97 pCt (4 Best.);
 Asche: 3,20—4,17 pCt (4 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 35,37—45,45 pCt (4 Best.).

Extractum Strychni aquosum siccum Ph G. I.

Feuchtigkeit: 1,60—2,83 pCt (3 Best.);
 Asche: 3,45—4,20 pCt (3 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 18,60—21,90 pCt (3 Best.);
 Alkaloide: 4,36—9,64 pCt (3 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktionen: stark alkalisch;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: Niederschlag.

Identitätsreaktionen:

Man behandelt 0,1 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, verteilt den ätherischen Auszug in zwei Porzellanschalen und führt mit den Rückständen die nachstehenden Reaktionen aus:

- a) Man löst in 5 Tropfen konz. Schwefelsäure und bringt diese Lösung mit 1 Tropfen Salpetersäure zusammen. Die Mischung färbt sich schön rot. Nachdem die rote Farbe verblasst ist, breitet man die Flüssigkeit in der Schale möglichst aus und führt ein Körnchen Kaliumdichromat mit einem Glas-

stabe in derselben umher. An denjenigen Stellen, an welchen das Kaliumdichromat mit der Säure in Berührung kommt, bilden sich violette Streifen. (Man vergleiche Gelsemium-extrakt Seite 294.)

- b) Den anderen Trockenrückstand löst man in 0,5 ccm Salpetersäure (25 pCt). Die Lösung ist zuerst rot, dann orange und schliesslich gelb. Setzt man derselben jetzt 5 Tropfen Zinnchlorürlösung (1 : 20) hinzu, so färbt sie sich schön violett.

Die Reaktion mit Kaliumdichromat kommt dem Strychnin und die beiden anderen Reaktionen kommen dem Brucin zu.

Extractum Strychni spirituosum siccum D. A. III.

Feuchtigkeit: 0,46—2,83 pCt (7 Best.);

Asche: 2,55—3,60 pCt (7 Best.);

K_2CO_3 in 100 Asche: 18,60—20,20 pCt (7 Best.)

Alkaloide: 14,92—21,38 pCt (27 Best.);

In Spiritus löslich: 62,00 pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;

Reaktion: stark alkalisch;

Reaktion mit *Mayers* Reagens: Niederschlag.

Identitätsreaktionen:

Das mit Spiritus bereitete Strychnosextrakt hat dieselben Identitätsreaktionen wie das wässrige Extrakt.

Beide Extrakte lassen sich leicht durch ihr Verhalten gegen Alkohol unterscheiden. Das alkoholische ist in 96 pCt Alkohol mit gelbbrauner Farbe fast vollständig löslich. Das mit Wasser bereitete Extrakt ist dagegen in 96 pCt Alkohol fast unlöslich.

Ausserdem ist die Quantität der in diesen Extrakten enthaltenen Alkaloide sehr verschieden.

Extractum Strychni spir. enthält 14,92—21,38 pCt Alkaloide.

„ „ aquos. „ zwischen 4,36—9,64 pCt Alkaloide.

Extractum Strychni spirituosum spissum Ph. Aust. VII.

Alkaloide: 12,20—16,50 pCt (3 Best.);

Identitätsprüfung: Siehe Extr. Strychni spirituosum siccum D. A. III.

Extractum Tamarindorum spissum.

Feuchtigkeit: 17,00—36,86 pCt (30 Best.);

Asche: 1,00—3,26 pCt (30 Best.);

K_2CO_3 in 100 Asche: 27,00—60,00 pCt (26 Best.);

Freie Weinsäure: 13,75—20,25 pCt (32 Best.).

Extractum Tamarindorum partim saturatum.

Feuchtigkeit: 24,20—33,75 pCt (14 Best.);
 Asche: 4,90—6,25 pCt (14 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 50,49—100,00 pCt (14 Best.);
 Freie Weinsäure: 9,00—15,39 pCt (15 Best.).

Extractum Taraxaci spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 18,20—22,35 pCt (9 Best.);
 Asche: 9,50—22,10 pCt (9 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 45,36—61,70 pCt (9 Best.);
 In Spiritus löslich: 40,60 pCt (1 Best.);
 Säurezahl: 1,90 (1 Best.).

Extractum Trifolii fibrini spissum D. A. III.

Feuchtigkeit: 18,50—23,90 pCt (5 Best.);
 Asche: 15,80—19,17 pCt (5 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 69,75—79,16 pCt (5 Best.);
 In Spiritus löslich: 36,80 pCt (1 Best.).

Extractum Valerianae spissum Ph. G. I.

Feuchtigkeit: 17,73—23,27 pCt (9 Best.);
 Asche: 4,50—10,72 pCt (9 Best.);
 K_2CO_3 in 100 Asche: 19,82—49,03 pCt (9 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Ather-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayer's* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

0,4 g Extrakt behandelt man nach der Ather-Kalk-Verdrängungsmethode. Je die Hälfte des Ätherauszuges lässt man in einer Porzellanschale verdunsten und löst jeden Rückstand in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Man erhält gelbbraune Lösungen, welche sich nach kurzer Zeit am Rande violett färben.

- a) Man setzt der einen Lösung ganz allmählich 2 ccm Alkohol oder Wasser hinzu. Dieselbe färbt sich rot bis violett.
- b) Die zweite Lösung mischt man zunächst mit 0,01 g Zucker und setzt dann ganz allmählich 2 ccm Alkohol oder Wasser hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich kirschrot.

Für diese beiden Reaktionen, besonders für die zuletzt genannte, gilt das unter *Damiana-Fluidextrakt* Gesagte.

Extracta fluida.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Zahl der Bestimmungen	Spez.-Gewicht bei 15° C	pCt Trockenrückstand	pCt Asche	Gewichtsprocente Alkohol
Extractum Berberidis aquifolii fluidum	7	$\frac{2}{0,955 - 1,013}$	$\frac{2}{16,86 - 27,14}$	$\frac{2}{0,62 - 0,64}$	$\frac{1}{38,20}$
"	50	$\frac{15}{1,048 - 1,105}$	$\frac{17}{22,42 - 33,39}$	$\frac{17}{0,54 - 2,19}$	$\frac{1}{27,93}$
"	31	$\frac{9}{1,040 - 1,090}$	$\frac{11}{25,80 - 30,58}$	$\frac{11}{1,29 - 2,78}$	
"	3	$\frac{1}{1,076}$	$\frac{1}{26,98}$	$\frac{1}{0,86}$	
"	15	$\frac{4}{1,016 - 1,026}$	$\frac{5}{24,02 - 25,66}$	$\frac{5}{1,46 - 2,60}$	$\frac{1}{41,30}$
"	19	$\frac{6}{0,928 - 0,937}$	$\frac{6}{8,44 - 11,64}$	$\frac{6}{0,74 - 0,99}$	$\frac{1}{52,68}$
"	45	$\frac{14}{0,909 - 1,0385}$	$\frac{15}{9,10 - 26,08}$	$\frac{15}{0,32 - 2,14}$	$\frac{1}{60,25}$
"	7	$\frac{2}{0,987 - 1,028}$	$\frac{2}{20,96 - 26,66}$	$\frac{2}{1,56 - 1,63}$	$\frac{1}{41,80}$

Extractum Frangulae fluidum D. A. III	30	$\frac{10}{1,014 - 1,060}$	$\frac{10}{17,72 - 21,86}$	$\frac{10}{0,30 - 1,40}$
" " examaratum	6	$\frac{2}{1,049 - 1,0695}$	$\frac{2}{19,86 - 24,80}$	$\frac{2}{1,44 - 1,49}$
" Gelsemii fluidum	7	$\frac{2}{0,858 - 0,910}$	$\frac{2}{6,96 - 13,86}$	$\frac{2}{0,02 - 0,14}$
" Gossypii fluidum	19	$\frac{6}{0,961 - 0,979}$	$\frac{6}{6,54 - 27,90}$	$\frac{6}{0,18 - 0,89}$
" Grindeliae fluidum	16	$\frac{5}{0,945 - 0,971}$	$\frac{5}{17,28 - 24,97}$	$\frac{5}{0,80 - 2,22}$
" Hamamelidis fluidum	19	$\frac{6}{1,036 - 1,076}$	$\frac{6}{19,90 - 24,08}$	$\frac{6}{1,38 - 2,18}$
" Hydrastis fluidum D. A. III	58	$\frac{19}{0,976 - 1,016}$	$\frac{19}{17,60 - 24,92}$	$\frac{19}{0,26 - 2,72}$
" Kava-Kava fluidum	10	$\frac{3}{0,914 - 0,958}$	$\frac{3}{6,92 - 17,98}$	$\frac{3}{0,50 - 1,78}$
" Manaca fluidum	7	$\frac{2}{0,960 - 0,982}$	$\frac{2}{22,64 - 24,98}$	$\frac{2}{0,32 - 0,36}$
" Piscidiae Erythrinae fluidum	10	$\frac{3}{0,907 - 0,946}$	$\frac{3}{5,34 - 14,98}$	$\frac{3}{0,10 - 0,36}$
" Rhei fluidum	16	$\frac{5}{0,014 - 1,113}$	$\frac{5}{31,68 - 37,10}$	$\frac{5}{1,16 - 2,37}$

1

72,09

1

46,91

1

51,40

1

18,85

1

53,37

1

43,24

1

47,82

1

53,13

1

37,67

Fortsetzung von Tabelle 11.

Extracta fluida.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Zahl der Bestimmungen	Spez.-Gewicht bei 15° C	pCt Trockenrückstand	pCt Asche	Gewichtsprozentge Alkohol
Extractum Salicis nigrae fluidum	7	$\frac{2}{1,063 - 1,069}$	$\frac{2}{31,44 - 35,04}$	$\frac{2}{0,42 - 0,68}$	$\frac{1}{26,53}$
„ Sarsaparillae fluidum	7	$\frac{2}{1,028 - 1,038}$	$\frac{2}{20,42 - 22,70}$	$\frac{2}{2,00 - 2,06}$	$\frac{1}{26,53}$
„ Secalis cornuti fluidum D. A. III	31	$\frac{10}{0,996 - 1,0781}$	$\frac{10}{12,24 - 19,22}$	$\frac{10}{1,30 - 2,58}$	$\frac{1}{32,25}$
„ Stigmatis Mais fluidum	10	$\frac{3}{0,985 - 1,010}$	$\frac{3}{10,54 - 17,40}$	$\frac{3}{2,18 - 4,00}$	$\frac{1}{38,22}$
„ Viburni prunifolii fluidum	22	$\frac{7}{1,005 - 1,0235}$	$\frac{7}{19,28 - 24,17}$	$\frac{7}{0,27 - 0,60}$	$\frac{1}{44,64}$
Samtliche Bestimmungen:					
	455				

Extractum Berberidis aquifolii fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,955—1,013 (2 Best.);
 Trockenrückstand: 16,86—27,14 pCt (2 Best.);
 Asche: 0,62—0,64 pCt (2 Best.);
 Alkohol: 38,20 Gew.-pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: gelblich;
 Reaktion: alkalisch;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: Niederschlag.

Identitätsreaktionen:

1,0 g Fluidextrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Den Rückstand des ätherischen Auszuges löst man in einem Gemische aus 5 ccm Wasser und 5 Tropfen Salzsäure und setzt zu dieser Lösung 5 Tropfen Chlorwasser. Die Lösung färbt sich rot. Bromwasser wirkt ähnlich wie Chlorwasser.

Die vorstehende Reaktion ist für Berberin charakteristisch. Da dies Alkaloid aber auch im Hydrastis- und Kolomboextrakte enthalten ist, so tritt dieselbe unter den gleichen Bedingungen mit diesen Extrakten ein. (Von dem dicken und trockenen Hydrastis- bzw. Kolomboextrakte hat man zur Ausführung des Versuches statt 1,0 g nur 0,1 g zu nehmen.)

Man hat also, sobald mit Chlorwasser die obige Reaktion eingetreten ist, noch zu entscheiden, ob Berberis-, Hydrastis- oder Kolombo-Extrakt vorliegt. Zu diesem Zwecke führt man die folgenden Versuche aus.

- a) Man behandelt, je nachdem ein trockenes oder ein dickes Extrakt oder ein Fluidextrakt zu untersuchen ist, 0,1 oder 1,0 g nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Den Rückstand des ätherischen Auszuges löst man in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Hat man es mit Berberis- oder Hydrastisextrakt zu thun, so hat die Lösung eine fast olivengrüne Farbe. Liegt dagegen Kolomboextrakt vor, so erhält man eine rotbraune Lösung.

Das Olivengrün der beiden ersten Extrakte geht in grünlichgelb und das Rotbraun des Kolomboextraktes in rot bis violett über, wenn man die Lösung mit 0,01 g Zucker versetzt und dann unter Umschwenken ganz allmählich mit 1 ccm Wasser mischt.

- b) 3 Tropfen der Fluidextrakte oder 3 Tropfen einer Lösung (1 : 10) der trocknen oder dicken Extrakte (als Lösungsmittel nimmt man ein Gemisch aus 3 Teilen Wasser und 7 Teilen Spiritus) mischt man mit 10 ccm verdünntem Spiritus. Man erhält unter diesen Bedingungen aus jedem der oben genannten Extrakte eine mehr oder weniger gelbgrüne Lösung.

Setzt man derselben 3 Tropfen Salmiakgeist zu, so färbt sie sich bei Berberisextrakt rotbraun, während bei den anderen Extrakten nur eine geringe dunklere Färbung eintritt (Kolomboextrakt etwas rötlich).

Die unter a für Hydrastis- und Berberis-Extrakt angegebenen Reaktionen dürften wohl hauptsächlich dem Berberin zuzuschreiben sein, die für Kolomboextrakt dem Kolumbin, einem in der Kolombowurzel enthaltenen Bitterstoffe.

Durch welchen Körper die unter b für Berberisextrakt angegebene Reaktion bedingt wird, müssen wir dahingestellt sein lassen.

Extractum Cascarae Sagradae fluidum.

Spez. Gew. b. 15⁰ C: 1,048—1,105 (15 Best.);

Trockenrückstand: 22,42—33,39 pCt (17 Best.);

Asche 0,54—2,19 pCt (17 Best.);

Alkohol: 27,93 Gew.-pCt (1 Best.);

Identitätsvorproben: Siehe Extractum Cascarae sagradae spirituosum siccum.

Identitätsreaktion:

Ausführung wie bei Extractum Aloës siccum;

A. a. gelbbraun;

A. b. Boraxlösung: gelbrot;

Äther: gelbgrün;

A. c. dunkelrot;

A. d. braunrot;

B. a. grünlichgelb - braungelb — mehr oder weniger braunrot;

B. b. dunkelrot.

Extractum Cascarae Sagradae fluidum examaratum.

Spez. Gew. b. 15⁰ C: 1,040—1,090 (9 Best.);

Trockenrückstand: 25,80—30,58 pCt (11 Best.);

Asche: 1,29—2,78 pCt (11 Best.)

Identitätsprüfung: Siehe Extr. Cascarae Sagradae fluidum.

Extractum Chinae fluidum.

Spez. Gew. b. 15⁰ C: 1,076 (1 Best.);

Trockenrückstand: 26,98 pCt (1 Best.);

Asche: 0,86 pCt (1 Best.);

Identitätsprüfung: Siehe Extractum Chinae spissum.

Extractum Cocae fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 1,016—1,026 (4 Best.);
 Trockenrückstand: 24,02—25,66 pCt (5 Best.);
 Asche: 1,46—2,60 pCt (5 Best.);
 Alkohol: 41,30 Gew.-pCt (1 Best.).

Extractum Colae fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,928—0,937 (6 Best.);
 Trockenrückstand: 8,44—11,64 pCt (6 Best.);
 Asche: 0,74—0,99 pCt (6 Best.);
 Alkohol: 52,68 Gew.-pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: schwach gelbgrün;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayer's* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Man behandelt 1,0 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und dampft den Rückstand des ätherischen Auszuges mit 3 ccm Chlorwasser im Wasserbade ein. Nach dem Erkalten des Schälchens, in welchem das Eindampfen vorgenommen worden ist, bedeckt man dasselbe mit einer Glasplatte, deren untere Seite mit einem Tropfen Salmiakgeist befeuchtet ist. Der Rückstand färbt sich schön rotviolett.

Die vorstehende Reaktion ist bekanntlich dem Koffein und Theobromin, welche beide in dem Kolaextrakte enthalten sind, eigentümlich. Bei Einhaltung der obigen Bedingungen tritt dieselbe sehr schön und sehr deutlich ein.

Extractum Condurango fluidum D. A. III.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,909—1,0385 (14 Best.);
 Trockenrückstand: 9,10—26,08 pCt (15 Best.);
 Asche: 0,32—2,14 pCt (15 Best.);
 Alkohol: 60,25 Gew. pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: fast farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayer's* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Siehe Extr. Condurango spirit. siccum.

Die grossen Unterschiede in den Werten rühren daher, dass das Deutsche Arzneibuch Glycerin zusetzen lässt, während wir das Kondurango-Fluidextrakt früher ohne Glycerin herstellen.

Extractum Damianae fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,987—1,028 (2 Best.);

Trockenrückstand: 20,96—26,66 (2 Best.);

Asche: 1,56—1,63 (2 Best.);

Alkohol: 41,80 Gew.-pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: grün;

Reaktion: neutral;

Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

1,0 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und löst den Rückstand des ätherischen Auszuges in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die gelbbraune Lösung versetzt man mit 0,01 g Zucker und dann ganz allmählich mit 1—2 ccm Alkohol. Die Lösung färbt sich schön kirschrot.

Trotzdem diese Reaktion auch mit einigen anderen Extrakten erhalten wird, so führen wir dieselbe hier doch als Identitätsreaktion für Damianaextrakt an, da sie in manchen Fällen ganz brauchbare Anhaltspunkte liefert.

Extractum Frangulae fluidum D. A. III.

Spez. Gew. b. 15° C: 1,014—1,060 (10 Best.);

Trockenrückstand: 17,72—21,86 pCt (10 Best.);

Asche: 0,30—1,40 pCt (10 Best.).

Identitätsvorproben mit dem Auszug nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode:

Farbe: farblos;

Reaktion: neutral;

Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Ausführung wie bei Extractum Aloës siccum;

A. a. ganz schwach rot;

A. b. Boraxlösung: rot mit Stich ins Violette;

Äther: gelbgrün;

A. c. rotviolett;

A. d. rot;

B. a. rotbraun;

B. b. dunkelrot.

Extractum Frangulae fluidum examaratum.

Spez. Gew. b. 15° C: 1,049—1,0695 (2 Best.);
 Trockenrückstand: 19,86—24,80 pCt (2 Best.);
 Asche: 1,44—1,49 pCt (2 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Frangulae fluidum.

Extractum Gelsemii fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,858—0,910 (2 Best.);
 Trockenrückstand: 6,96—13,86 pCt (2 Best.);
 Asche: 0,02—0,14 pCt (2 Best.);
 Alkohol: 72,09 Gew.-pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben:

Farbe: gelb, grüne Fluoreszenz;
 Reaktion: alkalisch;
 Reaktionen mit *Mayers* Reagens: Niederschlag.

Identitätsreaktionen:

- A) Behandelt man 2,0 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode, so erhält man einen gelben, grünfluoreszierenden ätherischen Auszug. Mit dem Rückstande je des dritten Teiles dieses Auszuges führt man die folgenden Reaktionen aus:
- a) Man löst in 10 Tropfen konz. Schwefelsäure, verteilt die Lösung möglichst gleichmässig in der Porzellanschale und führt dann ein Körnchen Kaliumdichromat in einem Glasstabe in derselben umher. Es bilden sich rotviolette Streifen, die aber sehr bald verblassen.
 - b) Den zweiten Rückstand löst man in 5 Tropfen Vanadinschwefelsäure.*) Die Lösung ist dunkelrot bis braunrot.
 - c) Man löst in 5 Tropfen *Fröhdeschem* Reagens.***) In diesem Falle erhält man eine blaugrüne Lösung.

Die vorstehenden Reaktionen, besonders die unter a, dürften hauptsächlich dem Gelsemii, einem in Gelsemium sempervirens enthaltenen Alkaloide, zuzuschreiben sein.

Mit Strychnosextrakt (siehe dieses Seite 331) erhält man eine ähnliche Reaktion wie die unter a angegebene. Bei einiger Übung und Ausführung eines Kontrollversuches mit einem notorisch echten Extrakte ist eine Verwechslung kaum möglich.

Da das Gelsemiumextrakt neben dem Gelsemii auch noch ein Glykosid, das Äskulin, enthält, so kann man den Identitätsnachweis auch noch durch die Charakterisierung dieses Körpers unterstützen. Man verfährt in nachstehender Weise:

*) S. 287.

***) S. 293.

B) 0,5 ccm Extrakt verdünnt man mit 2 ccm Wasser, säuert mit 1 Tropfen Salzsäure an und schüttelt das Gemisch in einem Reagensglase mit 10 ccm Ather aus. Mit der klar abgegossenen ätherischen Flüssigkeit verfährt man in der nachstehenden Weise:

- a) Man lässt die Hälfte in einer Porzellanschale verdunsten, löst den Rückstand in 2 Tropfen konz. Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit 20 Tropfen Wasser und setzt 5 Tropfen Ammoniak hinzu. Die ursprünglich gelbe Farbe der salpetersauren Lösung wird durch den Salmiakgeist in ein schönes Gelbrot übergeführt.
- b) Den Rückstand des Restes der Ätherausschüttelung nimmt man mit 20 ccm Wasser auf, und versetzt die Lösung mit einem Tropfen Ammoniak. Man erhält eine sehr schön blau fluoreszierende Flüssigkeit.

Extractum Gossypii fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,961—0,979 (6 Best.);
 Trockenrückstand: 6,54—27,90 (6 Best.);
 Asche: 0,18—0,89 pCt (6 Best.);
 Alkohol: 46,91 Gew.-pCt (1 Best.).

Extractum Grindeliae fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,945—0,971 (5 Best.);
 Trockenrückstand: 17,28—24,97 pCt (5 Best.);
 Asche: 0,80—2,22 pCt (5 Best.);
 Alkohol: 51,40 Gew.-pCt (1 Best.);

Identitätsvorproben:

Farbe: grünlich;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Dieses Extrakt giebt dieselbe Reaktion, welche wir oben für Damianextrakt angegeben haben.

Extractum Hamamelidis fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 1,036—1,076 (6 Best.);
 Trockenrückstand: 19,90—24,08 pCt (6 Best.);
 Asche: 1,38—2,18 pCt (6 Best.);
 Alkohol: 18,85 Gew. pCt (1 Best.).

Extractum Hydrastis fluidum D. A. III.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,976—1,016 (19 Best.);
 Trockenrückstand: 17,60—24,92 pCt (19 Best.);
 Asche: 0,26—2,72 pCt (19 Best.);
 Alkohol: 53,37 Gew.-pCt (1 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Berberidis fluidum.

Extractum Kava-Kava fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,914—0,958 (3 Best.);
 Trockenrückstand: 6,92—17,98 (3 Best.);
 Asche: 0,50—1,78 (3 Best.);
 Alkohol: 43,24 Gew.-pCt (1 Best.).

Identitätsreaktionen:

1,0 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Mit dem Rückstande je einer Hälfte des Ätherauszuges führt man eine der folgenden Reaktionen aus.

- a) Man löst in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Lösung hat eine schön blutrote Farbe, welche sehr bald in Gelbrot übergeht.
- b) Man löst in 10 Tropfen Molybdänschwefelsäure.*) Diese Lösung ist zuerst rot, wird aber nach kurzer Zeit olivengrün.

Die erste dieser beiden Reaktionen ist sehr deutlich. Da aber Extr. Salic. nigr. fluid. (siehe dieses) unter gleichen Bedingungen eine ähnliche Reaktion giebt, so ist das Verhalten gegen Molybdänschwefelsäure immer mit zu berücksichtigen.

Extractum Manaca fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,960—0,982 (2 Best.);
 Trockenrückstand: 22,64—24,98 pCt (2 Best.);
 Asche: 0,32—0,36 pCt (2 Best.);
 Alkohol: 47,82 Gew.-pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben:

Farbe: farblos;
 Reaktion: ganz schwach alkalisch;
 Reaktion mit *Mayer's* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Man mischt 10 Tropfen Extrakt mit 2 ccm Wasser und 1 Tropfen Salzsäure und schüttelt die Mischung mit 10 ccm Äther aus. Die möglichst klar abgegossene ätherische Flüssigkeit lässt man in einer Porzellanschale verdunsten, nimmt den Rückstand mit 20 ccm Wasser auf und setzt 5 Tropfen Ammoniak hinzu. Die Mischung zeigt im auffallenden Lichte eine schön blaue Fluorescenz.

*) Seite 293.

Einfacher und rascher erhält man eine fast ebenso schön fluoreszierende Flüssigkeit, wenn man 10 Tropfen Extrakt mit 20 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser verdünnt und diese Flüssigkeit mit 5 Tropfen Ammoniak versetzt.

Da Gelsemiumextrakt unter den eben beschriebenen Bedingungen Flüssigkeiten liefert, welche eine ganz ähnliche Fluoreszenz zeigen, so empfiehlt es sich, noch die folgenden Reaktionen auszuführen.

10,0 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und bringt je die Hälfte des Ätherauszuges in eine Porzellanschale. Mit den Rückständen führt man die folgenden Reaktionen aus.

- a) Man löst den einen Trockenrückstand in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure und versetzt die gelbbraune Lösung mit 0,01 g Zucker. Die Lösung färbt sich beim Stehen allmählich rotbraun bis kirschrot. Sie färbt sich sofort kirschrot, wenn man unter Umrühren 1—2 ccm Alkohol langsam hineintropfen lässt.

Nimmt man statt Alkohol Wasser, so tritt eine ähnliche Färbung auf.

- b) Den anderen Trockenrückstand löst man in 20 Tropfen Vanadinschwefelsäure.*) Die Lösung ist rotbraun, am Rande violett.

Für die Reaktion mit Schwefelsäure, Zucker und Alkohol bez. Wasser gilt das oben unter Damianafluidextrakt Gesagte.

Extractum Piscidae Erythrinae fluidum.

Spez. Gew. b. 15° C: 0,907—0,946 (3 Best.);

Trockenrückstand: 5,34—14,98 pCt (3 Best.);

Asche: 0,10—0,36 pCt (3 Best.);

Alkohol: 53,13 Gew.-pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben:

Farbe: gelbgrün;

Reaktion: neutral;

Reaktion mit *Mayer's* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

Man behandelt 3 g Extrakt nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode und teilt den ätherischen Auszug in 4 möglichst gleiche Teile. Mit je einem der Trockenrückstände führt man eine der nachstehenden Reaktionen aus.

- a) Man löst in 20 Tropfen konz. Schwefelsäure. Im ersten Augenblicke färbt sich die Schwefelsäure mit dem Trockenrückstande violett. Diese Farbe geht aber sofort in gelbbraun

*) S. 287.

über. Mischt man die Lösung jetzt mit 0,01 g Zucker und darauf allmählich mit 2 ccm Alkohol, so färbt sie sich rot bis rotviolett.

- b) Den zweiten Rückstand löst man in 5 Tropfen *Erdmann* schem Reagens.*) Die Lösung ist zuerst rotviolett, wird aber bald gelb.
- c) Man löst in 5 Tropfen Vanadinschwefelsäure.***) Die Lösung ist violett, wird aber bald rotbraun.
- d) Den vierten Trockenrückstand löst man endlich in 5 Tropfen Molybdänschwefelsäure.***) Die Lösung hat eine rotviolette Farbe.

Extractum Rhei fluidum.

Spez. Gew. b. 15⁰ C: 1,014—1,113 (5 Best.);
 Trockenrückstand: 31,68—37,10 pCt (5 Best.);
 Asche: 1,16—2,37 pCt (5 Best.);
 Alkohol: 37,67 Gew.-pCt (1 Best.);
 Identitätsprüfung: siehe Extr. Rhei siccum.

Extractum Salicis nigrae fluidum.

Spez. Gew. b. 15⁰ C: 1,063—1,069 (2 Best.);
 Trockenrückstand: 31,44—35,04 pCt (2 Best.);
 Asche: 0,42—0,68 pCt (2 Best.);
 Alkohol: 26,53 Gew.-pCt (1 Best.).

Identitätsvorproben:

Farbe: farblos;
 Reaktion: neutral;
 Reaktion mit *Mayers* Reagens: keine.

Identitätsreaktionen:

- a) 1 g Extrakt behandelt man nach der Äther-Kalk-Verdrängungsmethode. Der Rückstand des ätherischen Auszuges löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, welche bald in Gelbrot übergeht.
- b) Man mischt 3 Tropfen Extrakt mit 20 ccm Wasser und setzt zu dieser Mischung einen Tropfen einer Lösung von holzessigsaurem Eisen (4,5 pCt Fe). Es entsteht sofort ein blauschwarzer Niederschlag.

Die unter a angegebene Reaktion ist für Salicin charakteristisch. Da Kava-Kavaextrakt (siehe Seite 343) aber unter denselben Bedingungen eine ganz ähnliche Reaktion giebt, so empfiehlt es sich, die unter b angegebene auch jedesmal auszuführen.

*) S. 293.

**) S. 287.

***) S. 293.

Extractum Sarsaparillae fluidum.

Spez. Gew. b. 15⁰ C: 1,028—1,038 (2 Best.);
 Trockenrückstand: 20,42—22,70 pCt (2 Best.);
 Asche: 2,00—2,06 pCt (2 Best.);
 Alkohol: 26,53 Gew.-pCt (1 Best.).

Extractum Secalis cornuti fluidum D. A. III.

Spez. Gew. b. 15⁰ C: 0,996—1,0781 (10 Best.);
 Trockenrückstand: 12,24—19,22 pCt (10 Best.);
 Asche: 1,30—2,58 pCt (10 Best.);
 Alkohol: 32,25 Gew.-pCt (1 Best.);
 Identitätsprüfung: Siehe Extr. Secalis cornuti spissum.

Extractum Secalis cornuti fluidum dialysatum Bombelon.

Trockenrückstand: 20,14 pCt (1 Best.);
 Asche: 2,50 pCt (1 Best.);
 K₂CO₃ in 100 Asche: 63,48 pCt (1 Best.).

Extractum Stigmatis Mais fluidum.

Spez. Gew. b. 15⁰ C: 0,985—1,010 (3 Best.);
 Trockenrückstand: 10,54—17,40 pCt (3 Best.);
 Asche: 2,18—4,00 pCt (3 Best.);
 Alkohol: 38,22 Gew.-pCt (1 Best.).

Extractum Viburni prunifolii fluidum.

Spez. Gew. b. 15⁰ C: 1,005—1,0235 (7 Best.);
 Trockenrückstand: 19,28—24,17 pCt (7 Best.);
 Asche: 0,27—0,60 pCt (7 Best.);
 Alkohol: 44,64 Gew.-pCt (1 Best.).

Die ausserordentlich niederen Minimalwerte bei einzelnen Fluidextrakten rühren daher, dass bei Auftauchen dieser neuen Arzneimittelform die entsprechenden Drogen nicht in bester Beschaffenheit im Handel waren. Solche Minimalwerte dürften deshalb nicht als normale anzusprechen sein.

Es ist in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten, u. a. besonders von *Linde*, der Vorschlag gemacht worden, den Gehalt der Extrakte und hauptsächlich der Fluidextrakte abzustimmen, sodass überall Präparate von gleichmässiger und gleichartiger Wirkung zur Verabreichung gelangen.

Wir halten diesen Vorschlag für sehr zweckmässig und zwar gerade deshalb, weil bei verschiedener Herstellung verschiedenartige Präparate entstehen. Wir werden in Zukunft diesem Punkt unsere besondere Aufmerksamkeit schenken und hoffen, dass damit endlich ein Schritt gethan wird, welcher die Extrakte wieder mehr zu Ehren bringt. Wir glauben bestimmt, dass der Rückgang im Verbrauch von Extrakten auf ihre Ungleichmässigkeit und Unzuverlässigkeit zurückgeführt werden muss.

Wir schliessen hiermit das Kapitel „Extracta.“

Ferrum.

Die hiesige Fabrik hat die Herstellung der kolloidalen Eisenverbindungen, welche sie als „indifferente“ bezeichnet, zu einem Spezialstudium schon seit Jahren gemacht. Wie immer bei derartigen Studien ging eine Idee aus der andern hervor, und es machte sich verschiedentlich notwendig, die Methoden zu ändern und zu verbessern. Das grosse Material, welches dabei zu bewältigen war, brachte es mit sich, dass die Arbeiten nicht immer in logischer Ordnung auf einander folgen konnten.

Wir müssen auch an dieser Stelle mehr chronologisch verfahren und glauben am besten zu thun, wenn wir unsere verschiedenen Studien, da sie doch grundlegend für diese Gattung von Eisenpräparaten geworden sind, wörtlich wiedergeben. Erst dann gedenken wir auf die Untersuchung der einzelnen Präparate und auf die damit gewonnenen Werte überzugehen.

Eisenoxyd-Verbindungen, indifferente.*)

Die Verbindungen von Eisen mit Säuren und Halogenen zeichnen sich alle durch bestimmte charakteristische Reaktionen und ihre mehr oder weniger adstringierende Wirkung aus. Die letztere äussert sich besonders

*) Helfenb. Annalen 1887, 16.

stark bei Berührung mit den Schleimhäuten und macht dadurch häufig die innerliche Anwendung der Eisensalze unmöglich.

Im Liquor Ferri oxychlorati kennen wir dagegen ein wesentlich milder wirkendes Präparat und im Ferrisaccharat der Deutschen und Schweizer Pharmakopöe, ferner im Albuminat und im Peptonat Verbindungen, welche des Charakters von Eisensalzen teilweise oder völlig entbehren. Gerade weil sie die bekanntesten Reaktionen nicht oder nur in vermindertem Grad ergeben und adstringierende Eigenschaften nicht besitzen, glaubten wir sie als „indifferente“ bezeichnen zu sollen.

Obwohl therapeutisch hochgeschätzt, ist ihre Herstellung mit Ausnahme des Saccharates bis jetzt nicht Gemeingut und die Nachfrage nach „guten Vorschriften“ eine allseitige und immer wiederkehrende.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, Herstellungsmethoden für die bereits bekannten „indifferenten“ Formen auszuarbeiten. Bei dieser Gelegenheit fanden wir einen einfachen Weg zur Herstellung von Ferrisaccharat und Verbindungen des Eisenoxyds mit Milchzucker, Mannit, Dextrin, Inulin und ferner mit Gelatine. Alle die neuen Verbindungen sind in unserem Sinn „indifferent“.

Die Umwege, auf welchen wir zum Ziel gelangten, zu schildern, würden, obwohl sie manches Interessante bieten, zu weit führen; wir werden uns daher auf die Beschreibung der Herstellungsmethoden und der danach gewonnenen Präparate beschränken.

a) Ferrum oxydatum saccharatum solubile.

- 20,0 Sacchari albi subtile pulverati
 löst man durch Erhitzen im Dampfbad in einer tarierten Abdampfschale in
- 86,0 Liquoris Ferri oxychlorati,
 lässt erkalten, mischt von
- 7,5 Liquoris Natri caustici
 ungefähr den dritten Teil hinzu, rührt, immer unter Erhitzen, bis zur Lösung der entstandenen Ausscheidungen und verfährt mit den restierenden zwei Dritteln der Natronlauge in derselben Weise. Man dampft nun ab bis zu einem Gewicht von
- 60,0
 fügt
- 70,0 Sacchari albi subtile pulverati
 hinzu und setzt das Abdampfen so lange fort, bis eine feuchtkrümlige Masse resultiert. Man breitet dieselbe auf Pergamentpapier aus, trocknet bei 25–30° C, und bringt das Gewicht mit
- q. s. Sacchari albi gr. m. pulv.
 auf
- 100,0.

Durch Stossen und Sieben verwandelt man nun das Präparat in ein feines Pulver.

Ein hellrotbraunes Pulver ohne Geruch und von süßem, wenig an Eisen erinnernden Geschmack, klar und leicht löslich in der Hälfte seines Gewichtes Wasser. Hundert Teile enthalten **drei** Teile Eisen.

Die konzentrierte wässerige Lösung reagiert schwach alkalisch, die verdünnte erscheint neutral; Ammoniak und Schwefelammonium bringen keinen Niederschlag, letzteres nur eine dunklere Färbung der Flüssigkeit hervor. Kaliumferrocyanat, Rhodankalium und Tannin bringen keine Veränderung hervor, nach Zusatz von Säure entsteht beim Ersteren eine allmählich eintretende blaue Färbung, beim Zweiten eine blasse Rötung unter späterer Abscheidung eines rötlichbraunen Niederschlags und beim Dritten ein flockiger Eisenoxydhydratniederschlag ohne jedwede Dunkelfärbung. Chlorwasserstoffsäure scheidet Eisenhydroxyd aus und löst dieses bei weiterem Zusatz wieder auf. Infolge des Gehaltes an Chlornatrium hält das Präparat die Prüfung auf Chlor nicht aus.

Das Ferrisaccharat lässt sich in Milch und eiweißhaltigen Flüssigkeiten lösen, ohne dieselben irgendwie organisch zu verändern.

Der Unterschied zwischen diesem und dem nach der Pharmakopöe hergestellten Präparat besteht darin, dass sich ersteres in der Hälfte seines Gewichtes und letzteres in 20 Teilen Wasser löst.

Die geringe Menge Chlornatrium unseres Ferrisaccharates dürfte bei seinen übrigen, nach unserer Ansicht entscheidenden Eigenschaften nebensächlich sein.

Nach obiger Vorschrift lässt sich auch ein Präparat mit 6 pCt Eisengehalt herstellen. Es ist dann der zweite Zuckerzusatz von 70,0 auf 20,0 zu verringern.

Erwähnt mag sein, dass nur bester Raffinadzucker Anwendung finden darf und dass der Herstellungsprozess durch Rühren beim Abdampfen möglichst abgekürzt werden muss. Verläuft die Bereitung zu langsam, so erhält man eine dunkle Masse von hygroscopischer Eigenschaft. Dasselbe gilt bei Verwendung geringwertigen Zuckers.

Ein Ferrisaccharat mit mehr als 6 pCt Eisen ist nicht möglich, weil nicht eine trockene, sondern schmierige Masse zurückblieb.

b) Sirupus Ferri oxydati solubilis.

29,0 Liquoris Ferri oxychlorati,

10,0 Sirupi simplicis

erhitzt man im Dampfbad in einer tarierten Abdampfschale, fügt unter Rühren

2,5 Liquoris Natri caustici

in drei nach dem Augenmass bemessenen gleichen Partien und in Pausen von je 2 Minuten hinzu und erhitzt so lange, bis ein herausgenommener Tropfen sich mit Wasser völlig klar mischt.

Man setzt nun
 90,0 Sirupi simplicis
 zu und dampft unter Rühren bis zu einem Gewicht von
 100,0 ab.

Ein klarer rotbrauner Saft von den Eigenschaften des Ferrisaccharats.
 Er enthält 1% Eisen.

c) Ferrum oxydatum lactosaccharatum solubile.

30,0 Sacchari Lactis subtile pulverati,

86,0 Liquoris Ferri oxychlorati,

7,5 „ Natri caustici.

Man verfährt so, wie unter Ferrum oxydatum saccharatum
 solubile angegeben wurde, dampft bis zu einem Gewicht von
 80,0 ein, setzt

60,0 Sacchari Lactis subtile pulverati

zu und fährt mit dem Eindampfen so lange fort, bis eine
 konsistente krümlige Masse zurückbleibt.

Man breitet dieselbe auf Pergamentpapier aus, trocknet sie
 bei 25–35° C., bringt das Gewicht der trockenen Masse mit

q. s. Sacchari Lactis gr. m. pulv. auf

100,0

und verwandelt durch Stossen und Sieben in ein feines Pulver.

Ein hellgraubraunes Pulver ohne Geruch und eisenartig schmeckend,
 klar mit gelbbrauner Farbe löslich in 3 Teilen Wasser.

Hundert Teile enthalten 3 Teile Eisen.

Chemisch und gegen Milch und eiweisshaltige Flüssigkeiten verhält

290,0 Liquoris Ferri oxychlorati,
lässt erkalten, setzt unter Rühren in 6—8 Portionen und in
Pausen von ungefähr 2 Minuten

25,0 Liquoris Natri caustici
zu und dampft zur Trockne ein.

Das Gewicht der trockenen Masse bringt man mit

q. s. Mannitis auf

100,0

und verwandelt dann in feines Pulver, das man, da das
Präparat Lichtschutz beansprucht, in braunen Glasbüchsen
aufbewahrt.

Ein hell-ockerbraunes luftbeständiges Pulver ohne Geruch und schwach
eisenartig schmeckend, klar löslich in 3 Teilen Wasser. Hundert Teile ent-
halten **10** Teile Eisen.

Chemisch und gegen Milch und eiweisshaltige Flüssigkeiten verhält
sich das Ferrimannitat ebenso wie das Saccharat.

Man ist imstande, ein Präparat mit 25 pCt Eisen herzustellen; das-
selbe löst sich aber bei längerem Aufbewahren nicht mehr völlig klar in
Wasser, weshalb ein Mannitüberschuss geraten erscheint.

e) Ferrum oxydatum dextrinatum solubile.

Ferridextrinat.

80,0 Dextrini puri

löst man im Dampfbad in einer tarierten Schale in

290,0 Liquoris Ferri oxychlorati,
lässt erkalten, setzt in 5—6 Portionen unter Rühren und in
Pausen von ungefähr 2 Minuten

25,0 Liquoris Natri caustici
zu und dampft zu einer extraktvollen Masse ein, um diese
auf Pergamentpapier auszubreiten und bei 25—35° C zu
trocknen.

Nachdem man mit

q. s. Dextrini puri

das Gewicht der trockenen Masse auf

100,0

gebracht hat, verwandelt man durch Stossen und Sieben in
ein feines Pulver.

Man kann auch Lamellen aus dieser Masse bereiten, dampft aber
dann nur bis zur Sirupdicke ab, streicht auf Glasplatten und stösst nach
dem Trocknen von denselben ab.

Ein chokoladenbraunes, luftbeständiges Pulver oder rotbraun durch-
scheinende Lamellen ohne Geruch von kaum eisenartigem, an Dextrin er-
innernden, etwas salzigen Geschmack, klar löslich in 1½ Teil Wasser.
Hundert Teile enthalten **10** Teile Eisen.

Chemisch und gegen Milch und eiweisshaltige Flüssigkeiten verhält sich das Ferridextrinat wie das Saccharat.

Es ist möglich, ein Dextrinat mit 15 pCt Eisen herzustellen; dasselbe verliert aber mit der Zeit die Eigenschaften, sich völlig klar in Wasser zu lösen. Durch die Vermehrung des Dextrins erhält sich die Löslichkeit.

f) Ferrum oxydatum inulinatum solubile.

Ferriinulinat. Eiseninulin.

Man verfährt wie bei der Herstellung des Ferridextrinates und erhält ein chokoladebraunes Pulver, welches sich, analog dem Inulin, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löst. Die Lösung schmeckt sehr wenig nach Eisen und ist geruchlos. Hundert Teile enthalten 10 Teile Eisen.

Chemisch und gegen Milch und eiweisshaltige Flüssigkeiten verhält sich das Inulinat wie das Saccharat.

Bei dem hohen Preis des Inulins dürfte dieses Präparat nur wissenschaftliches Interesse beanspruchen, auch vor dem billigen Ferridextrinat nichts voraus haben.

g) Liquor Ferri albuminati.

(Nach *Drees*.)

Die Untersuchung des *Drees*schen Original-Präparates ergab folgende Resultate:

3,59	pCt	Abdampfrückstand,
0,57	„	Eisenoxyd,
0,68	„	Asche, welche nicht alkalisch reagierte,
3,52	„	mit Spiritus fällbar,
14,54	„	Alkohol.

Subtrahiert man das Eisenoxyd vom Abdampfrückstand, so bleiben ungefähr 3 pCt für Albumin.

Ammoniak wurde qualitativ nachgewiesen, während eine Zuckerbestimmung keine Resultate gab.

Andere Analytiker*) geben 24 pCt Alkohol an. Der Alkoholgehalt des Originalpräparates scheint also zu schwanken. Vielleicht befindet es sich in dieser Richtung noch im Stadium der Versuche, und die grössere Menge Alkohol ist zugesetzt, um das häufig vorkommende Gelatinieren zu verhindern.

Mit Zugrundelegung obiger Zahlen konnte nach einer Reihe von Versuchen folgende Vorschrift festgestellt werden:

3,0 Albuminis ex ovis sicci**)
 löst man in
 30,0 Aquae Cinnamomi.

*) Pharm. Zeit. 1887, No. 92 u. 97.

**) Von *Gehe & Co.* in Dresden bezogen.

Andererseits verdünnt man

12,0 Liquoris Ferri oxychlorati

mit

40,0 Aquae destillatae

und setzt

12,0 Spiritus zu.

Man mischt nun beide Flüssigkeiten, fügt sofort hinzu

0,75 Liquoris Natri caustici,

schüttelt die Mischung und bringt mit

q. s. Aquae destillatae

auf ein Gesamtgewicht von

100,0.

Trübe, alkalisch reagierende Flüssigkeit von brauner Farbe und weingeistigem, an Eisen erinnernden Geschmack. Hundert Teile enthalten 0,42 Teile Eisen.

Unverdünnter Liquor, mit Weingeist versetzt, scheidet alles Eisenalbuminat ab. In dem mit 2 Teilen Wasser verdünnten Liquor bringt dagegen weder Weingeist noch Erhitzen eine Trübung hervor; aus derselben Verdünnung fällt aber eine genügende Menge Chlornatriumlösung das Eisenalbuminat aus.

Der Liquor verhält sich indifferent gegen Ammoniak; durch Schwefelammon wird er dunkler gefärbt, bleibt aber klar. Durch Säurezusatz findet eine Ausscheidung statt.

Die Eisenalbuminatlösung lässt sich mit Milch und eiweisshaltigen Flüssigkeiten mischen, ohne dieselben organisch zu verändern.

Wir möchten an Stelle des Weingeistes dem Cognac den Vorzug geben; da derselbe aber in der Regel nur einige 50 Gewichtsprocente Alkohol enthält, so müsste man doppelt so viel davon nehmen, als Spiritus vorgeschrieben ist, und von der Wassermenge entsprechend abbrechen.

Mit der Zeit gelatiniert der Liquor öfters; man erwärmt ihn dann auf 35 bis 40° C und erreicht damit eine wenigstens teilweise Verflüssigung.

h) Liquor Ferri albuminati.

(Spurenweise sauer.)

1,0 Albuminis ex ovis sicci

löst man in

35,0 Aquae destillatae.

Andererseits mischt man

12,0 Liquoris Ferri oxychlorati,

37,0 Aquae destillatae

mit einander, vereinigt die Eiweisslösung mit dieser Mischung und erhitzt das ganze im Dampfbad eine halbe Stunde lang auf 90 bis 95° C.

Man lässt erkalten, fügt
 15,0 Cognac,
 q. s. Aquae destillatae
 hinzu, dass das Gesamtgewicht
 100,0
 beträgt, und filtriert durch etwas Watte.

Eine neutrale, klare, im auffallenden Licht etwas trübe erscheinende Flüssigkeit von rotbrauner Farbe. Geruch und Geschmack erinnern an Cognac, der Geschmack ist viel angenehmer wie beim *Dreessen* Liquor. Hundert Teile enthalten 0,42 Teile Eisen.

Der Liquor lässt sich mit Spiritus in allen Verhältnissen mischen, ohne dass eine Abscheidung erfolgte, ebenso bleibt er beim Erhitzen unverändert und unterscheidet sich dadurch vorteilhaft vom *Dreessen* Liquor. Ammoniak bringt einen Niederschlag hervor, der sich im Überschuss wieder löst. Schwefelammonium erzeugt ebenfalls einen Niederschlag und löst denselben bei weiterem Zusatz wieder auf, wobei die resultierende klare Flüssigkeit eine dunklere Farbe annimmt. Kaliumferrocyanat und Rhodankalium bringen keine Veränderung hervor. Säuren geben Ausscheidungen.

Der Liquor verändert Milch nicht, wohl aber eiweisshaltige Flüssigkeiten.

Da ein so wenig saurer Eisenalbuminatliquor noch nicht existierte, schien es uns nicht unwichtig, einen solchen mit aufzustellen.

i) Liquor Ferri albuminati saccharatus.

Sirupus Ferri albuminati. Eisenalbuminatsirup. (Nach *Brautlecht*.)

Die Analyse des Originalpräparates ergab:
 54,0 pCt Trockenrückstand,
 50,6 „ Zucker (invertiert und titriert),
 0,084 „ Stickstoff,
 2,1 „ Asche (reagierte stark alkalisch),
 0,9 „ Eisenoxyd.

Die nach diesen Zahlen angestellten Versuche liessen uns bei folgender Vorschrift stehen bleiben:

1,0 Albuminis ex ovis sicci
 löst man in
 10,0 Aquae destillatae,
 fügt zur Lösung
 2,5 Liquoris Natri caustici
 und erhitzt im Dampfbad auf 80—90° C.

Andererseits mischt man
 15,0 Aquae destillatae,
 18,0 Liquoris Ferri oxychlorati,
 löst durch Erhitzen auf 80—90° C.

50,0 Sacchari albi pulv.
 darin, vereinigt mit der heissen Albuminlösung, fügt
 2,0 Tincturae aromaticae
 hinzu und bringt mit
 q. s. Aquae destillatae
 auf ein Gesamtgewicht von
 100,0.

Man dekantiert 8 Tage und giesst klar von dem sehr geringen Bodensatz ab.

Eine dicke, klare, dunkelrotbraune Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Der Geschmack ist süss, aromatisch und lässt den Eisengehalt wohl erkennen. Hundert Teile enthalten 0,63 Teile Eisen.

Der Saft reagiert schwach alkalisch. Mit Spiritus gemischt trübt sich derselbe. Ammoniak bringt keine Veränderung hervor. Durch Schwefelammonium wird der Liquor dunkler, ohne dass eine Ausscheidung stattfindet. Zusatz von Säure bewirkt Trübung, ebenso scheidet sich beim Kochen ein flockiger Niederschlag, wahrscheinlich Eiweiss, ab.

Der Eisenalbuminatsaft lässt sich mit Milch und eiweisshaltigen Flüssigkeiten vermischen, ohne dieselben organisch zu verändern.

k) Liquor Ferri peptonati.

Nach *Pizzala*.

Die Analyse des Originalpräparates ergab:

4,31 pCt Trockenrückstand,
 0,56 „ Eisenoxyd,
 0,62 „ Asche (reagierte nicht alkalisch),
 2,00 „ Zucker,
 3,41 „ Alkohol.

Die Vorschrift, zu welcher wir nach obigen Zahlen schliesslich gelangten, lautet:

1,0 Albuminis ex ovis sicci
 löst man in
 19,0 Aquae destillatae,
 fügt zur Lösung
 0,05 Pepsini Witte
 hinzu und digeriert 4 Stunden bei 40° C.

Andererseits mischt man

12,0 Liquoris Ferri oxychlorati,
 55,0 Aquae destillatae,
 3,0 Sirupi simplicis,
 vereinigt die Mischung mit der Lösung des peptonisierten Eiweiss und erhitzt das ganze im Dampfbad auf 90—95° C.

Man lässt erkalten, fügt

10,0 Spiritus Cognac
 hinzu und bringt mit

q. s. Aquae destillatae
auf ein Gesamtgewicht von
100,0.

Man lässt 8 Tage ruhig stehen und giesst dann klar von dem sehr geringen Bodensatz ab.

Die Eisenpeptonatlösung nach *Pizzala* ist eine neutrale, klare, rotbraune Flüssigkeit, welche nach Cognac riecht, ähnlich und ausserdem nach Eisen schmeckt. Hundert Teile derselben enthalten **0,42** Teile Eisen.

Der Liquor lässt sich mit Spiritus in beliebigen Verhältnissen mischen, ohne dass Ausscheidungen entstehen; ebenso verändert er sich beim Erhitzen nicht. Ammoniak bringt einen Niederschlag hervor, der sich im Überschuss von Ammoniak wieder löst. Schwefelammonium giebt ebenfalls einen Niederschlag und löst denselben bei weiterem Zusatz wieder auf; die resultierende klare Flüssigkeit nimmt dabei eine dunklere Farbe an. Tannin, Kaliumferrocyanat und Rhodankalium bringen keine Veränderung hervor. Durch Zusatz von Säuren entsteht ein flockiger Niederschlag.

Gegen Milch verhält sich der Liquor indifferent, nicht aber gegen eiweisshaltige Flüssigkeiten.

Interessant ist, dass man ein in seinem physikalischen und chemischen Verhalten dem *Pizzalaschen* Liquor ganz gleiches Präparat erhält, wenn man die Peptonisierung des Eiweiss nicht vornimmt und reines Eiweiss benützt.

1) Gelatina Ferri oxydati.

Eisen-Gelatine. Eisen-Gelée.

3,0 Gelatinae albissimae
löst man unter Anwendung von Wärme in
30,0 Aquae destillatae.

Andererseits mischt man

12,0 Liquoris Ferri oxychlorati,
20,0 Sirupi Aurantii florum,
20,0 Aquae destillatae,
15,0 Spiritus Cognac

mit einander, vereinigt die Mischung unter Agitieren in einer Abdampfschale mit der warmen Gelatinelösung und setzt sofort

0,75 Liquoris Natri caustici zu.

Nach dem Erkalten resultiert eine schwach alkalisch reagierende durchsichtige Gallerte von rotbrauner Farbe und angenehmen Geschmack. Hundert Teile enthalten **0,42** Teile Eisen.

In der Hauptsache ist die Gallerte dem Liquor Ferri albuminati *Drees* nachgebildet, nur dass sie nicht ein Albuminat, sondern ein Gelatinat ist. Ihr chemisches Verhalten weicht in einzelnen Punkten von dem des *Dreeschen* Liquors ab und setzt sich aus folgenden Punkten zusammen:

Spirituszusatz giebt flockige Ausscheidungen, wogegen die Erhitzung solche nicht hervorbringt. Säuren geben keinen Nieder-

schlag, ebensowenig Ammoniak und Schwefelammonium; bei letzterem tritt jedoch ein Dunklerwerden der erwärmten flüssigen Masse ein.

Gegen Milch und eiweisshaltige Flüssigkeiten verhält sich die Eisengallerte indifferent.

Wenn man aus dem chemischen Verhalten einen Schluss ziehen darf, so geben Eisenoxyd und Gelatine eine festere Verbindung wie Eisenoxyd und Albumin.

* * *

Der glückliche Griff, welcher uns so viele „indifferente“ Eisenverbindungen nachahmen und neu auffinden liess, bestand offenbar in der Verwendung des Liquor Ferri oxychlorati Ph. G. II. Es geht dies daraus hervor, dass alle Versuche, bei welchen wir unter entsprechender Erhöhung der Alkali-Zusätze den Liquor Ferri sesquichlorati zu verwenden suchten, scheiterten.

Über die Art der Verbindungen lässt sich nur so viel sagen, dass sie mit Ausnahme des neutralen Ferrialbuminates und des ebenfalls neutralen Ferripeptonates den Charakter der Doppelsalze haben. Während bei den Kohlehydraten Natriumhydroxyd unbedingt nötig ist, um mit Eisenoxyd eine lösliche Verbindung zu gewinnen, ist andererseits eine solche zwischen Eisenoxyd und Natriumhydroxyd ohne ein Kohlehydrat ebenfalls nicht möglich.

Bemerkenswert ist, dass bei starker Verdünnung und entgegengesetzt bei starker Konzentration die Kohlehydrate mit Eisen und Natron keine löslichen, oder besser gesagt, überhaupt keine Verbindungen eingehen; ferner dass durch Beschleunigung der Arbeit (Rühren beim Abdampfen) hellfarbiger und weniger hygroskopische Präparate gewonnen werden.

Welche Formeln den Präparaten zukommen, das zu bestimmen dürfte schwer sein, weil besonders die Kohlehydrate alle im Überschuss vorhanden sind und weil sich dieser Überschuss niemals genau wird feststellen lassen.

Bezüglich der Festigkeit der verschiedenen Verbindungen dürften nicht unwesentliche Unterschiede bestehen. So lassen sich Saccharat, Lactosaccharat, Mannitat, Dextrinat und Inulinat wiederholt auflösen und wieder zur Trockne eindampfen, ohne dass im **chemischen** Verhalten eine Änderung zu bemerken wäre. **Physikalisch** tritt insofern eine Abweichung ein, als die so behandelten Präparate eine dunklere Farbe annehmen, dunklere Lösungen liefern und hygroskopischer werden. Es tritt also dieselbe Erscheinung auf, wie bei Verwendung zu dünner Lösungen bei der Herstellung. Albuminat, Peptonat und Gelatinat werden beim Eindampfen (selbst bei einer Temperatur unter 40° C) unlöslich und zersetzen sich.

Interessant ist der Unterschied, welcher bei den verschiedenen Präparaten im Geschmack besteht. Wir stellten uns, soweit die Präparate diesen Gehalt nicht ohnehin hatten, Lösungen beziehentlich Verdünnungen mit einem Eisengehalt von 0,42 pCt her und verglichen nach dem Geschmack. Es zeigte sich dabei, dass Albuminat, Peptonat und Gelatinat entschieden eisenartig schmeckten, während dies bei Lactosaccharat wenig, bei Saccharat sehr wenig, bei Mannitat, Dextrinat und Inulinat fast gar nicht

der Fall war. Nimmt man — wofür allerdings der Beweis fehlt — an, dass das Eisen um so fester gebunden ist, je weniger es sich durch den Geschmack bemerklich macht, so müsste dem Mannit, dem Dextrinat und dem Inulinat der Vorzug gegeben werden. Da das Inulinat zu hoch im Preis steht, dürften **Mannit** und **Dextrinat**, besonders das letztere, die Aufmerksamkeit um so mehr verdienen und **die berufensten Eisenformen sein**.

Jedenfalls sind Albuminat, Peptonat und Gelatinat sehr lose Verbindungen, die eines grossen Anstosses nicht bedürfen, um sich zu zersetzen. Wir halten es deshalb auch für zweifelhaft, ob ihnen der bisher beigelegte, vielleicht zur Mode gewordene therapeutische Wert mehr zukommt, wie dem Saccharat unserer Pharmakopöe oder den neuen Verbindungen mit Mannit, Dextrin und Inulin.

Das letzte Wort in dieser Frage haben die Herren Therapeuten zu sprechen; die hiesige Fabrik, welche die Herstellung der beschriebenen indifferenten Eisenpräparate in Angriff genommen hat, ist gern bereit, Proben gratis zur Verfügung zu stellen; grössere Bezüge sind dagegen durch die Apotheken zu machen.

Zum Schluss erlauben wir uns noch, die von uns zu Ferrisaccharat und Sirupus Ferri oxydati gegebenen Vorschriften bei Neubearbeitung der Pharmakopöe zur Aufnahme zu empfehlen.

Die sogenannten indifferenten Eisenverbindungen.*)

Obwohl wir uns hinlänglich lange mit den in diese Gruppe gehörenden Präparaten beschäftigt hatten, hielten wir es für die weitere Forschung doch erspriesslich, vor Allem die Eigenschaften der zum grossen Teile neuen Verbindungen zu studieren. Wir erlauben uns, unsere diesbezüglichen Ergebnisse hier niederzulegen und uns auf den Bericht derjenigen Fälle zu beschränken, welche greifbare Resultate gaben.

Wie aus unseren früheren Arbeiten bereits hervorging, giebt es ein alkalisches und ein neutrales, beziehentlich saures Ferrialbuminat. Ersteres findet im *Dreesschen* Liquor, letzteres im Präparat „Marke *Dieterich-Helfenberg*“ seinen Repräsentanten.

Während der schwach saure Liquor nach der von uns gegebenen Vorschrift**) mit Leichtigkeit hergestellt werden kann, hat die von uns aufgestellte Methode zum Liquor *Drees* mehrere Wandlungen durchmachen müssen. Die Ursachen hierfür waren verschiedene, besonders kam in Betracht, dass das trockene Eiweiss des Handels, vielleicht auch der Liquor Ferri oxy-

*) Helfenb. Annalen 1888, 78.

**) Pharm. Centralh. 1887, Nr. 48 und dieses Dezenium S. 353.

chlorati, nicht immer von gleicher Beschaffenheit waren und noch sind Um direkt die Ursachen der vorgekommenen Zersetzungen zu ergründen, stellten wir zahlreiche Versuche an und fanden in der Kohlensäure einen grossen Feind verschiedener „indifferenten“ Eisenverbindungen. Wir leiteten einen Kohlensäurestrom in die betreffenden Lösungen ein und zersetzten damit sofort:

- Ferri-Albuminat, alkalisch nach *Drees*,
- „ „ „ „ *Braultlecht*,
- „ Gelatinat, alkalisch,
- „ Glycerinat, alkalisch (Beschreibung dieses Präparates folgt weiter unten),
- „ Saccharat, Ferri-Mannitat.

Unzersetzt blieben andererseits:

- Ferri-Peptonat, sehr wenig sauer,
- „ Albuminat „ „ „
- „ Lactosaccharat, alkalisch,
- „ Dextrinat, alkalisch.

Schwach saure Verbindungen blieben also von der Kohlensäure unberührt, von den alkalischen dagegen nur das Lactosaccharat und Dextrinat.

Mit dieser Beobachtung fällt die Erscheinung zusammen, dass die erste Gruppe durch längeres Dialysieren gelatinirte und zersetzt wurde, nicht aber, wenn wir destilliertes Wasser, welches wir vorher durch Aufkochen von der Kohlensäure befreiten, verwendeten. Durch letztere Methode gelang es sogar, ein Mannitat mit einem Gehalt von 40 Prozent Fe (!) herzustellen.

Hier reiht sich ferner noch die Erscheinung an, dass Saccharat und Mannitat sich nicht mehr klar in Wasser lösten, nachdem sie in Pulverform eine Zeit lang an der Luft gelegen hatten. Dextrinat und Lactosaccharat dagegen erlitten hierdurch keine Veränderung.

Aus dem Verhalten gegen Kohlensäure durften wir den Schluss ziehen, dass die bei den meisten der „indifferenten“ Eisenverbindungen notwendige Natronlauge frei von Kohlensäure sein müsse. Gegenversuche haben die Richtigkeit dieser These durchaus bestätigt.

Es war demnächst interessant zu erfahren, wie sich Natriumbikarbonat zu obigen Verbindungen verhalten würde. Beim Vermischen der wässerigen Lösungen blieben unverändert:

- Ferri-Mannitat,
- „ Lactosaccharat,
- „ Dextrinat,
- „ Albuminat, alkalisch,
- „ Glycerinat, Ferri-Saccharat.

Wir erhitzten nun die Gemische und fanden, dass dadurch die drei letzten, das Albuminat, Glycerinat und Saccharat zersetzt wurden, während die drei ersteren klar blieben.

Sofort trübten sich durch Natriumbikarbonat und schieden einen Niederschlag aus:

Ferri-Gelatinat, alkalisch,
 „ Albuminat, sehr schwach sauer,
 „ Peptonat, „ „ „

Das Chlornatrium, welches bei den meisten „differenten“ Ferriverbindungen belanglos zu sein schien, spielt beim alkalischen Albuminat ebenfalls eine zersetzende Rolle, wenn auch die Intensität der Zersetzung der Kohlensäure nicht gleichkam. Aber es ergaben doch diesbezügliche Versuche, dass kleine Zusätze von Chlornatrium je nach Menge in kürzerer oder längerer Zeit ein Gelatinieren und später eine vollständige Zersetzung herbeiführten.

Die Nutzenanwendung, welche wir aus der Einwirkung einerseits der Kohlensäure und andererseits des Chlornatriums für das alkalische Ferrialbuminat zogen, bestand in dem Anstreben einer neuen Methode, welche ein chlornatriumfreies Präparat lieferte und den Einfluss der Kohlensäure möglichst reduzierte.

Wir glaubten in Herstellung eines reinen Ferrialbuminates und Lösen desselben in Natronlauge den Weg vorgezeichnet. Die Gewinnung reinen Albuminats gelang uns durch Vermischen von Albuminlösung mit Oxychloridliquit und durch scharfe Neutralisation der trüben Mischung mit Natronlauge. Es entstand dadurch ein flockiger Niederschlag in überstehender wasserheller Flüssigkeit; der Niederschlag, mit vorher gekochtem und auf 50° abgekühltem destillierten Wasser ausgewaschen, löste sich klar in kohlenstofffreier Natronlauge. Auf Grund dieser Versuche stellten wir ein neues Herstellungsverfahren auf und wandten dies mehrere Monate fabrikmässig an. Heute, nachdem es sich in dieser Zeit vortrefflich bewährt hat, gestatten wir uns, es der Öffentlichkeit zu übergeben und erlauben uns noch die Bemerkung, dass der danach bereitete Liquor das *Dreesche* Original in Schönheit bei Weitem übertrifft.

Liquor Ferri albuminati.

8000,0 Aquae destillatae
 erhitzt man zum Kochen und lässt auf 50° C abkühlen. Man nimmt
 4000,0
 davon und vermischt mit
 120,0 Liquoris Ferri oxychlorati.

In den restierenden
 4000,0 Aquae destillatae 50° C
 löst man durch Rühren
 30,0 Albuminis ex ovis sicci grosse pulv.

und giesst die Eiweisslösung ebenfalls unter Rühren langsam in die Eisenlösung. Sollten sich die beiden Lösungen inzwischen weiter als bis auf 40° abgekühlt haben, so werden sie wieder bis zu dieser Temperatur erwärmt.

Man verdünnt nun

5,0 Liquoris Natri caustici recentis Ph. G. II

mit

95,0 Aquae destillatae

und neutralisiert sehr scharf obige Mischung durch allmählichen Zusatz mit
q. s. (ca. 60,0) der verdünnten Lauge.

Man erzielt damit die Ausscheidung eines flockigen Niederschlages, des Ferrialbuminates. Man wäscht dieses mit destilliertem Wasser, welches zum Kochen erhitzt und wieder bis auf 50° C abgekühlt wurde, durch Dekantieren so lange aus, bis das abgezogene Waschwasser keine Chlor-Reaktion mehr giebt, bringt den Niederschlag auf ein genässtes Leinentuch und lässt ihn hier abtropfen.

Die auf dem Tuche verbleibende dicke Masse führt man in eine tarierte Weithalsflasche über, setzt ihr

5,0 Liquoris Natri caustici recentis Ph. G. II

mit einem Schläge zu und rührt langsam (damit kein Schaum entsteht) so lange, bis völlige Lösung erfolgt ist.

Man bereitet sich nun eine Mischung von

1,5 Tincturae Zingiberis,

1,5 „ Galangae,

1,5 „ Cinnamomi,

100,0 Spiritus,

100,0 „ Cognac,

fügt diese der Ferrialbuminatlösung und dann

q. s. Aquae destillatae

hinzu, dass das Gesamtgewicht

1000,0

beträgt.

Der nach dieser Vorschrift bereitete Liquor ist im durchfallenden Licht vollständig klar, im auffallenden sehr wenig trübe und von rotbrauner Farbe. Er reagiert schwach alkalisch, schmeckt eisenartig, nicht zusammenziehend, und enthält in 100 Teilen mindestens 0,4 Eisen.

Unverdünnter Liquor mit gleichem Volumen Weingeist versetzt, scheidet alles Eisenalbuminat ab, ein mit zwei Teilen Wasser verdünnter Liquor bleibt dagegen bei Weingeistzusatz klar.

Chlornatrium in genügender Menge fällt das Ferrialbuminat aus und Einleiten von Kohlensäuregas führt eine völlige Zersetzung herbei. Zusatz von Ammoniak und Natriumbikarbonat bringen keine Veränderung hervor; erhitzt man dagegen letzteres damit, so tritt, was bei ersterem nicht der Fall ist, Zersetzung ein. Einfach kohlen-saures Natrium oder Kalium, ebenso Ätznatron bezw. Kali rufen in ganz kurzer Zeit Gelatinieren hervor. Schwefelammon färbt den Liquor dunkler, ohne ihn zu trüben. Säuren, in geringen Mengen zugesetzt, rufen einen flockigen, in einem Säure-Überschuss löslichen Niederschlag hervor. Bei Zusatz von Jodkalium tritt Zersetzung ein, aber ohne dass Jod ausgeschieden würde; eine Unterschicht von

Chloroform oder Schwefelkohlenstoff bleibt farblos. Beim Eindampfen bleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand zurück, während der aus Ferripeptonat-Liquor auf diese Weise gewonnene Rückstand wasserlöslich ist. Es ist dies ein Unterscheidungsmerkmal beider Verbindungen.

Will man statt des trockenen Eiweiss frisches verwenden, so nimmt man 200,0 des letzteren, defibriniert es durch Schlagen zu Schnee und dadurch, dass man es mit der vorgeschriebenen Wassermenge 10 Minuten schüttelt und die Lösung dann durch Watte filtriert. Da das frische Eiweiss mehr Alkalität, wie das trockene besitzt, ist möglicherweise das Neutralisieren mit Natronlauge gar nicht oder doch nur sehr wenig Lauge nötig. Zur Bestimmung der Neutralität bedarf man eines roten Lackmuspapieres (am besten Postpapier) von einer Empfindlichkeit, welche sich mindestens auf 1:20000 KOH oder 1:60000 NH₃ beziffert.

Statt der 120,0 Liquoris Ferri oxychlorati kann man auch 42,0 Liquoris Ferri sesquichlorati nehmen; aber man bedarf dann zum Neutralisieren mehr Lauge, und zwar 55,0 bis 60,0 vom spez. Gew. 1,160. Ein auf diese Weise hergestellter Liquor Ferri albuminati ist trübe, wie das *Dreessche* Präparat, zeigt aber im Übrigen das oben beschriebene Verhalten.

Der *Dreessche* Liquor ist überall so beliebt, dass die ihm eigene trübe Beschaffenheit, so wenig schön sie ist, vielfach eigens zur Bedingung gemacht wird. Wer dagegen bei Beurteilung eines Präparates nicht bloss der Gewohnheit huldigt und vor Allem die Reinheit und Schönheit im Auge hat, wird dem mit Liquor Ferri oxychlorati bereiteten Liquor Ferri albuminati den Vorzug geben müssen.

Mit dem Ausfällen reinen Ferrialbuminats durch Natronlauge war der Weg zur Herstellung eines ebenso reinen Peptonates gegeben. Es gelang uns, auch diese Verbindung auf dieselbe Weise auszufällen, nur zeigte sich insofern ein Unterschied, als sich das frisch gefällte Peptonat nicht in Lauge, sondern nur in Säure löste. Eine Gleichheit bestand übrigens darin, dass die notwendige Säuremenge ausserordentlich klein und der zum Lösen des Albuminat-Niederschlages nötigen Lauge ungefähr gleichkam. Die weiteren Versuche ergaben das Gelingen eines trockenen Ferri-Peptonats, das die Grundlage bildet für Herstellung des Liquor. Es schliesst sich daran die Peptonisierung von Eiweiss ex tempore. Alle diese Vorschriften werden hier ihren Platz finden; den Schluss soll das Ferri-Glycerinat machen.

Ferrum peptonatum.

A. 75,0 Albuminis recentis
 oder
 10,0 Albuminis ex ovis sicci
 löst man in
 1000,0 Aquae destillatae,
 setzt
 18,0 Acidi hydrochlorici,
 0,5 Pepsini

zu und digeriert bei 40° C 12 Stunden oder so lange, bis Salpetersäure in einer herausgenommenen Probe nur noch eine schwache Trübung hervorruft.

Man lässt nun erkalten, neutralisiert mit Natronlauge, koliert und versetzt die Kolatur mit einer Mischung von

120,0 Liquoris Ferri oxychlorati,

1000,0 Aquae destillatae.

Man neutralisiert abermals, jetzt sehr genau mit zwanzigfach verdünnter Natronlauge, und wäscht den entstandenen Niederschlag durch Absetzenlassen mit destilliertem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr giebt.

Den ausgewaschenen Niederschlag sammelt man auf einem genästen dichten Leinentuch, bringt ihn, wenn er völlig abgetropft ist, in eine Porzellanschale und mischt

1,5 Acidi hydrochlorici

hinzu. Man dampft nun die Masse im Dampfbad unter Rühren (es tritt hierbei vollständige Lösung ein) soweit ein, dass sie sich mit einem weichen Pinsel auf Glasplatten streichen lässt, trocknet bei einer Temperatur von 20 bis 30° und stösst schliesslich in Lamellen ab.

B. 10,0 Peptoni puri (chlornatriumfrei)

löst man durch Erwärmen in

50,0 Aquae destillatae,

vermischt die Lösung mit

120,0 Liquoris Ferri oxychlorati

und dampft die Mischung so weit ein, dass sie sich mittels weichen Pinsels auf Glasplatten streichen lässt. Die weitere Behandlung wie bei A.

* * *

Das so gewonnene Ferripeptonat stellt dunkel-granatrote glänzende Lamellen dar. Dieselben lösen sich langsam in kaltem, rascher in heissem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit. Die Reaktionen sind die des Ferrialbuminats; der Unterschied besteht jedoch darin, dass die Peptonatlösung beim Eindampfen einen in Wasser klar oder fast klar löslichen Rückstand hinterlässt, dass ferner der Kohlensäurestrom, wie schon anfangs erwähnt, die Peptonlösung nicht zersetzt und das endlich Ammoniak je nach der Konzentration nach kürzerer oder längerer Zeit das Peptonat aus wässriger Lösung vollständig abscheidet. Der Eisengehalt beträgt 25 Prozent.

Es sei hier nebenbei bemerkt, dass das *Pizzala*sche Präparat beim Eindampfen einen unlöslichen Rückstand ergibt und beim Versetzen mit Ammoniak auch nach längerem Stehen klar bleibt, sodass dasselbe demnach nicht als Peptonat, sondern nur als Albuminat oder als ein Gemisch beider angesprochen werden muss.

Liquor Ferri peptonati.

A. Man verfährt genau nach der zu Ferrum peptonatum gegebenen Vorschrift A, erhitzt aber den ausgewaschenen Niederschlag mit der vor-

geschriebenen Menge Salzsäure nur so lange, bis eine klare Lösung entstanden ist, verdünnt diese mit destilliertem Wasser bis zu einem Gewicht von 900,0 und mischt 100,0 Spiritus Cognac hinzu.

B. 16,0 Ferri peptonati (25 pCt Fe)
 löst man unter Erwärmen in
 884,0 Aquae destillatae
 und vermischt die Lösung mit
 100,0 Spiritus Cognac.

Die Prüfung ist die des Ferrum peptonatum bezw. des Liquor Ferri albuminati.

* * *

Die vorstehenden Methoden besitzen den grossen Vorzug, völlig reine Präparate zu liefern. Durch das Auswaschen des gefällten Ferri-albuminats und -peptonats werden Chlornatrium und alle jene Beimischungen entfernt, welche eventuell im Albumin oder Pepton enthalten sind. Diese Reinheit dürfte auch die Ursache sein, dass die so gewonnenen Liquores sich durch völlige Klarheit auszeichnen. Bezüglich des Albumins möge noch erwähnt werden, dass das im Handel befindliche Blutalbumin ebenfalls Verwendung finden kann, dass dann aber der Liquor einen Beigeschmack erhält, wie wir ihn vom *Dreessen* Präparat her kennen.

Ferrum glycerinatum solutum. (Liquor Ferri glycerinati.)

12,5 Liquoris Natri caustici Ph. G. II recentis,
 15,0 Glycerini puri

mischt man in einer Porzellanschale und giesst in dünnem Strahl und unter beständigem Rühren 72,5 Liquoris Ferri oxychlorati duplicis hinzu.

Man bringt die Mischung in eine Flasche, verkorkt dieselbe und schüttelt bis zur völligen Lösung.

Das Glycerinat zeigt dieselben Eigenschaften wie die übrigen alkalischen Ferriverbindungen; es ist aber gegen Kohlensäure empfindlicher wie alle anderen und scheint demnach die wenigst feste Verbindung zu sein.

* * *

Ferrum oxydatum saccharatum.

Die Vorschrift der Pharmakopöekommission lässt das Eisensaccharat durch Eindampfen frisch gefällten und ausgewaschenen Eisenhydroxyds mit Zucker und Natronlauge herstellen und erzielt dadurch ein Präparat, welches vor dem der Pharm. Germ. II den grossen Vorzug besitzt, auch bei öfterer Darstellung stets denselben Natrongehalt — auf 100 Fe²O³ 13,54 Na²O — zu besitzen.

Wenn man bei der Fällung des Eisenhydroxyds in der Weise verfährt, dass man zunächst der Eisenlösung die Hälfte der vorgeschriebenen Natriumkarbonatlösung in der von der Ph.-Kommission angenommenen Art hinzufügt, alsdann die klare Flüssigkeit in einer grossen Menge Wassers verteilt und dann erst die andere Hälfte der Natriumkarbonatlösung dazu fliessen lässt, so erhält man ein Eisenhydroxyd, welches nach dem Answaschen so wenig Natronlauge bedarf, um sich mit Zucker zu einem klarlöslichen Eisensaccharat zu verbinden, dass auf 100 Teile Fe^2O^3 nur 1 Teil Na^2O kommt!

So interessant diese Beobachtung an und für sich ist, so ist sie doch praktisch insofern nicht völlig verwertbar, als Saccharate mit so geringem Natrongehalt ihre Eigenschaft, sich in gleicher oder halber Gewichtsmenge Wassers klar zu lösen, sehr bald verlieren, wenn sie nicht sorgfältig vor Luftabschluss aufbewahrt werden.

Unsere fortgesetzten Versuche haben im Gegensatz zur Vorschrift der Pharmakopöe-Kommission ergeben, dass 8 Teile Na^2O auf 100 Teile Fe^2O^3 hinreichen zu einer Verbindung, welche bei mässig gutem Abschluss der Luft lange haltbar (klar löslich) bleibt und welche nicht laugenhaft schmeckt.

Da der nach unseren Vorschriften (dies. Dezenn. S 348) bereitete Eisenzucker einen zwar geringen aber immerhin der Anforderung der Pharm. Germ. II nicht genügenden Chlornatriumgehalt aufweist, so stellen wir, den Wünschen unserer Herren Abnehmer folgend, das Eisensaccharat und die verwandten Präparate jetzt dieser Forderung entsprechend chlorfrei dar.

Der mehr oder minder grosse Gehalt des Eisensaccharates an Alkali ist ohne Einfluss auf die Eigenschaft der Verbindung durch Kohlensäure zerlegt zu werden, die Gegenwart grösserer Mengen von Zucker — wir machten diese Beobachtung gelegentlich der Untersuchung von *Tinct. ferri comp.* Athenstaedt — vermag jedoch die Zersetzbarkeit völlig aufzuheben.

Versetzt man ein nach unserer Angabe bereitetes Eisenhydroxyd mit der vorgeschriebenen Menge Zucker, fügt dann aber anstatt Natronlauge Ammoniak hinzu und dampft zur Trockne, so erhält man ein Ammoniumferrisaccharat, welches getrocknet sich wieder klar in Wasser löst, bei der Aufbewahrung sich dagegen als nicht lange beständig erweist. Der Versuch, durch wiederholtes Auflösen des Präparates in Wasser und Wiedereindampfen das Ammoniak völlig aus diesem zu verjagen und so eine Verbindung des Eisenoxyds mit Zucker ohne Alkali zu gewinnen, lieferte ein ungünstiges Ergebnis; das Ammoniak liess sich nur bis zu einer gewissen Grenze vertreiben, dann trat offenbar Zersetzung auf Kosten der Löslichkeit des Präparates ein.

Ein Ammoniumferri-dextrinat, -lactosaccharat und -mannitat in derselben Weise darzustellen, gelang nicht.

Tinct. Ferri comp. Athenstaedt.

Die Untersuchungen von *E. Schmidt**) über Eisensaccharat haben unter Anderem den Beweis geliefert, dass das Eisenhydroxyd ohne Ver-

*) Arch. Pharm. 1888. S. 41.

mittlung von (Alkali-) Natriumhydroxyd nur in ganz geringer Menge mit Zucker in eine lösliche Verbindung zu treten vermag, und dass das Verhältnis, in dem das Natriumoxyd zum Eisenoxyd im löslichen Eisenzucker steht, zwar ein sehr veränderliches sein, nie aber unter eine gewisse Minimalgrenze sinken kann.

Wir selbst haben ausser in der unter „Ferr. oxyd sacch.“ beschriebenen Weise noch verschiedentlich versucht, das Eisenoxyd ohne Alkali an Zucker zu binden, stets jedoch mit Misserfolg; um so grösser war daher unsere Überraschung, sowohl durch Anzeigen in der Pharm. Zeitung, als auch durch eine Erklärung des Herrn *Athenstaedt**) zu erfahren, dass letzterem die Lösung des Problems gelungen und dass in der Tinct. ferri comp. *Athenstaedt* jene vom chemischen Standpunkte aus gewiss höchst interessante Verbindung enthalten sei. Da diese Behauptung, wenn sie sich als richtig erwies, die erst kürzlich geklärten Ansichten über die chemische Natur des Eisenzuckers über den Haufen werfen mussten, so schien es uns höchst interessant, die „*Athenstaedtsche* Verbindung“ einer Untersuchung zu unterziehen.

Der Inhalt der Originalflasche stellte eine klare dunkelrote Flüssigkeit dar, offenbar aromatisiert mit dem Aroma der Pomeranzenschalen, von zwar schwacher, aber deutlich alkalischer Reaktion bei der Prüfung mit unserm empfindlichen Lackmus-Postpapier.

Die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

In 100 Teilen:

- 14,800 Alkohol,
- 18,950 Trockenrückstand,
- 17,980 Rohrzucker, mit *Fehlingscher* Lösung nach dem Invertieren bestimmt,
- 0,220 Fe,
- 0,370 Asche; in dieser
- 0,027 Na_2O , durch Titrieren ermittelt.

Es unterliegt darnach keinem Zweifel, dass die Grundlage der Tinct. Ferri comp. ein alkalisches Eisensaccharat bildet, welches den jetzigen Anschauungen über die chemische Natur des Eisenzuckers in keiner Weise gefährlich ist, und dass Herr *Athenstaedt* in einem Irrtum befangen ist, wenn er glaubt, vielleicht durch ein besonderes Herstellungsverfahren seines Eisenzuckers, letzteren frei von Alkali zu erhalten.

Das Verhältnis von Eisenoxyd und Alkali ist dasselbe wie bei unserem Ferrisaccharat, es kommen nämlich auf 100 Fe^2O^3 8,59 Na^2O .

Die Vorschrift zur Tinct. Ferri comp. gestaltet sich nach obiger Analyse folgendermassen:

- 16,5 Spiritus,
- 24,0 Sir. simpl. (1 : 2),
- 2,2 Ferr. oxyd. sacch. v. 10 pCt Fe, Marke „*Dieterich-Helfenberg*“,
- 58,0 Aq. dest.

*) Apoth.-Zeit. 1888. Nr. 35.

Das Aromatisieren je nach Geschmack mit Tinct. Aurant. oder mit Tinct. Aurant. und Tinct. Cinnam. acut. verleiht der Zusammenstellung das Gepräge eines angenehmen Eisenlikörs.

Die Vorschriften, welche im Jahrgang 1888 von der Pharm. Zeit. und von der Apoth.-Ztg. zur Tinct. Ferri comp. veröffentlicht wurden, stimmen mit obigen Werten ziemlich überein.

Liquor Ferri albuminati.

Unsere weiter fortgesetzten Beobachtungen lassen keinen Zweifel darüber, dass ein durch einfaches Mischen der Bestandteile bereiteter alkalischer Eisenalbuminatliquor eine weit geringere Beständigkeit besitzt, als ein durch Ausfällen des Eisenalbuminats, Auswaschen und Wiederauflösen nach unserer Vorschrift gewonnener; je sorgfältiger das Chlor-natrium ausgewaschen und je schneller die ganze Arbeit vollendet wird, desto geringer ist die Neigung des Präparates zum Gelatinieren.

Dem entsprechend ist auch ein aus Liquor ferri dialysati bereiteter alkalischer Eisenalbuminatliquor haltbarer, als ein aus Liquor ferri oxychlorati gewonnener, da bei der Darstellung aus ersterem weniger Chlor-natrium entsteht, als bei der Bereitung aus letzterem.

Durch einfaches Mischen bereitete Liquores sind immer, wenn auch mehr oder minder, je nach der angewendeten Eiweissmenge und je nach der Wahl des Liquors, von welchem man ausgeht, bei auffallendem Lichte lehmig trüb; ein auch dem Auge gefälliger, im auf- und durchfallenden Lichte schön klarer, dünnflüssiger Liquor ferri albuminati, wie derselbe gelegentlich der Naturforscherversammlung in Köln von uns ausgestellt war und den allseitigen Beifall der Fachgenossen fand, kann nur durch Ausfällen, Auswaschen und Wiederauflösen des Eisenalbuminats gewonnen werden. Ein solcher Liquor ist auch nicht in dem Masse gegen Kohlensäure empfindlich, wie das trübe Präparat, eine Eigenschaft, die wohl als ein Beweis dafür anzusprechen sein dürfte, dass das Eisen im klaren Liquor ferri albuminati fester gebunden ist, als im trüben!

Von nicht unwesentlicher Bedeutung für die Haltbarkeit des Präparates ist ferner der richtige Eiweissgehalt; das von uns angegebene, auf empirischem Wege gefundene und das Ergebnis einer überaus grossen Menge von Versuchen umfassende Verhältnis zwischen Liquor ferri oxychl. und Eiweiss hat sich in der Fabrikpraxis bewährt. Es mag hierbei darauf hingewiesen werden, dass auch die Beschaffenheit des Eiweisses häufig die Schuld an einem Misslingen der Darstellung oder an der mangelhaften Haltbarkeit des Präparates trägt. Nur das von den Fabriken als Albumin Ia geführte Eiweiss ist zur Darstellung des Ferrialbuminats geeignet; es gehört jedoch nicht zu den Seltenheiten, dass im Zwischenhandel Sekundaware, dargestellt aus Eiern, welche zur Konservierung in Kalk gelegt waren, als Primaware verkauft wird. Solchen Verhältnissen gegenüber wird die Verwendung von frischem Hühnereiweiss die beste Gewähr für das Gelingen des Präparates bilden.

Liquor Ferri oxychlorati.

Wir haben bereits früher*) darauf aufmerksam gemacht, dass das von der Pharm. Germ. II für den Liquor Ferri oxychlorati geforderte chemische Verhalten auch von einem solchen Präparate gezeigt wird, welches mit 10 Prozent Liquor. ferri sesquichl. versetzt ist; um nun ein richtiges Bild über die Zusammensetzung des Liquors zu erhalten, führen wir seit längerer Zeit die quantitative Bestimmung des Säuregehaltes aus in einer ähnlichen Weise, wie sie inzwischen von *Traub**)* vorgeschlagen worden ist.

An der Hand der durch diese Bestimmungen ermittelten Werte sind wir heute in der Lage, unsere die Mitteilung *Reismanns* bestätigende Annahme vom Vorjahre, dass der Liquor Ferri oxychlorati nicht immer von gleicher Beschaffenheit im Handel vorzukommen schein, als richtig und als Grund der Verschiedenheit den grösseren oder geringeren Säuregehalt bezeichnen zu können. Die Grösse des letzteren wird durch mancherlei Umstände bedingt; je nach der Länge der Zeit, während welcher man das Eisenhydroxyd mit Wasser in Berührung lässt, wird man zur Lösung des letzteren mehr oder weniger Salzsäure bedürfen, je nach der Wärme, welche man bei diesem Lösen verwendet, wird ein grösserer oder kleinerer Rückstand von Eisenhydroxyd hinterbleiben und dementsprechend wird man auch Liquores von verschiedenen Eigenschaften erhalten! Während sich z. B. ein Liquor mit 0,7—0,9 pCt HCl-Gehalt mit Eiweisslösung nach der in den *Helfenb. Annalen* 1887, S. 21***) angegebenen Vorschrift mischen lässt, entsteht beim Zusammenbringen von Eiweisslösung mit einem Liquor ferri oxychlorati von 0,5 pCt HCl-Gehalt sofort ein Niederschlag von schwerlöslichem Albuminat.

Liquor Ferri dialysati.

Dass der Liquor Ferri oxychlorati und der Liquor Ferri dialysati, welche die Pharm. Germ. II zu substituieren gestattet, von einander verschieden sind, dürfen wir als bekannt voraussetzen. Diese Verschiedenheit, die beide in ihrem Verhalten zeigen, beruht — es geht dies aus dem unter Liquor Ferri oxychlorati Gesagtem hervor — auf dem höheren und niederen Säuregehalt des einen und des anderen.

Nach unseren Untersuchungen enthält der Liquor Ferri oxychlorati der Pharm. Germ. II 0,7—0,9 pCt HCl, der von uns fabrikmässig hergestellte Liquor Ferri oxychlorati 0,5—0,7 pCt HCl und der Liquor Ferri dialysati 0,20—0,25 pCt HCl. Die letzten Mengen von Salzsäure lassen sich dem Liquor nur durch wochenlang fortgesetzte Dialyse entziehen, die angegebene Grenze lässt sich auch bei noch länger fortgesetzter Dialyse nicht überschreiten.

*) *Helfenberger Annalen* 1887, S. 34.

**) *Schweiz. Wochenschrift* 1888, S. 255.

***) *Dieses Dezzennium* S. 353.

Vorstehende Zahlen bestätigen im Grossen und Ganzen die Untersuchungen *Traubs**) ; der Behauptung des letzteren jedoch, dass sich Liquor Ferri oxychlorati und dialysati auch noch dadurch von einander unterscheiden, dass ersterer sauer, letzterer aber nicht sauer reagiere, können wir uns nicht anschliessen, denn auch der Liquor Ferri dialysati reagiert auf unser empfindliches Lackmus-Postpapier deutlich sauer!

Ferrum albuminatum solubile.*)

Die bis jetzt im Handel unter der Bezeichnung Ferrum albuminatum vorkommenden, wie auch die nach den in der Litteratur sich befindenden Angaben gewonnenen, trockenen Präparate sind, wie wir uns zu überzeugen, mehrfach Gelegenheit hatten, ausserordentlich verschieden in ihrer Zusammensetzung und besonders in ihrem Verhalten zu verdünnten Laugen. Während sich einige teilweise darin lösen, sind andere ganz unlöslich und damit nicht geeignet, zur Herstellung eines Liquor Ferri albuminati als Grundlage zu dienen; diese Löslichkeit muss jedoch von einem Ferrum albuminatum unter allen Umständen gefordert werden, nachdem sich die Form des Liquors einen dauernden Platz in der Therapie errungen hat. Wir selbst waren diesem Ziele ein bedeutendes Stück näher gerückt, seitdem wir mit Verwendung des Ferrioxychlorids die Bereitung des Eisenalbuminatliquors in neue, und zwar sichere Bahnen geleitet hatten und seitdem wir vor Allem durch Aufstellung der Vorschrift zu einem klaren Eisenalbuminatliquor den Weg, auf welchem eine Lösung der Verbindung rein erhalten werden kann, vorgezeichnet hatten.

Schon früher wiesen wir darauf hin, dass verschiedene Verhältnisse von Eisenoxyd und Albumin auch verschiedenes Verhalten bedingten; ist ein solches Studium zwar insofern undankbar, als es nicht die Abwechslung und Anregung bietet, welche das Forschen auf anderem Gebiete mit sich führt, so bringt es dafür eine reichliche Menge von Erfahrungen, die zuletzt doch zu einem gewissen Erfolge kommen lassen, wie wir ihn heute zu verzeichnen haben. So ist es uns denn auch gelungen, mit Zugrundelegung des im vorigen Jahre**) veröffentlichten Verfahrens ein Ferrialbuminat, d. h. einen Niederschlag zu gewinnen, welcher nach dem Auspressen unter hydraulischem Druck und nach raschem Austrocknen im Vacuum bei einer Höchsttemperatur von 22° die gewünschten Eigenschaften besitzt. Das Präparat, fein gepulvert, löst sich in stark verdünnter Natronlauge klar auf und eignet sich infolgedessen zur Bereitung des Liquor Ferri albuminati ganz vorzüglich.

*) Helfenberger Annalen 1888, 151.

**) Pharm. Centralh. 1888, Nr. 30 und dieses Dezennium S. 367.

Das trockene Ferrialbuminat stellt ein ockerfarbenes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt, dar. Es reagiert weder auf blaues noch auf rotes Lackmuspapier; 1 g mit 40 g Wasser in einer Reibschale angerieben löst sich nach Zusatz von 0,4 Natronlauge mit granatroter Farbe klar auf. Es enthält ungefähr 20 pCt Fe und kommt damit dem Ideal einer konstanten, durch überschüssiges Albumin nicht verunreinigten Verbindung des Eisens mit Albumin noch näher, als der erwähnte Eisenalbuminatliquor.

Das neue Präparat wird sicher Anklang finden, da es den Apotheker unabhängig macht von all' den kleinen Zufällen, denen der Liquor Ferri alb. ausgesetzt ist, einerseits, wenn bei der Selbstbereitung desselben nicht alle Vorsichtsmassregeln peinlich inne gehalten werden, andererseits wenn beim Bezug die Witterungsverhältnisse — strenge Kälte oder grosse Hitze — ungünstig sind.

Die Vorschrift zur Bereitung des Liquor lautet folgendermassen:

20,0 Ferri albuminati solubilis

reibt man in einem Porzellanmörser mit Wasser an, spült in eine Flasche und verdünnt soweit, dass die Gesamtmenge des zugesetzten Wassers

780,0

beträgt. Man setzt nun

8,0 Liquoris Natri caustici (1,160 sp. G.)

zu, schüttelt zeitweilig bis zur völligen Lösung und fügt zuletzt hinzu

100,0 Spiritus von 90 pCt,

100,0 „ Cognac,

1,5 Tincturae Zingiberis,

1,5 „ Galangae,

1,5 „ Cinnamomi Ceylanici.

Der so gewonnene Liquor ist von dunkelgranatroter Farbe, schön klar und enthält 0,4 pCt Fe. Seine übrigen Eigenschaften sind die schon früher von uns beschriebenen.

Drei neue sogenannte indifferente Eisenoxydverbindungen.*)

In einer unserer früheren Arbeiten**) haben wir uns bemüht, Reaktionen aufzufinden, durch welche Eisenalbuminat und Eisenpeptonat unterschieden werden können; wir haben unter diesen besonders die Reaktion der Lösungen beider Verbindungen gegen Natriumbikarbonat und das Verhalten des nach dem Abdampfen der Lösungen verbleibenden Rückstandes

*) Helfenb. Annalen 1889, 52.

**) Helfenb. Annalen 1888, 78 und dieses Dezzennium S. 358.

gegen Wasser hervorgehoben, als den einfachsten Weg, wirkliches Ferripeptonat von Pseudo-Ferripeptonat, als welches beispielsweise der *Pizzal*asche Liquor anzusprechen ist, zu unterscheiden.

Im weiteren Verfolg dieser Arbeiten haben wir nun die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, dass das an der erwähnten Stelle angegebene Verhalten des Natriumbikarbonats zu beiden Eisenverbindungen ein anderes ist, wenn man letztere vorher in geeigneter Weise mit Natriumcitrat zu Doppelverbindungen vereinigt.

Wir haben daher dieses Verhalten auch in Bezug auf andere indifferente Eisenoxydverbindungen einer Prüfung unterzogen, deren Ergebnis wir in nachfolgender Tabelle vorlegen; ein erfreuliches Resultat haben uns diese Arbeiten insofern geliefert, als es uns im Laufe derselben gelang, drei neue „indifferente“ Eisenoxydverbindungen zu gewinnen, denen wir für die therapeutische Verwendbarkeit ein gutes Prognostikon stellen zu können glauben.

Wir bemerken zu der folgenden Zusammenstellung, dass wir des besseren Vergleichs wegen das Verhalten des Natriumbikarbonats zur ursprünglichen Lösung mit aufführen.

(Siehe Tabelle auf S. 372 u. 373).

Aus Nachstehendem ergibt sich, dass Natriumcitrat ein vorzügliches Reagens ist, um wirkliches Ferripeptonat von Pseudo-Ferripeptonat (saurer Ferri-Albuminat, nur teilweise peptonisiertes Ferri-Albuminat) zu unterscheiden; der durch dasselbe hervorgerufene Niederschlag muss sich bei wirklichem Ferripeptonat im Überschuss des Fällungsmittels wieder auflösen.

Wir erkennen ferner, dass Natriumcitrat und verschiedene „indifferente“ Eisenoxydpräparate Doppelverbindungen bilden und als solche gegen Reagentien widerstandsfähiger sind, wie die ursprünglichen Ferriverbindungen. Besonders interessant ist, dass der sauer reagierende Ferrioxychloridliquor und der Liquor Ferri dialysati nach Zusatz von neutralem Natriumcitrat selbst neutral wird und sich in dieser Verbindung zu einem klar löslichen Rückstande eindampfen lässt, ja dass jetzt sogar nach Zusatz vom gleichen Gewicht Natriumbikarbonat kein Niederschlag entsteht und auch diese Lösung beim Eindampfen einen in Wasser klar löslichen Rückstand hinterlässt.

Es verdient schliesslich noch hervorgehoben zu werden, dass sich frisch gefälltes Eisenalbuminat und Eisenpeptonat in Natriumcitrat lösen und mit ihm neutrale, ziemlich widerstandsfähige Verbindungen eingehen.

Die Nutzenanwendung aller dieser Studien gipfelt, wie schon bemerkt, in der Bereicherung der sogenannten indifferenten Eisenverbindungen um weitere drei Nummern.

*) Helfenberger Annalen 1889, 52.

**) Helfenberger Annalen 1888, 78.

Ferri-Verbindungen.	Verhalten bei Zusatz von		
	Natriumbikarbonat.	Natriumcitrat.	Natriumcitrat und dann Natriumbikarbonat.
Liquor Ferri albuminati klar alkalisch „Marke Helfenberg“.	bleibt klar, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.	bleibt klar, beim Erhitzen entstehen Aus- scheidungen.	wie bei Natriumcitrat.
Liquor Ferri albuminati trübe alkalisch Drees (Original-Präparat).	bleibt unver- ändert, beim Er- hitzen tritt Zer- setzung ein.	bleibt unver- ändert, beim Er- hitzen entstehen Ausscheidungen.	wie bei Natriumcitrat.
Liquor Ferri albuminati neutral oder sehr schwach sauer nach der Vorschrift dies. Dezenn. S. 353.	sofortige starke Trübung	es entsteht ein dickflockig. Nieder- schlag, der sich bei länge- rem Stehen oder durch Erhitzen zu geringem Teil wieder löst.	der durch Na- triumcitrat ent- standene Nieder- schlag löst sich durch Bikarbonat und Erhitzen etwas mehr, wie vorher.
Liquor Ferri peptonati Pizzala (Original-Präparat).	verhält sich ge- nau wie das vorige Präparat.	verhält sich ge- nau wie das vorige Präparat.	verhält sich ge- nau wie das vorige Präparat.
Liquor Ferri peptonati „Marke Helfenberg“ (nach der Vorschrift dies. Dezenn. S. 362 bis 363 bereitet).	es entsteht so- fort ein Nieder- schlag.	es entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels wieder vollstän- dig und klar löst. Die Lösung wird neutral.	in der mit Na- triumcitrat ver- setzten, wieder klar gewordenen Lösung bringt Bikarbonat keine Veränderung hervor.
Liquor Ferri dialysati.	es entsteht so- fort ein Nieder- schlag.	es entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels wieder löst. Jetzt eingedampft, hinterbleibt ein wasserlöslicher Rückstand.	wenn der durch Natriumcitrat entstandene Nie- derschlag wieder in Lösung über- gegangen ist, bringt Natrium- bikarbonat kei- nen Niederschlag mehr hervor; ja diese Lösung hält sogar Kochen und vorsichtiges Ein- dampfen aus und liefert einen in Wasser klar lös- lichen, alkalisch reagierenden Rückstand.

Ferri-Verbindungen.	Verhalten bei Zusatz von		
	Natriumbikarbonat.	Natriumcitrat.	Natriumcitrat und dann Natriumbikarbonat.
Liquor Ferri oxychlorati. Ph. G. II.	verhält sich wie der vorhergehende.		
Tinctura Ferri composita Athenstädt. (Original-Präparat.)	verhält sich wie eine Lösung von Ferrum oxydatum saccharatum		
Ferrum oxydatum sac- charatum. 10 pCt. Fe. (Lösung.)	kalt keine Ver- änderung; durch Erhitzen ent- steht ein flocki- ger Nieder- schlag.	erleidet keine Veränderung.	nach Zusatz von Natriumcitrat bringt das Bikar- bonat beim Er- hitzen keinen Nie- derschlag mehr hervor.
Ferrum oxydatum manni- tatum. 10 pCt. Fe. (Lösung.)	bleibt klar, und Erhitzen bringt keine Veränderung hervor.		
Ferrum oxydatum lacto- saccharatum. 10 pCt. Fe. (Lösung.)	ebenso.		
Ferrum oxydatum dextri- natum. 10 pCt. Fe. (Lösung.)	ebenso.		
Ferrum albuminatum. Frisch aus Liq. Ferri oxychlorati gefällt (s. dies. Dezenn. S. 369).	_____	löst sich leicht darin zu einer klaren Flüssig- keit.	_____
Ferrum albuminatum. Frisch aus Liq. Fer- sesquichlorati gefällt (s. Pharm. Centralh. 1888, 30, 366).	_____	löst sich leicht darin; die Lö- sung erscheint im auffallenden Lichte trübe.	_____
Ferrum peptonatum. Frisch aus Liq. Ferri oxychlorati gefällt (s. dies. Dezenn. S. 362).	_____	löst sich leicht; Lösung ist klar.	_____
Ferrum peptonatum. Frisch aus Liq. Ferr. sesquichlorati gefällt (s. Pharm. Centralh. 1888, 30, 366).	_____	löst sich leicht; die Lösung ist im durchfallenden Licht klar, im auffallend trübe.	_____

Wir erlauben uns hierzu die folgenden Herstellungsverfahren vorzulegen:

Ferrum albuminatum c. Natrio citrico.

40 Liter Aquae destillatae
erhitzt man zum Kochen und lässt auf 50° C abkühlen. Man nimmt
20 Liter davon
und vermischt mit
1200,0 Liquoris Ferri oxychlorati.
In den weiteren
20 Liter Aquae destillatae 50° C
löst man unter Rühren
300,0 Albuminis ex ovis sicci grosse pulv.,
koliert und giesst die Kolatur ebenfalls unter Rühren langsam in die
Eisenlösung.
Man verdünnt nun
40,0 Liquoris Natri caustici recentis Ph. G. II.
mit
360,0 Aquae destillatae
und neutralisiert sehr scharf obige Mischung durch allmählichen Zusatz
mit

q. s. (ca. 300,0) dieser verdünnten Lauge.

Der dadurch entstandene Niederschlag von Ferrialbuminat wird mit destilliertem Wasser, welches durch Kochen luft- und kohlenstofffrei gemacht und auf 50° C abgekühlt ist, so lange durch Absetzenlassen ausgewaschen, bis das abgezogene Wasser keine Chlorreaktion mehr giebt, und dann auf einem dichten genässten Leinentuch gesammelt.

Andererseits löst man
30,0 Acidi citrici

in

120,0 Aquae destillatae,
neutralisiert unter Erhitzen mit

q. s. (60,0 bis 65,0) Natrii carbonici crystallisati
und setzt die erkaltete Natriumcitratlösung dem abgetropften und in eine Porzellanschale gebrachten Ferrialbuminatniederschlag zu.

Wenn sich alles gelöst hat, koliert man und dampft die Kolatur bei einer Temperatur, welche 40° C nicht übersteigt, am besten in einem Vacuumapparate, möglichst rasch zur Sirupdicke ein. Man giesst die Masse nach dem Erkalten auf Glasplatten, lässt trocknen und schabt die Lamellen ab. Ein Aufpinseln ist nicht statthaft, weil die Masse dabei leicht Luftbläschen in grosser Zahl aufnimmt (schaumig wird) und dann trübe Lamellen liefert.

Eigenschaften des Präparates:

Glänzende, dunkel granatrote, luftbeständige Lamellen, welche sich in der Hälfte ihres Gewichts Wasser lösen. Die Lösung hat granatrote Farbe,

ist völlig neutral, besitzt keinen Geruch und einen schwach salzigen kaum an Eisen erinnernden Geschmack.

Erhitzen der Lösung bringt für den Augenblick keine Veränderung hervor, jedoch verdickt sich später die erhitzte Lösung und gelatiniert.

Weingeist fällt aus der Lösung einen flockigen Niederschlag (Ferrialbuminat), Chlornatrium, selbst in konzentrierter Lösung zugesetzt, dagegen nicht.

Kaustische Alkalien und Ammoniak bringen keine Veränderung hervor.

Schwefelammon, in genügender Menge zugesetzt, fällt das Eisen als Schwefeleisen aus.

Säuren scheiden sofort einen dicken flockigen Niederschlag ab.

Ferrocyankalium, Rhodankalium, sowie Tannin bewirken keine Veränderung, durch letzteres tritt nur eine etwas dunklere Färbung ein.

Beim Vermischen mit Jodkaliumlösung scheidet sich kein Jod aus.

Milch und Eiweisslösungen werden durch den Zusatz der Lösung nicht verändert.

Der Gehalt an Fe beträgt 15 pCt.

Der Vorzug dieses Präparates vor anderen Albuminaten besteht darin, dass dasselbe absolut neutral und weniger empfindlich ist, wie die alkalischen Ferrialbuminatlösungen.

Für die Praxis des Apothekers dürfte dem neuen Präparate vor allen bisherigen, zur Herstellung eines Liquor Ferri albuminati bestimmten der Preis zuzuerteilen sein vermöge seiner Fähigkeit, sich leicht in Wasser zu lösen, ohne eines Zusatzes von Säure oder von Alkali zu bedürfen.

Um aus Ferrum albuminatum c. Natrio citrico einen solchen neutralen Liquor mit 0,42 pCt Fe herzustellen, hätte man folgende Vorschrift einzuhalten:

28,0 Ferri albuminati c. Natrio citrico

löst man in

770,0 Aquae destillatae,

setzt der Lösung eine Mischung von

100,0 Spiritus von 90 pCt,

100,0 „ Cognac,

1,5 Tincturae Zingiberis,

1,5 „ Galangae,

1,5 „ Cinnamomi Ceylanici

zu, filtriert nach 24 stündigem Absetzenlassen und wäscht das Filter mit so viel destilliertem Wasser nach, dass das Gesamtgewicht

1000,0

beträgt.

Ferrum peptonatum c. Natrio citrico.

100,0 Albuminis ex ovis sicci grosse pulv.

löst man unter Rühren in

5 Liter Aquae destillatae,

fügt der Lösung

180,0 Acidi hydrochlorici,
5,0 Pepsini

hinzu und digeriert bei 40° C so lange (12 Stunden), bis Salpetersäure in einer herausgenommenen Probe nur noch eine schwache Trübung hervorruft.

Man lässt nun erkalten, neutralisiert mit Natronlauge, koliert und versetzt die Kolatur mit einer Mischung von

1200,0 Liquoris Ferri oxychlorati,
5 Liter Aquae destillatae.

Man neutralisiert abermals, jetzt aber sehr genau mit zehnfach verdünnter Natronlauge, und wäscht den entstandenen Niederschlag mit destilliertem Wasser durch Absetzenlassen so lange aus, als das Waschwasser noch eine Chlorreaktion giebt. Den ausgewaschenen Niederschlag sammelt man auf einem genässten Leinentuche und lässt ihn hier abtropfen.

Unterdessen löst man in einer Porzellanschale

35,0 Acidi citrici

in

120,0 Aquae destillatae,

neutralisiert unter Erhitzen mit

q. s. (70,0 bis 80,0) Natrii carbonici crystallisati,

lässt erkalten und trägt nun den abgetropften Niederschlag ein. Wenn sich letzterer gelöst hat, dampft man im Dampfbade bis zur Sirupdicke ein, lässt erkalten und streicht mit einem Pinsel auf Glasplatten, um nach dem Trocknen die Lamellen abzustossen.

Die Eigenschaften des Präparates lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Chokoladebraune, leicht zerbrechliche und fast glanzlose Lamellen, welche beim Zerreiben ein ockerfarbenedes Pulver liefern, keinen Geruch besitzen, mild salzig, zuletzt entfernt eisenartig schmecken, wenig hygroskopisch sind und sich leicht in kaltem Wasser lösen. Die kalt bereitete Lösung ist trübe rotbraun und zeigt, wenn sie bewegt wird, Wolken, wie wir sie von Flüssigkeiten mit fein verteilter Thonerde kennen. Wird diese Lösung erhitzt, so klärt sie sich vollkommen und erscheint nun völlig blank.

Die Lösung ist neutral. Weingeist ruft einen Niederschlag hervor, nicht aber Chlornatriumlösung.

Kohlensaure, doppeltkohlensaure Alkalien und Ammoniak ergeben keine Veränderungen. Letzteres ist bemerkenswert, weil Ammoniak in der reinen Ferripeptonatlösung je nach Konzentration in kürzerer oder längerer Zeit einen Niederschlag hervorruft.

Ätzende Alkalien, Säuren, sowie Schwefelammonium fällen sofort die Eisenverbindung bez. Schwefeleisen aus.

Ferrocyankalium und Rhodankalium bewirken keine Veränderung; Tannin färbt die Lösung etwas dunkler, ohne jedoch die bekannte Eisenreaktion hervorzurufen.

Beim Vermischen mit Jodkaliumlösung scheidet sich kein Jod aus.

Milch und eiweißhaltige Flüssigkeiten werden durch Zusatz der Lösung nicht verändert.

Hundert Teile des trockenen Präparates enthalten ungefähr 15 pCt Fe.

Um aus dem Ferrum peptonatum c. Natrio citrico einen neutralen Liquor mit 0,42 pCt Fe herzustellen, verfährt man nach folgender Vorschrift:

28,0 Ferri peptonati c. Natrio citrico

löst man durch Erhitzen in

870,0 Aquae destillatae,

setzt

100,0 Spiritus Cognac

zu, filtriert und wäscht das Filter mit so viel destilliertem Wasser nach, dass das Gesamtgewicht

1000,0

beträgt.

Ferrum dialysatum c. Natrio citrico.

(Ferrum oxychloratum c. Natrio citrico.)

30,0 Acidi citrici

löst man in einer Porzellanschale in

120,0 Aquae destillatae

und neutralisiert unter Erhitzen mit

q. s. (60,0—65,0) Natrii carbonici crystallisati.

Man fügt

1000,0 Liquoris Ferri oxychlorati oder dialysati ($3\frac{1}{2}$ pCt Fe) hinzu und dampft im Dampfbad bis zur Sirupdicke ein. Die erkaltete Masse streicht man auf Glasplatten, stösst nach dem Trocknen in einer Temperatur von mindestens 40° C in Lamellen ab und bewahrt diese in gut verschlossenen Gefässen auf.

Eigenschaften des Präparates:

Dunkel-braunrote, hygroskopische, fast glanzlose Lamellen, welche sich in Wasser leicht zu einer vollkommen klaren, dunkel-rotbraunen Flüssigkeit lösen lassen.

Die Lösung ist neutral, von schwach salzigem, kaum an Eisen erinnerndem Geschmack.

Säuren und kaustische Alkalien verursachen einen Niederschlag, nicht dagegen Ammoniak, ferner kohlen-saure und doppelkohlen-saure Alkalien nur dann, wenn sie in bedeutendem Überschuss zugesetzt werden.

Schwefelammon erzeugt einen Niederschlag, ebenso Weingeist, nicht aber Chlornatrium.

Ferrocyan-kalium und Rhodan-kalium bewirken keine Veränderung, durch Tannin wird die Lösung etwas dunkler, ohne das jedoch die bekannte Eisenreaktion eintritt.

Bei Zusatz von Jodkalium wird kein Jod frei.

Milch und eiweisshaltige Flüssigkeiten werden durch Zusatz der Lösung nicht verändert.

Der Eisengehalt beträgt 31—33 pCt.

Wir erwähnten bereits die eigentümliche Erscheinung, dass beim Vermischen eines sauer reagierenden Liquor Ferri oxychlorati mit der neutralen Lösung von Natriumcitrat in oben vorgeschriebenem Verhältnis eine neutrale Mischung entsteht; eine Erklärung dafür erhoffen wir von späteren Untersuchungen.

Ferner möchten wir nochmals auf die Eigentümlichkeit hinweisen, dass das neue Präparat durch das gleiche Gewicht doppeltkohlensauren Natrons nicht zersetzt wird, ja sich damit zu einem klar löslichen, alkalisch reagierenden und schmeckenden Rückstand eindampfen lässt. Das Ferrum dialysatum c. Natrio citrico ist dadurch auch geeignet, in kohlensaure Wässer, vor allem in Sodawasser genommen zu werden.

Jedenfalls zeigt das Präparat ein wesentlich anderes Verhalten wie das Ferrioxchlorid oder der Liquor Ferri dialysati, besonders schon deshalb, weil es von styptischen Eigenschaften durchaus frei ist. Einen grossen Vorzug besitzt es noch dadurch, dass es nicht zu hoch im Preise steht.

Wir dürfen mit Vorstehendem unsere heutigen Mitteilungen schliessen und wollen nur noch bemerken, dass die hiesige Fabrik die Herstellung des Ferrum albuminatum c. Natrio citrico und eines neutralen Liquors daraus, nicht aber die Fabrikation der beiden anderen Verbindungen aufgenommen hat. Es erübrigt uns jetzt nur noch, uns gegen die Bedenken, welche Herr *A. Pellens* gegen unser in Nr. 12 der Centralhalle beschriebenes Ferrum albuminatum solubile (dies. Dezenn. S. 369) erhebt, zu wenden.

Herr *P.* sagt, dass es vor dem unserigen bereits Ferrialbuminate, welche sich in NaOH lösten, gegeben habe, und dass unser Präparat nichts Neues sei. Wir haben das in der Weise auch nicht ausgesprochen, sondern nur betont, dass sich unser Ferrum albuminatum solubile vollständig und klar in stark verdünnter Lauge im Gegensatz zu den im Handel befindlichen Präparaten löse. Bei dieser Behauptung müssen wir auch stehen bleiben.

Die grössere oder geringere Menge Natronlauge, die zum Lösen des Ferrialbuminats nötig ist, hat für die therapeutische Wirkung des Liquors nach unserer Ansicht nicht die Bedeutung, welche ihr Herr *P.* beilegt, weil es sich hier nicht um eine Lösung im physikalischen, sondern im chemischen Sinne handelt, d. h. es wird das Natron zum grössten Teil gebunden und befindet sich dann als Verbindung im Liquor. Man kann sich hiervon am leichtesten überzeugen dadurch, dass man mit unserem Ferrum albuminatum und 8,0 Lauge 1000,0 Liquor bereitet und andererseits 8,0 Lauge mit 1000,0 Wasser verdünnt. Mit Hilfe von rotem Lackmuspapier wird man leicht erkennen, in welcher Flüssigkeit das Natron pure vorhanden ist und in welcher es gebunden wurde. Der Liquor Ferri albuminati reagiert nur sehr schwach, dagegen die verdünnte Lauge stark alkalisch.

Da Herr *P.* einen möglichst neutralen und dabei haltbaren Liquor Ferri albuminati als Ideal hinstellt, erlauben wir uns, seine Aufmerksamkeit

auf das vorher beschriebene Ferrum albuminatum c. Natrio citrico und den daraus bereiteten Liquor zu lenken. Beide dürften um so mehr das Interesse erregen, weil wir ihnen offen die Herstellungsmethoden mit auf den Weg geben und nicht versuchen, nach berühmten Mustern sie als Geheimmittel einzuführen.

Die Herstellungen des Ferrialbuminatlíquors aus trockenen Präparaten.*)

Am Schlusse unserer Arbeit in Nr. 15 der Pharm. Centralhalle 1889 konnten wir der Kürze der Zeit wegen nur mit wenigen Worten auf die Bedenken, welche Herr *A. Pellens* in Nr. 14 derselben Zeitschrift gegen die Verwendung eines alkalischen Liquor Ferri albuminati erhob, eingehen. Wir wiesen auf den qualitativ zu bestimmenden Unterschied in der Alkalität, welcher zwischen einem nach der von uns gegebenen Vorschrift mit 8,0 Natronlauge bereiteten 1 kg Liquor und 8,0 Natronlauge mit Wasser auf 1 kg verdünnt besteht, hin und hatten hervorgehoben, dass die Lauge als solche nur zum Teil vorhanden und im übrigen gebunden sei. Wir mochten uns mit dieser im allgemeinen gegebenen Erklärung nicht zufrieden geben und stellen inzwischen durch Neutralisation mit Citronensäure die gegebenen Verhältnisse fest. Die gewonnenen Ergebnisse sind folgende:

8,0 Natronlauge von 1,16 spez. Gew. bedürfen zur Neutralisation genau 2,0 krystallisierter Citronensäure, dagegen 1 kg mit 8,0 derselben Natronlauge bereiteter Liquor Ferri albuminati nur 1,2 Citronensäure, also 0,8 weniger. Das Äquivalent Natronlauge dieser 0,8 Citronensäure beträgt nach obiger Feststellung 3,2, so dass diese Menge als vom Ferrialbuminat gebunden zu betrachten ist.

Wir dürfen hieraus entnehmen, dass unsere Erklärung richtig war.

Wir wollen übrigens der weiteren Ansicht des Herrn *Pellens*, dass ein neutraler oder schwächer alkalischer Liquor den Vorzug verdiene, durchaus nicht entgegenreten. Im Gegenteil tragen wir derselben volle Rechnung, indem wir mit Berücksichtigung unserer früheren Arbeiten über denselben Gegenstand in folgendem die Vorschriften zu allen Abstufungen und Formen von Eisenalbuminat-Liquor vorzulegen uns erlauben. Wir gehen dabei von unseren beiden löslichen Präparaten, dem Ferrum albuminatum solubile und dem Ferrum albuminatum c. Natrio citrico aus und glauben, dass der Apotheker mit dem einen oder anderen derselben leicht im stande ist, jedweden Bedürfnisse zu genügen.

A. Herstellung des Liquor aus

Ferrum albuminatum solubile

20 pCt Fe „Marke *Dieterich*“.

a) alkalisch und klar:

20,0 Ferri albuminati solubilis „Marke *Dieterich*“

*) Helfenberger Annalen 1889, 62.

reibt man in einem Porzellanmörser mit Wasser an, spült in eine Flasche und verdünnt soweit, dass die Gesamtmenge des zugesetzten Wassers

780,0

beträgt.

Man setzt nun

8,0 Liquoris Natri caustici (1,16 spez. Gew.)

zu, schüttelt zeitweilig bis zur völligen Lösung, die in höchstens 24 Stunden erfolgt ist, und fügt zuletzt hinzu

100,0 Spiritus von 90 pCt,

100,0 „ Cognac,

1,5 Tincturae Zingiberis,

1,5 „ Galangae,

1,5 „ Cinnamomi Ceylanici.

b) wenig alkalisch und schwach trübe:

Man verfährt wie bei *a*, bricht aber von der Wassermenge 100,0 ab, löst

0,8 Acidi citrici

darin und setzt diese Lösung nach und nach dann zu, wenn sich das Ferrialbuminat in der Lauge vollständig gelöst hat. Schliesslich giebt man die alkoholische Mischung dazu.

Nach dem eingangs aufgestellten Saturationsverhältnis zwischen Lauge und Citronensäure und unter Berücksichtigung derjenigen Natronmenge, welche vom Ferrialbuminat gebunden ist, würde dieser Liquor 1,6 ungebundene Lauge auf 1000,0 enthalten.

c) neutral und trübe:

Man verfährt wie bei *b*, nimmt aber 1,2 Acidi citrici.

Die nach *a*, *b* und *c* bereiteten Liquores lässt man 24 Stunden stehen und giesst dann ab.

Die drei Vorschriften geben Liquores mit 0,4 pCt Fe.

B. Herstellung des Liquor aus

Ferrum albuminatum c. Natrio citrico

15 pCt Fe, „Marke *Dieterich*“.

a) neutral und wenig trübe:

28,0 Ferri albuminati c. Natrio citrico „Marke *Dieterich*“

löst man unter öfterem Schütteln in

770,0 Aquae destillatae,

setzt der Lösung

100,0 Spiritus von 90 pCt,

100,0 „ Cognac,

1,5 Tincturae Zingiberis,
 1,5 „ Galangae,
 1,5 „ Cinnamomi Ceylanici

zu, lässt 24 Stunden absetzen, giesst ab oder filtriert.

b) wenig alkalisch und klar:

Man verfährt wie bei *a*, setzt aber dem Wasser

2,0 Liquoris Natri caustici (1,16 spez. Gew.)

zu.

Die nach *a* und *b* bereiteten Liquores lässt man 24 Stunden absetzen und giesst dann ab.

Die nach beiden Vorschriften gewonnenen Liquores enthalten 0,4 pCt Fe.

c) Liquor Ferri albuminati saccharatus nach *Brautlecht*.

42,0 Ferri albuminati c. Natrio citrico „Marke *Dieterich*“

schüttet man in eine Flasche, welche

200,0 Aquae destillatae,

4,0 Liquoris Natri caustici (1,16 spez. Gew.)

enthält. Man schüttelt zuweilen, bis Lösung erfolgt ist, und setzt dann

750,0 Sirupi simplicis,

20,0 Tincturae aromaticae

zu. Nach 24stündigem Stehen giesst man ab. Der Eisengehalt des so bereiteten Liquors beträgt 0,6 pCt Fe.

Die vorstehenden Formeln mögen vielleicht Manchem zu vielseitig erscheinen, weil sie in der Hauptsache nur scheinbar unwesentliche Eigenschaften ein und desselben Präparates verändern; die Erfahrung hat uns jedoch gelehrt, dass die äussere Form des Eisenalbuminatliquors für den praktischen Apotheker durchaus nicht gleichgiltig, dass letzterer vielmehr vielfach mit derselben zu rechnen gezwungen ist. Gerade die Mannigfaltigkeit unserer Formeln lässt uns deshalb hoffen, dass wir mit Aufstellung derselben alle bis jetzt in dieser Richtung geäusserten Wünsche erfüllt haben.

Das Dialysieren sogen. indifferenten Eisenoxydverbindungen.*)

Mitte des vorigen Jahres berichtete ich**), dass es mir auf dem Wege der Dialyse gelungen sei, ein vollkommen in Wasser lösliches und dabei haltbares Ferrimannit mit einem Eisengehalt von 40 pCt herzustellen. Ich ging damals nicht weiter auf das Verfahren ein, da ich weitere Versuche anzustellen gedachte; heute nun bin ich in der Lage, umfassendere Mitteilungen machen zu können.

*) Helfenb. Annal. 1889, 65.

**) Pharm. Centralh. 1888, No. 30.

Bei Herstellung des 40prozentigen Mannitates wurde beobachtet, dass nicht nur Mannit, sondern auch der grösste Teil des Alkalis diffundierte. Diese Erscheinung legte es nahe, zu versuchen, ob man durch Dialyse den alkalischen Verbindungen des Eisenoxydes mit Zucker, Milchzucker, Mannit, Dextrin und Albumin das Alkali nicht vollständig entziehen könne und weiter, ob sich die sauren Verbindungen mit Albumin und Pepton ähnlich verhalten würden.

Ich teilte die zu studierenden Präparate in Anbetracht dessen, dass sie eine verschiedene Behandlung erfordern würden, in drei Gruppen:

- A. Alkalische Verbindungen des Eisenoxydes mit Zucker, Milchzucker, Mannit und Dextrin;
- B. Alkalische Verbindungen des Eisenoxydes mit Albumin;
- C. Saure Verbindungen des Eisenoxydes mit Albumin und mit Pepton.

Alle diese Verbindungen wurden in dünnen Lösungen verschieden lange dialysiert, und zwar unter zeitweiligem Feststellen der durch die Dialyse bewirkten Abnahme an Alkali bez. Säure.

Ausgeführt wurde die Dialyse mit sogen. Osmosepapier, wie es in den Zuckerfabriken Anwendung findet.

Auf diese Weise ergaben sich folgende Resultate:

Gruppe A.

Ferrisaccharat.

Ich ging vom 3prozentigen Präparat aus, dessen Natriumgehalt (auf Na_2O berechnet) 9 auf 100 Fe_2O_3 betrug, löste dasselbe in vier Teilen Wasser und dialysierte unter täglich zweimaligem Erneuern des Wassers so lange, bis die dem Exarysator entnommenen Wässer nicht mehr alkalisch reagierten.

Die im Dialysator befindliche Lösung war anfänglich vollkommen klar, trübte sich aber allmählich in dem Grade, als Alkali und Zucker diffundierten und schied schliesslich einen flockigen voluminösen Niederschlag ab, der sich als Eisensaccharat mit Spuren von Alkali erwies, während die überstehende Flüssigkeit wasserhell war. Wurde dieses Saccharat mit so viel Zucker, dass wieder ein 3proz. Präparat resultieren musste, erhitzt, so ging es in Lösung über, und zwar bei Anwendung kleinerer Zuckermengen langsam und unvollkommen und bei grossem Zuckerüberschuss rasch und vollkommen. Die wässrige Lösung dieses nur Spuren Alkali enthaltenden Eisensaccharates war scheinbar neutral.

Wurde dagegen eine grössere Menge des trockenen Präparates (z. B. 50 g) eingeäschert, so reagierte die Asche schwach alkalisch und enthielt 0,028 Na_2O auf 100 Fe_2O_3 .

Um den im Dialysator ausgeschiedenen Eisenzucker völlig alkalifrei zu erhalten, wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht und hier so lange mit Wasser ausgewaschen, bis der Ablauf selbst nach dem Eindampfen nicht mehr alkalisch reagierte.

Jetzt zeigte der Niederschlag, der, da er eine nicht alkalisch reagierende Asche lieferte, als völlig alkalifrei angesprochen werden durfte, gegen Zucker ein wesentlich anderes Verhalten, es war nämlich der grösste Überschuss an letzterem nicht mehr im Stand, den Niederschlag in Lösung überzuführen.

Eine vollständige Neutralität konnte nur erzielt werden, wenn das Alkali, gleichgültig ob viel oder wenig vorhanden war, durch Citronensäure abgestumpft wurde. Jede andere Säure rief Zersetzung hervor. Wie ich früher*) an anderer Stelle mitteilte, zeigt der Ferrialbuminatliquor dasselbe Verhalten, ja das reine Ferrialbuminat ist sogar in Natriumcitrat löslich.

Bemerkenswert war, dass ein alkaliarmes Präparat, obwohl es frisch klar löslich war, diese Eigenschaft bei längerem Aufbewahren wieder verlor; ferner war es auffallend, dass mit der fortschreitenden Dialyse und damit zusammenhängend mit der Verringerung des Alkalis die Lösung eine dunklere Färbung annahm und auf Zusatz von Alkali wieder heller wurde.

In all den Beobachtungen finden wir das bestätigt, was Herr Professor *Ernst Schmidt* in einer ausführlichen Arbeit über Eisenzucker bereits feststellte**), nämlich, dass eine gewisse, wenn auch geringe Alkalimenge notwendig ist für die vollständige Löslichkeit des Ferrisaccharats in Wasser.

Ferrimannitat.

Dasselbe verhielt sich beim Dialysieren genau so wie das Saccharat. Der durch Entziehung des Alkalis entstandene Niederschlag war in überschüssigem Mannit löslich, wenn noch eine Kleinigkeit Alkali vorhanden, und unlöslich, wenn das Alkali vollständig entfernt war. Mit Citronensäure liess sich das Alkali neutralisieren.

Die alkaliarme Verbindung verlor die Eigenschaft der Wasserlöslichkeit bei längerem Aufbewahren.

Der Alkaligehalt des im frischen Zustand löslichen Präparates war von 9 auf 0,14 Na_2O pro 100 Fe_2O_3 herabgedrückt worden.

Ferrilactosaccharat.

Das Dialysieren verlief viel langsamer, wie bei den beiden vorhergehenden. Im übrigen wurden dieselben Beobachtungen gemacht. Die alkaliarme Verbindung, deren Gehalt von 9 auf 0,047 Na_2O pro 100 Fe_2O_3 vermindert werden konnte, war frisch wasserlöslich und zersetzte sich bei längerem Aufbewahren.

*) Dies. Dezenn. S. 371.

**) Archiv d. Pharm. 1888, S. 41.

Ferridextrinat.

Die Anwendung der Dialyse auf diese Verbindung musste ein besonderes Interesse erregen, weil ein kolloidaler Körper vorlag und anzunehmen war, dass vom Dextrin im Gegensatz zu Zucker, Milchzucker und Mannit nur wenig gemeinsam mit dem Alkali diffundieren würde. Der Erfolg entsprach durchaus den Erwartungen, aber die Diffusion des Alkalis ging langsamer von statten, wie bei den Krystalloid-Verbindungen. Da der notwendige Überschuss an Dextrin im Dialysator stets vorhanden war und blieb, trat die Ausscheidung eines Niederschlages viel später, wie bei den Krystalloid-Verbindungen ein. Dieser schliesslich doch erhaltene Niederschlag zeigte das auffällige Verhalten, dass er sich durch Erhitzen in Dextrin wieder löste, trotzdem er auf einem Filter so lange ausgewaschen worden war, als das Waschwasser nach dem Eindampfen noch eine alkalische Reaktion zeigte. Da dies den bisherigen Erfahrungen widersprach, musste festgestellt werden, ob durch das Auswaschen wirklich alles Natron entfernt war. Die Asche von 50 g eines solchen scheinbar alkalifreien Dextrinates reagierte in der That alkalisch und enthielt auf 0,058 Na₂O auf 100 Fe₂O₃. Das alkalische Präparat konnte mit Citronensäure neutralisiert werden.

Ich musste bei diesen Arbeiten die Überzeugung gewinnen, dass das Dextrinat die festeste Verbindung von allen ist; einen sprechenden Beweis hierfür liefert die Haltbarkeit des alkaliarmen Dextrinats. Es blieb nach wochenlangem Liegen an der Luft unverändert und behielt seine Wasserlöslichkeit bei. Diese Eigenschaften kommen aber nur einem Präparat mit 3 pCt, nicht aber einem solchen mit 10 pCt Fe zu.

Aus dem anderen und zwar günstigeren Verhalten der kolloidalen Verbindung möchte ich schliessen, dass das kolloidale Eisen mehr Affinität zu Kolloiden, wie zu Krystalloiden besitzt.

Die Einführung des alkaliarmen Dextrinates in die Therapie erscheint mir der Mühe wert, besonders nachdem bereits das alkalische in Herrn Prof. *Thomas* in Freiburg einen warmen Fürsprecher gefunden hat. Ich möchte das neue Präparat als Ferrum dextrinatum dialysatum bezeichnen, da ihm das Prädikat „alkalifrei“ von Rechts wegen nicht zukommt.

Gruppe B.

Welche Wandlungen die Herstellung des Liquor Ferri albuminati durchzumachen hatte, bis ich zu jenem Verfahren gelangte, das ich noch heute fabrikmässig anwende und das die Pharmakopöe-Kommission des D. A.-V. adoptierte, ist Ihnen durch meine früheren Veröffentlichungen bekannt, auch dass sich der haltbarste Liquor bequem aus trockenem Ferrialbuminat bereiten lässt.

Gegen diese letzte Methode*) erhob *Pellens***) Bedenken, weil gegen die frühere Vorschrift die Natronlauge von 6 auf 8 g pro 1 kg Liquor vermehrt

*) Dies. Dezenn. S. 379.

**) Pharm. Centralh. 1889, S. 14.

worden war; er betonte, dass eine möglichst geringe Alkalität wünschenswert sei. Der *Pellenssche* Artikel war für mich noch besonders die Veranlassung, die Dialyse, nachdem sie sich beim Saccharat, Lactosaccharat, Mannitat und Dextrinat zur Reduktion des Alkalis bereits bewährt hatte, auch auf den Liquor Ferri albuminati, wie er aus dem trockenen Präparat gewonnen wird, anzuwenden.

Ich brachte den Liquor in den Dialysator, liess täglich zweimal das Wasser ergänzen und fuhr so lange damit fort, bis das verbrauchte Wasser nicht mehr alkalisch reagierte. Es war dazu ein Zeitaufwand von 8 bis 10 Tagen nötig. Der Liquor wurde dann sofort dem Dialysator entnommen und mit dem nötigen Weingeist versetzt. Ein weiteres Fortsetzen des Dialysierens hatte die Zersetzung des Liquors, anfänglich Gelatinieren und dann Ausscheiden des Ferrialbuminates in Form eines flockigen Niederschlages im Gefolge.

Der anfänglich alkalische Liquor wirkt nach der Dialyse auf selbst sehr empfindliches rotes Lackmuspapier nicht mehr. Dampft man ihn dagegen auf die Hälfte oder ein Drittel ein, so erhält man eine sehr schwache alkalische Reaktion. Eine bestimmte Menge Alkali ist also noch vorhanden und von ihrem Vorhandensein ist die Löslichkeit des Ferrialbuminats abhängig. Wir finden das bestätigt in dem schon berichteten Vorgang, dass durch zu langes Dialysieren die Löslichkeit aufgehoben wird und weiter in den Ergebnissen der vor und nach der Dialyse ausgeführten Analysen.

Vor der Dialyse:

2,290 pCt Trockenrückstand,
 0,758 pCt Asche (alkalisch reagierend),
 0,600 pCt Fe_2O_3 ,
 0,158 pCt Alkalisalze,
 darin 0,013 pCt Na_2O .

Nach der Dialyse:

2,090 pCt Trockenrückstand,
 0,646 pCt Asche (nicht alkalisch reagierend),
 0,600 pCt Fe_2O_3 ,
 0,046 pCt Na_2SO_4 .

Der Gehalt der aus dem dialysierten Liquor gewonnenen Asche an Natriumsulfat, das seine Existenz dem Schwefelgehalt des Albumins verdankt, zeigt, dass nicht alles Na_2O durch Dialyse entfernt war.

Bei der Analyse von Liquor Ferri albuminati kann der Schwefelgehalt des Albumins insofern zu Irrtümern Veranlassung geben, als das freie Alkali nicht mehr als solches, sondern als schwefelsaures Salz gefunden wird.

Ein im Handel befindlicher sogenannter neutraler Liquor Ferri albuminati, der beim Eindampfen auf die Hälfte seines Volumens gleichfalls alkalisch reagierte, lieferte bei der Untersuchung fast dieselben Zahlen, nämlich

1,960 pCt Trockenrückstand,
 0,586 pCt Asche (nicht alkalisch),
 0,544 pCt Fe_2O_3 ,
 0,042 pCt Na_2SO_4 .

Dieser Liquor gelatinierte nach einigen Wochen und zersetzte sich dann vollständig. Der Fabrikant schien also die Dialyse etwas unvorsichtig, d. h. zu lange angewandt zu haben.

Gruppe C.

Die mit schwach saurem Albuminat- und mit Peptonat-Liquor angestellten dialytischen Versuche ergaben folgende Resultate:

Ein Albuminatliquor, welcher vor der Dialyse 0,018 pCt HCl enthielt, liefert fort und fort saure Exarysationswässer. Es war nicht möglich, trotz fünfwöchigen Dialysierens, es dahin zu bringen, dass die Wässer auf blaues Lackmuspapier nicht mehr reagierten, weshalb von weiterem Dialysieren Abstand genommen wurde.

Die Wiederholung der Versuche lieferte dieselben negativen Resultate. Immerhin war die Säuremenge erheblich zurückgegangen und betrug nach der Dialyse nur noch 0,0018 pCt HCl, also den zehnten Teil.

Der Peptonatliquor zeigte dasselbe Verhalten. Sein Gehalt an HCl betrug vor der Dialyse 0,018 pCt, nach derselben 0,003 pCt.

Auf den dialytischen Beweis, dass mit eintretender Neutralität die Ausscheidung unlöslichen Ferri-Albuminat bzw. Peptonat ausgeschieden wird, musste ich leider verzichten. Ich musste mich damit begnügen, die Neutralität durch Abstumpfen der Säure mit Natronlauge herbeizuführen und hierdurch die Ausscheidung des Niederschlags und damit die Unmöglichkeit der Neutralität festzustellen.

Fasse ich die Ergebnisse der Arbeit zusammen, so darf ich zu den Schlüssen kommen:

- a) dass die Wasserlöslichkeit der Verbindungen des Eisenoxyds mit Zucker, Milchzucker, Mannit und Dextrin durch einen, wenn auch sehr geringen Gehalt an Alkali bedingt ist;
- b) dass die Verbindung mit Albumin entweder alkalischen oder sauren Charakter haben müssen, um wasserlöslich zu sein;
- c) dass nur ein saures wasserlösliches Peptonat existiert;
- d) dass die Neutralität der unter a und b genannten Verbindungen nicht durch Entziehung des Alkalis, sondern nur durch Abstumpfen des letzteren mit Citronensäure zu erreichen ist.

*) Weiter macht auf besondere Anfrage *Dieterich* Mitteilungen über einen angeblich

*) Sitzungsbericht der Abteilung Pharmacie auf der Naturforscherversammlung zu Heidelberg. Pharm. Centralh. 1889. S. 588.

alkalifreien Eisenzucker,

für welchen neuerdings um ein Patent nachgesucht wird.

Nach der Patentanmeldung besteht das Verfahren darin, das Eisenhydroxyd aus möglichst verdünnten Lösungen bei einer 15° C nicht übersteigenden Temperatur auszufällen, es bei derselben Temperatur innerhalb 10 Stunden auszuwaschen und dann (eventuell auf freiem Feuer) mit so viel Zucker einzukochen, dass ein Saccharat mit 3 pCt Eisen entsteht.

Als Fällungsmittel soll eine Alkalilösung beziehungsweise Ammoniak verwendet werden.

D. hat nach diesem Verfahren siebenmal arbeiten, und zwar einmal mit Ätznatron, einmal mit Natriumkarbonat und fünfmal mit Ammoniak ausfällen lassen. Beim Einkochen auf freiem Feuer hinterblieb eine schwarzbraune Masse; dieselbe giebt mit Wasser eine dunkelbraune Flüssigkeit, die nicht ganz klar ist und im ersten Augenblicke einer Lösung gleich sieht. Filtriert man dieselbe, so geht erst eine dunkle Flüssigkeit durch das Filter; das Filtrat wird heller und heller und läuft schliesslich farblos durch. Das Filter erscheint dann mit einer eisenbraunen Niederschlagschicht beschlagen.

Dass keine Lösung, sondern nur eine feine Verteilung des Eisenhydroxydes vorlag, bestätigt sich ferner dadurch:

1. dass die Pseudolösung im Probierröhrchen schon nach ein bis mehreren Stunden absetzte und über einer flockig abgesetzten Masse eine wasserhelle Flüssigkeitsschicht zeigte. Wurde geschüttelt, so erhielt die Flüssigkeit ihr vorheriges Aussehen. Abhalten der Luft durch Überschichten mit Paraffinöl konnte die Trennung nicht verhindern;

2. dass unter dem Mikroskop bei einer Vergrösserung von 120 die einzelnen Flocken neben wasserheller Flüssigkeit leicht zu erkennen waren;

3. dass auf Zusatz von geringen Mengen Lauge eine wirkliche Lösung entstand. Dasselbe wurde erreicht, wenn man der sirupdick eingekochten Masse eine Kleinigkeit Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcitrat hinzufügte und das Kochen einige Augenblicke fortsetzte.

Es genügte für diesen Zweck soviel Natriumcitrat, dass auf 100 Fe₂O₃ 7 Citronensäure, neutralisiert durch 3,3 Na₂O kommen.

Hiernach kann nach dem von Herrn *Athenstädt* zum Patent angemeldeten Verfahren ein alkalifreier, in Wasser vollkommen löslicher Eisenzucker nicht hergestellt werden.

Zum Verfahren selbst ist zu bemerken, dass es durchaus nicht neu ist, Eisenhydroxyd

- a) aus möglichst dünnen Lösungen,
- b) bei einer Temperatur unter 15° und
- c) mit Beschleunigung der Arbeit

herzustellen. Wer jemals empfindliche Eisenpräparate bereitet hat, wird bestätigen, dass diese Kautelen längst existieren. Auch gelten diese Regeln für alle, nicht bloss Eisenniederschläge.

Ferrum oxydatum saccharatum verum.*)

Unsere in den vorjährigen Annalen veröffentlichte Analyse der Tinctura Ferri comp. *Athenstaedt* wurde von *Athenstaedt* angegriffen, indem er behauptete, dass das in der Asche gefundene Alkali von Alkalisalzen der Mischung, nicht aber von alkalihaltigem Saccharat herrühre und zugleich eine Analyse von *Fresenius* veröffentlichte, aus welcher hervorging, dass letzterem ein alkalifreier Eisenzucker vorgelegen hatte.

Obwohl nun zwar durch diese Analyse des Eisenzuckers die des Streitobjektes, nämlich der Tinktur, gar nicht berührt wurde, so lag uns doch im Interesse der Sache an einer völligen Aufklärung; wir wandten uns in diesem Sinne an Herrn *Athenstaedt* mit der Bitte um eine Probe des alkalifreien Eisenzuckers. Herr *Athenstaedt* hielt es jedoch nicht für nötig, uns zu antworten!

Da nun aber einmal der alkalifreie Eisenzucker unser Interesse erregt hatte, so versuchten wir wiederholt nach dem inzwischen von *Athenstaedt* zum Patent angemeldeten Verfahren ein alkalifreies Eisensaccharat zu gewinnen, jedoch, wie S. 387 ausgeführt worden ist, immer vergeblich! Mussten wir so immer wieder die bisherige Annahme, dass das Eisenoxyd nur durch Vermittelung von Alkali sich zu Saccharat vereinigen könne, bestätigt finden, so wurden wir doch durch dies vergebliche Bemühen, die verborgene Weisheit einer Patentschrift aufzuspüren zu eigenem Vorgehen angeregt und sind auch wirklich durch zahlreiche Versuche zu einem Verfahren zur Herstellung alkalifreien Eisenzuckers gelangt. Wir haben uns darnach von der Existenzfähigkeit einer solchen Verbindung überzeugt und berichtigen unsere frühere gegenteilige Ansicht in diesem Sinne.

Wir geben im folgenden das neue Verfahren bekannt und bemerken, dass wir für dasselbe keinen Schutz beantragen werden.

Man stellt zunächst ein Eisenhydroxyd dar nach der von *Dieterich* in seinem Neuen pharmaceutischen Manual unter „Ferrum aceticum siccum“ angegebenen Vorschrift, welche lautet:

„100,0 Liquoris Ferri sesquichlorati,
verdünnt mit

400,0 Aquae destillatae

und

100,0 Liquoris Ammonii caustici,

ebenfalls verdünnt mit

400,0 Aquae destillatae.

Beide Lösungen, möglichst kalt, werden gleichzeitig in dünnem Strahl unter Agitieren in ein Gefäss gegossen, welches

2000,0 Aquae

enthält und zu zwei Drittteilen davon gefüllt ist.“

*) Helfenberger Annalen 1889, 78.

Den Niederschlag wäscht man durch Absetzenlassen aus, bis das Auswaschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigt und nicht mehr auf empfindliches Lackmuspapier bläuend wirkt, presst ihn aus bis zu einem Gewichte von 80,0,

verreibt ihn dann mit

316,0 Zuckerpulver,

bringt das Gemisch in ein verschliessbares Gefäss und erhitzt zehn Stunden lang im kochenden Wasser- oder im Dampfbade. Nach Verlauf dieser Zeit erscheint die Mischung in Wasser klar löslich.

Man kann das so gewonnene, dreiprozentige Präparat auf Pergamentpapier ausgiessen und trocknen; es verliert jedoch nach 8—14 Tagen seine Klarlöslichkeit. Dagegen ist die Lösung haltbar, auch in der Verdünnung; eine solche Lösung steht in unserem Laboratorium bereits über ein Vierteljahr. Das nach *Athenstaedts* Verfahren hergestellte Präparat ist dagegen nach *Fresenius*s Zeugnis in der Verdünnung zersetzlich. Gegen Reagentien verhält sich der alkalifreie Eisenzucker wie der alkalihaltige, die Lösung desselben reagiert jedoch auch gegen unser empfindliches Lackmuspapier neutral.

Ein längeres als zehnstündiges Erhitzen bei der Herstellung des alkalifreien Eisenzuckers ist zu vermeiden, da dabei die Verbindung leicht wieder auseinandergeht; dagegen braucht bei der von uns angegebenen Bereitungsweise entgegen dem *Athenstaedts*chen Verfahren weder der Niederschlag innerhalb 10 Stunden ausgewaschen zu werden, noch ist es notwendig, den ausgewaschenen Niederschlag nicht länger als 12 Stunden ohne weitere Behandlung zu lassen. Wir haben unsere Versuche mit Niederschlägen angestellt, deren Herstellung von der Fällung an gerechnet bis zum Auspressen 6 Tage und darüber dauerte! Ja, wir haben sodann einen Teil dieses Niederschlages 14 Tage lang in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase im zerstreuten Tageslichte aufbewahrt und trotzdem damit nach unserem Verfahren lösliches Eisensaccharat erhalten.

Tinctura Ferri comp. *Athenstaedt*.

Da nach Ansicht des Herrn *Athenstaedt* der hohe Gehalt von Alkali, den wir in der Asche obigen Präparates im Vorjahre fanden, nur zugesetzten organischen Alkalisalzen — von der alkalischen Reaktion seiner Tinktur nimmt Herr *Athenstaedt* gar keine Notiz — entstammt, so kommt die Tinktur jetzt, um ähnliche Vorkommnisse zu vermeiden, unter der Bezeichnung „frei von Alkali und Alkalisalzen“ in den Handel.

Wir erlaubten uns, die Flüssigkeit daraufhin einmal näher anzusehen, verdampften 30,0 im Wasserbade zur Hälfte des Volumens, um den Alkohol zu verjagen und prüften die Reaktion durch Eintauchen von Lackmuspapier während 5 Minuten. Dieselbe war deutlich alkalisch — nach dem über die Eigenschaften des alkalifreien Eisenzuckers Gesagten ein böses Zeichen! Wir versuchten daher auch den Trockenrückstand und bestimmten

im wässrigen Auszug der Asche durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure das freie Alkali. Es wurden gefunden

0,318 pCt Asche und hierin 0,0015 pCt Na^2O .

Da nach früheren Analysen die Tinktur etwa 0,22 pCt Fe enthält, so kommen jetzt auf 100 Fe^2O^3 0,47 Na^2O , der verwendete Eisenzucker würde also noch nicht einmal den von uns S. 382 beschriebenen, bescheidener Weise von uns nur alkaliarmgenannten Eisenzucker, der auf 100 Fe^2O^3 blos 0,028 Na^2O enthält, erreichen, geschweige denn als alkalifrei bezeichnet werden können!

Ferrum dextrinatum verum.

Die Bereitung ist genau dieselbe, wie die des alkalifreien Eisensaccharates.

Ferrum dextrinatum.

Das Eisendextrinat hat zu Anfang dieses Jahres eine neue Anwendung gefunden zur Herstellung sogenannten Eisenbieres, wozu es sich vermöge seiner Eigenschaft, gegen Kohlensäure unempfindlich zu sein, ganz besonders eignet. Die Herstellung geschieht nach folgender Vorschrift:

- 1 T. Ferr. dextrinat. 10 pCt „Marke *Dieterich*“
reibt man an mit
- 10 T. Aq. dest.,
erhitzt zum Kochen und lässt erkalten. Die erkaltete Lösung giesst man in
- 90 T. eines schweren Bieres (Exportbier)
mischt vorsichtig, um Kohlensäureverlust zu vermeiden, lässt 14 Tage lang in einem kalten Keller lagern und zieht sodann auf Flaschen.

Noch besser thut man, wenn man ein möglichst malzreiches Bier unmittelbar nach der Gärung mit dem Dextrinat versetzt und dann auf die Lagerfässer bringt oder auch, wenn man die entsprechende Menge Dextrinatlösung in die Lagerfässer bringt, bevor man das frisch gegorene Bier in dieselben füllt.

Das Eisen ist in dieser Mischung so wenig herauszuschmecken, dass auch Gesunde solche Arznei nicht verschmähen dürften!

Ferrum dialysatum.

Zum Einstellen des Liquor Ferri dialysati auf das richtige spez. Gewicht empfiehlt *Kranzfeld**), den Liquor durch Ausfrierenlassen zu konzentrieren, da beim Eindampfen über 60° das Eisenoxychlorid gerinnt. Wir haben, um diese Angaben auf ihre praktische Verwendbarkeit zu prüfen, einige Ausfrierversuche angestellt und zwar den einen mit einem dünnen

*) Pharm. Zeitung 1889. S. 428.

Liquor von 1,045 spez. Gew., den andern mit einem solchen von 1,05 spez. Gew., also von der Konzentration des Liquor Ferri oxychlorati. Sowohl in dem gefrorenen, wie in dem konzentrierten Teile wurde das spez. Gew. und der Säuregehalt bestimmt. Das Ergebnis war folgendes:

A.	Liquor Ferri dialysati.	Spez. Gew. 1,045.	Säuregehalt: 0,51 pCt HCl.
	Gefrorener Teil.	„ „ 1,005.	„ : 0,03 „ „
	Nicht gefrorener Teil.	„ „ 1,063.	„ : 0,65 „ „
B.	Liquor Ferri dialysati.	„ „ 1,05.	„ : 0,6 „ „
	Gefrorener Teil.	„ „ 1,011.	„ : 0,07 „ „
	Nicht gefrorener Teil.	„ „ 1,057.	„ : 0,58 „ „
C.	Nicht gefrorener Teil von B. nach nochmaligem Ausfrieren.		
	Gefrorener Teil.	Spez. Gew. 1,013.	Säuregehalt: 0,11 pCt HCl.
	Nicht gefrorener Teil.	„ „ 1,07.	„ 0,70 „ „

Es ist demnach wohl möglich, durch Ausfrierenlassen das spez. Gew. des dialysierten Eisenliquors zu erhöhen, auch ist das Verfahren für die Ausführung im kleinen empfehlenswert; für die Ausführung im grossen dürfte der Umstand, dass der ausgefrorene Teil ja immerhin noch eisenhaltig ist, schliesslich doch wohl für die Beibehaltung des alten Verfahrens, des Eindampfens, sprechen, zumal bei richtig geleiteter Dialyse dem aus dem Dialysator kommenden Liquor nur sehr wenig am richtigen spez. Gewichte zu fehlen pflegt.

Ferrum oxychloratum.

Die Leichtigkeit, mit der sich das Eisenhydroxyd mit Salzsäure in den allerverschiedensten Verhältnissen zu basischen Verbindungen vereinigt, legte den Gedanken nahe, zu versuchen, ob auch noch andere Säuren derartige Verbindungen einzugehen im stande sind. Es wurden deshalb zwei Reihen von Versuchen unternommen, in denen einmal mit Natriumkarbonat gefälltes und das andere Mal mit Ammoniak erhaltenes Eisenhydroxyd mit den verschiedenen Säuren in dem dem Liquor Ferri oxychl. entsprechenden Verhältnisse zusammengebracht wurde. Von allen zur Prüfung gelangten Säuren, Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Milchsäure, Oxalsäure und Salpetersäure, lieferte nur die letztere und diese auch nur dem durch Ammoniak gefällten Eisenhydroxyd eine dem Liquor Ferri oxychlorati entsprechende Verbindung. Obwohl die Eigenschaft des salpetersauren Eisenoxyds, noch Eisenhydroxyd zu lösen, bekannt ist, so interessiert doch vielleicht die Mitteilung, dass ein solcher Liquor bei einem Eisengehalte von 3,5 pCt Fe ein spez. Gew. von 1,068 und einen Säuregehalt von 0,735 pCt HNO_3 besitzt.

Über Eisenpeptonat und Eisenpeptonatflüssigkeiten.*)

Schon in den Helfenberger Annalen 1888, S. 84, haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass sich das Eisenpeptonat in Säuren löst, durch Alkalien aber ausgefällt wird. Der Herausgeber hatte in seinen Auseinandersetzungen über „Eisenalbuminat und dessen Präparate“ mit *Dr. A. Tscheppé***) und in den Ausführungen***) über Eisenpeptonat- und Eisen-Manganpeptonat-Liquor, zu welchen er durch die Arbeit von *Grüning* über dasselbe Thema veranlasst worden war, wieder Gelegenheit, auf diese Thatsachen zurückzukommen.

Grüning glaubte eine alkalische Eisenpeptonatlösung dadurch ermöglichen zu können, dass er den Eisenpeptonatniederschlag, welchen man erhält, wenn man eine Peptonlösung mit Liquor Ferri oxychlorati mischt und mit Natronlauge genau neutralisiert, frisch in Wasser verteilt und mit Traubenzucker und Natronlauge digeriert. Der Herausgeber hat dagegen in der oben erwähnten Arbeit darauf hingewiesen, dass sich unter diesen Bedingungen Saccharat bilden muss, da eine Lösung von Eisenpeptonat in Wasser und wenig Salzsäure mit Natronlauge einen Niederschlag giebt, welcher sich im Überschuss des Fällungsmittels nicht wieder auflöst, während sofortige Lösung eintritt, wenn man die Eisenpeptonatlösung vorher mit Zucker versetzt hat. Ein positiver Beweis für die eine oder andere Ansicht ist aber bisher nicht erbracht worden. Wir sahen uns daher infolge des allgemeinen Interesses, welches die Sache verdient, veranlasst, dieser noch offenen Frage unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Der geeignetste Weg zur Beantwortung derselben schien uns der zu sein, dass wir unter den verschiedensten Bedingungen Eisenpeptonatlösungen herstellten und dann den Stickstoffgehalt der in diesen Lösungen erzeugten Niederschläge quantitativ bestimmten. Aus dem Stickstoffgehalt konnten wir dann den Peptongehalt berechnen und aus dem letzteren einen Schluss auf die chemische Beschaffenheit der Verbindung ziehen. Zur Bestimmung des Stickstoffs bedienten wir uns der *Kjeldahlschen* Methode.

Es möge uns gestattet sein, die von uns gewählte Art der Ausführung dieser Methode im nachstehenden genau anzugeben. Dieselbe entspricht im allgemeinen den Angaben, welche *E. Schmidt*†) in seinem Lehrbuche macht.

Wir brachten etwa 1,2 g des gut ausgewaschenen bei 100° C getrockneten Niederschlages in einen ungefähr 100 ccm fassenden Rundkolben, übergossen die Substanz mit 20 g eines Gemisches aus gleichen Teilen konzentrierter und rauchender Schwefelsäure und erhitzen das Kölbchen in schräger Stellung auf einem Drahtnetz mit einer gewöhnlichen Spirituslampe so lange, bis der Inhalt fast farblos geworden war. Darauf setzten wir der heissen Masse allmählich soviel gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu, dass sie eine grüne Farbe annahm und erhitzen etwa noch eine

*) Helfenberger Annalen 1893, 77.

**) Pharmaceutische Rundschau, New-York, 1891, S. 89.

***) „ Zeitung 1891, S. 371.

†) *E. Schmidt*, Organische Chemie, II. Aufl., S. 13.

halbe Stunde, wie oben angegeben worden ist. Nach dem Erkalten brachten wir den Inhalt in einen etwa 500 ccm fassenden Rundkolben, welcher 100 ccm Wasser enthielt und spülten das Kölbchen dann mit soviel Wasser nach, dass der Kolben etwa zur Hälfte gefüllt war. Nach dem abermaligen Erkalten unterschichteten wir die saure Flüssigkeit mit 100 ccm ganz konzentrierter Natronlauge, setzten einige Stückchen Zink hinzu und verbanden den Kolben mit einem *Liebigschen* Kühler. Nachdem wir 50 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure vorgelegt hatten, mischten wir die Natronlauge mit der sauren Flüssigkeit durch Umschwenken des Kolbens und destillierten etwa 150 ccm des Kolbeninhaltes ab. Als Destillationsrohr benützten wir ein Kugelrohr. Um ein Überspritzen von Flüssigkeitsteilchen vollständig unmöglich zu machen, brachten wir unmittelbar unter die Kugel einen ganz losen Bausch Glaswolle. Nach Beendigung der Destillation spülten wir den Kühler mit etwa 20 ccm destilliertem Wasser nach, versetzten das Destillat mit 6 Tropfen Rosolsäurelösung (1:100) als Indikator und titrierten den Säureüberschuss mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge zurück.

Vor der Ausführung der eigentlichen Versuche stellten wir zunächst fest, einen wie grossen Einfluss ein eventueller Ammoniakgehalt der Schwefelsäuremischung auf die vorgelegte $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure ausübte. Wir führten zu diesem Zwecke mit den oben angegebenen Schwefelsäure- und Alkalimengen einige blinde Versuche aus. Auch im übrigen hielten wir uns an die angegebenen Mengenverhältnisse.

Die vorgelegten 50 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure erforderten nach beendigter Destillation zur Sättigung:

- | | | |
|----|-----------|----------------------------------|
| 1. | 47,95 ccm | $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge, |
| 2. | 48,10 | " " " |
| 3. | 48,00 | " " " |
| 4. | 48,00 | " " " |

Im Mittel waren also

48,01 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge

erforderlich. Bei einer anderen Reihe von Versuchen haben wir ein Schwefelsäuregemisch benützt, welches unter den vorstehenden Bedingungen mit Natronlauge destilliert von den vorgelegten 50 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure

1. 2,40 ccm,
2. 2,35 "

verbrauchte. Wir sahen uns infolgedessen veranlasst, bei allen nachfolgenden Bestimmungen den Wirkungswert der 50 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 48,00 bzw. 47,60 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge zu setzen. Diese Resultate zeigen zugleich, dass es durchaus notwendig ist, vor der Ausführung der *Kjeldahlschen* Stickstoffbestimmungsmethode mit der zu benützenden Schwefelsäure und Natronlauge einige blinde Versuche zu machen.

Nach Erledigung der Vorversuche konnten wir der Ausführung unserer eigentlichen Aufgabe näher treten. Zunächst waren die nachstehenden beiden Fragen zu beantworten:

1. Welchen Stickstoffgehalt hat das käufliche bzw. das von uns zur Darstellung des Eisenpeptonats benützte Pepton?

2. Wie gross ist der Stickstoff- bzw. Peptongehalt des durch Mischen von Liquor Ferri oxychlorati mit Peptonlösung und Ausfällen mit Natronlauge erhaltenen Eisenpeptonats?

Stickstoffgehalt des zur Eisenpeptonat-Darstellung benützten Peptons.

Die Beantwortung der ersten Frage war notwendig, um aus dem Stickstoffgehalt des Eisenpeptonats mit einiger Genauigkeit den Peptongehalt berechnen zu können, da die Litteraturangaben über den Stickstoffgehalt des Peptons nicht unbedeutend schwanken. Nach *E. Schmidt* soll er 15,6 pCt betragen. Nach *Beilsteins* „Handbuch der organischen Chemie“ schwankt der Stickstoffgehalt der verschiedenen Peptone zwischen 16,1 und 17,6 pCt. In dem Werke „Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel“ von *König* werden wieder etwas andere Zahlen angegeben. Das von uns benützte Pepton war ein „Peptonum siccum, kochsalzfrei“, des Handels. Die Bestimmung des Stickstoffs führten wir so aus, wie wir weiter oben angegeben haben. Wir nahmen nur eine dem höheren Stickstoffgehalt entsprechende geringere Menge Substanz in Arbeit.

1. 0,343 g bei 100° C getrocknetes Pepton verbrauchten 38,70 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 15,79 pCt N.

2. 0,4035 g bei 100° C getrocknetes Pepton verbrauchten 45,25 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 15,70 pCt N.

Mittel:

15,745 pCt N.

2 g bei 100° C getrocknetes Pepton hinterliessen beim Glühen im Platintiegel:

1. 0,035 g = 1,75 pCt Asche,

2. 0,032 g = 1,60 „ „

Mittel:

1,675 pCt Asche.

Das Pepton enthielt demnach auf aschefreie Substanz berechnet

16,013 pCt N.

Um also aus dem Stickstoffgehalt des Eisenpeptonats den Peptongehalt zu berechnen, mussten die gefundenen pCt N mit

6,245

multipliziert werden.

Stickstoff- bzw. Peptongehalt des Eisenpeptonats.

Über den Stickstoff bzw. den Peptongehalt des Eisenpeptonats finden sich, soviel uns bekannt ist, in der Litteratur überhaupt keine Angaben. Wir stellten uns das Eisenpeptonat in der Weise dar, dass wir 15,5 g Pepton in 80 g Wasser lösten, die filtrierte Lösung mit 185 g Liquor Ferri oxychlorati D. A. III mischten und die Mischung mit Natronlauge genau

neutralisierten. Den Niederschlag sammelten wir, wuschen ihn chlorfrei und pressten ihn aus. Auf diese Weise stellten wir uns dreimal Eisenpeptonat her und zwar nahmen wir das erste Mal die sechsfache und das zweite und dritte Mal die achtfache Menge in Arbeit. Dem entsprechend teilten wir das Peptonat das erste Mal in 6 und das zweite und dritte Mal in 8 gleiche Teile, sodass also jeder Teil 185 g Liquor Ferri oxychlorati entsprach. Den ersten Eisenpeptonatniederschlag werden wir bei den nachfolgenden Versuchen mit **A**, den zweiten mit **B** und den dritten mit **C** bezeichnen. Von jedem trockneten wir einen Teil bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht und benützten ihn zur Bestimmung des Stickstoffs. Die anderen Teile behandelten wir in feuchtem Zustande so, wie weiter unten angegeben ist.

Die Stickstoffbestimmung des Eisenpeptonats **A** ergab nachstehende Werte:

1. 1,121 g verbrauchten 36,35 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,54 pCt N = 28,35 pCt Pepton.

2. 1,0585 g verbrauchten 34,25 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,54 pCt N = 28,35 pCt Pepton.

Mittel:

28,35 pCt Pepton.

Das Eisenpeptonat **B** lieferte die folgenden Untersuchungsergebnisse:

1. 1,221 g verbrauchten 43,30 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,96 pCt N = 30,97 pCt Pepton.

2. 1,239 g verbrauchten 43,50 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,91 pCt N = 30,66 pCt Pepton.

Mittel:

30,81 pCt Pepton.

Das Peptonat **C** lieferte bei der Untersuchung nachstehende Zahlen:

1. 1,241 g verbrauchten 40,6 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,58 pCt N = 28,62 pCt Pepton.

2. 1,222 g erforderten 39,65 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,54 pCt N = 28,35 pCt Pepton.

Mittel:

28,48 pCt Pepton.

Der Peptongehalt der Peptonate **A** und **C** unterschied sich also nur um 0,13 pCt, **B** enthielt dagegen 2,46 bzw. 2,59 pCt Pepton mehr als die beiden anderen. Da wir bei der Darstellung gleiche Bedingungen eingehalten hatten, so vermuteten wir, dass der geringere Peptongehalt des einen vielleicht auf etwas stärkeres Auswaschen zurückzuführen sei. Dies veranlasste uns, einen Teil des feuchten Eisenpeptonat-Niederschlags **A** mit heissem Wasser anzurühren, dann noch kurze Zeit im Dampfbade zu erhitzen und schliesslich einige Male mit heissem Wasser auszuwaschen. Den abgepressten Niederschlag trockneten wir bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht. Die Untersuchung ergab nachstehende Werte:

1. 1,104 g verbrauchten 33,2 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,21 pCt
N = 26,29 pCt Pepton.

2. 1,1225 g verbrauchten 34,70 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,32 pCt
N = 26,98 pCt Pepton.

Mittel:

26,64 pCt Pepton.

Der Peptongehalt hatte sich also infolge der Behandlung mit heissem Wasser um 1,70 pCt verringert. Dieser, wenn auch verhältnismässig nur geringe Peptonverlust machte es wahrscheinlich, dass der Peptongehalt eines Eisenpeptonats durch wiederholtes Auflösen und Wiederausfällen noch mehr abnehmen würde. Wir lösten daher zwei Teile des Eisenpeptonates C mit Hilfe von wenig Salzsäure, füllten die Lösung zu zwei Liter auf, fällten mit verdünnter Natronlauge wieder aus und wuschen chlorfrei. Mit der Hälfte dieses Niederschlages führten wir dieselbe Operation nochmals aus, füllten aber nur zu einem Liter auf.

Die Stickstoffbestimmungen der bei 100° C getrockneten Niederschläge ergaben nachstehende Zahlen:

Eisenpeptonat C einmal gelöst und wieder ausgefällt.

1. 1,2735 g verbrauchten 37,7 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,14 pCt
N = 25,85 pCt Pepton.

2. 1,2735 g erforderten 38,5 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,23 pCt
N = 26,41 pCt Pepton.

Mittel:

26,10 pCt Pepton.

Eisenpeptonat C zweimal gelöst und wieder ausgefällt.

1. 1,2175 g verbrauchten 33 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,77 pCt
N = 23,54 pCt Pepton.

2. 1,219 g verbrauchten 33,3 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,82 pCt
N = 23,85 pCt Pepton.

Mittel:

23,69 pCt Pepton.

Der Gehalt des Eisenpeptonats an Pepton hatte also nach dem ersten Auflösen und Ausfällen um 2,38 pCt und nach dem zweiten um 2,41 pCt abgenommen. Unsere Voraussetzung hatte sich demnach bestätigt.

Wir legten uns jetzt die folgenden Fragen vor:

1. Bildet sich beim Lösen von Eisenpeptonat in Zucker und Alkali Eisensaccharat oder ist das Eisenpeptonat als solches in der Lösung enthalten?

2. Wie verhält sich das Eisenpeptonat in mit Zucker versetzter saurer Lösung?

3. Bildet sich in einer mit Pepton versetzten Eisensaccharatlösung Peptonat bzw. enthält der in einer solchen Lösung erzeugte Niederschlag Pepton und wie viel?

Verhalten des Eisenpeptonats in zuckerhaltiger alkalischer Lösung.

Wir lösten zwei Teile des Eisenpeptonat-Niederschlages **A** bei gewöhnlicher Temperatur mit wenig Natronlauge in 400 g weissem Sirup und brachten die Lösung mit einer Mischung aus 1400 g Wasser und 200 g Spiritus auf 2 kg. Den Alkohol setzten wir nur zu, um den Liquor haltbar zu machen.

Aus der einen Hälfte dieser Flüssigkeit fällten wir durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure das Eisen sofort, aus der anderen erst nach 5 Monaten wieder aus. In beiden Fällen wuschen wir die Niederschläge chlorfrei, pressten aus und trockneten bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

Der sofort ausgefällte Niederschlag ergab folgende Werte:

1. 1,123 g verbrauchten 30,30 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,77 pCt
N = 23,54 pCt Pepton.

2. 1,132 g verbrauchten 30,40 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,76 pCt
N = 23,48 pCt Pepton.

Mittel:

23,51 pCt Pepton.

Mit dem Niederschlage aus der 5 Monate alten Flüssigkeit erhielten wir die nachstehenden Zahlen:

1. 1,217 g verbrauchten 24,4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 2,81 pCt
N = 17,54 pCt Pepton (!).

2. 1,2235 g verbrauchten 24,75 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 2,83 pCt
N = 17,67 pCt Pepton (!).

Mittel:

17,60 pCt Pepton.

Dieselben Versuche führten wir mit dem Eisenpeptonat **B** aus. Wir liessen den einen Teil des Liquors aber nur 40 Tage alt werden. Die Untersuchung ergab nachstehende Resultate:

Sofort gefällt.

1. 1,2405 g verbrauchten 37,3 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,20 pCt
N = 26,22 pCt Pepton.

2. 1,195 g verbrauchten 35,55 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,16 pCt
N = 25,98 pCt Pepton.

Mittel:

26,10 pCt Pepton.

Nach 40 Tagen gefällt.

1. 1,220 g verbrauchten 30,75 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,53 pCt
N = 22,04 pCt Pepton.

2. 1,2485 g verbrauchten 31,45 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,53 pCt
N = 22,04 pCt Pepton.

Mittel:

22,04 pCt Pepton.

Der aus Peptonat **A** bereitete Liquor lieferte also, wenn die Fällung sofort vollzogen wurde, einen Niederschlag, welcher 4,85 pCt und wenn sie erst nach 5 Monaten erfolgte 10,76 pCt Pepton weniger enthielt, als das ursprüngliche Peptonat. Das Peptonat **B** lieferte einen Liquor, welcher Niederschläge mit 4,71 bezw. 8,77 pCt Pepton weniger ergab, als das ursprüngliche Peptonat enthielt.

Durch diese Thatsachen dürfte der Beweis geliefert sein, dass das Eisenpeptonat als solches in einer mit Hilfe von Zucker und Alkali bereiteten Lösung nicht beständig ist. Es tritt sofort eine teilweise Umsetzung in Saccharat ein, welche beim Aufbewahren immer weiter fortschreitet. Ob diese Umsetzung bei längerer Aufbewahrung eine vollständige ist, müssen wir dahingestellt sein lassen. Jedenfalls erscheint es nicht unmöglich, dass ein in derartigen Lösungen erzeugter Niederschlag, selbst wenn eine vollständige Umsetzung des Peptonats in Saccharat stattgefunden hat, immer etwas Pepton enthält, welches mechanisch mit niedergerissen worden ist und durch das Saccharat so festgehalten wird, dass es auch durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Wir wurden in dieser Vermutung dadurch bestärkt, dass sich der nach 5 Monaten in der zuckerhaltigen alkalischen Peptonatlösung erzeugte Niederschlag trotz seiner 17,6 pCt Pepton mit Hilfe von etwas Alkali in Wasser löste. Die Lösung blieb auch beim Erhitzen unverändert. Der Niederschlag verhielt sich also wie Eisensaccharat. Das ursprüngliche Peptonat und der aus der zuckerhaltigen alkalischen Eisenpeptonatlösung sofort mit Säure ausgefällte Niederschlag lösten sich allerdings auch, wenn sie ganz frisch mit Wasser und Natronlauge in der Kälte behandelt wurden, beide schieden sich aber beim Erhitzen sofort und bei gewöhnlicher Temperatur nach ganz kurzer Zeit wieder aus. In ihrem Äusseren unterschied sich die 5 Monate aufbewahrte zuckerhaltige alkalische Eisenpeptonatlösung von einer normalen Peptonatlösung dadurch, dass sie in auffallendem Licht nicht mehr trübe, sondern fast klar erschien.

Da sich, wie wir oben gezeigt haben, das Eisenpeptonat in zuckerhaltiger alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Saccharat umsetzt, so war anzunehmen, dass sich dieser Prozess beim Erhitzen bedeutend rascher vollziehen würde. Wir stellten uns deshalb aus dem Peptonat **A** auf die oben beschriebene Weise eine zuckerhaltige alkalische Lösung her, lösten aber nicht kalt, sondern heiss in einer Infundierbüchse und erhitzen dann noch etwa eine Stunde im Dampfbade. Der in dem fertigen Liquor mit Salzsäure erzeugte, gut ausgewaschene Niederschlag ergab die nachstehenden analytischen Resultate:

1. 1,145 g verbrauchten 21,35 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 2,60 pCt N = 16,23 pCt Pepton.

2. 1,1165 g verbrauchten 20,35 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 2,55 pCt N = 15,92 pCt Pepton.

Mittel:

16,07 pCt Pepton.

Zwei ganz gleiche Lösungen stellten wir uns aus dem Eisenpeptonat **B** her. Die eine erhitzen wir eine und die andere drei Stunden. Die entsprechenden Niederschläge ergaben nachstehenden Peptongehalt:

Eine Stunde erhitzt.

1. 1,2505 g verbrauchten 28,35 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,23 pCt
N = 20,17 pCt Pepton.

2. 1,2055 g verbrauchten 27,60 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,21 pCt
N = 20,05 pCt Pepton.

Mittel:

20,11 pCt Pepton.

Drei Stunden erhitzt.

1. 1,2355 g verbrauchten 29,5 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,34 pCt
N = 20,85 pCt Pepton.

2. 1,277 g verbrauchten 30,80 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,38 pCt
N = 21,10 pCt Pepton.

Mittel:

20,97 pCt Pepton.

Der Eisenpeptonat-Niederschlag mit 28,36 pCt Pepton enthielt also infolge der im vorstehenden angegebenen Behandlung

12,29 pCt

und der Niederschlag mit 30,81 pCt Pepton

9,84 bzw. 10,70 pCt Pepton

weniger als ursprünglich.

Die Umsetzung des Peptonats in Saccharat erfolgt demnach beim Erhitzen ungleich rascher als bei gewöhnlicher Temperatur. Auffallend ist aber, dass die betreffenden Niederschläge annähernd denselben Gehalt an Pepton zeigen, wie die aus den nicht erhitzten, aber längere Zeit aufbewahrten Liquores erhaltenen. Es scheint hiernach die Umsetzung des Peptonats in Saccharat auch in der Hitze bestimmte Grenzen nicht zu überschreiten oder aber es wird, wie wir schon oben bemerkt haben, von dem Saccharat immer eine bestimmte Menge Pepton festgehalten.

Verhalten des Eisenpeptonats in mit Zucker versetzter saurer Lösung.

Wenn auch von vornherein angenommen werden durfte, dass eine mit Hilfe von Salzsäure hergestellte und mit Zucker versetzte Eisenpeptonatlösung kaum Neigung zeigen würde, das Peptonat in Saccharat umzusetzen, da nur alkalische und neutrale Saccharate bekannt sind, so glaubten wir doch den Beweis hierfür erbringen zu sollen.

Wir stellten uns aus zwei Teilen Eisenpeptonat **B** mit Wasser und möglichst wenig Salzsäure eine Lösung her, setzten 400 g Sirup und 200 g Spiritus hinzu und brachten dann mit destilliertem Wasser auf ein Gesamt-

gewicht von 2 kg. Aus einem kg dieses Liquors fällten wir das Peptonat durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Natronlauge sofort wieder aus. Mit dem Rest wurde diese Operation erst nach 40 Tagen vorgenommen.

Die gut ausgewaschenen und bei 100° C getrockneten Niederschläge lieferten folgende Untersuchungsergebnisse:

Sofort gefällt.

1. 1,2105 g verbrauchten 39,25 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,55 pCt N = 28,41 pCt Pepton.

2. 1,223 g verbrauchten 39,20 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,49 pCt N = 28,04 pCt Pepton.

Mittel:

28,22 pCt Pepton.

Nach 40 Tagen gefällt.

1. 1,2205 g verbrauchten 38,15 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,46 pCt N = 27,85 pCt Pepton.

2. 1,1945 g verbrauchten 37,65 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 4,41 pCt N = 27,54 pCt Pepton.

Mittel:

27,69 pCt Pepton.

Der erste Niederschlag enthielt also nur 2,59 pCt und der zweite nur 3,12 pCt Pepton weniger, als das ursprüngliche Eisenpeptonat. Dieser geringe Mindergehalt entspricht annähernd dem Verluste an Pepton, welchen das Eisenpeptonat C, wie wir oben gezeigt haben, beim einmaligen Auflösen in ganz verdünnter Salzsäure, Ausfällen und Auswaschen erlitten hatte. Wir glauben daher, in diesem Falle eine Saccharatbildung ohne weiteres als ausgeschlossen annehmen zu dürfen.

Zusammensetzung des in einer mit Pepton versetzten Eisensaccharatlösung erzeugten Niederschlages.

Wie wir oben ausgeführt haben, glaubten wir aus dem ganzen Verhalten des in einer erhitzten oder längere Zeit aufbewahrten mit Zucker und Alkali bereiteten Eisenpeptonatlösung erzeugten Niederschlages schliessen zu dürfen, dass alles in demselben enthaltene Pepton oder doch wenigstens ein Teil nur mechanisch mit niedergedrungen worden sei. Es musste für uns daher von ganz besonderem Interesse sein zu konstatieren, ob bzw. wieviel der in einer mit Pepton versetzten Eisensaccharatlösung erzeugte Niederschlag Pepton enthalte.

Wir lösten zweimal je 200 g Eisensaccharat in 200 g Wasser und 15,5 g Pepton in 100 g Wasser, mischten beide Lösungen zusammen, setzten noch einige Tropfen Natronlauge und 100 g Spiritus hinzu. Das Ganze brachten wir mit destilliertem Wasser auf 1000 g. In dem einen Falle vermieden wir jede Erwärmung, im anderen erhitzten wir die Saccharatlösung mit dem Pepton und der Natronlauge eine Stunde im Dampfbad und setzten dann erst nach dem Erkalten den Alkohol und das noch

fehlende Wasser hinzu. Aus den fertigen Flüssigkeiten fällten wir durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure das Saccharat aus, wuschen chlorfrei, pressten aus und trockneten bei 100° C.

Die Niederschläge lieferten bei der Untersuchung nachstehende Zahlen:

Niederschlag aus der kalt bereiteten Lösung.

1. 1,299 g erforderten 21,9 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 2,36 pCt
N = 14,73 pCt Pepton.

2. 1,203 g verbrauchten 19,7 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 2,29 pCt
N = 14,30 pCt Pepton.

Mittel:

14,51 pCt Pepton.

Nach Erhitzen der Lösung gefällter Niederschlag.

1. 1,207 g verbrauchten 26,6 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,08 pCt
N = 19,23 pCt Pepton.

2. 1,219 g erforderten 27,3 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,14 pCt
N = 19,60 pCt Pepton.

Mittel:

19,41 pCt Pepton.

Für die auffallende Thatsache, dass der in der erhitzten Lösung erzeugte Niederschlag mehr Pepton enthält, als der aus der nicht erhitzten erhaltene, haben wir vorläufig keine stichhaltige Erklärung. Es scheint fast, als wenn in einer alkalischen Lösung, welche Eisensaccharat und Pepton oder Eisenpeptonat und Zucker enthält, immer eine teilweise Umsetzung eintritt und zwar so, dass in dem ersteren Falle Peptonat und im anderen Falle Saccharat gebildet wird. Ein Gleichgewichtszustand scheint erst nach längerem Stehen oder nach dem Erhitzen einzutreten. Unserer oben ausgesprochenen Vermutung, dass eine zuckerhaltige alkalische Peptonatlösung allmählich vollständig in Saccharat übergeht, würde dies allerdings widersprechen.

Die beiden letzten Versuche veranlassten uns noch zu einem weiteren.

Wir mischten 185 g Liquor Ferri oxychlorati, 200 g Sirupus simplex und eine Lösung von 15,5 g Pepton in 80 g Wasser, setzten etwas Natronlauge hinzu und erwärmten so lange, bis das Gemisch klar geworden war. Nach dem Erkalten neutralisierten wir mit Salzsäure, sammelten und wuschen den Niederschlag in bekannter Weise aus. Die Stickstoff- bezw. Peptonbestimmung ergab nachstehende Werte:

1. 1,198 g erforderten 25,8 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,01 pCt
N = 18,79 pCt Pepton.

2. 1,233 g verbrauchten 27,25 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,09 pCt
N 19,30 pCt Pepton.

Mittel:

19,04 pCt Pepton.

Der Peptongehalt entspricht ungefähr demjenigen des aus der erwärmten Eisensaccharat-Pepton-Lösung erhaltenen Niederschlages. Da die

Mischung ursprünglich weder Saccharat noch Peptonat enthielt, so scheint diese Thatsache für die zuletzt angedeutete Vermutung zu sprechen.

Die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchungen mögen hier ganz kurz wiederholt werden:

1. Löst man Eisenpeptonat mit Zucker und Natronlauge, so bildet sich Eisensaccharat. Diese Umsetzung tritt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erhitzen ziemlich rasch ein; ob sie eine quantitative ist, muss aber vorläufig dahingestellt bleiben.

2. Löst man Eisenpeptonat mit Hilfe von möglichst wenig Salzsäure in Wasser und versetzt man die fertige Lösung mit Zucker, so tritt gar keine oder doch nur eine ganz geringe Umsetzung in Saccharat ein.

3. Löst man Eisensaccharat in Wasser und setzt man zu dieser Lösung Pepton, so scheint eine teilweise Umsetzung des Saccharats in Peptonat zu erfolgen. Wenigstens müssen wir es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob der in einer solchen Lösung erzeugte Niederschlag das Pepton nur mechanisch mit niedergedrückt hat oder ob er es chemisch gebunden enthält.

Ferrum albuminatum solubile.

pCt Feuchtigkeit	1 Best.	5,10
pCt Glührückstand	8 „	24,80—30,15
pCt Fe	29 „	20,11—22,61

Ferrum albuminatum cum Natrio citrico.

pCt Feuchtigkeit	1 Best.	3,10
pCt Na ₂ O	1 „	2,325
pCt Glührückstand	19 „	24,90—36,50
pCt Fe	31 „	14,51—16,32

Ferrum carbonicum saccharatum.

pCt Fe	2 Best.	9,34—10,02
--------	---------	------------

Ferrum dextrinatum oxydatum.

	10 pCt		3 pCt	
pCt Glührückstand	6 Best.	16,72—19,85	— Best.	—
pCt Fe	9 „	10,57—11,94	2 „	2,74—3,64
pCt Na ₂ O	2 „	0,00248— 0,031	1 „	0,0054

Ferrum dextrinatum oxydatum verum.

(Alkalifrei nach *E. Dieterich*).

pCt Glührückstand	1 Best.	4,46
pCt Fe	1 „	2,99
pCt Na ₂ O	1 „	0,0093

Ferrum dialysatum cum Natrio citrico.

pCt Feuchtigkeit	1 Best.	2,10
pCt Fe	1 „	32,90

Ferrum lactosaccharatum oxydatum.

pCt Fe	3 Best.	10,81—10,85
pCt Na ₂ O	1 „	0,155

Ferrum mannitatum oxydatum.

	40 pCt	
pCt Fe	3 Best.	40,74—42,70
	10 pCt	
pCt Fe	1 Best.	10,60

Ferrum peptonatum oxydatum.

pCt Glührückstand	14 Best.	37,52—43,10
pCt Fe	34 „	25,06—25,73

Ferrum peptonatum cum Ammonio citrico.

pCt Fe	1 Best.	18,27
--------	---------	-------

Ferrum saccharatum oxydatum.

	3 pCt		10 pCt	
pCt Feuchtigkeit	1 Best.	1,16	— Best.	—
pCt Glührückstand	7 „	4,50—6,20	12 „	15,45—25,75
pCt Fe	17 „	2,69—3,64	32 „	9,69—11,72
pCt Na ₂ O	1 „	0,0012	1 „	0,2945

Ferro-Manganum peptonatum.

pCt Glührückstand	20 Best.	23,47—27,85
pCt Fe	33 „	14,92—16,73
pCt Mn	32 „	2,74— 3,11

Ferro-Manganum saccharatum.

pCt Glührückstand	11 Best.	15,14—24,60
pCt Fe	15 „	9,94—10,92
pCt Mn	15 „	1,46— 2,13

Ferro-Manganum saccharatum liquidum.

pCt Glührückstand	3 Best.	8,62—10,35
pCt Fe	7 „	4,36— 5,49
pCt Mn	5 „	0,51— 0,87

* * *

Die mitunter grossen Unterschiede in den Eisenwerten bei den trocknen Eisenpräparaten kommen daher, dass sich beim Auswaschen der Niederschläge etwas Eisen im Waschwasser löst; diese Verluste können natürlich nicht genau berechnet werden und daher rühren die Schwankungen.

**Liquores Ferri.**

Die Untersuchung der verschiedenen Eisenflüssigkeiten und die genaue Charakterisierung derselben sind notwendig geworden, weil sich bei dem offenen Verkauf der verschiedenen Sorten im Zwischenhandel

Unregelmässigkeiten ergeben haben. Es wird jetzt jeder einzelne Fabrikationsposten untersucht, um jeden Augenblick aus den Büchern be- weisen zu können, von welcher Nummer der Konsument bekommen hat; stimmen dann bei der Wiederuntersuchung einer uns eingesandten Probe die Werte nicht, so haben wir die Gewissheit, wer die Schuld daran trägt. Die Schwankungen in den Eisenwerten müssen auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden, die wir bereits für die Trockenpräparate an- gaben.

Liquor Ferri albuminati D. A. III.

Spez. Gew. b. 15° C	29 Best.	0,986—0,998
pCt Trockenrückstand	6 „	1,70 —4,16
pCt Glührückstand	6 „	0,52 —0,92
pCt Fe	12 „	0,350—0,533
pCt Na ₂ O	3 „	0,010—0,028
pCt Na ₂ SO ₄	1 „	0,046
pCt Alkalisalze	4 „	0,020—0,25
pCt mit Spiritus fällbar	1 „	3,51

Liquor Ferri albuminati klar versüsst.

Spez. Gew. b. 15° C	26 Best.	1,035— 1,0435
pCt Trockenrückstand	6 „	14,39 —15,60

Liquor Ferri albuminati trübe unversüsst.

Spez. Gew. b. 15° C	15 Best.	0,987—0,999
pCt Trockenrückstand	3 „	2,00 —2,99
pCt Glührückstand	3 „	0,60 —0,87
pCt Fe	2 „	0,42
pCt Alkalisalze	2 „	0,10—0,27

Liquor Ferri albuminati trübe versüsst.

Spez. Gew. b. 15° C	6 Best.	1,033—1,0433
pCt Trockenrückstand	1 „	15,34

Liquor Ferri dialysati.

Spez. Gew. b. 15° C	116 Best.	1,033—1,056
pCt H Cl	446 „	0,584—0,657
pCt Fe	75 „	3,40 —3,75

Liquor Ferri dialysati Ph. Aust. VII.

Spez. Gew. b. 15° C.	8 Best.	1,0325—1,0465
pCt H Cl	12 „	0,238 —0,255
pCt Fe	20 „	3,50 —3,71
pCt Trockenrückstand	6 „	4,92 —5,30

Liquor Ferri peptonati unversüsst.

Spez. Gew. b. 15° C	6 Best.	1,000—1,0063
pCt Trockenrückstand	1 „	3,54
pCt Fe	3 „	0,40 —0,44
pCt H Cl	2 „	0,003—0,018

Liquor Ferri peptonati versüsst.

Spez. Gew. b. 15° C	18 Best.	1,0362— 1,053
pCt Trockenrückstand	3 „	12,50 —14,72

Liquor Ferro-Mangani peptonati unversüsst.

Spez. Gew. b. 15° C	26 Best.	1,017—1,025
pCt Trockenrückstand	6 „	5,87 —6,74
pCt Glührückstand	3 „	0,996—1,075
pCt Fe	3 „	0,571—0,602
pCt Mn	3 „	0,114—0,144
pCt Alkohol	1 „	5,78

Liquor Ferro-Mangani peptonati versüsst.

Spez. Gew. b. 15° C.	137 Best.	1,045— 1,0636
pCt Trockenrückstand	44 „	14,37 —17,79
pCt Glührückstand	2 „	0,864— 0,868
pCt Fe	2 „	0,521— 0,531
pCt Mn	2 „	0,076— 0,079

Liquor Ferro-Mangani saccharati.

Spez. Gew. b. 15° C.	140 Best.	1,0565— 1,0665
pCt Trockenrückstand	39 „	18,71 —19,93
pCt Glührückstand	4 „	1,104 — 1,605
pCt Fe	2 „	0,54 — 0,55
pCt Mn	2 „	0,115 — 0,133
pCt Alkohol	2 „	18,80 —18,90
pCt Invertzucker	1 „	16,52
pCt Rohrzucker	1 „	15,726

Tinctura Ferri composita, „Marke Dieterich“.

Spez. Gew. b. 15° C	23 Best.	1,045— 1,054
pCt Trockenrückstand	5 „	16,74 —18,45

Manganum saccharatum oxydatum.

	1 Best.	3 pCt	10 Best.	10 pCt
pCt Mn	1 Best.	3,36	10 Best.	8,35—12,63
pCt Glührückstand	— „	—	20 „	12,60—16,30

Oxymel Scillae.**a) simplex**

pCt Essigsäure	15 Best.	0,585—1,16
----------------	----------	------------

b) decemplex

pCt Essigsäure	36 Best.	7,32—11,70
----------------	----------	------------

Oleum Hyoscyami.

Enthält Oleum Hyoscyami wirksame Bestandteile? *)

Der Grund, dass man in der modernen Medizin über die Wirksamkeit besagten Präparates Zweifel hegt, mag zumeist darin liegen, dass wir hier eine der ältesten und gewiss nicht der rationellsten Arzneiformen vor uns haben. Vor ungefähr 5 Jahren wurde zwar von einer angeblichen Vergiftung durch Oleum Hyoscyami berichtet (wo? ist uns nicht mehr erinnerlich) und damit eigentlich ein Gehalt des Öles an narkotischen Stoffen dokumentiert; da jene Notiz aber einfach das Faktum ohne alle Nebenumstände enthielt, so schien uns eine quantitative Bestimmung des Hyoscyamins im Öl eine ebenso interessante wie dankbare Aufgabe.

Wir wandten hierzu das von uns für die Alkaloidbestimmung bei den narkotischen Extrakten aufgestellte Verfahren**) an und wählten als Untersuchungsobjekt das seit mehreren Jahren von uns in den Handel gebrachte Oleum Hyoscyami duplex aus.

500,0 Olei Hyoscyami duplicis

schüttelten wir 4mal mit je

200,0 Spiritus,

gtt. 4 Acidi sulfurici diluti

aus, dampften die filtrierten Ausschüttelungen in tarierter Schale bei sehr gelinder Wärme (50—60°) bis auf

10,0 ab, brachten den Rückstand mit

50 ccm Aquae

in einen Glascylinder, schüttelten kräftig durch, liessen einige Augenblicke absetzen und filtrierten durch genässtes Filter. Den im Cylinder verbliebenen Rückstand behandelten wir in der gleichen Weise mit

50 ccm Aquae.

Die vereinigten, sauer reagierenden Filtrate verdunsteten wir ebenfalls bei gelinder Wärme (50—60°), verrieben damit

0,2 Calcariae causticae e marmore,

fügten nach einigen Minuten noch

15,0 Calcariae causticae e marmore pulv.

hinzu, brachten, ganz wie wir es in der oben angezogenen Arbeit beschrieben, das gut gemischte Pulver in den Apparat und extrahierten mit Äther.

Den Ätherauszug versetzten wir mit

1 ccm Aquae,

dampften bei einer Temperatur, welche 30° nicht überstieg, sehr vorsichtig bis auf ein Gewicht von

*) Helfenb. Annal. 1886, 34.

**) Helfenb. Annal. 1886, 13 u. dies. Dezennium S. 255.

1,5 ein, setzten zunächst
 0,5 cem Spiritus diluti
 und dann
 10 cem Aquae
 hinzu.

Nach Hinzufügen von
 gtt. 1 Rosolsäurelösung (1 : 100 Spir. dil.)
 titrierten wir und verbrauchten

3,5 cem Hundertstel-Normalschwefelsäure.

Da 1 cem Hundertstel-Säure gleich ist 0,00289 Hyoscyamin,
 so ergibt sich für 500,0 Oleum Hyoscyami duplex
 0,010115 Hyoscyamin.

500,0 Ol. Hyosc. dupl. entsprechen 100,0 Herb. sicc.

500,0 trockenes Kraut (= 2500,0 frisch) geben 100 Extrakt.

Obige Ausbeute an Hyoscyamin mit 5 multipliziert wäre daher der
 prozentische Hyoscyamin-Gehalt des Extraktes :

$$0,010115 \times 5 = 0,050575 \text{ pro } 100,0 \text{ Extr.}$$

Wie wir früher sahen, enthält aber das Extrakt 0,75 pCt im Minimum,
 so dass demnach das Öl nur ca. den 15. Teil des im Kraut enthaltenen
 Hyoscyamin gelöst hatte.

In einem zweiten Versuch konstatierten wir durch die Identitätsreaktionen,
 dass wir thatsächlich Hyoscyamin vor uns hatten.

Der Beweis für die Wirksamkeit des Oleum Hyoscyami dürfte damit
 wohl erbracht sein; ferner dürfen wir unsere schon früher ausgesprochene
 Ansicht bestätigt finden, dass der Schwerpunkt bei diesem Präparat nicht
 in der grünen Farbe, sondern in der Verwendung guter Materialien und in
 einer rationellen Bereitungsweise liegt.

Die Lösung der letzteren Frage gedenken wir zum Gegenstand einer
 weiteren Studie zu machen und hoffen, bald über die Resultate derselben
 berichten zu können.

November 1886.

Verbessertes Verfahren für die Herstellung von Oleum Hyoscyami.

Wir hatten durch Versuche festgestellt, dass sich verschiedene reine
 Alkaloide bei gelindem Erwärmen leicht in Öl lösten und dass dies bei
 den Salzen nicht oder vielleicht nur spurenweise der Fall war. Wir
 mussten daraus schliessen, dass das Öl das im Bilsenkraut als Salz ent-
 haltene Alkaloid nicht aufnehmen könne, wohl aber dann, wenn vorher
 eine Zerlegung des Alkaloidsalzes vorgenommen würde.

Wir stellten zu dem Zweck vor allem fest, wie viel Ammoniak nötig war, um 100 g Pulv. herb. Hyoscyami gross., welche wir eine Stunde vorher in Wasser suspendiert hatten, zu neutralisieren, und fanden 0,20 g hierzu hinreichend.

Wir vermischten nun

a) 20,0 Liquoris Ammonii caustici,

750,0 Spiritus,

benetzten damit

1000,0 Herbae Hyoscyami gr. m. pulv.,

drückten das feuchte Pulver in eine Porzellanbüchse fest ein, verbanden dieselbe mit Pergamentpapier und liessen 12 Stunden stehen.

In einer grösseren Porzellanschale übergossen wir dann dieses Pulver mit

5000,0 Olei Olivarum Provinc.,

rührten gut durch und erhitzten unter zeitweiligem Rühren 2 Stunden lang im Dampfbad bei einer Temperatur von 90—95°.

Wir pressten dann aus und filtrierten.

b) Wir arbeiteten in denselben Verhältnissen wie bei a, digerierten aber die Masse 10 Stunden lang in einer Temperatur von nur 50—60°, pressten dann aus und filtrierten.

Die Einwirkung der Temperatur durch 2 Versuche zu studieren sahen wir uns veranlasst, nachdem wir die Leichtzersetzlichkeit der Alkaloide durch höhere Temperatur bei der Untersuchung der narkotischen Extrakte kennen gelernt hatten.

Die gewonnenen Öle untersuchten wir nach der im vorigen Artikel angegebenen Methode und bekamen folgende Zahlen:

a) 500,0 Olei Hyoscyami dupl. enthält 0,01936 Hyoscyamin,

b) 500,0 „ „ „ „ 0,02774 „

Durch das mit Ammoniak bewirkte Aufschliessen des Hyoscyaminsalzes in Kraut und vorsichtige Anwendung der Temperatur enthält b fast dreimal so viel Hyoscyamin wie das Oleum Hyoscyami duplex, welches nach der Methode der Pharmakopöe bereitet wurde und laut vorigen Artikels eine Ausbeute von nur 0,010115 Hyoscyamin pro 500,0 Oleum duplex gab.

Wir gestatten uns nun, die neue Methode b hierdurch zu empfehlen und betonen als einen ihrer weiteren Vorzüge, dass man durch die Ammoniak-Neutralisation das Feuer des Chlorophyllgrün ganz eminent erhöht und dementsprechend ein lebhaft grünes Öl erhält.



Pulpa Tamarindorum depurata.

Tabelle 12.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Gesamtzahl der Bestimmungen	pCt Wasser	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	pCt freie Weinsäure	pCt Invertzucker	pCt Cellulose
D. A. III.....	322	$\frac{59}{32,25 - 39,45}$	$\frac{54}{1,54 - 2,50}$	$\frac{28}{30,00 - 61,80}$	$\frac{61}{9,00 - 13,50}$	$\frac{63}{35,06 - 51,00}$	$\frac{57}{2,50 - 4,55}$
concentrata	172	$\frac{31}{15,55 - 25,62}$	$\frac{27}{1,65 - 2,97}$	$\frac{14}{28,16 - 52,76}$	$\frac{35}{12,00 - 15,00}$	$\frac{33}{40,00 - 62,81}$	$\frac{32}{3,00 - 5,00}$
Ph. Aust. VII	5	$\frac{1}{29,75}$	$\frac{1}{1,90}$	—	$\frac{1}{13,12}$	$\frac{1}{56,82}$	$\frac{1}{2,75}$
concentrata Ph. Aust. VII	5	$\frac{1}{21,22}$	$\frac{1}{1,77}$	—	$\frac{1}{13,50}$	$\frac{1}{60,40}$	$\frac{1}{2,55}$
Sämtliche Bestimmungen	749						

Pulveres.*)

Der unverhältnismässig niedrige Preis, mit welchem gewisse Drogenhandlungen ihre groben Pulver, die sogenannten Viehpulver, in den Listen aufführen und die naive Erklärung eines Drogenhauses in der Pharmaceutischen Zeitung, dass die Grossisten, neben anderen Ursachen, durch die Verwendung der Pressrückstände zu Viehpulvern in den Stand gesetzt würden, die Tinkturen billig zu liefern, veranlasste uns, den groben Pulvern unsere Aufmerksamkeit zu schenken. Wir liessen uns durch einen befreundeten Apotheker verschiedene derartige Pulver von zwei Drogenhäusern besorgen und stellten uns ausserdem aus den entsprechenden Drogen selbst grobe Pulver her. Die ganze Reihe unterzogen wir einer eingehenden Prüfung und zwar bestimmten wir ausser dem Wasser, der Asche und dem Kaliumkarbonat in 100 Teilen Asche noch das Wasserlösliche, das in verdünntem Alkohol und das in Alkohol von 90 pCt Lösliche. Asche und lösliche Teile rechneten wir auf wasserfreies Pulver um. Die löslichen Teile bestimmten wir in der Weise, dass wir 20 g Pulver mit 200 ccm Lösungsmittel 5 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen liessen und nach dem Absetzen etwa 100 ccm Flüssigkeit abfiltrierten. Nachdem wir das spezifische Gewicht des Filtrates bestimmt hatten, dampften wir je 20 ccm in einer Platinschale ein, trockneten bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht und wogen.

Bei der Berechnung setzten wir die 20 ccm Filtrat gleich 1 g Substanz. Die als „lösliche Teile“ angegebenen pCt-Zahlen sind demnach nur als relative zu betrachten. Ausserdem bestimmten wir das spezifische Gewicht der Auszüge, um dadurch vielleicht Anhaltspunkte zu einer einfachen indirekten Extraktbestimmung zu erlangen. Die geringsten Unterschiede bedingten aber eine so grosse Differenz im Extraktgehalte, dass wir die Bestimmung des spezifischen Gewichtes zur indirekten Extraktbestimmung nicht empfehlen können. Aus diesem Grunde und ausserdem, um die Tabellen nicht unübersichtlich zu machen, haben wir die entsprechenden Zahlen nicht mit aufgeführt.

Im Anschluss an die groben Pulver untersuchten wir auch eine grössere Anzahl feine Pulver in derselben Weise.

Alle mit H bezeichneten Pulver sind hier hergestellt, die anderen stammen von verschiedenen Firmen.

In den umstehenden Tabellen 13 und 14 sind die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt.

*) Helfenb. Annalen 1893, 104.

Tabelle 13.

Pulver, grüblliche.

Vergleich mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Pulver: A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Pulver. Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Pulvis grossus	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	pCt Verlust bei 1000 C	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	pCt in Wasser lösliche Teile	pCt in verdünntem Alkohol von 68 pCt lösliche Teile	pCt in Alkohol von 90 pCt lösliche Teile	Besondere Bemerkungen
Aloë's	H	6	$\frac{1}{8,97}$	$\frac{1}{0,77}$	$\frac{1}{47,58}$	$\frac{1}{40,70}$	$\frac{1}{81,84}$	$\frac{1}{97,80}$	—
	A & B	12	$\frac{2}{7,31-9,43}$	$\frac{2}{1,09-1,25}$	$\frac{2}{33,66-44,04}$	$\frac{2}{55,49-55,67}$	$\frac{2}{95,94-97,72}$	$\frac{2}{95,92-96,68}$	—
Corticis Cascarillae	H	6	$\frac{1}{7,85}$	$\frac{1}{20,37}$	$\frac{1}{6,37}$	$\frac{1}{6,72}$	$\frac{1}{10,31}$	$\frac{1}{6,97}$	—
	A & B	12	$\frac{2}{6,87-8,18}$	$\frac{2}{24,95-42,19}$	$\frac{2}{4,38-4,54}$	$\frac{2}{4,72-6,64}$	$\frac{2}{6,38-8,87}$	$\frac{2}{3,81-6,58}$	—
" Chinae	H	6	$\frac{1}{11,25}$	$\frac{1}{4,54}$	$\frac{1}{20,26}$	$\frac{1}{19,10}$	$\frac{1}{28,93}$	$\frac{1}{17,92}$	—
	A	6	$\frac{1}{9,52}$	$\frac{1}{24,20!}$	$\frac{1}{1,80!}$	$\frac{1}{7,51!}$	$\frac{1}{11,71!}$	$\frac{1}{7,02!}$	—
B	6	$\frac{1}{9,65}$	$\frac{1}{4,02}$	$\frac{1}{16,83}$	$\frac{1}{8,66!}$	$\frac{1}{15,11!}$	$\frac{1}{10,73!}$	—	

Fortsetzung von Tabelle 13.

Pulver, gröbliche.

Vergleich mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Pulver; A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Pulver.
Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Pulvis grossus	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	pCt Verlust bei 100° C	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	pCt in Wasser lösliche Teile	pCt in verdünntem Alkohol von 68 pCt lösliche Teile	pCt in Alkohol von 90 pCt lösliche Teile
Cortidis Frangulae	H	6	$\frac{1}{13,05}$	$\frac{1}{5,57}$	$\frac{1}{8,55}$	$\frac{1}{24,09}$	$\frac{1}{30,79}$	$\frac{1}{19,29}$
	A & B	12	$\frac{2}{10,00-11,07}$	$\frac{2}{10,27-12,06}$	$\frac{2}{3,45-4,22}$	$\frac{2}{18,66-18,89}$	$\frac{2}{22,84-23,58}$	$\frac{2}{13,94-15,61}$
Foliorum Belladonnae	H	6	$\frac{1}{4,99}$	$\frac{1}{16,61}$	$\frac{1}{45,51}$	$\frac{1}{30,47}$	$\frac{1}{21,26}$	$\frac{1}{11,38}$
	A & B	12	$\frac{2}{11,54-12,03}$	$\frac{2}{15,04-15,19}$	$\frac{2}{29,53-37,46}$	$\frac{2}{27,32-27,74}$	$\frac{2}{20,94-21,14}$	$\frac{2}{11,86-11,89}$
" Digitalis	H	6	$\frac{1}{4,41}$	$\frac{1}{11,21}$	$\frac{1}{39,72}$	$\frac{1}{36,72}$	$\frac{1}{37,03}$	$\frac{1}{19,30}$
	A & B	12	$\frac{2}{11,93-12,77}$	$\frac{2}{9,49-13,25}$	$\frac{2}{35,23-35,82}$	$\frac{2}{33,87-35,71}$	$\frac{2}{31,95-33,78}$	$\frac{2}{18,15-19,81}$

Foliorum Trifolii.....	H	6	$\frac{1}{3,48}$	$\frac{1}{10,19}$	$\frac{1}{58,76}$	$\frac{1}{38,80}$	$\frac{1}{35,35}$	$\frac{1}{16,31}$
	B & C	12	2	2	2	2	2	2
Fructuum Juniperi.....	H	6	$\frac{1}{17,22}$	$\frac{1}{3,47}$	$\frac{1}{48,07}$	$\frac{1}{42,22}$	$\frac{1}{45,74}$	$\frac{1}{37,25}$
	B & C	12	2	2	2	2	2	2
Herbae Absinthii.....	H	6	$\frac{1}{5,82}$	$\frac{1}{24,31}$	$\frac{1}{8,27}$	$\frac{1}{21,79}$	$\frac{1}{16,72}$	$\frac{1}{8,33}$
	B & C	12	2	2	2	2	2	2
Radices Angelicae.....	H	6	$\frac{1}{9,75}$	$\frac{1}{11,07}$	$\frac{1}{19,05}$	$\frac{1}{38,39}$	$\frac{1}{33,32}$	$\frac{1}{20,94}$
	A & B	12	2	2	2	2	2	2
" Belladonnae.....	H	6	$\frac{1}{7,29}$	$\frac{1}{9,04}$	$\frac{1}{87,89}$	$\frac{1}{25,62}$	$\frac{1}{17,17}$	$\frac{1}{8,14}$
	A & B	12	2	2	2	2	2	2
			10,94—11,03	14,05—22,28	8,65—20,41	18,32—23,74	11,15—16,28	6,01—8,70
			12,17—13,34	9,43—18,49	2,92—20,19	31,60—38,39	24,56—31,95	17,08—20,26
			9,73—10,58	11,38—12,26	35,80—35,85	31,56—33,24	25,94—28,66	14,48—18,11
			9,95—11,11	4,09—4,81	39,80—42,28	30,15—38,03	35,15—40,86	27,45—36,01
			10,28—12,32	9,55—11,67	24,86—34,40	25,80—30,14	19,36—21,59	9,26—11,68

Fortsetzung von Tabelle 13.

Pulver, gröbliche.

Vergleich mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Pulver; A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Pulver.
Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	pCt Verlust bei 100° C	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	pCt in Wasser lösliche Teile	pCt in verdünntem Alkohol von 68 pCt lösliche Teile	pCt in Alkohol von 90 pCt lösliche Teile
Pulvis grossus	H	6	$\frac{1}{6,26}$	$\frac{1}{4,30}$	$\frac{1}{22,21}$	$\frac{1}{42,72}$	$\frac{1}{39,87}$	$\frac{1}{28,32}$
	A & B	12	$\frac{2}{11,22-12,08}$	$\frac{2}{4,59-5,00}$	$\frac{2}{13,73-18,06}$	$\frac{2}{40,49-45,04}$	$\frac{2}{37,22-42,11}$	$\frac{2}{27,28-31,64}$
Radix Gentianae	H	6	$\frac{1}{16,29}$	$\frac{1}{7,59}$	$\frac{1}{31,03}$	$\frac{1}{47,09}$	$\frac{1}{26,49}$	$\frac{1}{14,44}$
	A & B	12	$\frac{2}{14,79-15,33}$	$\frac{2}{9,95-13,30}$	$\frac{2}{8,47-12,63}$	$\frac{2}{47,77-57,50}$	$\frac{2}{30,73-34,38}$	$\frac{2}{12,87-14,25}$
" Helenii	H	6	$\frac{1}{12,80}$	$\frac{1}{7,36}$	$\frac{1}{9,58}$	$\frac{1}{25,20}$	$\frac{1}{24,14}$	$\frac{1}{11,87}$
" Hydrastis canadensis	A & B	12	$\frac{2}{8,57-10,75}$	$\frac{2}{14,14-14,26}$	$\frac{2}{2,86-3,29}$	$\frac{2}{20,67-21,06}$	$\frac{2}{20,04-20,72}$	$\frac{2}{10,47-11,15}$

Radiciſ Levistici	H	6	$\frac{1}{6,63}$	$\frac{1}{7,26}$	$\frac{1}{15,53}$	$\frac{1}{50,29}$	$\frac{1}{44,83}$	$\frac{1}{30,26}$
	A & B	12	$\frac{2}{13,12}$	$\frac{2}{9,61}$	$\frac{2}{6,00}$	$\frac{2}{40,66}$	$\frac{2}{35,22}$	$\frac{2}{22,93}$
" Liquritiſe hispanice	H	6	$\frac{1}{5,10}$	$\frac{1}{7,11}$	$\frac{1}{21,87}$	$\frac{1}{28,30}$	$\frac{1}{26,46}$	$\frac{1}{11,48}$
	A & B	12	$\frac{2}{9,99}$	$\frac{2}{7,47}$	$\frac{2}{15,21}$	$\frac{2}{25,85}$	$\frac{2}{24,55}$	$\frac{2}{14,15}$
" russice	H	6	$\frac{1}{12,38}$	$\frac{1}{11,71}$	$\frac{1}{13,83}$	$\frac{1}{36,12}$	$\frac{1}{32,18}$	$\frac{1}{16,89}$
	A & B	12	$\frac{2}{10,92}$	$\frac{2}{5,52}$	$\frac{2}{14,19}$	$\frac{2}{28,09}$	$\frac{2}{25,59}$	$\frac{2}{15,26}$
" Pimpinellae	H	6	$\frac{1}{12,15}$	$\frac{1}{22,39}$	$\frac{1}{1,54}$	$\frac{1}{19,38}$	$\frac{1}{15,59}$	$\frac{1}{9,44}$
	A & B	12	$\frac{2}{11,00}$	$\frac{2}{15,65}$	$\frac{2}{3,48}$	$\frac{2}{17,53}$	$\frac{2}{12,69}$	$\frac{2}{7,92}$
" Ratanhiae	H	6	$\frac{1}{12,77}$	$\frac{1}{3,58}$	$\frac{1}{19,90}$	$\frac{1}{17,65}$	$\frac{1}{38,37}$	$\frac{1}{35,25}$
	A & B	12	$\frac{2}{11,36}$	$\frac{2}{11,98}$	$\frac{2}{6,05}$	$\frac{2}{11,43}$	$\frac{2}{29,60}$	$\frac{2}{26,48}$

Fortsetzung von Tabelle 13.

Pulver, gröbliche.

Vergleich mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Pulver; A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Pulver.
Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	pCt Verlust bei 1000 C	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	pCt in Wasser lösliche Teile	pCt in verdünntem Alkohol von 68 pCt lösliche Teile	pCt in Alkohol von 90 pCt lösliche Teile
Pulvis grossus	H	6	$\frac{1}{12,21}$	$\frac{1}{8,00}$	$\frac{1}{29,94}$	$\frac{1}{41,86}$	$\frac{1}{46,81}$	$\frac{1}{28,70}$
	A & B	12	$\frac{2}{9,42-11,19}$	$\frac{2}{5,94-14,13}$	$\frac{2}{12,88-20,44}$	$\frac{2}{24,43-39,91}$	$\frac{2}{36,48-47,83}$	$\frac{2}{27,44-34,47}$
Radicis Rhei.....	H	6	$\frac{1}{10,13}$	$\frac{1}{14,63}$	$\frac{1}{2,20}$	$\frac{1}{12,32}$	$\frac{1}{9,29}$	$\frac{1}{4,50}$
	A & B	12	$\frac{2}{8,97-9,10}$	$\frac{2}{16,42-17,90}$	$\frac{2}{2,70-2,93}$	$\frac{2}{12,52-17,16}$	$\frac{2}{9,40-9,50}$	$\frac{2}{3,68-5,60}$
" Sarsaparillae	H	6	$\frac{1}{9,55}$	$\frac{1}{7,04}$	$\frac{1}{13,64}$	$\frac{1}{27,86}$	$\frac{1}{31,29}$	$\frac{1}{22,52}$
	A & B	12	$\frac{2}{10,06-11,30}$	$\frac{2}{6,03-8,60}$	$\frac{2}{6,66-13,23}$	$\frac{2}{29,76-32,88}$	$\frac{2}{33,71-35,08}$	$\frac{2}{24,88-29,88}$
" Senegae.....	A & B	12						

Radix Taraxaci	H	6	$\frac{1}{6,45}$	$\frac{1}{6,85}$	$\frac{1}{15,46}$	$\frac{1}{44,55}$	$\frac{1}{22,74}$	$\frac{1}{9,62}$
	A & B	12	$\frac{2}{12,87-13,03}$	$\frac{2}{9,82-11,45}$	$\frac{2}{4,31-5,93}$	$\frac{2}{46,34-46,56}$	$\frac{2}{23,22-25,70}$	$\frac{2}{11,15-12,27}$
" Valerianae	H	6	$\frac{1}{7,56}$	$\frac{1}{14,53}$	$\frac{1}{5,81}$	$\frac{1}{26,99}$	$\frac{1}{21,42}$	$\frac{1}{8,00}$
	A & B	12	$\frac{2}{9,09-9,22}$	$\frac{2}{23,76-28,59}$	$\frac{2}{1,21-1,50}$	$\frac{2}{11,66-19,99}$	$\frac{2}{10,12-16,69}$	$\frac{2}{5,28-10,13}$
Rhizomatis Calami	H	6	$\frac{1}{12,67}$	$\frac{1}{6,53}$	$\frac{1}{11,54}$	$\frac{1}{22,87}$	$\frac{1}{19,86}$	$\frac{1}{12,65}$
	A & B	12	$\frac{2}{12,85-14,48}$	$\frac{2}{4,88-5,22}$	$\frac{2}{14,57-19,23}$	$\frac{2}{20,17-25,24}$	$\frac{2}{19,00-19,62}$	$\frac{2}{11,25-13,48}$
Tuberum Jalapae	H	6	$\frac{1}{4,81}$	$\frac{1}{4,86}$	$\frac{1}{47,85}$	$\frac{1}{27,39}$	$\frac{1}{24,21}$	$\frac{1}{9,71}$
	A & B	12	$\frac{2}{10,06-11,80}$	$\frac{2}{4,74-8,13}$	$\frac{2}{29,57-49,18}$	$\frac{2}{23,34-29,85}$	$\frac{2}{24,32-33,74}$	$\frac{2}{14,48-24,57}$
Gesamtzahl der Bestimmungen		468						

Foliorum Sennae Tinevelly	H	43	13	13	11	1	1	1	3
			4,20—14,50	9,70—16,77	10,01—22,36	34,41	23,58	13,87	60,48—134,88
Herbae Belladonnae	C—G	28	4	4	4	4	4	4	4
			10,91—12,86	11,71—15,01	15,39—25,58	35,42—36,28	23,10—25,95	13,44—14,58	67,20—134,40
Conii	H	31	9	9	9	—	—	—	4
			6,50—12,25	8,80—15,10	24,11—46,88	—	—	—	114,75—121,50
Digitalis	C—G	38	11	11	10	1	1	1	3
			6,20—14,95	12,50—18,60	29,62—40,11	42,19	26,70	17,98	33,60—111,52
Hyoscyami	H	27	4	4	4	4	4	4	3
			10,95—13,19	14,50—19,59	26,34—35,02	32,57—40,80	16,47—25,88	9,10—15,00	60,48—268,80
Hyoscyami	C—G	72	21	21	21	1	1	1	6
			3,80—13,57	7,20—13,67	16,78—47,97	37,17	38,55	25,74	47,04—155,25
Hyoscyami	H	34	5	5	5	5	5	5	4
			11,07—13,25	8,45—10,97	21,79—54,59	31,09—38,30	33,13—39,00	20,89—29,58	80,64—268,80
Hyoscyami	C—G	50	14	14	14	1	1	1	5
			5,83—10,45	19,05—32,47	9,55—39,90	31,50	21,23	12,98	53,12—148,50
Hyoscyami	H	34	5	5	5	5	5	5	4
			8,97—11,74	14,80—36,01	8,32—27,03	22,65—35,73	14,24—28,15	7,19—19,22	94,08—201,60

Fortsetzung von Tabelle 14.

Pulver, feine.

Vergleich mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Pulver; C, D, E, F und G bedeuten von anderen Firmen bezogene Pulver.
Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	pCt Verlust bei 100° C	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	pCt in Wasser lösliche Teile	pCt in verdünntem Alkohol von 68 pCt lösliche Teile	pCt in Alkohol von 90 pCt lösliche Teile	Feinheit-grad μ (Maximalzahlen)
Pulvis subtilis									
Herbae Meliloti	H	24	8	8	2	1	1	1	3
			6,25—13,55	6,15—27,35	4,41—28,82	33,96	23,82	14,13	53,76—155,25
Radices Altheae	C—G	34	5	5	5	5	5	5	4
			11,68—14,24	9,59—19,23	5,15—28,22	29,32—41,15	19,33—29,88	10,44—18,90	107,52—201,60
" Iridis	H	25	7	7	5	1	1	1	3
			5,15—12,65	4,80—11,70	2,13—28,13	36,09	21,48	11,39	20,16—162,00
" Liquiritiae hispanicae	C—G	40	6	6	6	6	6	6	4
			10,61—12,76	5,23—7,35	12,87—26,53	28,28—38,51	17,41—26,00	7,06—15,29	26,88—80,64
" Iridis	H	21	8	8	5	—	—	—	—
			3,60—12,05	3,35—4,90	19,53—34,07	—	—	—	—
" Liquiritiae hispanicae	H	6	1	1	1	1	1	1	—
			7,75	7,88	23,09	32,84	31,44	13,11	—
" Iridis	CDF	18	3	3	3	3	3	3	—
			9,55—10,46	5,13—9,93	17,06—22,25	20,95—32,99	20,15—29,88	8,78—10,88	—

H	76	29	29	11	1	1	1	4
		3,90—13,50	4,80—6,55	11,18—29,61	41,41	35,49	20,87	41,60—189,00
C—G	34	5	5	5	5	5	5	4
		10,67—12,04	5,18—7,34	23,97—28,27	27,93—43,70	27,05—36,06	16,06—20,29	87,36—118,40
"	30	5	5	5	5	5	5	—
		8,52—9,80	6,09—18,04	10,89—25,09	27,54—35,22	29,64—48,81	21,72—41,87	—
H	63	20	20	14	1	1	1	6
		4,45—12,00	7,80—14,70	12,90—31,80	45,01	46,71	33,34	53,76—168,75
C—G	34	5	5	5	5	5	5	4
		8,92—10,59	9,99—17,15	11,02—21,20	37,28—43,32	41,92—48,22	34,59—40,42	53,76—201,60
H	12	1	1	1	1	7	1	—
		7,37	11,57	21,09	38,00	39,90—41,80	29,95	—
C—G	30	5	5	5	5	5	5	—
		9,85—11,77	10,47—15,87	13,61—16,28	35,71—42,45	39,80—44,85	32,26—37,37	—
C D	2	—	—	—	—	—	—	2
		—	—	—	—	—	—	67,20—120,96
H	34	11	11	—	—	—	pCufettesÖl	12
		6,04—14,50	5,05—6,95	—	—	—	—	0,63—5,26

Radicis Liquiritiae russicae.

" Rhapontici

" Rhei I

" " II

" " austriaci

Secalis cornuti

Fortsetzung von Tabelle 14.

Pulver, feine.

Vergleiche mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Pulver, C, D, E, F und G bedeuten von anderen Firmen bezogene Pulver.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Pulvis subtilis	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	pCt Verlust bei 100° C	pCt Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	pCt in Wasser lösliche Teile	pCt in verdünntem Alkohol von 68 pCt lösliche Teile	pCt in Alkohol von 90 pCt lösliche Teile	Feinheitsgrad μ (Maximalzahlen)
Seminis Foeniculi.....	H	17	$\frac{6}{9,95 - 13,55}$	$\frac{6}{7,82 - 9,05}$	$\frac{4}{23,83 - 30,86}$	—	—	—	$\frac{1}{142,00}$
" Iini placentarum ...	H	2	$\frac{1}{5,85}$	$\frac{1}{6,95}$	—	—	—	—	—
" Sinapis nigri exoleati	H	8	$\frac{2}{6,32 - 6,75}$	—	—	—	pCt ätherisches Senföl	$\frac{6}{1,284 - 1,471}$	—
Gesamtzahl der Bestimmungen		<i>1555</i>							

Vergleicht man die in der Tabelle enthaltenen Zahlen miteinander, so scheint es, als wenn die Geschäftspraxis, die Tinkturen- und Extrakt-rückstände zu groben Pulvern zu verarbeiten, doch nicht so allgemein ist. Verschiedene der gekauften Pulver zeigen allerdings erheblich geringeren Gehalt an Extrakt, als die von uns selbst dargestellten, andere aber auch einen etwas höheren. Nur Cortex Chinae A u. B zeigt einen so geringen Extraktgehalt und A ausserdem noch einen so hohen Aschengehalt, dass man zu dem Schlusse berechtigt ist, es habe eine vorherige Extraktion der Rinde stattgefunden. Bei A scheint auch eine Vermischung mit Sand usw. vorgenommen zu sein.

Im übrigen gestatten die Zahlen aber manche interessante Beobachtung. So bedingt ein höherer Aschengehalt im allgemeinen einen niedrigeren Extraktgehalt. Ferner ist bei gleichem Aschengehalt die Extraktausbeute und der Feuchtigkeitsgehalt der Pulver im allgemeinen umso höher, je mehr Kaliumkarbonat die Asche enthält. Interessant ist auch das Verhältnis des Wasserlöslichen zu dem in verdünntem und 90 prozentigem Alkohol Löslichen. Bezüglich der Einzelheiten müssen wir auf die Tabellen verweisen.

* * *

Erst in der späteren Periode haben wir angefangen, die Qualität der Pulver auch durch mikroskopische Messungen festzustellen (Helfenb. Annal. 1893, 110). Das Verfahren hat sich bewährt und konnte infolgedessen in der letzten Tabelle bereits berücksichtigt werden. Wir halten dasselbe Verfahren ein, welches wir unter „Unguenta“ näher beschreiben werden, und feuchten behufs Messung eine sehr kleine Pulverprobe auf dem Objektträger mit flüssigem Paraffin an.



Sapones.

Die Untersuchung der Seifen hat im Laufe der Jahre nur wenige Fortschritte gemacht. Wir hatten seiner Zeit das überschüssige Alkali dadurch bestimmt, dass wir die wässrige Seifenlösung aus-salzten, die Seife abfiltrierten und einerseits im Filtrat das Alkali, andererseits in der Seife, die wir in Alkohol lösten, die freien Fett-

säuren feststellten. Es ist das Verdienst *Geisslers*^{*)}, nachgewiesen zu haben, dass die von uns auf die beschriebene Weise erhaltenen Werte deshalb nicht stimmten, weil beim Auflösen von Seife in Wasser je nach Menge des letzteren Abspaltungen von Alkali und Fettsäuren eintreten.

Geissler schlug deshalb vor, die Prüfung der Seifen auf freies bzw. als Karbonat vorhandenes Alkali in der Weise vorzunehmen, dass man die alkoholische Lösung der Seife mit überschüssiger Normal-säure versetzt, bis zum völligen Verjagen der Kohlensäure erhitzt, mit Normallauge zurücktitriert und aus der Differenz das Alkali bestimmt. Man hält hierzu folgendes Verfahren ein:

Man löst 1 gr Seife in 30 ccm Alkohol von 96 pCt, setzt 5 ccm $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure hinzu und erwärmt so lange, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Ist die Lösung erkaltet, so titriert man den Überschuss an Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge unter Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein-Lösung als Indikator zurück.

Bei den mit dieser neuen Methode angestellten Versuchen hat sich ergeben, dass *Geissler* mit seinen Einwendungen gegen unser früheres Verfahren im Recht war. Wir haben daraufhin das *Geissler*-sche Verfahren angewandt und bringen nachstehend auf Tabelle 15 die damit erhaltenen Werte.

^{*)} Pharm. Centralhalle 1889. S. 671.

Tabelle 15.

Sapones.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

	Gesamtzahl der Bestimmungen	pCt Gesamtalkali nach <i>Geissler</i>	Bemerkungen.
Sapo kalinus D. A. III.	34	$\frac{33}{0,00 - 0,84}$	$\frac{1}{34,15}$ pCt Feuchtigkeit.
" " ad spiritum saponatum	61	$\frac{58}{0,084 - 2,02}$	$\frac{3}{25,92 - 39,07}$ pCt Feuchtigkeit.
" " venalis D. A. III.	3	$\frac{3}{0,196 - 1,12}$	—
" medicatus D. A. III.	27	$\frac{24}{0,14 - 1,26}$	73,00 pCt in Chloroform löslich, 5,50 pCt in Petroläther löslich, 21,00 pCt in Aether löslich.
" oleinicus D. A. III.	23	$\frac{23}{0,028 - 0,85}$	—
" stearinicus ad Opodeldok	44	$\frac{44}{0,084 - 1,34}$	—
" " durus	4	$\frac{4}{0,44 - 1,68}$	—
Sämtliche Bestimmungen		196	

Tincturae.

Während wir vor dem Jahr 1886 bei den selbstbereiteten Tinkturen nur das spezifische Gewicht und den Trockenrückstand feststellten, bestimmten wir von 1886 an (Helfenb. *Annal.* 1886, 57) auch die Menge der Asche und, wo es geboten war, den Gehalt an Alkaloid. Es lässt sich gewiss manches gegen diese Art von Bestimmungen einwenden. Im allgemeinen aber haben sich die dadurch gewonnenen Werte als geeignet erwiesen, minderwertige Tinkturen von vorschriftsmässigen zu unterscheiden. Die Notwendigkeit hierfür liegt ganz entschieden vor, denn die von den sogenannten Tinkturenfabriken ausgeworfenen Preise sind durchgehends so niedrig, dass bei Verwendung guten Materials der Preis für dasselbe bereits höher einsteht, als die fertige Tinktur aus jenen Quellen.

Die nachstehende Tabelle enthält die im Laufe von 10 Jahren gewonnenen Werte.

Zu den Werten der Tinkturen ist zu bemerken, dass dieselben in der neueren Zeit, in welcher wir die Droguen nach Extraktgehalt kaufen, höher liegen, als früher. Wir haben deshalb die uns zu niedrig scheinenden Werte aus früheren Jahren von der Zusammenstellung ausgeschlossen.

Tabelle 16.

Tincturae.

Vergleich mit fremden Fabriкатen.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Tinkturen; A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Tinkturen.
Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Tinctura	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	Spez. Gew. b. 15° C	pCt Trockenrückstand	pCt Asche	Diverse Bestimmungen	Säurezahl	Wasserzahl nach <i>Hersch</i>
Absinthii D. A. III	H	60	¹⁸ 0,908—0,921	¹⁸ 2,22—3,21	¹⁴ 0,13—0,62	—	⁶ 18,20—25,20	⁴ 0,15—0,30
Aconiti D. A. III	H	51	¹⁵ 0,900—0,911	¹⁵ 1,45—3,12	¹² 0,03—0,014	—	⁵ 4,20—14,00	⁴ 0,40—0,75
Aloës D. A. III	H	57	¹⁹ 0,866—0,897	²⁰ 8,60—15,87	¹⁷ 0,06—0,10	—	—	¹ 6,00
" composita D. A. III ..	H	44	¹⁵ 0,905—0,912	¹⁵ 2,30—3,80	¹⁴ 0,02—0,09	—	—	—
amara D. A. III	H	84	²² 0,911—0,923	²² 3,96—5,83	²² 0,10—0,23	¹ Vol. pCt 66,08 Alkohol	¹² 12,60—28,00	⁵ 0,15—0,25
			³ 0,9155—0,927	³ 3,23—3,73	³ 0,12—0,14	³ Vol. pCt 59,73—63,83 Alkohol	—	—

Fortsetzung von Tabelle 16.

Tincturae.

Vergleich mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Tinkturen; A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Tinkturen.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Tinctura	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	Spez. Gew. b. 15° C	pCt Trockenrückstand	pCt Asche	Diverse Bestimmungen	Säurezahl	Wasserzahl nach <i>Hirsch</i>
Arnicae D. A. III	H	111	40 0,898—0,911	39 1,05—2,24	37 0,10—0,23	1 Vol. pCt 66,73 Alkohol	19 7,28—19,60	8 0,20—0,30
"	A—C	12	3 0,8915—0,9158	3 0,79—1,56	3 0,09—0,22	3 Vol. pCt 61,41—71,00 Alkohol	—	—
" duplex	H	81	21 0,901—0,919	21 2,25—4,31	21 0,20—0,36	—	13 22,96—36,40	5 0,10—0,25
aromatica D. A. III	H	76	21 0,901—0,906	20 1,56—2,15	20 0,01—0,20	1 Vol. pCt 66,50 Alkohol	10 9,85—14,00	4 0,20—0,35
	A—C	12	3 0,9041—0,9149	3 1,23—1,57	3 0,10—0,14	3 Vol. pCt 61,45—65,29 Alkohol	—	—
Asae foetidae Ph. G. II	H	31	9 0,852—0,870	10 6,54—10,32	7 0,005—0,04	—	3 22,40—42,00	2 0,50—0,60

H	Aurantii D. A. III.	66	<u>20</u> 0,928—0,928	<u>19</u> 6,52—8,26	<u>14</u> 0,07—0,23	—	<u>8</u> 21,84—30,80	<u>5</u> 0,10—0,15
H	Benzoës officinalis D. A. III. . .	26	<u>7</u> 0,862—0,884	<u>7</u> 13,48—16,93	<u>7</u> 0,00—0,02	—	<u>3</u> 75,60—112,00	<u>2</u> 0,15—0,40
H	" venalis	87	<u>24</u> 0,864—0,883	<u>24</u> 10,18—15,87	<u>24</u> 0,00—0,04	<u>1</u> 77,15	<u>9</u> 61,60—116,20	<u>6</u> 0,10—0,20
A—C		12	<u>3</u> 0,8537—0,8777	<u>3</u> 10,54—13,37	<u>3</u> 0,01—0,02	<u>3</u> 79,78—86,17	Vol. pCt. Alkohol	—
H	Calami D. A. III	45	<u>14</u> 0,908—0,913	<u>13</u> 3,25—5,51	<u>10</u> 0,11—0,23	—	<u>6</u> 8,96—14,00	<u>2</u> 0,10
H	Cannabis Indicae Ph. G. II	21	<u>6</u> 0,889—0,8435	<u>6</u> 3,45—4,82	<u>6</u> 0,03—0,40	—	<u>1</u> 6,72	<u>2</u> 0,05—0,10
H	Cantharidum D. A. III	39	<u>12</u> 0,828—0,841	<u>11</u> 1,15—2,85	<u>9</u> 0,03—0,22	—	<u>4</u> 12,60—26,32	<u>3</u> 0,05—0,10
H	Capsici D. A. III	53	<u>17</u> 0,832—0,848	<u>16</u> 1,02—1,87	<u>14</u> 0,03—0,12	—	<u>4</u> 8,40—16,80	<u>2</u> 0,05—0,10
H	Cascarillae Ph. G. I	23	<u>6</u> 0,899—0,902	<u>6</u> 1,37—2,24	<u>6</u> 0,03—0,11	—	<u>3</u> 8,68—11,20	<u>2</u> 0,05—0,30
H	Catechu D. A. III	29	<u>10</u> 0,918—0,940	<u>10</u> 7,31—11,52	<u>9</u> 0,07—0,16	—	—	—

Fortsetzung von Tabelle 16.

Tincturae.

Vergleich mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Tinkturen; A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Tinkturen.

Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Tinctura	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	Spez. Gew. b. 15° C	pCt Trockenrückstand	pCt Asche	Diverse Bestimmungen	Säurezahl	Wasserzahl nach <i>Hirsch</i>
Chinae D. A. III.....	H	53	$\frac{18}{0,915-0,924}$	$\frac{17}{4,59-6,90}$	$\frac{14}{0,11-0,15}$	$\frac{1}{65,67}$ Vol. pCt Alkohol	—	$\frac{3}{0,60-0,80}$
			$\frac{3}{0,898-0,9025}$	$\frac{3}{2,60-4,48}$	$\frac{3}{0,07-0,14}$	$\frac{3}{68,08-71,56}$ Vol. pCt Alkohol		—
" composita D. A. III.	H	130	$\frac{41}{0,910-0,939}$	$\frac{41}{4,46-6,91}$	$\frac{40}{0,07-0,18}$	$\frac{1}{62,65}$ Vol. pCt Alkohol	—	$\frac{7}{0,25-0,60}$
			$\frac{3}{0,9061-0,924}$	$\frac{3}{4,22-5,01}$	$\frac{3}{0,06-0,15}$	$\frac{3}{61,55-68,67}$ Vol. pCt Alkohol		—
Chinoïdini Ph. G. II.....	H	24	$\frac{8}{0,887-0,933}$	$\frac{9}{8,88-12,01}$	$\frac{7}{0,01-0,17}$	—	—	—
			$\frac{29}{0,899-0,928}$	$\frac{27}{1,63-2,47}$	$\frac{25}{0,01-0,10}$	—		$\frac{1}{5,60}$
Cinnamomi D. A. III.....	H	85						

Cinnamomi Ceylanici	H	7	$\frac{2}{0,904-0,905}$	$\frac{2}{1,56-1,87}$	$\frac{2}{0,06-0,09}$	—	$\frac{1}{8,40}$	—
Colchici D. A. III	H	5 ²	$\frac{17}{0,896-0,905}$	$\frac{16}{1,07-2,06}$	$\frac{12}{0,01-0,12}$	—	$\frac{5}{2,80-10,92}$	$\frac{2}{0,25-0,35}$
Colocynthis D. A. III	H	27	$\frac{9}{0,838-0,847}$	$\frac{8}{1,60-2,65}$	$\frac{6}{0,00-0,035}$	—	$\frac{3}{1,40-4,90}$	$\frac{1}{0,05}$
Colombo	H	6	$\frac{2}{0,908-0,909}$	$\frac{2}{2,27-2,29}$	$\frac{2}{0,19-0,21}$	—	—	—
Croci	H	7	$\frac{2}{0,915-0,923}$	$\frac{2}{5,37}$	$\frac{2}{0,26-0,28}$	—	—	$\frac{1}{0,20}$
Digitalis D. A. III	H	47	$\frac{15}{0,902-0,935}$	$\frac{14}{1,93-3,24}$	$\frac{11}{0,12-0,37}$	—	$\frac{7}{8,40-19,60}$	—
„ aetherea Ph. G. I.	H	41	$\frac{12}{0,816-0,823}$	$\frac{12}{1,38-2,16}$	$\frac{12}{0,00-0,05}$	—	$\frac{1}{11,20}$	$\frac{4}{0,30-0,35}$
Euphorbii Ph. G. I	H	12	$\frac{3}{0,839-0,845}$	$\frac{3}{4,30-4,90}$	$\frac{3}{0,04-0,06}$	—	$\frac{2}{5,60-7,00}$	$\frac{1}{0,05}$
Ferri acetici aetherea D. A. III	H	7	$\frac{7}{1,044-1,047}$	—	—	—	—	—
„ „ Rademacheri	H	2	$\frac{2}{1,001-1,0025}$	—	—	—	—	—

Fortsetzung von Tabelle 16.

Tincturae.

Vergleich mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Tinkturen; A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Tinkturen.
Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Tinctura	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	Spez. Gew. b. 15° C	pCt Trockenrückstand	pCt Asche	Diverse Bestimmungen	Säurezahl	Wasserrzahl nach <i>Hersch</i>
Ferri chlorati aetherea D. A. III	H	1	$\frac{1}{0,854}$	—	—	—	—	—
„ pomata D. A. III	H	66	$\frac{22}{1,017-1,029}$	$\frac{22}{5,33-7,90}$	$\frac{22}{1,06-2,38}$	—	—	—
Galangae.....	H	15	$\frac{4}{0,901-0,905}$	$\frac{4}{2,03-2,58}$	$\frac{4}{0,13-0,21}$	—	$\frac{1}{16,80}$	$\frac{2}{0,25-0,30}$
Gallarum D. A. III.....	H	48	$\frac{15}{0,949-0,958}$	$\frac{17}{11,76-16,12}$	$\frac{14}{0,08-0,22}$	$\frac{1}{\text{Vol. pCt 61,64 Alkohol}}$	—	$\frac{1}{0,60}$
			$\frac{3}{0,922-0,9506}$	$\frac{3}{7,32-11,56}$	$\frac{3}{0,12-0,14}$	$\frac{3}{\text{Vol. pCt 61,55-66,38 Alkohol}}$	—	—
Gentianae D. A. III.....	H	65	$\frac{19}{0,916-9,938}$	$\frac{18}{5,26-8,36}$	$\frac{16}{0,04-0,09}$	—	$\frac{8}{12,32-16,80}$	$\frac{4}{0,35-0,60}$

Guajaci Ph. G. I.	H	21	$\frac{5}{0,871-0,886}$	$\frac{5}{12,81-16,91}$	$\frac{5}{0,00-0,02}$	—	$\frac{2}{31,92-56,00}$	$\frac{4}{0,10-0,60}$
" ammoniata Ph. G. I	H	6	$\frac{2}{0,933-0,936}$	$\frac{2}{15,33-15,41}$	$\frac{2}{0,01-0,03}$	—	—	—
Hellebori viridis Ph. G. I ...	H	10	$\frac{2}{0,903}$	$\frac{2}{1,75-2,12}$	$\frac{2}{0,05-0,13}$	—	$\frac{2}{8,40-10,36}$	$\frac{2}{0,15-0,20}$
Hyoocyami	H	3	$\frac{1}{0,905}$	$\frac{1}{1,88}$	$\frac{1}{0,42}$	—	—	—
Ipecacuanhae Ph. G. II	H	33	$\frac{10}{0,898-0,909}$	$\frac{9}{1,41-1,98}$	$\frac{7}{0,05-0,09}$	—	$\frac{4}{6,78-11,20}$	$\frac{3}{0,50-0,65}$
Jodi D. A. III	H	8	$\frac{4}{0,896-0,897}$	—	—	$\frac{4}{2 \text{ ccm} = 12,2-13,0}$ $\frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	—
Kino Ph. G. I	H	9	$\frac{3}{0,849-0,865}$	$\frac{3}{3,25-6,20}$	$\frac{3}{0,025-0,05}$	—	—	—
Lobeliae D. A. III	H	38	$\frac{11}{0,898-0,905}$	$\frac{12}{1,21-1,91}$	$\frac{9}{0,06-0,20}$	—	$\frac{4}{7,00-11,20}$	$\frac{2}{0,20-0,30}$
Maeidis Ph. G. I.	H	8	$\frac{2}{0,840-0,844}$	$\frac{2}{1,46-3,15}$	$\frac{2}{0,00-0,01}$	—	$\frac{1}{8,40}$	$\frac{1}{0,05}$

Fortsetzung von Tabelle 16.

Tincturae.

Vergleich mit fremden Fabriken.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Tinkturen; A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Tinkturen.
Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Tinctura	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	Spez. Gew. b. 15° C	pCt Trockenrückstand	pCt Asche	Diverse Bestimmungen	Säurezahl	Wasserzahl nach Hirsch
Myrrhae D. A. III	H	86	$\frac{27}{0,847-0,856}$	$\frac{26}{4,11-7,19}$	$\frac{22}{0,00-0,03}$	$\frac{1}{85,90}$ Vol. pCt Alkohol	$\frac{8}{8,40-16,80}$	$\frac{2}{0,15}$
	A-C	12	$\frac{3}{0,8235-0,8486}$	$\frac{3}{3,16-5,61}$	$\frac{3}{0,01-0,02}$	$\frac{3}{84,36-90,50}$ Vol. pCt Alkohol	—	—
Opii benzoica D. A. III	H	63	$\frac{17}{0,895-0,927}$	$\frac{17}{0,35-0,59}$	$\frac{17}{0,01-0,03}$	—	$\frac{7}{89,60-100,80}$	$\frac{5}{0,30-0,65}$
	H	84	$\frac{21}{0,981-0,984}$	$\frac{19}{4,78-6,92}$	$\frac{19}{0,18-0,33}$	$\frac{24}{0,96-1,308}$ pCt Morphin	$\frac{1}{32,68}$ Vol. pCt Alkohol	—
" crocata D. A. III	A	5	$\frac{1}{0,981}$	$\frac{1}{4,57}$	$\frac{1}{0,36}$	$\frac{1}{0,8091}$ pCt Morphin	$\frac{1}{35,07}$	—
	B	5	$\frac{1}{0,98481}$	$\frac{1}{6,47}$	$\frac{1}{0,39}$	$\frac{1}{0,7521}$	$\frac{1}{33,61}$	—
	C	5	$\frac{1}{0,984}$	$\frac{1}{5,67}$	$\frac{1}{0,30}$	$\frac{1}{1,042}$	$\frac{1}{32,61}$	—

		37	31	30	45	I	Vol. pCt	Säurez.	Wasserz.
H	151	0,974—0,978	4,00—5,81	0,10—0,21	0,950—1,510	33,77	Alkohol	2	5
	A	1 0,9707!	1 4,09	1 0,27	1 0,903!	37,07	"	72,8—75,8	0,5—1,35
	B	1 0,9828!	1 3,92	1 0,25	1 0,682!	27,73	"	—	—
	C	1 0,9774	1 4,90	1 0,16	1 1,135	34,33	"	—	—
H	5	1 0,983!	1 6,26	1 0,26	2 1,26—1,28	Durch Perkola- tion hergestellt	—	—	—
	H	22 0,903—0,913	21 2,79—4,41	18 0,03—0,19	1 66,42	8	Alkohol	5	0,25—0,30
A-C	12	3 0,8991—0,9041	3 1,82—2,73	3 0,08—0,12	3 67,00—69,56	—	—	—	—
H	52	14 0,904—0,910	14 3,24—4,99	14 0,07—0,13	—	8	—	2	0,15—0,20
	H	14 0,918—0,923	15 5,92—7,14	15 0,04—0,07	—	—	—	1	0,40
H	23	6 0,854—0,8575	6 7,49—8,67	6 0,00—0,02	—	3	—	2	0,05—0,25
	H	—	—	—	—	5,60—11,20	—	—	—

Opium simplex D. A. III

Pimpinellae D. A. III

Pini composita Ph. G. I

Ratanhiae D. A. III

Resinae Jalapae Ph. G. I

Fortsetzung von Tabelle 16.

Tincturae.

Vergleich mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Tinkturen; A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Tinkturen.
Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Tinctura	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	Spez. Gew. b. 15° C	pCt Trockenrückstand	pCt Asche	Diverse Bestimmungen	Säurezahl	Wasserzahl nach <i>Hirsch</i>
Rhei aquosa D. A. III	H	16	$\frac{6}{1,011-1,017}$	$\frac{5}{4,49-5,50}$	$\frac{5}{1,19-1,39}$	—	—	—
„ vinosa D. A. III	H	83	$\frac{27}{1,044-1,067}$	$\frac{27}{14,00-21,50}$	$\frac{25}{0,25-0,65}$	—	$\frac{4}{28,00-33,60}$	—
Scillae D. A. III	H	31	$\frac{11}{0,920-0,951}$	$\frac{9}{8,15-14,21}$	$\frac{7}{0,09-0,14}$	—	$\frac{3}{5,04-35,00}$	$\frac{1}{0,60}$
„ kalina Ph. G. I.	H	15	$\frac{5}{0,895-0,904}$	$\frac{5}{1,51-2,14}$	$\frac{5}{0,52-0,60}$	—	—	—
Secalis cornuti Ph. G. I.	H	30	$\frac{8}{0,895-0,905}$	$\frac{8}{0,86-2,20}$	$\frac{8}{0,11-0,23}$	—	$\frac{6}{4,20-11,20}$	—

Spilantis composita Ph. G. I	H	22	6	6	6	2	2	2	0,10—0,15
			0,912—0,917	3,89—5,13	0,17—0,92	—	29,68—42,00	—	0,10—0,15
Strophanti D. A. III.....	H	48	13	13	13	6	6	3	0,30—0,60
			0,898—0,908	1,15—2,05	0,04—0,20	—	5,04—9,75	—	0,30—0,60
Strychni D. A. III.....	H	110	27	26	22	21	10	4	0,25—0,30
			0,896—0,909	0,85—1,58	0,005—0,06	0,176—0,32	8,40—14,00	—	0,25—0,30
" aetherea Ph. G. I....	H	5	1	1	1	2	Durch Perko-	—	—
			0,9045	1,52	0,03	0,19—0,21 Alkaloid	lation herge-	—	—
" aetherea Ph. G. I....	A-C	15	3	3	3	6	3	3	—
			0,8969—0,9119	0,93—1,13	0,01—0,03	Vol, pCt 67,13 Alkohol	61,68—68,38	—	—
Valerianae D. A. III.....	H	121	35	34	29	1	16	6	0,25—0,40
			0,910—0,918	3,82—5,83	0,07—0,25	Vol, pCt 65,67 Alkohol	8,40—18,48	—	0,25—0,40
" aetherea D. A. III	A-C	12	3	3	3	3	—	3	—
			0,9088—0,9206	1,45—1,96	0,07—0,15	Vol, pCt 59,23—64,57 Alkohol	—	—	—
" aetherea D. A. III	H	67	18	18	17	—	11	3	0,20—0,50
			0,815—0,827	1,06—2,34	0,00—0,03	—	7,00—16,80	—	0,20—0,50

Fortsetzung von Tabelle 16.

Tincturae.

Vergleich mit fremden Fabrikaten.

H bedeutet in Helfenberg hergestellte Tinkturen; A, B und C bedeuten von anderen Firmen bezogene Tinkturen. Die über den Werten befindlichen Ziffern bedeuten die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen.

Tinctura	Marke	Gesamtzahl d. Bestimmungen	Spez. Gew. b. 15° C	pCt Trockenrückstand	pCt Asche	Diverse Bestimmungen	Säurezahl	Wasserzahl nach <i>Hirsch</i>
Vanillae Ph. G. I.	H	19	$\frac{5}{0,917-0,922}$	$\frac{5}{3,85-4,63}$	$\frac{5}{0,29-0,41}$	—	$\frac{2}{33,00-33,60}$	$\frac{2}{0,30}$
Veratri D. A. III.	H	26	$\frac{7}{0,898-0,904}$	$\frac{7}{1,35-2,10}$	$\frac{7}{0,04-0,11}$	—	$\frac{3}{5,60-8,40}$	$\frac{2}{0,30-0,60}$
Zingiberis D. A. III.	H	43	$\frac{13}{0,895-0,905}$	$\frac{12}{0,73-1,27}$	$\frac{10}{0,10-0,23}$	—	$\frac{6}{1,40-5,60}$	$\frac{2}{0,05-0,15}$
Sämtliche Bestimmungen		3257						

Unguenta.

Die Salben stellen für die Untersuchung, ähnlich, wie alle Öle und Fette eine ausserordentlich schwierige Materie dar. Es sind zu verschiedene Anforderungen, welche man an gute Salben stellt, um dieselben alle gleichmässig berücksichtigen zu können. Man verlangt vor allem von einem guten Salbenkörper eine entsprechende Haltbarkeit und dann die Fähigkeit, rasch von der tierischen Membran resorbiert zu werden. Die Studien, welche wir in dieser Richtung gemacht haben, wollen wir nicht alle hier auführen. Es seien nur erwähnt

„Lanolin und Lanolinsalben“ (Helfenberg. Annal. 1886, 31.)

„Die Bildung freier Fettsäuren bei Gegenwart von Wasser“ (Helfenberger Annal. 1886, 58)

und eine grössere Arbeit „Über die Diffusionsfähigkeit der untergemischten Jodkaliumlösung bei Anwendung verschiedener Salbenkörper.“

Die letztere Arbeit lassen wir hier wörtlich folgen:

Über den Einfluss verschiedener Salbengrundlagen auf die Diffusion untergemischter Jodkaliumlösung*)

Obwohl in den letzten Jahren um die Frage nach der passendsten Salbengrundlage viel gestritten worden ist, so hat man sich doch bis heute zu gunsten eines bestimmten Salbenkörpers nicht zu einigen vermocht, weil keiner der letzteren vollkommen allen jenen Forderungen zugleich genügt, die *Greuel**)* in folgende Sätze zusammenfasst. Ein guter Salbenkörper muss

- 1) chemisch möglichst indifferent sein und bleiben,
- 2) möglichst viel Wasser aufzunehmen im stande sein,
- 3) in allen Jahreszeiten die geeignete Konsistenz bewahren,
- 4) die demselben inkorporierten Stoffe müssen möglichst leicht von der Haut resorbiert werden.

Die Prüfung eines Salbenkörpers nach dieser Richtung hin verursacht, was die drei ersten Punkte anbetrifft, keine Schwierigkeiten; anders dürfte sich jedoch die Sache bei Entscheidung der letzten Frage gestalten. Zur Beantwortung dieser ist im letzten Jahre von *Greuel**)* eine Anzahl von Versuchen ausgeführt worden. *Greuel* beschickte nach dem Vorgange von *Joerss***)* abgesprengte und mit Blase verbundene Opodeldokgläser mit einerseits aus Paraffin, andererseits aus Fett, mit und ohne Wasserzusatz,

*) Helfenberger Annalen 1889, S. 115.

***) Pharm. Centralh. 1889. S. 127.

****) Arch. d. Pharm. 1885. 302.

bereiteter Jodkaliumsalse, stellte die Gläser in Wasser und bestimmte nach gewisser Zeit das diffundierte Jodkalium; während jedoch *Joerss* nach seinen Versuchen der Paraffinsalbe den Vorzug geben zu müssen glaubte, kam *Greuel* gerade zum entgegengesetzten Ergebnis. Weiterhin hat *Ball**) in einer ähnlichen Weise experimentiert mit Lanolin, Vaseline, Gemischen beider und Mischungen von Lanolin und Schweinefett; nach ihm gebührt dem Lanolin der Vorzug.

Bei diesen, sich teilweise widersprechenden Angaben erschien es wünschenswert, letztere durch Wiederholung der Versuche einer Prüfung zu unterziehen, zugleich aber auch denselben Gang der Untersuchung auf eine Anzahl anderer Fette und Fettmischungen, die als Salbengrundlagen Anwendung finden, auszudehnen, wie es im Folgenden geschehen ist.

Die drei genannten Autoren gehen von der Annahme aus, dass man berechtigt sei, aus osmotischen Eigenschaften toter Tiermembran auf die Wirksamkeit am lebenden Körper zu schliessen, eine Ansicht, die allerdings noch des Beweises harrt und deren Richtigkeit auch angezweifelt worden ist; die folgenden Diffusionsversuche machen deshalb auch keinen Anspruch auf eine solche Deutung, sie dürften jedoch immerhin als Fingerzeige und Vorversuche zum physiologischen Experiment, das hier allein ausschlaggebend sein kann, gewisses Interesse beanspruchen.

Um nun den Einfluss der verschiedenen Salbenkörper auf die Diffusion eines von ihnen eingeschlossenen Arzneimittels kennen zu lernen, wurden folgende Fragen zu beantworten gesucht:

- A. Bestehen Beziehungen zwischen der Wasseraufnahmefähigkeit der Salbenkörper und der Diffusionsfähigkeit des untergemischten Jodkaliums?
- B. Kann durch Vermehrung des Wassers in den Salbenkörpern das Diffundieren erhöht werden?
- C. Hat das Alter der Salben (Rancidität) Einfluss auf die Diffusion?
- D. Beeinflusst die Salicylsäure durch ihre, die Membran zerstörende Wirkung das Diffundieren des Jodkaliums?
- E. Wie wirkt ein Weingeistzusatz auf die Diffusion ein?
- F. Bestehen Unterschiede in Rücksicht auf das Diffusionsvermögen des untergemischten Jodkaliums zwischen:
 - a) gelbem und weissem Bienenwachs?
 - b) weicheren und härteren Salben?
 - c) Pflanzen- und Tierfetten?
 - d) trocknenden und nichttrocknenden Ölen?
 - e) festen Fetten von niederem und höherem Schmelzpunkt?
 - f) neutralen Fetten und Fettsäuren?
 - g) harzhaltigen und harzfreien Salbenkörpern, Harzen von verschiedener Zusammensetzung (Harzsäure — Ester — Harzsäure und Ester —.)?

*) Pharm. Journ. u. Transactions d. Südd. Apothek.-Zeitung. 1889. Nr. 35.

h) Salbenkörpern, denen einerseits Säure, andererseits Alkali zugesetzt ist?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden verschiedenartige Salbenkörper hergestellt und zunächst die Wasseraufnahmefähigkeit derselben, soweit sie nicht schon durch frühere Untersuchungen*) festgestellt war, in der Weise bestimmt, dass 50,0 der Salbe bei Zimmertemperatur (15—16°) so lange mit kleinen Mengen Wassers versetzt wurden, als sich letzteres unterrühren liess. Bei vielen Salben lässt sich dieser Punkt nicht genau treffen, da das Gemisch von Fett und Wasser allmählich eine crèmeartige Beschaffenheit annimmt; in diesem Falle wurde nur so viel Wasser zugesetzt, als aufgenommen werden konnte, ohne dass sichtbare Tropfen in dem Gemisch zu erkennen waren. Weiterhin wurden von jeder dieser Salbengrundlagen Jodkaliumsalsen mit einem Gehalte von 10 pCt Jodkalium bereitet; letzteres wurde in der bei den einzelnen Salbenkörpern angegebenen Menge Wassers gelöst. Mit 15,0 dieser Jodkaliumsalsen wurden sodann abgepresngte und mit Osmosepapier überbundene Opodeldokgläser beschickt, diese in kleine, 60,0 Wasser enthaltende Bechergläser eingehängt und letztere in ein Wasserbad gebracht, das darauf 10 Stunden lang auf 35° erwärmt wurde. Nach fünf und nach zehn Stunden des Erwärmens wurde das diffundierte Jodkalium titrimetrisch bestimmt. Der Versuch wurde in derselben Weise wiederholt, nachdem die Salben vier Wochen lang aufbewahrt worden waren. Von dem von *Joerss* und von *Greuel* innegehaltenen Verfahren wurde insofern abgewichen, als Osmosepapier an Stelle von Blase gewählt wurde, in der Erwägung, dass der störende Einfluss, den die ungleichmässige Beschaffenheit der tierischen Blase auf das Ergebnis der Versuche haben muss, durch die Verwendung von Pergamentpapier wesentlich verringert werde. Zum Vergleiche wurden daneben auch eine Anzahl Versuche mit bis zur chlorfreien Reaktion ausgewaschener tierischer Blase unternommen.

Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt das Ergebnis der Versuche; die mit * bezeichneten Zahlen wurden bei Verwendung tierischer Blase erhalten.

Unterzieht man zunächst die Angaben nachstehender Tabelle in Bezug auf die Wasseraufnahmefähigkeit der einzelnen Salbengrundlagen einer Durchsicht, so ergibt sich die interessante Thatsache, dass das Lanolin, welches man gewohnt ist für denjenigen Salbenkörper zu halten, der das meiste Wasser zu binden vermag, hierin von einer Mischung aus 80 Teilen Ölsäure und 20 Teilen weissen Wachses übertroffen wird, auch der Salbenkörper No. 33 und das wasserfreie Butterfett stehen nicht viel zurück; die höchste Wasseraufnahmefähigkeit wird allerdings erreicht durch das Gemisch von 80 Teilen Lanolin und 20 Teilen Olivenöl. Die Aufnahmefähigkeit gegenüber Jodkaliumlösung ist höher, als gegen reines Wasser, wie die Angaben unter No. 2 und 10 darthun; die Bestimmungen beider Nummern wurden doppelt ausgeführt.

*) Helfenberger Geschäftsbericht. 1886. S. 43.

Salbenkörper	Wasser- aufnahme- fähigkeit in Prozenten	10ccm erforderten an ccm $\frac{1}{10}$ Normal- Silberlösung			
		bei frischer Salbe		bei 4 Wochen alter Salbe	
		nach 5 Std.	nach 10 Std.	nach 5 Std.	nach 10 Std.
1. Ungt. Paraffini Ph. G. II.	4	0,4	0,4	0,4	0,4
2. { 99 Ungt. Paraffini } { 1 Sapon. medicat }	6	0,3 0,2*	0,3 0,2*	0,1	0,15
3. Vaseline Chesebrough. flav. 10 pCt H ² O	40	11 8,2*	11,5 8,6*	4,5	4,9
4. Germania-Vaseline v. <i>L. Meyer</i> 10 pCt H ² O	35	3,7	4,7	0,15	0,2
5. Vaseline flav. puriss. gelatinos. v. Dr. <i>Th. Steinkauler</i> 10 pCt H ² O	19	0,1	0,1	0,1	0,1
6. Viscoses Natur-Vaseline v. <i>Hell</i> 10 pCt H ² O	16	0,05	0,1	0,05	0,1
7. Adeps suillus aus Schmer 10 pCt H ² O 15 pCt H ² O	15	0,2 0,5*	0,2 0,6*	0,15	0,15
8. Adeps suillus aus Speck 10 pCt H ² O	12	0,05 0,1*	0,05 0,01*	0,05	0,05
9. Adeps benzoinatus 10 pCt H ² O	17	1,2	1,3	2,1	2,2
10. { 95 Adip. suill. aus Schmer } { 5 Acid. salicyl. }	5	0,5	0,6	0,5	0,7
11. { 90 Adip. suill. aus Schmer } { 10 Liq. Kali caust. }	45	3,5 3,0	4,5 4,0	1,9 2,1	2,4 2,8
12. Lanolin. pur. <i>Liebreich</i> 10 pCt H ² O	105	—	0,55	0,1	0,8
13. { 90 Lanolin. pur. } { 10 Ol. Olivar. }	175	2,0	2,0	0,8	1,0
14. { 80 Lanolin. pur. } { 20 Ol. Olivar. }	200	0,4	0,7	0,15	0,25
15. Lanolin. anhydric. 10 pCt H ² O	190	0,2	0,25	0,6	1,0
16. { 90 Lanolin. anhydric. } { 10 Ol. Olivar. }	280	0,25	0,3	0,1	0,1

Salbenkörper	Wasseraufnahmefähigkeit in Prozenten	10 cem erforderten an cem $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung			
		bei frischer Salbe		bei 4 Wochen alter Salbe	
		nach 5 Std.	nach 10 Std.	nach 5 Std.	nach 10 Std.
17. {80 Lanolin. anhydric. } {20 Ol. Olivar. } 10 pCt H ² O	320	0,35	0,4	0,1	0,2
18. Ol. Cocos 10 pCt H ² O 30 pCt H ² O	57	11,4 11,6	11,6 12,0	10,8 11,0	11,0 11,2
19. Ungesalzene Butter 10 pCt H ² O	160	12,5 14*	12,5 15*	9,0	10,7
20. Wasserfreies Butterfett 10 pCt H ² O	165	12,4 7,4*	12,6 10*	0,2	0,3
21. {70 Ol. Olivar. } {30 Cer. flav. } 10 pCt H ² O	26,5	0,1	0,15	0,1	0,1
22. {80 Ol. Olivar. } {20 Cer. flav. } 10 pCt H ² O	33	0,1	0,1	0,05	0,05
23. {70 Ol. Olivar. } {30 Cer. alb. } 10 pCt H ² O	30,5	0,15	0,2	0,1	0,1
24. {80 Ol. Olivar. } {20 Cer. alb. } 10 pCt H ² O	74	0,15	0,2	0,1	0,1
25. {70 Schmalzöl } {30 Cer. flav. } 10 pCt H ² O	27	0,2	0,2	0,1	0,15
26. {80 Schmalzöl } {20 Cer. flav. } 10 pCt. H ² O	80	0,1	0,15	0,1	0,15
27. {70 Ol. Olivar. } {30 Cer. japon. } 10 pCt H ² O	45	0,15	0,15	0,15	0,15
28. {85 Ol. Olivar. } {15 Carnaubawachs } 10 pCt H ² O	18	0,05	0,05	0,05	0,05
29. {70 Ol. Olivar. } {15 Cer. alb. } {15 Cetac. } 10 pCt H ² O 20 pCt H ² O	39,5	0,1 0,3	0,15 0,4	0,05 0,3	0,1 0,3
30. {70 Ol. Sesami } {30 Cer. alb. } 10 pCt H ² O	26	0,2	0,25	0,1	0,15

Salbenkörper	Wasserauf- nahmefähigkeit in Prozenten	10 cem erforderten an cem $\frac{1}{10}$ Normal- Silberlösung.			
		bei frischer Salbe		bei 4 Wochen alter Salbe	
		nach 5 Std.	nach 10 Std.	nach 5 Std.	nach 10 Std.
31. { 80 Ol. Sesami } { 20 Cer. alb. } 10 pCt H ² O	100	0,1	0,2	0,05	0,1
32. { 70 Ol. Lini } { 30 Cer. alb. } 10 pCt H ² O	48,5	0,45	0,5	0,2	0,3
33. { 80 Ol. Lini } { 20 Cer. alb. } 10 pCt H ² O	170	0,2	0,25	0,05	0,1
34. { 70 Seb. ovilis } { 30 Schmalzöl } 10 pCt H ² O	8,5	0,25	0,25	0,05	0,1
35. { 70 Seb. bovin. } { 30 Schmalzöl } 10 pCt H ² O	8,5	0,05 0,1*	0,05 0,1*	0,05	0,05
36. { 50 Ol. Cacao } { 50 Ol. Olivar. } 10 pCt H ² O	35	8,6	8,8	10,5	10,8
37. { 50 Ol. Cacao } { 50 Schmalzöl } 10 pCt H ² O	98	10,2 10,5*	10,5 10,6*	11,8	12,0
38. { 75 Gänsefett } { 25 Ol. Cacao } 10 pCt H ² O	75	11,1	12,2	11,2	11,8
39. { 70 Acid. olein. } { 30 Cer. alb. } 10 pCt H ² O	60	0,15	0,2	0,15	0,15
40. { 80 Acid. olein. } { 20 Cer. alb. } 10 pCt H ² O	228	0,05 0,2*	0,15 0,3*	0,05	0,1
41. { 75 Polysolve } { 25 Cer. alb. } 10 pCt H ² O	—	2,2	2,8	2,5	2,6
42. { 85 Polysolve } { 15 Cer. alb. } 10 pCt H ² O	—	2,5	3,3	2,2	2,9
43. { 60 Ol. Olivar. } { 30 Cer. flav. } { 10 Terebinth. } 10 pCt H ² O	16	0,15	0,15	0,15	0,15

Salbenkörper	Wasserauf- nahmefähigkeit in Prozenten	10 cem erforderten an cem $\frac{1}{10}$ Normal- Silberlösung			
		bei frischer Salbe		bei 4 Wochen alter Salbe	
		nach 5 Std.	nach 10 Std.	nach 5 Std.	nach 10 Std.
44. $\left. \begin{array}{l} 65 \text{ Ol. Olivar.} \\ 25 \text{ Cer. flav.} \\ 10 \text{ Colofon.} \end{array} \right\}$ 10 pCt H ² O	19	0,15	0,15	0,15	0,15
45. $\left. \begin{array}{l} 60 \text{ Ol. Olivar.} \\ 30 \text{ Cer. flav.} \\ 10 \text{ Bals. Copaiv.} \end{array} \right\}$ 10 pCt H ² O	25	0,05	0,05	0,1	0,1
46. Sapo unguinosus „Helfenberg“ 10 pCt H ² O	—	5,8 5,2*	7,1 6,0*	5,4	6,6
47. Canz'sches Mollin 10 pCt H ² O	—	6,8 6,3*	7,6 7,8*	5,0	6,9
48. Ungt. Glycerini 10 pCt H ² O	—	6,9 6,2*	8,0 7,3*	5,9	7,5
49. $\left. \begin{array}{l} 90 \text{ Sapon unguinos.} \\ \text{„Helfenberg“} \\ 10 \text{ Spirit.} \end{array} \right\}$ 10 pCt H ² O	—	6,3	7,1	5,3	6,4

Die Diffusion des Jodkaliums wird am günstigsten beeinflusst durch Butterfett, Cocosöl, durch die Kakaoölmischungen und durch Chesebroughvaseline; von diesen behalten nur die Kakaoölmischungen bei vierwöchentlicher Aufbewahrung diese gute Eigenschaft bei, die anderen gehen bedeutend zurück. Die Mischung aus 75 Teilen Gänsefett und 25 Teilen Kakaoöl wurde vor einiger Zeit*) als ausgezeichneter Salbenkörper empfohlen; die Tabelle zeigt, dass er vor den übrigen Kakaoölmischungen nach den geprüften Richtungen hin nichts voraus hat.

Die für Ungt. Paraffini und Adeps gefundenen Zahlen sind der Paraffinsalbe günstiger, als dem Fett, sie sprechen für die von *Joerss* vertretene Ansicht und gegen diejenige von *Greuel*. Da aber der Unterschied in den Werten, die die Salben ergaben, gering erschien gegenüber denjenigen, welchen die von *Greuel* gefundenen Zahlen zeigen, so wurden die Versuche wiederholt, ohne jedoch zu einem anderen Ergebnis zu führen. Die Ursachen dieser auffallenden Unterschiede in den Befunden müssen daher vorläufig dahingestellt bleiben. Ganz bedeutend günstiger noch als für die Paraffinsalbe sprechen die Diffusionszahlen für die Chesebrough- und für die Germaniavaseline; letztere wurde im verflossenen Jahre warm

*) Apoth.-Zeitung. 1889. Nr. 8. 100.

empfohlen durch *Schirmer*.*) Beide Vaselinen zeichnen sich ausserdem noch vorteilhaft vor der Paraffinsalbe durch ihre Wasseraufnahmefähigkeit aus; in dieser Hinsicht folgt von den geprüften Vaselinsorten das Vaselineum flavum purissimum gelatinosum von *Dr. Th. Steinkauler* und zuletzt das Viscose Naturvaselin von *Hell*.

Gegen die Erwartung gering erscheint die diffundierte Menge beim Lanolin und den Mischungen desselben; es wiese dieser Befund hin auf die Beobachtungen *Ritters* und *Guttmanns***), die dem Lanolin einen die Resorption befördernden Einfluss nicht zuschreiben.

Wenden wir uns nun zur Beantwortung der oben aufgeworfenen Fragen, so ergibt sich zunächst, dass direkte Beziehungen zwischen der Wasseraufnahmefähigkeit eines Salbenkörpers und seiner Fähigkeit, die Diffusion zu beeinflussen, nicht zu bestehen scheinen; allerdings besitzen diejenigen Salbenkörper, welche nach den vorstehenden Versuchen das meiste Jodkalium diffundieren liessen, wie Butterfett und die Kakaoölmischungen auch eine grosse Wasseraufnahmefähigkeit, allein einerseits finden sich Salben, die trotz hoher Wasseraufnahmefähigkeit wenig Jodkalium durch die Membran gehen liessen, andererseits vermag selbst eine bedeutende Wassererhöhung in ein und demselben Salbenkörper, wie beim Cocosöl, das Ergebnis nicht zu ändern. Es wird hierdurch die Vermutung *Dieterichs****), „dass die Fähigkeiten eines Fettes, einerseits Wasser aufzunehmen und andererseits resorbiert zu werden, im gleichen Verhältnis stehen und dass durch Zusatz von Wasser zu einer Salbe die Resorptionsbefähigung erhöht wird“ nicht bestätigt.

Die frisch bereiteten Salben zeigen im allgemeinen mehr Einfluss auf die Diffusion, als die vier Wochen alten, eine Ausnahme bilden die oben erwähnten.

Weingeistzusatz lässt keinen Unterschied im Ergebnis erkennen, Zusatz von Salicylsäure erhöht die Diffusion. Da die Salicylsäure zu den Substanzen gehört, welche die normale Beschaffenheit der Haut stören, solchen aber nach *Ritter*†) ein höheres Eindringen in die Haut zukommt, so ist zu vermuten, dass auch der Jodkaliumsalbe mit Salicylsäure eine höhere Wirkung zuzuschreiben ist, als der einfachen.

Zwischen gelbem und weissem Bienenwachs sind Unterschiede nicht zu erkennen, dagegen ist die Konsistenz einer Salbe, wenn auch nicht für die Diffusion, so doch für die Wasseraufnahmefähigkeit von Bedeutung; sämtliche Wachsmischungen zeigen im Verhältnis 80 : 20 ein ganz auffallend grösseres Vermögen Wasser zu binden, als wenn sie im Verhältnis 70 : 30 zusammengeschmolzen sind. Ferner vermag ein Zusatz von 10 pCt Olivenöl die Wasseraufnahmefähigkeit des Lanolins um 90 pCt, ein solcher von 20 pCt dieselbe noch bedeutend mehr zu erhöhen; es entsprechen diese Wahr-

*) Pharm. Zeitung 1889. No. 15. S. 122.

**) Jahresbericht der Tierarzneischule München 1887/88. S. 92.

***)) Helfenberger Geschäftsbericht 1886. S. 42.

†) Jahresbericht der Tierarzneischule München 1887/88. S. 90.

nehmungen dem allbekanntem Kunstgriff des Rezeptars, die Vereinigung wässriger Flüssigkeiten mit Salben durch Zusatz einiger Tropfen Öl zu erleichtern.

Ein Zusatz von Alkali wirkt erhöhend auf die Wasseraufnahmefähigkeit — wahrscheinlich infolge von teilweiser Verseifung — und auch auf das Diffusionsvermögen des Jodkaliums; der Einfluss eines Säurezusatzes ist oben bereits besprochen. Stellt man die für beide gefundenen Zahlen einander gegenüber, so zeigt sich, dass der Alkalizusatz die Diffusion des Jodkaliums in bedeutend höherem Grade beeinflusst, als der Säurezusatz. Es erinnert diese Erscheinung lebhaft an die von uns gemachte Beobachtung (siehe unter Ferrum), dass man der sauren Verbindung eines indifferenten Eisenpräparates die Säure auf dem Wege der Dialyse nur bis zu einem gewissen Grade, der alkalischen Verbindung dagegen auf diese Weise sämtliches Alkali bis auf geringe Spuren entziehen kann. Möglicherweise bestehen hier gewisse Beziehungen, deren Aufklärung weitere Forschung ergeben wird.

Die übrigen Fragen sind im verneinenden Sinne zu beantworten.

Der Quecksilbergehalt in der grauen Quecksilbersalbe.

Um in der grauen Quecksilbersalbe den Gehalt an Quecksilber zu bestimmen, halten wir folgendes Verfahren ein:

1 g übergiesst man in einem kleinen gewogenen Becherglas mit einer Mischung aus 60 g Äther, 5 g Spiritus und 6—8 Tropfen Salzsäure. Man erwärmt gelinde bis zur Lösung der Salbe, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und lässt absetzen. Die Flüssigkeit giesst man vorsichtig von dem metallischen Schlamm ab, wäscht diesen mit derselben Mischung und schliesslich mit Äther aus. Man trocknet das Becherglas bei 30—40° C und wägt.

* * *

Der Feinheitgrad der Salbenverreibungen.

Erst in späteren Jahren (Helfenb. Annal. 1893, 119) beschäftigten wir uns mit dem Feinheitgrad der Salbenverreibung.

Ähnlich als wie bei den Pulvern führten wir die mikrometrische Prüfung ein und übten infolgedessen bei unseren eigenen Produkten eine Kontrolle aus, die wir heute nicht mehr entbehren können. Wir halten folgendes Verfahren ein:

Man bringt eine kleine Probe der zu prüfenden Salbe, ungeführt in der Grösse eines Stecknadelkopfes auf den Objektträger, setzt einen Tropfen Paraffinöl zu und verreibt mit dem Deckgläschen.

Die Messungen erfolgen durch das Zeiss'sche Mikroskop bei einer Vergrösserung von 590 und bei Einlage eines Okular-Mikrometers von 5 mm: 100 Teile. Bei dieser Vergrösserung von 590 und einer Tubuslänge von 160 mm entspricht ein Teilstrich des 100teiligen Mikrometers = 0,00135 mm oder 1,35 μ .

Die mit Salben gewonnenen Werte befinden sich auf der nachstehenden Zusammenstellung:

Unguentum.

Acidi borici	25 Best.	175,50—248,40 μ
Cerussae	16 „	5,40— 43,20 μ
Chrysarobini	4 „	33,75— 67,50 μ
Hydrargyri album	23 „	2,70— 7,30 μ
„ cinereum D. A III	11 „	10,72— 17,55 μ
	57 „	32,30— 34,65 pCt Hg.
„ „ 50 pCt	2 „	13,50— 14,85 μ
	12 „	49,50— 50,50 pCt Hg.
„ „ durum	5 „	10,80— 20,25 μ
	23 „	32,50— 35,00 pCt Hg.
Paraffini agitatum album	1 „	0,463 Säurezahl
Populi	2 „	0,17—0,22 pCt Verlust b. 100° C
Resorcini	2 „	74,25—105,30 μ
sulfuratum spl.	6 „	34,40— 71,55 μ
„ compositum	16 „	37,80—120,15 μ
Zinci	39 „	2,70— 33,75 μ
Minii	3 „	20,64— 56,64 μ
Jodoformii	3 „	36,80— 67,20 μ
Tartari stibiati	3 „	56,64— 67,20 μ
Bismuti	3 Best.	22,72— 54,40 μ
Pasta salicylica	6 „	2,70— 36,45 μ
„ Zinci	1 „	36,45 μ

Vinum Colchici.

Spez. Gew. b. 15° C 0,993—1,006 (5 Best.)

Vinum Ipecacuanhae.

Spez. Gew. b. 15° C 0,999—1,004 (2 Best.)

Die Untersuchung der Vina wurde deshalb weniger eingehend ausgeführt, weil die dazu verwendeten Weine selbst zu verschieden unter sich sind.



Abteilung I.

Untersuchungsergebnisse

und

Originalarbeiten.



A.

Drogen und Rohstoffe.

Über die chemischen Vorgänge bei der Gewinnung von Drogen.

Von Dr. KARL DIETERICH.

(Vortrag gehalten vom Verfasser in der Oktobersitzung 1896 der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft in Berlin.)

Meine Herren! Bei dem Worte „Droge“, welches nach der neueren Anschauung und nach der Auslegung von Flückiger, Tschirch, Möller u. a. von dem niederdeutschen „droog“ = trocken, nicht von dem persischen „drogua“ = Betrug, oder dem keltischen „droch“ = schlecht, oder dem illyrischen „drug“ = kostbar, abgeleitet werden muss, fällt mir beim Betrachten derjenigen Produkte, welche diesen Namen führen, vor allem auf, dass die einfache Bezeichnung „Trockne“ wohl diesen Produkten nur zum geringsten Teil zukommt, und zwar aus dem Grund, weil es nur relativ wenig pflanzliche Produkte sind, die nach dem blossen Trocknen zur Verarbeitung in unsere Hände kommen; es haben im Gegenteil die meisten eine weitere Behandlung erfahren, welche nicht bloss, wie das Trocknen, den Zweck verfolgt, den Körper zu konservieren, sondern welche auch darauf ausgeht, die wirksamen Bestandteile entweder zu erhöhen, oder sie gar erst hervorzurufen. Ja einige von diesen Produkten werden als „Drogen = Trockne“ bezeichnet, obgleich sie frisch aus dem Grunde verwendet werden sollen, weil sie gelagert nicht mehr die gleiche Wirksamkeit besitzen. Einige dieser Produkte sind sogar nicht einmal pflanzlichen, sondern tierischen Ursprungs. Sie sehen, m. H., dass man bei diesen Überlegungen auf Widersprüche stösst, selbst dann noch, wenn man von Drogen in engerem und Drogen in weiterem Sinne spricht. Ich möchte bei diesen pflanzlichen Produkten etwa folgende Abteilungen unterscheiden:

Solche, welche überhaupt nicht getrocknet werden, sondern frisch wirksam sind, dann solche, welche getrocknet werden, um ihre Haltbarkeit zu erzielen und bei denen, wie bei jedem Trockenprozess ein chemischer Vorgang stattfindet, dann solche, bei welchen neben dem

Trocknen als Konservierungsmittel eine Hervorrufung, oder eine Zunahme der wirksamen Stoffe stattfindet, und endlich solche, welche eine noch weitergehende Behandlung durch die menschliche Hand erfahren, sei es zum Zwecke der Erhöhung der Ausbeute der Droge selbst oder der wirksamen Stoffe in derselben, oder erst zum Zweck der Bildung und Hervorrufung des wirksamen Prinzips.

Die erste Klasse möchte ich als primäre, die zweite als sekundäre, die dritte als tertiäre und die letzte Klasse als quartäre Drogen bezeichnen. Ich glaube diese Unterscheidung anwenden zu dürfen, weil bei der zweiten Abteilung zwei: nämlich Trocknen und chemischer Vorgang, bei der dritten Abteilung drei: nämlich Trocknen, chemischer Vorgang und Erhöhung der Wirksamkeit, bei der letzten Abteilung vier Vorgänge: nämlich Trocknen, chemischer Vorgang, Erhöhung, und Hervorrufung des wirksamen Prinzips bemerkenswert sind.

Man ersieht aus dieser Einteilung, welche sich bei der grossen Menge von Drogen und ihrer Mannigfaltigkeit, vor allem aber, weil die chemischen Vorgänge nur zum geringsten Teil aufgeklärt sind, selbstverständlich in obiger scharfer Klassifikation nicht durchführen lässt, dass selbst die Teilung in Drogen engeren und weiteren Sinnes hinfällig ist und dass auch die Erklärung und Anwendung des Wortes „Droge = trocken“ eine bei weitem nicht zutreffende ist, wenn man auch diese Ethymologie jeder anderen aus dem Grunde vorziehen muss, weil sie die wahrscheinlichste ist; getrocknet werden ja vor der weiteren Behandlung fast alle pflanzlichen Produkte, mit Ausnahme derjenigen, welche frisch wirksamer sind, als getrocknet. Alle diese Produkte aus dem persischen „drogua = Betrug“ aufzufassen oder als keltisch „droch = schlechte“, zu bezeichnen, dazu hat man wohl oft genug Berechtigung, weit öfter, als sie illyrisch „drug = kostbar“ zu nennen; immerhin liegen aber alle diese Benennungen und diese Ethymologien weit ferner, als die aus dem niederdeutschen „drog = trocken“. Es ist demnach auch zu schreiben „Drogen“ und nicht, wie oft üblich „Drogen“.

Ich habe oben ausgeführt, dass fast alle Drogen — ich behalte diesen weitgefassten Begriff bei — getrocknet werden. Trocknen bringt aber neben der äusseren physikalischen Veränderung vor allem einen chemischen Vorgang mit sich; noch grössere chemische Veränderungen, ja auf direkte Synthesen hinzielende Vorgänge bringen die Menschenhände durch die weiteren Manipulationen hervor, besonders dort, wo durch die Art der Behandlung die wirksamen Stoffe erhöht oder gar erst hervorgerufen werden.

Diese chemischen, bisher nur zum Teil aufgeklärten Vorgänge sind es, welche ich an der Hand der betreffenden Drogen in einigen Beispielen ausführen möchte; nicht nur, um zu zeigen, welcher Art diese noch wenig erforschten Vorgänge sein mögen, welche Fehler die Behandlungsweisen in sich schliessen und welche Aussicht sie für die Zukunft bieten, sondern auch deshalb, um das vergleichende Studium der Pharmakochemie, das Studium der frischen neben den getrockneten pflanzlichen Produkten, nochmals anzuregen.

Treten wir einen Rundgang durch diese als Drogen bezeichneten pflanzlichen Produkte, seien sie von medizinischem, pharmazeutischem, chemischem oder technischem Interesse, an, so finden wir zuerst verschiedene allgemein-chemische Vorgänge, welche bei allen diesen Produkten beim Trockenprozess stattfinden. Vor allem beobachten wir eine Farbenänderung in dem Sinne, dass chlorophyllhaltige Pflanzenprodukte oder Pflanzenteile braun werden und dass Rinden, Wurzeln, Wurzelstöcke, Harze einen dunklen Ton annehmen, Blüten die schönen Farben ganz verlieren oder sie in einen dunklen unausgesprochenen Ton umändern. Hier überall tritt durch die Pflanzensäure und durch Luft und Licht die Zersetzung der Farbstoffe, seien sie im Zellsaft gelöst oder nicht, ein. Es geht daraus hervor, dass alle Drogen, welche die schöne Farbe behalten sollen, sei es die grüne der Blätter oder die mannigfaltige der Blüten, rasch und, vor Licht geschützt, getrocknet werden müssen. Dass Pflanzenpulver im Licht leiden und missfarbig werden, ist eine dem Apotheker bekannte Thatsache, welche die chemische Einwirkung der Pflanzensäure auf allerlei Farbstoffe ad oculos demonstriert. Weitere allgemeine chemische Vorgänge sind die Verkleisterung, Verhärtung und Verharzung; es wird jeder schon beobachtet haben, dass bei Rinden, Wurzeln, Hölzern, besonders Fichtenholz, eine nachträgliche Infiltration durch Harz stattfindet und die Harztropfen zu Tage treten, ausserdem die Droge hart und spröde wird. Ebenso gehört zu den allgemeinen Vorgängen die Zunahme an Säure aus Estern bei denjenigen Drogen, welche Ester überhaupt enthalten. Allen diesen allgemeinen Vorgängen, welche wir an zahlreichen Drogen beobachten können, liegt ein chemischer Prozess zu Grunde, und zwar in diesem Falle ein dem Sammler unwillkommener. Das Trocknen wird und muss jedoch durchgeführt werden, um weiteren Zersetzungen der frischen pflanzlichen Produkte, wie Schimmel und Gärung, vorzubeugen.

Gehen wir nun zu den speziellen chemischen Vorgängen, so finden wir zuerst solche bei den Drogen, welche frisch und nicht getrocknet verwendet werden sollen. Bei dem Ausdruck „frische Droge“ tritt der von mir oben ausgeführte Widerspruch am deutlichsten zu Tage, denn etwas, was getrocknet oder trocken ist, kann nicht frisch genannt werden. Gleichwohl hat sich dieser Ausdruck in Vorschriftenbüchern, auch in Lehrbüchern der Pharmakognosie eingebürgert, ein Zeichen, dass das Wort Droge in des Wortes weitgehendster Bedeutung gebraucht wird. So werden z. B. *Herba Cochleariae* zum *Spiritus* frisch verwendet, weil dieselben den Geruch durch das Trocknen verlieren. Der chemische Vorgang ist hier etwa folgender: Das im frischen Kraut enthaltene, eiweissartige Ferment, welches dem Myrosin im Senfsamen entspricht, geht mit dem Trocknen verloren, d. h. es wird zersetzt. Infolgedessen kann aus dem getrockneten Kraut mit Wasser kein Senföl gewonnen werden; erst auf Zusatz von Myrosin tritt die Entwicklung des Senföls auf. Letzteres ist von A. W. v. Hofmann als das Senföl des sekundären Butylalkohols erkannt worden. Ein ähnlicher Vorgang der Zersetzung eines anderen Fermentes, des Amygdalins, beobachtete

ich bei bitteren Mandelkuchen. Werden dieselben längere Zeit im Trockenschrank bei ungefähr 60—70° C. erhitzt, so nimmt die Ausbeute an Bittermandelwasser ab. Es geht daraus hervor, dass das Trocknen der Bittermandelkuchen im Interesse der Ausbeute an Benzaldehyd-Cyanwasserstoff vorsichtig bewerkstelligt werden muss. Die zersetzende Wirkung der aus der Droge selbst stammenden Säure sehen wir am unentölten Senfmehl; wird dasselbe nicht entölt, so wird durch die Säure des Öles das myronsaure Kali gespalten, und es findet eine Senfölenentwicklung mit Wasser nicht mehr statt. Ebenso wird das unentölte Mutterkorn durch Spaltung der Ester durch die aus dem Öl stammende Säure unwirksam. Aus diesem Grunde wird auch das Mutterkorn entölt gebraucht.

Gleichfalls die möglichst frische Droge wird bei der Gewinnung des Extractum Filicis verwendet. Ältere Rhizome zeigen keine so gute Wirksamkeit. Scheinbar ist daran die Oxydation der Filixgerbsäure zum Filixrot, einem Phlobaphen, schuld. Da dieses Verschwinden der Filixgerbsäure und die Oxydation zu Filixrot in allen Rhizomen mit dem Altern und Austrocknen zunimmt und die Droge weniger wirksam wird, so muss neben der Filixsäure auch der Filixgerbsäure eine Wirkung zugeschrieben werden. Vielleicht wirkt auch die entstehende Pflanzensäure in dem Sinne auf die Filixgerbsäure, dass eine Hydrolyse stattfindet und einerseits Filixrot, andererseits Zucker (unkrystallisierbar) abgespalten wird.

Das völlige Verschwinden eines wirksamen Körpers durch das Trocknen beobachten wir bei Rad. Gentianae. Die in der frischen oder lufttrocknen Wurzel enthaltene Zuckerart, die Gentianose verschwindet mit dem Trocknen völlig; ebenso scheint das krystallisierbare Gentiopikrin-Enzianbitter in eine unkrystallisierbare Modifikation überzugehen. Es finden hier komplizierte, noch nicht aufgeklärte chemische Vorgänge statt.

Wir kommen allmählich so in das Bereich der Drogen, bei denen wir chemische Vorgänge und augenscheinliche Unterschiede zwischen dem frischen und trockenen Produkt beobachten können, wobei aber der Trockenprozess noch keinen anderen Zweck verfolgt, als das Produkt haltbar zu machen. Wir haben aber hier schon im Vergleich zum frischen Ausgangsmaterial „sekundäre Produkte“ vor uns, da die Bestandteile mit dem Trocknen zum Teil andere geworden sind. Ein allgemeiner chemischer Vorgang dieser Klasse ist die Oxydation der Gerbstoffe zu Phlobaphenen, wie bei Rhizoma Filicis schon beschrieben. Die Phlobaphene gehören nicht zu den wirksamen Bestandteilen und sind nur als Zersetzungsprodukte aufzufassen. Wir finden solche aus Gerbstoffen hervorgegangene Phlobaphene in fast allen Rinden; es ist bekannt, dass die Chinarinde, Zimtrinde, Weidenrinde, Frangularinde u. s. w. frisch farblos sind, an der Luft aber eine baldige Oxydation erfahren. Das Chinaron in der alten Chinarinde bedingt nicht nur die Farbe, sondern bezeugt auch das Alter. Bei Frangula beobachtet man ausserdem noch einen zweiten chemischen Vorgang, indem das Frangulin

mit dem Trocknen und Alter zunimmt; es ist nicht ausgeschlossen, dass dasselbe, je nachdem Gerbstoffe oxydiert werden, aus einer Gerbstoffverbindung abgespalten wird. Frangulin als Glykosid scheint als Doppelverbindung mit Gerbsäure in *Cort. Frangulae* vorzukommen. Auch in der Kola ist das Glykosid Kolanin mit Gerbsäure verbunden. Eben solche Phlobaphenbildung habe ich bei den frischen Kolanüssen beschrieben (*Pharm. Centralhalle* Nr. 34, 1896). Wir finden sie weiter bei *Catechu*, *Kino* und anderen Extrakten in Form von *Catechurot*, *Kinorot* u. s. w. Die Pfefferfrucht ist frisch rot, wird aber durch Bildung von Phlobaphenen beim Trocknen über dem Feuer dunkel. Die Nelken zeigen frisch prachtvolle rote Farbe, beim Trocknen findet gleichfalls eine Oxydation zu Phlobaphenen statt. Eben solche Veränderungen erleidet *Rad. Tormentillae*, indem *Tormentillrot* gebildet wird. *Macis* und zwar der frische *Arillus* ist prächtig rot, getrocknet wird er durch Phlobaphenbildung missfarbig, dunkler und glanzlos. Freilich sind die Ansichten hier geteilt, indem manche Forscher diese Veränderung nicht bloss auf eine Phlobaphenbildung zurückführen. Schliesslich sei an *Fructus Rhamni Cathartici* noch die Veränderung demonstriert, welche der Saft von frischen und alten Früchten erfährt: Der frische Saft ist grün, von saurer Reaktion, widerlichem Geschmack, wird mit Alkalien gelb, mit Säure rot und Eisenchlorid grün. Der alte Saft zeigt, jedenfalls auch infolge oxydierender Einflüsse von Licht und Luft andere Eigenschaften: er ist dunkelbraun, wird mit Alkalien gelbgrün und mit Eisenchlorid braungrün.

Ich könnte die Beispiele der Phlobaphenbildungen noch weiter fortsetzen, begnüge mich aber mit den genannten, welche reichlich diese Oxydationsvorgänge veranschaulichen.

Noch einige chemische Vorgänge möchte ich in dieser Abteilung erwähnen, welche wir bei den Wurzeln und Knollen beobachten. Freilich sind die Veränderungen nicht mehr durch das einfache Trocknen allein hervorgerufen, sondern durch verschärftes, und zwar durch Brühen und Trocknen am Feuer. Immerhin gehören diese Vorgänge hierher, da sie nicht den Zweck haben, das wirksame Prinzip in der Droge zu erhöhen oder hervorzurufen.

So findet bei den Kompositenwurzeln eine Verkleisterung des Inulins und bei anderen eine Verkleisterung und Verhärtung der Stärke statt. Die *Tubera Salep* werden zu diesem Zweck gebrüht, die *Jalappenknollen* über dem Feuer erhitzt, *Curcuma* und *Sarsaparilla* am Feuer getrocknet. Es tritt bei allen diesen eine so starke und intensive Verhärtung ein, dass man anzunehmen berechtigt ist, dass wirklich neue chemische Verbindungen entstehen, wobei der Zellsaft das Bindemittel bildet: ausserdem finden Oxydationen der Gerbstoffe zu Phlobaphenen statt.

Gehen wir nun noch einen Schritt weiter, so kommen wir zur grössten Abteilung und zwar zu den Drogen, bei welchen durch das Trocknen nicht allein ein chemischer Vorgang stattfindet, sondern bei denen auch eine Zunahme an Wirksamkeit zu konstatieren ist. Ich bezeichne diese Drogen als „tertiäre“.

Der Hauptvertreter dieser tertiären Klasse ist der Thee. Man unterscheidet bekanntlich, abgesehen von weniger wichtigen Zwischenstufen, schwarzen und grünen Thee. Der chemische Vorgang beim schwarzen Thee ist etwa folgender: Die noch frischen Blätter sind fast unwirksam, der Trockenprozess allein genügt nicht, das Koffein, Theobromin und vor allem das Aroma in voller Menge hervorzurufen. Aus diesem Grunde wird besonders der schwarze Thee fermentiert, d. h. man unterwirft denselben kurze Zeit einem Gärungsprozess im weiteren Sinne. Ich sage Gärung im weiteren Sinne, weil wohl nur überhaupt eine Zersetzung, Spaltung und Oxydation zusammen ohne Mitwirkung eines bestimmten Fermentes stattfindet. Nach dieser Behandlung wird der Thee getrocknet und somit sein Aroma und höherer Gehalt an Xanthinkörpern hervorgerufen. Auch nimmt der Gehalt an ätherischem Öl zu. Die Gerbstoffe erfahren ausserdem eine teilweise Oxydation zu Phlobaphenen. Einen ähnlichen, wenn auch etwas anders gestalteten und anders angeordneten chemischen Vorgang finden wir beim grünen Thee: Grüner Thee wird nur teilweise fermentiert, teilweise auch Wasserdämpfen ausgesetzt, in jedem Falle wird er in heissen Pfannen und zwar nacheinander in Pfannen von verschiedener Wärme gerollt. Man nimmt an, dass durch das rasche Trocknen ohne vorhergegangene Fermentation die Gerbstoffe weniger oxydiert werden — der grüne Thee enthält thatsächlich mehr Gerbstoffe, als der schwarze — dass ausserdem das Chlorophyll besser erhalten bleibt. Rasch, im Dampfstrom oder mit heisser Luft getrocknete Blätter zeigen bekanntlich eine schöne, grüne Farbe, indem das Chlorophyll durch das rasche Trocknen der Pflanzensäure weniger zugänglich ist. Freilich ist die grünblaue Farbe beim grünen Thee oft künstlich durch Indigo oder Berlinerblau unterstützt. Bei allen Manipulationen, welche die Theesorten, seien sie schwarze oder grüne, erfahren, wird vor dem Trocknen durch entsprechende Behandlung das Aroma und Erhöhung an wirksamen Bestandteilen hervorgerufen; alle diese Vorgänge sind erst Reduktions-, dann Oxydationsvorgänge im weiteren Sinne, welche je nach der Anordnung des Verfahrens mehr oder weniger oxydierte Produkte liefern müssen. Den Oxydationsvorgängen durch Luft und Licht dürfte bei den Fermentationen eine Reduktion vorausgehen, indem erst Wasser zersetzt wird, und der daraus abgespaltene Wasserstoff reduzierend wirkt, der Sauerstoff aber als Kohlensäure fortgeht. Erst nach dieser Zersetzung erfolgt beim Trocknen an der Luft die Oxydation der neuen kohlenstoffärmeren Verbindungen. Vielleicht wird gerade deshalb die Gärung vor dem Trocknen angestellt, um neben der Spaltung auch die Oxydation durch Bildung von Zersetzungsprodukten in statu nascendi zu begünstigen.

Auch andere koffeinhaltige Drogen, wie die Kolanüsse, erfahren bei dem Trockenprozesse eine Zunahme an wirksamen Stoffen. Ich habe schon die Bildung von Phlobaphenen aus der Gerbsäure der frischen Kolanüsse erwähnt, hier möchte ich nochmals die Zunahme an Koffein bei der getrockneten Ware anführen. Vielleicht ist der Vor-

gang der, dass das Koffein in einer Gerbsäureverbindung vorliegt und je nach der Oxydation der Gerbsäure frei wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Kaffee.

Eine weiterhin bekannte Thatsache ist die, dass Blätter mit ätherischem Öl mit dem Trocknen besser und gehaltreicher werden. Auch hier scheint ein Hydrolyse, oder eine weitere Abspaltung von Öl aus einer frisch bestehenden Doppelverbindung durch die Pflanzensäure vor sich zu gehen. Schon durch den Geruch wahrnehmbare Veränderungen, welche mit der Zunahme des wirksamen Prinzips durch das Trocknen zweifellos zusammenhängen, zeigen die *Tubera Aconiti*. Dieselben haben bekanntlich frisch einen an Rettig erinnernden Geruch, der mit dem Trocknen völlig verschwindet und dem scharfen Geruch Platz macht, der mit dem Gehalt an scharf wirkenden Stoffen zusammenhängt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei *Folia digitalis*, überhaupt bei den narkotischen Kräutern. Bei diesen verliert sich der widrige Geruch der frischen Droge, dafür tritt ein anderer Geschmack auf. Alle diese chemischen Vorgänge, welche zweifelsohne zu den wirksamen Stoffen in Beziehung stehen, sind noch unerforscht.

Cohn hat in neuerer Zeit nachgewiesen, dass die Umwandlung in und Bildung von Alkaloiden so stattfindet, dass speziell die Eiweissstoffe zur Spaltung herangezogen und auf stickstoffhaltige Basen verarbeitet werden. Weiterhin seien *Folia Hyoscyami* erwähnt, welche frisch stark, getrocknet fast gar nicht riechen. Der Tabak zeigt das entgegengesetzte Verhalten, wie uns jede Zigarre beweist. Auch hier sind chemische Vorgänge zu verzeichnen, welche mit der Bildung und Zunahme von Nikotin während des Trockenprozesses eng zusammenhängen. Eine Zunahme der wirksamen Stoffe, also wiederum einen chemischen Vorgang, muss ich bei Insektenpulver konstatieren. Man hat nachgewiesen, dass die getrockneten Chrysanthemumblüten weit wirksamer sind, als die frischen.

Dass auch bei den Früchten mit ätherischem Öl, so denen der Umbelliferen, eine Zunahme an ätherischem Öl mit dem Trocknen zu verzeichnen ist, habe ich selbst am Fenchel konstatieren können. Auch hier scheint die Pflanzensäure Öl aus einer Doppelverbindung abzuspalten. Dass *Fructus Conii* den charakteristischen Geruch mit Kalilauge erst getrocknet geben, ist ein Beweis, dass mit dem Trockenprozess das Conin zunimmt und entweder neu gebildet oder auch aus einer Verbindung mit Säure abgespalten wird.

Eine grosse Klasse, welche in diese Abteilung gehört, sind die Harze. Auch bei diesen beobachten wir mit dem Trocknen resp. der dem Trocknen gleichkommenden Behandlung nicht nur chemische Vorgänge, sondern auch Zunahme an wirksamen Stoffen. Gerade bei den Harzen wird die oxydierende Wirkung des Trockenprozesses durch Luft und Licht am besten veranschaulicht. Ich habe schon früher gezeigt, dass in der Benzoe vom Benzol ab eine ganze Menge Oxydationsstufen vorhanden sind. Es findet sich Benzol, Benzaldehyd, Benzoesäure, dann Styrol und sein Oxydationsprodukt, die Benzoësäure. Oder

beim *Styrax*: Styrol und als Oxydationsprodukt Zimtsäure, wenn man dieselbe als Phenylaethylencarbonsäure auffasst. Weitere Oxydationsstufen der Benzoesäure finden wir als Dioxybenzoesäure = Protocatechusäure resp. als Monomethyläther ihres Aldehydes, in der Vanille als Vanillin. Das Akaroidharz enthält p-Cumarsäure, Drachenblut vielleicht die tautomere Formel der Benzoylessigsäure = Phenyl- β -Monooxyacrylsäure. Eine weitere Oxysäure wurde als Ferulasäure in *Asa foetida* und als Umbellsäure resp. deren Anhydrid Umbelliferon im Galbanum und als Dammarolsäure im Dammar und Trachylolsäure im Copal gefunden. Diejenigen Säuren, welche, wie die Guajakharzsäure, Phenolcharakter zeigen, also wohl eine Hydroxylgruppe, nicht aber eine Carboxylgruppe haben, gehören nicht hierher, da sie nicht nur Oxydationsprodukte zu sein scheinen, sondern Kondensationsprodukte von Phenolen und Aldehyden darstellen.

Man könnte annehmen, dass diese verschiedenen Oxydationsprodukte und Oxydationsstufen alle von vornherein im Harze seien, wenn nicht oft einzelne derselben fehlten oder in sehr schwankenden Mengen vorhanden wären. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass auch vom nachträglich beim Trocknen und weitere Behandlung — besonders dort, wo man drastischere Mittel braucht — die Oxydation fortschreitet und manchen wirksamen Stoff nachträglich noch bildet. Fast alle diese Harze enthalten ja Gerbstoffe als solche und ihre Oxydationsprodukte die Phlobaphene. Bei der äusseren Anwendung der Harze dürfte auch diesen, als bei dem Trockenprozess entstehenden Produkten, neben Gummi, Öl, Ester und freien Säuren, Wirkung zuzuschreiben sein.

Ein sehr schönes Beispiel für die Entwicklung des wirksamen Prinzips oder des wertvollen Bestandteiles ist Rhiz. *Iridis*. Bekanntlich zeigt die frische Wurzel einen sogar unangenehmen Geruch, erst beim Trocknen tritt der liebliche Geruch auf. Das ätherische Öl scheint hier nicht vorgebildet, sondern erst beim Trocknen, vielleicht auch durch Abspaltung infolge Auftreten von Pflanzensäure zu entstehen. Einen weiteren chemischen Vorgang mit Hervorbringen der für uns gewünschten und brauchbaren Stoffe, beobachten wir bei der Feige. Frisch enthält dieselbe wenig Zucker, aber sehr viel Stärke, getrocknet hingegen hat die Umwandlung des einen Kohlehydrats in ein verwandtes, nämlich Zucker, stattgefunden. Gerade letzterer ist es, welcher die Feigen für uns brauchbar macht.

Einen Gärungsprozess und zwar zum Zwecke der Fortschaffung des bitteren Geschmackes beobachten wir beim Kakao. Die Früchte werden einem Gärungsprozess — Rotten — unterworfen, dann getrocknet. Die Gärung veranlasst erst eine Zersetzung und Reduktion, dann das Trocknen eine Oxydation. Nach diesen Vorgängen ist der bittere Geschmack verschwunden. Nicht gerottete Kakaofrüchte schmecken bedeutend bitterer. In welcher Weise die Umwandlung des Bitterstoffes und zu welchen Produkten sie stattfindet, ist noch zu erforschen. Ein schönes Beispiel, wie bis zur Reife, und bis die Droge in unsere Hände gelangt, fortwährend chemische Vorgänge stattfinden, liefern uns

die beiden Sorten Pfeffer. Schwarzer Pfeffer, welcher, wie ich schon oben erwähnte, frisch rot aussieht und durch Oxydation der Gerbstoffe zu Phlobaphenen schwarz geworden ist, enthält nicht soviel Piperin, als der weisse. Letzterer zeigt ausgereift und getrocknet bis 9 % Piperin, so dass man ihn chemisch auf Heliotropin — synthetisches Piperonal — durch Oxydation mit Kaliumpermanganat verarbeitet. Dass auch in der Natur synthetisches Piperonal gebildet wird, zeigen die brasilianischen Vanillesorten, welche das Methylenprotokatechualdehyd enthalten. Manche Forscher bestreiten allerdings das Vorkommen von Piperonal in der brasilianischen Vanille, was ich noch besonders erwähnen möchte.

Den Schluss dieser Abteilung mögen die Farbhölzer bilden. Auch an diesen kann man die chemischen Vorgänge, welche beim Trocknen stattfinden und hier eine Vermehrung des Farbstoffes, also des für uns brauchbaren und wertvollen Prinzips bewerkstelligen, gut studieren.

Eine chemische Veränderung der Holzzellen geht im allgemeinen nachträglich beim Trocknen in allen Hölzern vor sich. Bei den Farbhölzern nimmt die Intensität der Farbe mit dem Trocknen und Lagern zu, indem die Chromogene allmählich völlig in ihre Oxydationsprodukte übergeführt werden. Bei Lignum Fernambuco besitzt ein altes Holz weit höhere Färbekraft, als frisches; auch hier geht die Oxydation des Chromogens zu Brasilin erst allmählich vor sich; freilich sind die Ansichten über diese Vorgänge sehr geteilt. Interessant ist, dass nicht nur Gerbstoffe durch Oxydation zu gefärbten Produkten umgewandelt werden, sondern auch Chromogene zu Pigmenten. Das Rathanhia, Tormentillrot, Chinaron und andere Phlobaphene sind ebenso Produkte der Oxydation, wie die Pigmente der Farbhölzer, und doch sind sie äusserst verschieden von denselben.

Lignum Hämatoxylon erfährt bekanntlich beim Trocknen eine Oxydation in dem Sinn, dass das farblose Chromogen Hämatoxylin durch den Luftsauerstoff in das farbige Hämatein verwandelt wird. Die Metamorphose findet speziell im Kernholz statt, wobei der Farbstoff alle Zellen imbibiert.

Bei Lignum Santalinum liegen die Verhältnisse etwas anders; hier scheint nur das Santalin (Santalinsäure) eine Oxydation erfahren zu haben, während das farblose Santal, als Chromogen vorhanden ist. Die Lösung des Santals in Alkalien oxydiert sich rasch an der Luft. Ein chemischer Vorgang ist auch das nachträgliche Auftreten von Harz im Kernholz des Guajakbaumes.

Diese Beispiele mögen genügen, um diejenigen beim Trocknen stattfindenden chemischen Vorgänge zu erläutern, welche eine Zunahme der wirksamen Stoffe in sich schliessen.

So komme ich auf dem Wege über die Farbhölzer zur letzten Abteilung und zwar zu derjenigen, welche solche Drogen behandeln soll, die nicht nur getrocknet werden und nicht nur einfache chemische Vorgänge oder eine Zunahme der wirksamen Stoffe zeigen, sondern, welche zum Zweck der Hervorrufung des wirksamen Prinzips eine

weitergehende Behandlung durch die Menschenhand erfahren. In diesen Fällen stellt die Pflanze oder deren Produkt nur das Rohmaterial dar, aus denen synthetisch der Sammler oder Händler den wirksamen Stoff darstellt. Der Repräsentant dieser Klasse ist die Vanille. Bekanntlich zeigt die frische und noch grüne, also unreife, Vanille gar keinen Gehalt an Vanillin, dasselbe wird erst durch eine Fermentation und Oxydation auf nassem oder heissem Wege hervorgerufen, wozu die Vanilleschote selbst die Grundsubstanzen liefern muss. Während die frische Vanille gar kein Vanillin zeigt, hat sie nach der Fermentation und dem Trocknen bis 2,5 % Vanillin. Auf Kosten welcher Verbindungen das Vanillin synthetisch bei der Behandlung hergestellt wird, steht noch zu erforschen. Jedenfalls ist es auch ein Oxydationsprozess, der vielleicht ähnlich verläuft, wie derjenige bei der Darstellung des synthetischen Vanillins. Freilich hat dieses viel feiner organisierte Laboratorium der Droge es vollständig in der Hand, die Oxydation nur bis zum Vanillin auszudehnen, was dem synthetischen Chemiker nicht immer gelingt, da stets auch Vanillinsäure neben Vanillin entsteht.

Ein äusserst wichtiges, hierher gehöriges Kapitel ist dasjenige der Farbstoffe und zwar der pflanzlichen. Indigo, Lackmus, Orseille, Turnesol, Persiko; alle diese Farbstoffe sind in ihren Pflanzen nicht vorgebildet, sondern werden erst durch den Gärungsprozess hervorgerufen. Auf Lackmus verarbeitet man bekanntlich die Flechten *Rocella tinctoria*, *R. fuciformis*, *Lecanora tartarea* u. a. m. Die Gärung wird auf alkalischem Wege bewerkstelligt und zwar in verschiedenen Variationen, je nachdem man Lackmus, Orseille oder Persiko darstellen will.

Die Flechten enthalten eine Reihe stickstofffreier Chromogene, welche durch die Einwirkung von Ammoniak in stickstoffhaltige Pigmente übergehen. Zuerst sei die Erythrinsäure als wichtigster Bestandteil der Flechten genannt; dieselbe ist ein Chromogen und geht mit Ammoniak in den roten Farbstoff der Orseille über. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt dieselbe in Erythrit, Orsellinsäure, Orcin und Kohlensäure. Das Orcin wieder geht in der Berührung mit Ammoniak in die stickstoffhaltige Verbindung Orcein über. Weiterhin enthalten diese Flechten Lecanorsäure, welche durch Ammoniak an der Luft rot wird und mit Alkalien in Orsellinsäure übergeführt wird. Diese giebt dann Orcin und Kohlensäure.

Wir beobachten also bei allen diesen Vorgängen eine Fermentation, welche neben einer Reduktion, d. h. Zersetzung von Wasser und Bildung von Wasserstoff als Reduktionsmittel und von Sauerstoff als Oxydationsmittel schliesslich eine Sauerstoffaufnahme in sich schliesst. Es findet dabei ein Abbau des kohlenstoffreichen Moleküls statt, indem ein Teil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure oxydiert wird. In jedem Falle aber ist es hier die Menschenhand, welche durch geeignete Behandlung erst die chemischen Vorgänge und die brauchbaren Stoffe hervorbringt.

Dieselben Vorgänge finden wir bei der Indigoflechte *Indigofera tinctoria*. Auch diese enthält kein Indigblau vorgebildet, sondern nur

das Chromogen Indigweiss, welches durch die Gärung zu Indigblau oxydiert wird. Der gleichzeitig durch die Zersetzung des Wassers auftretende Wasserstoff bewirkt, dass die kleinen Mengen von schon gebildetem Indigblau wieder reduziert werden, so dass dann die Oxydation an der Luft in vollem Masse vor sich gehen kann. Betrachtet man diese Synthese, welche sich innerhalb der Pflanze abspielt, neben den Indigo-Synthesen, welche wir Bayer, Flimm u. a. m. verdanken, so fällt unwillkürlich auf, dass bei der Natur die einfache Oxydation genügt, um das Indigblau hervorzubringen. Beim Vergleich des natürlichen Prozesses mit dem der Bayerschen Synthese muss man konstatieren, dass diese der Natur insofern nicht nahe kommt, als sie zuerst bis zum orthonitrophenylpropiolsauren Natrium aufbaut und dann zum Indigo reduziert. Sie macht also sozusagen einen Umweg.

Ebenso beruht die Synthese aus Orthodinitrodiphenyldiacetylen mit Schwefelsäure und dann folgender Reduktion nicht auf einem Vorgang, der dem natürlichen entspräche.

Die Heumannsche Synthese hingegen, welche von Phenylglycin und Ätznatron ausgeht, kommt dem natürlichen Vorgang insofern weit näher, als sie Indoxyl in alkalischer Lösung herstellt und dann oxydiert. Hier liegt also wie bei dem natürlichen Vorgang nur eine Oxydation vor.

Ebenso stellt die Flimmsche Synthese aus Monobromacetanilid und Ätzkali nur eine Oxydation dar.

Zum Schlusse möchte ich noch einige chemische Vorgänge bei der Gewinnung von Drogen erwähnen, welche darauf ausgehen, die Ausbeute zu steigern und welche nicht auf einem besonderen chemischen Vorgang beruhen, sondern nur zeigen, wie durch geeignete Behandlung die Pflanze durch die Menschenhand gezwungen wird, mehr zu produzieren und die wirksamen Stoffe aus sich selbst heraus von neuem und zwar in erhöhtem Masse zu bilden.

Ich erwähne da zuerst die Chinarinden: Das bei der Gewinnung derselben gebräuchliche Mossingverfahren lässt bekanntlich die Aussenrinde abschälen, umhüllt den Stamm dann mit Moos und bewirkt so die Erneuerung der Rinde, aber nicht nur die Erneuerung, sondern auch eine Zunahme an Alkaloiden. Die nach dieser Behandlung wieder zum zweitenmal gewonnene Rinde ist noch alkaloidreicher, als die ursprüngliche. Einen ähnlichen Vorgang sehen wir bei der Korkeiche, bei welcher durch Entfernung des harten männlichen Korkes eine neue bessere Schicht des weiblichen Korkes hervorgebracht wird. Es sind dies alles chemische Vorgänge, welche eine Verbesserung der Droge veranlassen, und dabei das Laboratorium der Pflanze selbst zur höchsten Produktion zwingen. Die alkaloidreichere Rinde und der bessere Kork sind also zu den sekundären Produkten der Pflanze zu rechnen.

Doch genug von Beispielen! Wenn ich bei diesem kurzen Rundgang durch die Laboratorien der drogenliefernden Pflanzen auch nur einen ganz minimalen Teil der unzähligen chemischen Vorgänge erwähnt

habe und nur andeuten konnte, weil die Kenntnis dieser Vorgänge noch sehr im Dunkeln liegt, so glaube ich doch fast alle chemischen Vorgänge, seien sie durch das Trocknen oder andere Behandlungen oder Fermentationen u. s. w. bedingt in der Hauptsache auf Oxydationsvorgänge zurückführen zu können. Jedenfalls scheint mir der Endpunkt auch nach vorhergegangenen oder gleichzeitig verlaufenden anderen Zersetzungen und Spaltungen stets eine Bildung von sauerstoffreichen Körpern zu sein, wobei ein Abbau des kohlenstoffreichen Moleküls stattfindet. Betrachtet man hierbei die oft sehr rohen und der Willkür des Ausführenden überlassenen Behandlungsweisen, so muss es infolgedessen nicht Wunder nehmen, dass die Oxydation, überhaupt die chemischen Vorgänge nicht stets bis zu einem bestimmten Punkt fortschreiten, sondern die Droge einmal weit und einmal nicht so weit verändern. Die Resultate dieser chemischen Vorgänge sind dann, wie wir aus Erfahrung wissen, sehr in ihren Bestandteilen an wirksamen Stoffen und ihrer Zusammensetzung schwankende Produkte. Man muss die Differenzen und Schwankungen um so grösser noch annehmen, wenn man auch den wechselnden Gehalt des Erdbodens bedenkt, von welchem das chemische Laboratorium: die Pflanze selbst in hohem Grade abhängig ist. In den meisten Fällen liefert uns die Pflanze zu den Drogen nur das Rohmaterial an Elementen: wir selbst verarbeiten sie erst durch entsprechende Manipulationen zu dem, als was wir sie gebrauchen wollen, stellen also die sekundären, tertiären und quartären Produkte her. Ich bin überzeugt, dass die Kenntnis der chemischen Vorgänge bei der Gewinnung der Drogen durch vergleichende, pharmakochemische Untersuchungen d. h. durch Analyse der frischen und trocknen Droge in verschiedenen Stadien neben dem theoretischen Interesse auch manchen praktischen Vorteil ergeben wird. Man wird aus den chemischen Vorgängen auf die Behandlungsweise Schlüsse ziehen können, welche entweder, wie bei der Chinarinde und Kork, eine höhere und bessere Ausbeute hervorbringen, oder welche da und dort Fingerzeige zur rationelleren und vorteilhafteren Behandlung der Drogen zu geben im stande sein werden.

Dass eine derartige vergleichende Pharmakochemie zu Resultaten führt, welche sich nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch verwerten lassen, glaube ich bei der Untersuchung der frischen getrockneten und gerösteten Kolanüsse gezeigt zu haben. (Pharmaceutische Centralhalle Nr. 34, 1896 und Apotheker-Ztg. Nr. 85, 1896.)

So möge dieser kleine Streifzug durch die chemischen Laboratorien der Drogen dazu beitragen, Untersuchungen und Arbeiten in dieser Richtung anzuregen, welche gerade für unsere Pharmacie von doppeltem Interesse sein müssen, da sich diese Wissenschaft mit Pharmkognosie, besonders aber mit einem so wichtigen Teil derselben, der Pharmakochemie beschäftigt.

Wertbestimmung pharmazeutischer Präparate und Drogen.

Vortrag des Herrn Gremial-Vorstehers, Apothekers *AL. KREMEL* in Wien, gehalten in der Festsitzung der pharmazeutischen Gesellschaft zu Prag am 24. August 1896.

Zu Beginn des heurigen Jahres hat eine hohe Regierung an die verschiedenen pharmazeutischen Korporationen die Aufforderung gerichtet, über wünschenswerte Änderungen und Ergänzungen der össter. Pharmakopöe ein Gutachten abzugeben. Ein solches ziemlich ausführliches Gutachten ist unter anderem auch von seiten der österr. pharm. Gesellschaft erstattet worden und in demselben wird nebst vielen andern Vorschlägen auch auf die Notwendigkeit hingewiesen, bei einzelnen narkotischen oder stärker wirkenden pharmazeutischen Präparaten, namentlich bei Fluid-Extrakten und Tinkturen, soweit nicht eine Fixierung des Alcaloidgehaltes am Platze ist, doch wenigstens Grenzzahlen für das spezifische Gewicht und den Trockenrückstand anzugeben.

Dass diese Forderung nicht unberechtigt ist, wird jeder Fachmann, der diese spezielle Gattung von pharmazeutischen Zubereitungen genauer kontrolliert, gerne zugeben und wird eine solche genauere Fixierung der Eigenschaften der einschlägigen Präparate auch bereits in einigen modernen Pharmakopöen praktiziert.

Um jedoch zu solchen richtigen Grenzzahlen für die einzelnen Präparate zu gelangen, ist es wichtig, dass eine grössere Anzahl der betreffenden Analysen vorliegt, aus welchen dann die Durchschnittswerte ermittelt werden können. Leider liegen für die einzelnen hierher gehörenden Präparate der österr. Pharmakopöe nur wenige Daten vor, und wollen Sie es daher als einen Beitrag zu dieser notwendigen Sammelforschung betrachten, wenn ich die Resultate einer Reihe von hierher gehörenden Analysen, welche im Laufe der Zeit in meinem Laboratorium durchgeführt wurden, hier veröffentliche.

Extractum Belladonnae fol. Ph. A. VII.

1.	Alkaloidgehalt	1.92 %
2.	„ „	2.52 „
3.	„ „	2.72 „

Extract. Hydrastis canad. fluid. Ph. A. VII.

Spez. Gew.	% Trockenrückst.	% Asche	% Berberin	% Hydrastin	
1.	—	12.32	0.324	1.81	0.94
2.	0.933	10.74	0.297	1.81	0.94
3.	0.950	13.04	0.220	2.76	0.91
4.	0.938	11.07	0.366	1.40	0.85
5.	0.947	11.46	0.152	1.46	0.83
6.	0.958	14.68	0.218	2.28	0.80

Grenzzahlen:

Spez. Gew.	0,933	—	0,958
Trockenrückstand	10,74	$\frac{0}{100}$ —	14,68 $\frac{0}{100}$
Asche	0,152	„—	0,366 „
Berberin	1,40	„—	2,76 „
Hydrastin	0,80	„—	0,94 „

Extractum Opii aquos. Ph. A. VII.

1.	16,60	$\frac{0}{100}$	Morphin
2.	17,25	„	„
3.	17,50	„	„
4.	17,65	„	„
5.	18,40	„	„
6.	18,90	„	„
7.	18,90	„	„
8.	19,00	„	„
9.	19,24	„	„
10.	19,75	„	„
11.	21,70	„	„
12.	22,60	„	„
13.	24,90	„	„
14.	25,50	„	„

Grenzzahlen 16,60 $\frac{0}{100}$ —25,50 $\frac{0}{100}$ Morphin.

Extractum Quebracho liquid. Ph. A. VII.*)

	Spez. Gew.	$\frac{0}{100}$ Trockenrückstand	$\frac{0}{100}$ Asche
1.	0,987	2,51	0,559
2.	0,994	2,88	0,450
3.	0,995	3,00	0,843
4.	0,996	3,15	0,508
5.	0,997	3,26	0,683
6.	0,998	3,28	0,784
7.	0,995	3,65	—
8.	0,995	3,68	0,662
9.	1,000	3,92	0,295
10.	0,991	4,13	0,412
11.	0,999	4,25	0,543
12.	0,997	4,43	0,660
13.	1,005	4,46	0,480
14.	1,001	4,78	0,642
15.	1,001	4,79	0,850
16.	1,000	4,83	0,510
17.	1,000	4,85	0,600

*) Der Haltbarkeit wegen wurden jedoch nicht 10 sondern 15 $\frac{0}{100}$, 90 $\frac{0}{100}$ igen Alkohols zugesetzt.

	Spez. Gew.	% Trockenrückstand	% Asche
18.	1·011	5·01	0·409
19.	1·004	5·18	0·538
20.	1·005	5·41	0·640
21.	1·003	5·57	0·740
22.	1·007	6·30	0·547
23.	1·008	6·32	0·690
24.	1·008	6·51	0·738
25.	1·006	6·87	0·850
26.)*	—	8·98	1·030
Grenzzahlen	0·987—1·011	2·51—8·98	0·295—1·030

Extract. Rhamn. Pursh. fluid. Ph. A. VII.

	Spez. Gew.	% Trockenrückstand	% Asche
1.	0·949	11·24	0·535
2.	0·949	13·81	0·350
3.	0·955	14·48	0·727
4.	0·945	15·39	0·654
Grenzzahlen	0·945—0·955	11·24—15·39	0·350—0·727

Opium.

	17·00 %	Wassergehalt	5·22 %	Morphin
1.	17·00	„	5·22	„
2.	15·38	„	8·00	„
3.	16·40	„	8·30	„
4.	10·94	„	8·40	„
5.	—	„	8·50	„
6.	15·42	„	8·70	„
7.	15·90	„	8·95	„
8.	7·60	„	9·20	„
9.	7·70	„	9·50	„
10.	—	„	10·04	„
11.	—	„	10·10	„
12.	—	„	10·91	„
13.	—	„	11·10	„
14.	—	„	12·00	„
Grenzzahlen	7·6—17·0	„	5·22—12·00	„

Opiumpulver.

1.	10·05 %	Morphin
2.	11·00	„
3.	11·30	„
4.	11·40	„
5.	12·17	„
6.	12·60	„

*) Mittelst Perkolation dargestellt.

Tinctura Belladonnae fol. Ph. A. VII.

Spez. Gew.	% Trockenrückst.	% Asche	% Alkaloidgeh.
0·899	2·10	0·33	0·065

Tinctura Ipecacuanhae Ph. A. VII.

	Spez. Gew.	% Trockenrückst.	% Asche	% Alkaloidgeh.
1.	0·900	1·876	—	—
2.	0·905	2·03	0·273	0·244

Tinctura Opii crocata Ph. A. VII.

	Spez. Gew.	% Trockenrückst.	% Asche	% Morphin
1.	0·987	4·94	0·250	1·0
2.	0·988	5·35	0·243	„
3.	0·985	6·12	0·246	„
4.	0·990	6·60	0·295	„
5.	0·993	6·62	—	„
Grenzzahlen	0·985 – 0·993	4·94 – 6·62	0·243 – 0·295	„

Tinctura Opii simpl. Ph. A. VII. *)

	Spez. Gew.	% Trockenrückst.	% Asche	% Morphin
1.	0·976	4·829	0·177	1·00
2.	0·974	5·030	0·110	„
3.	0·978	5·881	0·261	„
4.	0·976	5·202	0·147	„
5.	0·976	5·304	0·118	„
6.	0·976	5·52	0·130	„
7.	0·979	5·73	0·170	„
8.	0·978	5·88	0·261	„
9.	0·976	6·00	0·170	„
10.	0·975	6·66	—	„
Grenzzahlen	0·974 – 0·979	4·829 – 6·66	0·110 – 0·261	„

Tinctura Strophanti Ph. A. VII.

	Spez. Gew.	% Trockenrückst.	% Asche
1.	0·838	0·483	0·031
2.	0·837	0·490	—
3.	0·837	0·500	—
4.	0·839	0·504	0·014
5.	0·839	0·505	0·029
6.	0·838	0·520	—
7.	0·841	0·565	0·019
8.	0·841	0·590	—
9.	0·840	0·610	—
Grenzzahlen	0·837 – 0·841	0·483 – 0·610	0·014 – 0·029

*) Die Opiumtinkturen wurden immer konzentrierter dargestellt und nach der Analyse auf 1% Morphinumgehalt verdünnt.

Tinctura Strychni Ph. A. VII.

Spez. Gew.	‰ Trockenrückst.	‰ Asche	‰ Alkaloidgeh.
0·906	1·093	0 012	0·164
0·892	1·030	0·033	0·214

Was die Methoden betrifft, nach welchen namentlich die Alkaloidbestimmungen durchgeführt wurden, so finden Sie dieselben, soweit selbe nicht in der Pharmakopöe vorgeschrieben, in meinen „Notizen zur Prüfung der Arzneimittel“, sowie im „Kommentar zur österr. Pharmakopöe“ angeführt und möchte ich nur, um Irrtümer zu vermeiden, hervorheben, dass ich dieselben durchaus nicht in erste Linie gestellt wissen will, möchte jedoch gleichzeitig die volle Überzeugung aussprechen, dass man bei gewissenhafter Arbeit und Übung nach diesen Methoden ebenso zuverlässige Resultate gewinnt, als nach manch anderem empfohlenen Arbeitsgang. Wenn ich bei den Alkaloidbestimmungen, speziell der Gewichtsanalyse vor der Titriermethode den Vorrang einräume, so geschieht es in der Überzeugung, dass man bei der Gewichtsanalyse vielmehr in der Lage ist, das isolierte Alkaloid auf seine relative Reinheit zu prüfen, als dies bei der Massanalyse der Fall ist. Ich kann aus Zeitmangel hier nicht alle Analysenreihen einer kritischen Prüfung unterziehen, möchte jedoch Ihre Aufmerksamkeit speziell auf zwei Präparate lenken, welche dann auch allgemeine Schlüsse zulassen. Bei 25 selbst im grossen dargestellten Präparaten von Extractum Quebracho liquid. Ph. A. VII. variierten die Extreme im Trockenrückstand zwischen 2·51 bis 6·87 ‰, was einem Durchschnitt von 4·69 ‰ Trockenrückstand entspricht. Man wird keinen grossen Fehlschluss begehen, wenn man dem Extrakte mit grösserem Trockenrückstand auch einen grösseren Gehalt an wirksamen Bestandteilen zuschreibt, trotzdem bei allen Präparaten die Darstellung dieselbe war.

Die Ursache der Differenz liegt gewiss in der Qualität der Rinde und es wäre daher empfehlenswerter, anstatt aus einem Teil Rinde einen Teil Extrakt von wechselnder Zusammensetzung herstellen zu lassen, einfach zu bestimmen, aus einem Teil Rinde soviel Extrakt herzustellen, dass dessen Trockenrückstand 4·5 ‰ beträgt. Diesen Vorgang hat auch bereits Apotheker Linde für einige andere Fluid-Extrakte der deutschen Pharmakopöe empfohlen und es ist sicher, dass auf solche Art gleichmässiger Präparate resultieren, als nach den bisherigen Bereitungsvorschriften. Dass das hier von Extractum Quebracho Gesagte auch für die Fluid-Extrakte gilt, ist selbstverständlich.

Ein zweites Präparat, welches durch die angeführten Analysedaten die Aufmerksamkeit auf sich lenkt, ist Opiumextrakt. Bei 14 selbst dargestellten Präparaten schwankte der nach der Pharmakopöe bestimmte Morphingehalt zwischen 16·6 ‰ bis 25·50 ‰. Bekanntlich fordert die österr. Pharmakopöe einen Minimalgehalt von 17 ‰ und es sind demnach alle untersuchten Präparate bis auf Nr. 1 nach der Pharmakopöe zur Expedition zulässig. Es kann jedoch für die Therapie gewiss nicht bedeutungslos sein, ob ein Opium-Extrakt 17 ‰ oder 25·5 ‰ Morphin,

also um 50 $\frac{0}{10}$ mehr davon enthält, und es können bei letzterem Präparate unter Umständen vielleicht nicht ganz unbedenkliche Folgen eintreten. Hier ist eine Remedur der bezüglichlichen Vorschrift gewiss am Platze und wird es bei Herausgabe einer neuen Pharmakopöe notwendig sein, für den Morphingehalt des Opiumextraktes engere Grenzen zu ziehen.

Diese wenigen Beispiele dürften wohl genügen, um auf die Wichtigkeit und das Notwendige derartiger, im allgemeinen leicht auszuführender Analysen neuerdings aufmerksam zu machen und ich fordere die Herren Kollegen auf, ihre diesbezüglich gemachten Erfahrungen zu veröffentlichen, denn erst dann, wenn solche Zahlen von vielen Seiten bestätigt werden, erhalten sie ihren überzeugenden Wert. Hat man sich einmal in solche Arbeiten hineingefunden, dann wird man bald einen Schritt weitergehen und nicht nur die galenischen Präparate selbst eingehend untersuchen, sondern man wird auf das Ausgangsmaterial zurückgreifen und die Rohdroge oder die Stammpflanze derselben einer Untersuchung unterziehen.

Die Untersuchung der einzelnen Pflanzenteile in den einzelnen Vegetationsperioden auf ihren Gehalt an wirksamen Bestandteilen, die Untersuchung des Einflusses der Einsammlungsmethoden der Pflanze, der Darstellungsmethoden und der Lagerung der fertigen Präparate etc. geben vielfachen Anlass zu interessanten Arbeiten, welche für eine rationelle Pharmacie von hoher Bedeutung sind.

Einige mit der ganzen Pflanze der Tollkirsche und deren Präparaten vorgenommenen Untersuchungen mögen das Gesagte ergänzen.

Als Untersuchungsmaterial diene ein schön entwickeltes Exemplar der Tollkirsche, welches ich im Monate Juli auf Kalkboden ausgegraben. Die Pflanze trug zumeist unreife Früchte und gleichzeitig einige Blüten. Untersucht wurden die einzelnen Pflanzenteile, und zwar in ganz frischem Zustande.

Der Alkaloidgehalt der einzelnen Pflanzenteile auf trockene Substanz berechnet, war folgender:

Wurzel	1,75 $\frac{0}{10}$	Alkaloide
Stengel	0,616 "	"
Blätter	0,70 "	"
unreife Früchte	0,60 "	"

Der hier gefundene Alkaloidgehalt ist ein ausnehmend hoher und ist namentlich der hohe Alkaloidgehalt der Wurzel bemerkenswert. Hervorzuheben wäre ferner noch, dass in allen Pflanzenteilen durch Ausschütteln des sauren Auszuges mit Chloroform der Schillerstoff (Chrysatropasäure) nachzuweisen war, bloss die Wurzel enthielt keinen Schillerstoff, was sonst in anderen Fällen von mir nicht beobachtet wurde.

Welche Veränderung der Alkaloidgehalt durch das Trocknen erfährt, wird durch nachfolgenden Versuch ersichtlich, in dem die oben angeführte Wurzel nach eingehendem Trocknen bei 100⁰ dann nur mehr einen Alkaloidgehalt von 0,95 $\frac{0}{10}$ zeigte. Der Wassergehalt

betrug 84 $\frac{0}{100}$, nach einem Jahre der Alkaloidgehalt dieser Wurzel nur mehr 0,70 $\frac{0}{100}$.

Dass übrigens dieses Zurückgehen im Alkaloidgehalte bei trockener Aufbewahrung seine Grenzen zu haben scheint, ist aus nachfolgendem ersichtlich.

Eine gute einjährige Tollkirschenwurzel zeigt im Durchschnitte einen Alkaloidgehalt von 0,5 bis 0,7 $\frac{0}{100}$, es zeigte jedoch aber auch eine von mir untersuchte, 8 Jahre aufbewahrte Wurzel einen Alkaloidgehalt von 0,60 $\frac{0}{100}$ und ein mindest 10 Jahre aufbewahrtes Wurzelpulver gleichfalls 0,60 $\frac{0}{100}$ Alkaloide. Ebenso scheinen sorgfältig dargestellte Extrakte bei richtiger Aufbewahrung nicht wesentlich mehr an ihrem Alkaloidgehalte einzubüssen.

Ein aus 1-jähriger Wurzel nach der Ph. Austr. VI. bereitetes Extrakt zeigte unmittelbar nach seiner Darstellung 2,60 $\frac{0}{100}$ Alkaloide und nach dreijähriger Aufbewahrung noch 2,46 $\frac{0}{100}$. Um den Alkaloidgehalt der Tollkirsche in den verschiedenen Vegetationsperioden zu studieren, wurden von demselben Standorte, wo die anfangs erwähnte Pflanze herstammte, im Anfang Juni, sowie im Oktober Wurzeln gesammelt. Der Alkaloidgehalt der getrockneten Frühlingswurzel betrug 0,880 $\frac{0}{100}$, derjenige der Herbstwurzel 0,225 $\frac{0}{100}$. Die Frühlingswurzel gab 26,6 $\frac{0}{100}$ Extrakt mit 3,32 $\frac{0}{100}$ Alkaloid, die Herbstwurzel gab 16,6 $\frac{0}{100}$ Extrakt mit 1,30 $\frac{0}{100}$ Alkaloid.

Diese wenigen Daten dürften genügend beweisen, wie hochinteressant derartige Untersuchungen sind und wie sehr solche ausgedehntere Untersuchungen uns im Interesse aller noththun.

Es würde mich sehr freuen, durch meine Ausführungen die Herren Kollegen zu weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete angeregt zu haben.

Zu den bemerkenswerten Resultaten des Herrn A. Kremel möchten wir betreffs der Frage, was praktischer sei: die Alkaloide gewichtsanalytisch oder titrimetrisch zu bestimmen, uns einige Worte erlauben. Kremel giebt dem gewichtsanalytischen Verfahren aus dem Grund den Vorzug, weil es besser ein Urtheil auf die Reinheit des isolierten Alkaloids — wenn wir recht verstehen dem Aussehen nach — gestatte. Unsere Erfahrungen haben hierin das Gegentheil ergeben. Erstens ist die helle Farbe des isolierten Alkaloids allein kein sicheres Kriterium für seine Reinheit, da ausser den basischen Körpern auch mehr oder weniger gefärbte saure Körper (Huminsäuren u. s. w.) mit ausgezogen werden, und zweitens würde, falls das Alkaloid gefärbt wäre, die Reinigung immer wieder nur durch Bindung der Basen an Säuren geschehen müssen. Letztere Manipulation kommt der Titration gleich; die Säure löst, wenn wir so sagen dürfen, bei der Titration die Basen aus den Verunreinigungen heraus, bindet also nur die basischen

Körper. Dass dem so ist, beweist erstens die Beobachtung, dass während der Titration nur ein Teil gelöst wird — nämlich die Alkaloide und zwar zu Sulfaten —, während die Extraktivstoffe fein suspendiert sichtbar bleiben, und zweitens die Erfahrung, dass das titrimetrische Verfahren fast stets etwas niedrigere Werte ergiebt, als das gewichtsanalytische. Die Differenz sind jene bei letzterem Verfahren mitgewogenen Verunreinigungen. Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch Keller bei seinen wertvollen Arbeiten über Alkaloidbestimmungen das titrimetrische Verfahren dem gewichtsanalytischen vorzog, trotzdem, wie wir bestätigen können, das erstere umständlicher ist und eingestellte Lösungen und Berechnungen erfordert.

Albumen ovi siccum.

Leider genügen die Bestimmungen der Asche und die Prüfungen nach dem Deutschen Arzneibuch auf Gummi und Dextrin nicht, um ein Eiweiss für pharmazeutische Zwecke, beispielsweise zur Darstellung eines gut löslichen Eisenalbuminats, als brauchbar zu erklären. Es ist vielmehr oft ein Eiweiss scheinbar völlig rein und hält alle Proben des D. A. III. aus, zeigt auch den normalen Aschegehalt und giebt doch ein nur trübe und unvollkommen lösliches Eisenalbuminat. Wir sind deshalb gezwungen, jede Probe Eiweiss nicht nur auf obige Weise zu prüfen, sondern sie vor allem probeweise auf Ferrum albuminatum zu verarbeiten. Einen besonderen Anhaltspunkt bietet auch die Löslichkeit: ein möglichst klar und mit wenig Rückstand lösliches und vor allem leicht und sofort klar filtrierendes Eiweiss pflegt auch ein gutes und brauchbares Eisenalbuminat zu liefern.

Mit der Ausarbeitung einer quantitativen Prüfungsmethode für Albumen ovi siccum sind wir beschäftigt.

Aloë.

Die Resultate, die wir im Laufe des Jahres erhielten, auf die Rohdroge berechnet, sind folgende:

	^o / _o getrocknetes, wässriges Extrakt	^o / _o Wasser	^o / _o Asche
1	52,40—52,45	10,08	0,73
2	44,43—44,75	13,26!	0,91
3	47,03—47,03	8,91	0,73
	44,43—52,45	8,91—10,08	0,73—0,91
	Grenzzahlen		

Bis auf den Wassergehalt der zweiten Sorte ist etwas Abnormes nicht zu bemerken. Die zweite Sorte ist selbstredend zu beanstanden, trotzdem sie im Übrigen normal ist.

In neuester Zeit ist von Apéry ein Nachweis der Aloë auf die kastanienbraune Färbung gegründet worden, welche diese Droge mit Eisenchlorid giebt:

„Die Gemenge, arzneiliche Zubereitungen, sollen mit Alkohol extrahiert, nach Verdampfen des letzteren der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung nötigenfalls mit Tierkohle entfärbt (!) werden; zugefügte Eisenchloridlösung lässt Aloë noch in einer Verdünnung von 1 : 3000 nachweisen.“

Wir können uns für diese Art des Nachweises — wenn von einem solchen überhaupt die Rede sein kann — nicht aussprechen, da erstens alle Farbenreaktionen, besonders aber solche mit dem vielgebrauchten Eisenchlorid, unsicher sind und weil es uns zweitens etwas gewagt erscheint, bei Vorhandensein von grösseren Mengen Aloë und Extraktivstoffen die Lösung vorher entfärben zu wollen. Es haben angestellte Versuche ergeben, dass selbst ganz verdünnte Lösungen von Aloë längere Zeit mit Tierkohle gekocht, keinerlei Entfärbung erfahren. Sind die Lösungen konzentriert, so tritt wohl die dunkelrotbraune Farbe bei einem Tropfen Eisenchloridlösung ein, aber von einer charakteristischen Reaktion, von der man auch nur oberflächlich auf Aloë schliessen dürfte, kann gar nicht die Rede sein. Nachdem A. Kremel durch seine exakten Arbeiten (Helfenberger Annalen 1895) einen ebenso guten, wie zuverlässigen Weg zum Nachweis des Aloë in Gemischen geschaffen hat, liegt kein Grund vor, obige unsichere Reaktion zur Untersuchung heranzuziehen.



Balsame, Harze und Gummiharze.

Wir haben der Bearbeitung dieses Kapitels in diesem Jahre besondere Aufmerksamkeit zugewendet und gestatten uns zuvörderst die diesbezüglichen allgemeinen Originalarbeiten vorzuschicken, um damit die Entwicklung der Methoden logisch klarzulegen.

Über die neuere Chemie der Harze und ihre Nutzenanwendung auf Untersuchungsmethoden.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Vortrag, gehalten vom Verfasser in der Maisitzung der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft in Berlin.

Die ausserordentlichen Erfolge, welche die synthetische und analytische Chemie in den letzten Jahren zu verzeichnen hat, sind auch nicht spurlos an jenen pflanzlichen Produkten vorübergegangen, welche man kurzweg mit dem Namen „Harze“ zu bezeichnen pflegt. Ich verstehe in diesem Fall unter Harzen sowohl die Gummiharze, als auch die Balsame, als auch die Harze selbst im engeren Sinne. Freilich sind viele dieser pflanzlichen Produkte, oder wenigstens die grosse Anzahl der Handelsorten, heute fast gänzlich vom Markte verschwunden, sodass sie schwer oder oft garnicht mehr zu erhalten sind. Immerhin sind die Harze, welche den Gegenstand meiner Besprechung bilden, interessant genug gewesen, um eine grosse Reihe Arbeiten anzuregen, die wohl berufen sind, die Chemie der Harze zwar nicht völlig zu ergründen, — dazu ist das Kapitel zu schwer — aber doch einen sehr beachtenswerten Baustein und Fortschritt zu dem grossen Gebäude der chemischen

Forschung zu liefern. Ich will an dieser Stelle keine Ausführung aller der Resultate vornehmen, wie sie im letzten Jahrzehnt erhalten wurden, sondern hauptsächlich nur jene Arbeiten der Neuzeit kurz abhandeln, welche speziell pharmazeutisches Interesse beanspruchen.

So war es besonders A. Tschirch, welcher die Harze und Gummiharze und Balsame unter Beihilfe seiner Schüler einer systematischen Untersuchung unterwarf, nicht nur in Bezug auf den Chemismus, sondern auch auf die Bildung und das Vorkommen in der Stammpflanze selbst. Letztere Frage ist auch von unzähligen anderen Forschern behandelt und ausführlich bearbeitet worden, sodass es hier zu weit führen würde, alle diese Arbeiten, wenn auch nur im Grundriss, wiederzugeben. Immerhin ist es interessant, dass die Harze, Gummiharze und Balsame, welche ich heute erwähne, in besonderen Exkretträumen gebildet werden. So nimmt man an, dass die festen Harze, wie die der Umbelliferen — ich führe *Asa foetida*, Galbanum, Ammoniacum etc. an — in den sogenannten schizogenen Exkretbehältern durch die Epitelzellen secerniert werden, während die Balsame meist in lysigenen Öllücken gebildet werden. Ich möchte dabei feststellen, dass die Balsame, als Gemische fester Harze mit flüssigen Estern — so der Perubalsam, welcher als flüssigen Ester das Cinnamein = Zimtsäurebenzylester, der *Styrax*, welcher Zimtsäurephenylpropylester und der Tolubalsam, welcher Zimtsäurebenzylester und Benzoësäurebenzylester enthält — gerade in lysigenen Exkretträumen vorkommen. Es liegt dabei der Schluss nicht ferne, dass es gerade diese flüssigen Ester sind, welche die Auflösung der Zellenmembranen und Bildung eines lysigenen Exkrettraumes bewirken. Man findet einen analogen Fall bei den Auranthaceen und anderen Familien, bei welchen sich ätherische Öle in jungen Jahren in Ölzellen, in späteren Jahren in lysigenen Räumen finden. Betrachtet man nach den neueren Untersuchungen die ätherischen Öle als Ester und zwar als flüssige, so sind es auch hier wieder die flüssigen Ester, welche die Lösung der Zellwände veranlassen. Ist die Untersuchungsreihe der Balsame, Harze und Gummiharze vollständig ergründet, so wird sich zeigen, ob die Vermutung richtig ist, dass es gerade die flüssigen Ester sind, welche die Auflösung der Zellwände bewirken. Einige von mir angestellte Versuche, ob Cellulose in Peru- und Copaivabalsam löslich sei, führten bisher zu keinem Resultat. Es will dies aber nichts beweisen, da die Verhältnisse, unter denen die Lösungsversuche angestellt wurden, bei weitem nicht die gleichen waren, wie bei der Pflanze. Vor allem nimmt sich die Pflanze zur Lösung der Zellmembranen jahrelang Zeit und ist der in den Gefäßen herrschende Turgor — dem Arbeiten bei einigen Atmosphären Druck gleichbedeutend — ein Hauptfaktor bei der Lösung. Dass die Strömung und die Erneuerung des Lösungsmittels innerhalb der Pflanze auch eine grosse Rolle spielt, brauche ich nicht besonders hervorzuheben.

Ehe ich auf die Harze und die erwähnten Untersuchungsergebnisse selbst übergehe, seien noch einige kurze Worte über die Einteilung derselben gesagt. Dieselbe ist eine sehr schwierige und eine scharfe

Trennung in einzelne Abteilungen sehr erschwert. Immerhin kann man eine Einteilung von zwei Gesichtspunkten aus durchführen. Erstens von dem Gesichtspunkt der Gewinnung aus und zweitens von dem der chemischen Bestandteile aus. Je nach der Gewinnung, ob nämlich das Harz oder der Balsam freiwillig austritt, oder ob die Menschenhand noch vor der Ernte dabei beteiligt ist, möchte ich zwei grosse Abteilungen unterscheiden. Erstens solche Harze, welche als einfaches und natürliches Exkret der betreffenden Stammpflanze zu betrachten sind, und zweitens solche, welche durch Beihilfe von Menschenhänden der Pflanze entzogen werden, einschliesslich derer, welche auch nach der Gewinnung noch eine weitere Behandlung erfahren. Es liegt auf der Hand, dass ersterer Vorgang der natürliche, letzterer der unnatürliche ist, schon dadurch, dass teilweise Verletzungen stattfinden. Ich glaube daher, dass jene Einteilung, welche Tschirch schon beim Gummi eingeführt hat, auch bei den Harzen durchführbar ist. Tschirch unterscheidet nämlich zwischen „natürlichem-physiologischen“ Gummi und „unnatürlichem-pathologischen“ Gummi. Ersterer ist das natürliche, in normaler Menge ausgeschiedene Exkretionsprodukt, letzterer das durch Krankheit — Vergummung — oder starke äussere Verletzungen hervorgerufene, weit über das natürliche Mass gesteigerte Exkretionsprodukt. Nun liegt es nicht fern, auch bei den Harzen physiologische und pathologische Produkte zu unterscheiden, eine Einteilung, die teilweise schon Platz gegriffen hat. In die Klasse der physiologischen werden alle die Harze gerechnet, welche auf natürlichem Wege, ohne Eingriff der Menschenhand — sei es durch Verletzungen, oder sonstige Manipulationen vor der Ernte — gewonnen werden, so wie sie die Pflanze liefert. In die Klasse der pathologischen reihen sich alle die Harze, welche durch Eingriff der Menschenhand entstanden, oder als anormale Exkrete zu betrachten sind. In die letztere Klasse gehören die meisten Harze, und der Grund hierfür ist nicht schwer zu erraten. Die fleissige und emsige Menschenhand begnügt sich nicht, damit fürlieb zu nehmen, was ihr die Natur freiwillig bietet, sondern ist bestrebt, derselben mehr abzurufen und die Ausbeute auf das höchste zu steigern. Alle jene Manipulationen, wie das Anschneiden der Stämme, Anschwellen, Auspressen etc., verfolgen nur den Zweck, die Harzausscheidung zu steigern, resp. das schon vorhandene Exkret bis auf kleine Mengen der Stammpflanze zu entziehen. Bei obiger Art der Einteilung lässt sich eine ziemlich scharfe Grenze ziehen, weit schärfer als beim Gummi, denn es dürfte schwer zu entscheiden sein, wo die anormale Gummiexkretion beginnt und wo die normale Gummi-ausscheidung aufhört. Nimmt man weiterhin auf die Art der Gewinnung Rücksicht, so ist es kaum mehr richtig, die Harze als Exkrete, oder Sekrete zu bezeichnen, sondern muss sie, da sie meistens durch Eingriff der Menschenhand starke Veränderung erlitten haben, nur noch als „sekundäre“ Produkte der normalen Exkrete bezeichnen. Dazu kommt, dass die einzelnen Gewinnungsmethoden in den einzelnen Ländern wiederum so verschiedene sind und oft so rohe und nicht

feststehende, dass es nicht Wunder nehmen kann, wenn die Produkte selbst von sehr inkonstanter Beschaffenheit und stets wechselnder Zusammensetzung sind. — Die Einteilung der Harze vom Standpunkt der Chemie aus, werde ich erst, nachdem die Resultate der Arbeiten über die Harze angeführt worden sind, des weiteren besprechen.

Die erste ausführliche Arbeit, welche ein pharmazeutisch sehr wichtiges Harz behandelt und welche für uns in Betracht kommt, wurde von v. Miller im Jahre 1877 veröffentlicht. Die sehr interessante und erschöpfende Arbeit sei an dieser Stelle nur kurz durch die erhaltenen Resultate wiedergegeben, und verweise ich eventuelle Interessenten auf das Archiv der Pharmacie von 1877, wo sie sich im Auszug wiedergegeben findet, oder auf Liebigs Annalen. Nach v. Miller besteht der *Styrax* aus:

1. Styrol.
2. Zimtsäure.
3. Styracin = Zimtsäurezimtester.
4. Zimtsäurephenylpropylester.
5. Zimtsäureäthylester.
6. Vanillin.
7. α -Storesin.
8. β -Storesin.
9. Amorphes Harz.
10. Spuren Benzoësäure.
11. Zimtsäurestoresinester.

Die Frage, ob das im *Styrax* vorkommende Vanillin wirklich Vanillin, der Monomethylester des Protocatechusäurealdehyds, oder Äthylvanillin, also ein Methyläthylester sei, ist bis heute noch nicht entschieden. Ich habe selbst grosse Mengen *Styrax*, welche mit Sulfitlauge zur Bindung der Aldehyde behandelt waren, auf Vanillin verarbeitet, ohne das Vanillin rein oder in genügender Menge für eine Elementar-Analyse erhalten zu haben. Ebenso führten die Versuche, dasselbe als Oxim oder Hydrazon mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin zu isolieren, zu keinem befriedigenden Resultate. Immerhin glaube ich annehmen zu dürfen, dass das von v. Miller als wahrscheinlich Äthylvanillin bezeichnete Aldehyd nur ein unreines Vanillin darstellte. Augenblicklich ist man im pharmazeutischen Institut in Bern damit beschäftigt, diese meine Arbeit fortzuführen und hat man bereits ein brauchbares Verfahren gefunden, um das flüchtige Vanillin rein und in genügender Menge zu isolieren. Die diesbezügliche Arbeit wird von dort aus veröffentlicht werden und möchte ich durch meine Mitteilungen derselben nicht vorgreifen.

Die nächste ausführliche Arbeit und zwar über die *Gutta Percha* erschien von Tschirch und Österle im Jahre 1892. Ich übergehe jedoch die Resultate hier, da die *Gutta Percha* wohl ein bedeutendes Interesse für die Technik, kaum aber für die Pharmacie hat.

Eine ebenso ausführliche, wie für die Pharmacie bedeutende Arbeit war diejenige von Tschirch und Lüdy über *Sumatra-Benzoë* und

über Siam-Benzoë. Beide Arbeiten erschienen kurz hintereinander und finden sich im Original im Archiv der Pharmacie von 1893. Nach Lüdy besteht die Sumatra-Benzoë aus:

1. freier Benzoësäure, 2. freier Zimtsäure, 3. Styrol, 4. Vanillin,
5. Benzaldehyd, 6. Benzol, 7. Styracin, 8. Zimtsäurephenylpropylester,
9. Benzoresinol, 10. Benzoresinotannol-Benzoësäureester.

Im gleichen Jahre fand Denner nach Mitteilungen von E. Schmidt Zimtsäurebenzylester.

Die Siam-Benzoë besteht nach Lüdy aus:

1. Benzoësäure, 2. Vanillin, 3. Styracin, 4. Benzoësäureester,
5. Benzoresinol = 6. Siaresinotannol-Benzoësäureester.

Die Hauptmenge der Siam-Benzoë ist der Benzoësäuresiaresinotannolester und Benzoësäureresinolester und freie Benzoësäure, und zwar:

38,2 Benzoësäure,
56,7 Siaresinotannol,
5,1 Benzoresinol.

Dass 2 Ester den Hauptbestandteil eines Harzes ausmachen, werden wir beim Drachenblut wieder finden.

Im Jahre 1894 erschien wiederum eine Arbeit über eine der wichtigsten pharmazeutischen Drogen, den Peru-Balsam. Die Ergebnisse dieser Arbeiten von Tschirch und Trog waren etwa folgende: Es enthält der Peru-Balsam:

1. Cinnamin = Zimtsäurebenzylester (welches ihm die flüssige Beschaffenheit verleiht).
2. Vanillin.
3. Zimtsäure, frei.
4. Zimtsäureperuresinotannolester.
5. Spuren Benzoësäure.

Der Bernstein, welcher für uns kaum pharmazeutische Bedeutung beanspruchen darf, wurde im Jahre 1894 von Tschirch und Aweng bearbeitet; ich übergehe die Resultate hier, da Bernstein, wie schon erwähnt, nur technisches Interesse hat.

Auf den Bernstein folgte die Bearbeitung des sehr wichtigen Galbanum, welche von Tschirch und Conrady vorgenommen wurde. Dieselben fanden folgende Bestandteile im Galbanum;

1. 0,5 ätherisches Öl (Oleole = Ölester).
2. 63 % spirituslösliches Harz.
3. 27 % Unreinigkeiten und Gummi.

Das Reinharz enthält:

- | | | |
|---------------------------------|---|------------|
| 1. 20 % gebundenes Umbelliferon | } | als Ester. |
| 2. 50 % Galbaresinotannol | | |
| 3. 0,25 freies Umbelliferon. | | |

Mit dieser Arbeit war aber das Jahr 1894 noch nicht abgeschlossen; es erschien noch eine Arbeit von Tschirch und Oberländer über den Tolu-Balsam. Derselbe enthält nach Oberländer folgende Bestandteile:

1. 7,5 % ölige saure Flüssigkeit, die zum grösseren Teil aus
 - a) Benzoësäurebenzylester und zum kleineren Teil aus
 - b) Zimtsäurebenzylester besteht.
2. Vanillin.
3. 12—15 % freie Säure.
4. Harz, welches Ester der Zimtsäure, gepaart mit Toluresinotannol ist.
5. Spuren von Benzoësäure.

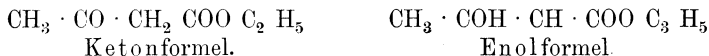
Im Jahre 1895 bearbeiteten Tschirch und Lutz das Ammoniacum, auch ein in der Pharmacie stark verwendetes Harz. Die Forscher fanden folgende Bestandteile im Ammoniacum:

1. Freie Salicylsäure.
2. Salicylsäure als Ester gepaart mit Ammoresinotannol.
3. Flüchtige Säuren: Essigsäure, Kapronsäure.
4. Gummi.

Im Jahre 1895,96 wurden Sandarak und Drachenblut bearbeitet, welche demnächst als ausführliche Arbeiten in dem Archiv der Pharmacie erscheinen werden. Um auch diese beiden pharmazeutisch immerhin noch gebrauchten Drogen hier anzuführen, sei es mir gestattet, die Bestandteile des Sandarak, wie sie Tschirch und Balzer feststellten, hier kurz zu erwähnen. Nach Balzer enthält das Sandarak-Harz 2 Säuren. Welche Säuren das sind, wie sie sich verhalten und was ihre Eigenschaften sind, wird die ausführliche Arbeit, wie sie demnächst im Archiv erscheinen soll, zeigen.

Das Drachenblut, welches ich, zum Teil unter Tschirchs Leitung, zum Teil selbst im analytischen Laboratorium der Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden bearbeitet habe, wird in nächster Zeit gleichfalls in einer ausführlichen Arbeit im Archiv der Pharmacie erscheinen, sodass ich mich an dieser Stelle darauf beschränken muss, nur kurz die Resultate anzugeben. Das Drachenblut besteht, wie die Siam-Benzoë, der es chemisch überhaupt ähnelt, zum grössten Teil aus zwei Estern. Dieselben bilden als Hauptbestandteil namentlich das reine rote Harz, ausserdem finden sich im Drachenblut noch zwei indifferente Körper, ein ätherunlösliches Harz und Phlobaphene. Das reine rote Harz als Estergemenge beträgt ca. 60 %, während 20 % pflanzliche Rückstände sind, 15 % indifferentes Harz und 5 % zweites indifferentes Harz. Nicht unerwähnt möchte ich dabei lassen, dass sich bei der Verseifung der Ester mit wässrigem Alkali ein flüchtiges Produkt entwickelte, welches ich später als Acetophenon erkannte, während ich bei der Verseifung mit alkoholischem Kali kein Keton erhielt. Es lag mir nahe, aus diesen Faktoren auf das Vorhandensein einer Ketonsäure zu schliessen, resp. deren Ester und zwar, da bei der wässrigalkalischen Verseifung Benzoësäure, Acetophenon und ein alkoholischer Körper entstanden war und bei derjenigen mit alkoholischem Kali Benzoësäure, kein Keton, sondern Essigsäure erhalten wurde, einen Ester der Benzoyl-Essigsäure zu vermuten. Derselbe erleidet analog dem Acetessig-Ester eine Säurespaltung

während die tautomere Verbindung, einer ungesättigten Alkoholsäure gleichkommend, die „Enol“formel heisst.

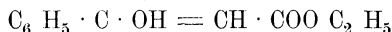


Da nun der Benzoylessigester als ebenfalls von einer $\alpha \beta$ oder 1 : 3 Ketonsäure stammend, auch tautomerisationsfähig ist, so ist man zur Annahme einer Enolformel in gleicher Weise berechtigt.

Es würde dann folgende Formel:



die Ketonformel sein und folgende



die tautomere „Enol“formel.

Es ist bei Annahme der Enolformel äusserst interessant, dass dieselbe mit einer Zimtsäure und zwar einer im aliphatischen Rest oxydierten Zimtsäure identisch ist. Diese Enolformel wäre dann ein Phenyl- β -monoxyakrylsäureäthylester.

Leider war es mir nicht möglich, in der Litteratur einen Anhalt zu finden, ob die Benzoylessigsäure in der tautomeren Form einer Oxyzimtsäure existenzfähig sei.

Die Möglichkeit ist vorhanden, da zum Beispiel der Natracetessigester auch in der tautomeren Formel existierend angenommen wird.

Nimmt man die Oxyzimtsäure als im Drachenblut präexistierend an, so erklärt sich auch, dass manche Forscher Zimtsäure fanden, manche hingegen nicht. Diejenigen, welche eine Droge in der Hand hatten, wo diese Oxyzimtsäure anwesend war, konnten keine Zimtsäure nachweisen, andere hatten dagegen noch unoxydierte Zimtsäure in der Droge und bekamen die Reaktion mit Kaliumpermanganat. Ich erhielt bei der Verseifung des Palmen-Drachenblutes Acetophenon und keine Zimtsäure, weshalb ich glaube, dass die Zimtsäure in Form der Enolformel der Benzoylessigsäure als Oxyzimtsäure im Drachenblut vorkommend anzunehmen ist.

Es würde dann bei der wässrigen Verseifung zuerst die Umlagerung der Oxyzimtsäure in die Ketonformel der Benzoylessigsäure erfolgen und hierauf die Ketonspaltung.

Dass die Oxydation bei allen Harzen während der Gewinnung und schon in der Stammpflanze selbst eine sehr grosse Rolle spielt und die Annahme, dass die Zimtsäure eine Oxydation erfahren kann, sehr wahrscheinlich macht, glaube ich Ihnen an der Hand einer kurzen Aufstellung, welche den aufgezählten Resultaten entnommen ist, beweisen zu können.

Betrachten wir beispielsweise die Benzoë, so finden wir als Bestandteile eine ganze Reihe von Oxydationsstufen:

Benzol, Benzoldehyd, Benzoësäure, dann Styrol und sein Oxydationsprodukt, die Benzoësäure.

Oder beim Styrax: Styrol und als Oxydationsprodukt Zimtsäure, wenn man dieselbe als eine Phenyläthylenkarbonsäure auffasst.

Als weitere Oxydationsstufen der Benzoësäure, die Dioxybenzoësäure = Protocatechusäure resp. der Monomethyläther ihres Aldehyds, welcher Vanillin heisst.

Wir finden weiterhin im Akaroidharz (von Xanthorhoea spicata) nicht oxydierte neben oxydierten Säuren.

Augenscheinlich beobachtet man die Oxydation bei den Rindengerbstoffen, beim Austritt oder bei Berührung mit der Luft. Die China- und Zimtrinde ist frisch geschält von weisser Farbe, wird aber sofort an der Luft rot, indem sich die Rindengerbsäuren zu dem Oxydationsprodukt, einem Rindenfarbstoff oder Phlobaphen umwandeln. Dasselbe wird als Oxydationsprodukt von Säure und zwar von Gerbsäure aufgefasst, weshalb die Wahrscheinlichkeit nahe liegt, dass gleichfalls im Drachenblut oxydierte Säuren vorkommen und vielleicht analog den erwähnten Phlobaphenen durch besondere Farbe ausgezeichnet sind. Fasst man nun die wenigen Beispiele zusammen, so ergibt sich daraus, dass die Oxydation bei den Harzen eine grosse Rolle spielt und auf die Bestandteile der Produkte von grösstem Einfluss ist.

Nachdem ich so die Ergebnisse der neueren Harz-Untersuchungen in kurzer Übersicht erörtert habe, möchte ich die Harze, Gummiharze und Balsame, je nach ihren chemischen Bestandteilen, in drei grosse Gruppen teilen!

- I. Die Harze, welche Ester der aromatischen Säure sind und entweder freie Säure enthalten oder nicht.
- II. Die Harze, welche Ester besonderer „Harzsäuren“ sind und ausserdem freie Harzsäuren enthalten oder nicht.
- III. Die Harze, welche überhaupt keine Ester sind, sondern nur aus freien Harzsäuren bestehen.

In die erste Klasse rechnen Styrax, Siam-Benzoë, Sumatra-Benzoë, Peru-Balsam, Drachenblut, Ammoniacum, Galbanum, Tolu-Balsam, überhaupt die meisten der Harze, während Bernstein, Kolophonium, Sandarak etc. sich auf die beiden übrigen Klassen verteilen.

Als Säuren treten in der ersten Klasse auf Benzoësäure, Zimtsäure, Salicylsäure, Umbellsäure resp. deren Anhydrid Umbelliferon. Als Alkoholreste zur Bildung dieser Ester werden meist gerbstoffartige Alkohole erhalten, welche durch besondere Reaktionen mit Eisenchlorid, Bleiacetat, und doppeltchromsaurem Kali ausgezeichnet sind. Diese gerbstoffartigen Alkohole hat Tschirch mit den Namen Resinole resp. Resinotannole bezeichnet und damit ihren Charakter schon im Namen ausgedrückt.

Es hat sich nun nach der Verseifung, bei welcher diese interessanten Körper erhalten wurden, auf Grund der Elementaranalyse gezeigt, dass der Kohlenstoffgehalt dieser Resinotannole durch 6 Kohlenstoffatome oder ein mehrfaches von 6 formell ausgedrückt werden muss. Nur wenige Resinotannole, wie z. B. Draco-Resinotannol und das Tolu-Resinotannol, machen hiervon eine Ausnahme. Dass diese bisher leider nur amorph erhaltenen Resinotannole neben dem Gerbstoffcharakter auch wirkliche Alkohole sind, beweist ihre Fähigkeit der Acetylier- und Benzoylierbarkeit.

Wenn man bisher von den Harzen Esterzahlen und Verseifungszahlen bestimmte, so deutete man schon dabei an, dass in diesen Harzen verseifbare Bestandteile vorhanden seien und Harzseifen ebenso möglich seien, wie Seifen aus den Glyceriden der Fettsäuren. Leider sind bisher alle diese Zahlen, besonders die Verseifungszahlen, so wenig übereinstimmend erhalten worden, überhaupt die Untersuchungen und Wertbestimmungen der Harze so wenig zuverlässig, dass es wohl berechtigt erscheint, im Anschluss an die im Laufe der Jahre erhaltenen Resultate eine Kritik zu üben und gleichzeitig Vorschläge zur Verbesserung aufzustellen.

Die Untersuchung der Harze beschränkte sich bis jetzt auf die Bestimmung der Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl und Jodzahl. Als neu und jedenfalls als grossen Fortschritt fügte E. Dieterich noch die quantitative Bestimmung der von verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommenen Bestandteile hinzu.

Was nun die Ausführung zur Bestimmung einer Säurezahl betrifft, so ist dieselbe so elementar, dass ich sie nicht des weiteren ausführen will. Ich möchte aber bei den verschiedenen, von mir hier besprochenen Harzen doch die äussersten und innersten Grenzen jener Säurezahlen anführen. So schwanken dieselben bei

Styrax	zwischen	59— 91
Siam-Benzoë	„	119—167
Sumatra-Benzoë	„	97—132
Peru-Balsam	„	42— 65
Ammoniacum	„	64— 80
Galbanum	„	71— 81.

Wenn man diese grossen Differenzen betrachtet und weiterhin bedenkt, dass alle diese Harze hauptsächlich Ester neben freier Säure enthalten, so kann bei der oft sehr weitgreifenden Gewinnungs-Manipulation von einem konstanten Säuregehalt gar nicht die Rede sein. Der Säuregehalt und die partielle fortschreitende Säurespaltung aus der grossen Menge Ester werden ganz dem äusseren Zufalle überlassen sein. Und wenn die Methoden zur Bestimmung der Säurezahlen noch so genau durchgeführt werden, so muss trotzdem ein so unregelmässiges und so verschiedenen äusseren Einflüssen unterworfenes Naturprodukt stets variierende Zahlen liefern, da wir es nicht, wie bei den Glyceriden der Fettsäuren mit chemischen Individuen, sondern mit Gemischen und zwar mit von der Natur nach Belieben hergestellten Gemischen zu thun haben. Bedenkt man und stellt man sich alle diese Methoden vor, welche beispielsweise bei der Gewinnung von Peru-Balsam angewandt werden, so muss man ersehen, dass von einer Methode im eigentlichen Sinne nicht die Rede sein kann, da dem Baum in rohester Weise das abgerungen wird, was er freiwillig versagt. Derselbe wird mit Äxten angehauen, die Rinde abgerissen und dann mit Pechfackeln angeschwelt. Die schliesslich zum Auffangen verwandten Tücher werden ausgekocht und angedrückt, kurz alle die Mittel angewandt, welche einer Zersetzung

und einer Spaltung der Ester nur förderlich sind. Wie empfindlich ein Harz gegen äussere Einflüsse, wie z. B. gegen Wärme ist, kann ich aus eigener Erfahrung am Styrax beweisen.

Der Styrax wird behufs Reinigung nur mit Äther gelöst und der Äther dann bei nur geringer Anwendung von Wärme abdestilliert. Ein im analytischen Laboratorium der Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden untersuchter roher Styrax zeigte folgende Säurezahlen 49,34 und 49,84. Der aus solchem Material hergestellte gereinigte Styrax, welcher in Äther gelöst und dann auf die Siedetemperatur des Äther erhitzt worden war, zeigte nach dieser Prozedur die Säurezahl 59,3 und 60,31. Ein anderer Styrax zeigte roh die Säurezahl 59,14 und nach der Reinigung 64,5. Man sieht daraus, dass die geringe Wärme von ca. 50° C. und die mechanische Einwirkung der Filtration schon genügend war, um eine Säurespaltung hervorzurufen. Wieviel mehr und stark zersetzend müssen nun derartige Manipulationen wirken, wie ich sie oben beim Peru-Balsam erwähnt habe, und wie unregelmässig und inkonstant müssen die Produkte sein, welche als Endresultat schliesslich in unsere Hände kommen. Zweck dieser meiner Auslassung ist nur, den Beweis zu liefern, dass die variierenden Säurezahlen weniger auf die Methode der Bestimmung zurückzuführen sind, als vor allen Dingen auf das Untersuchungsmaterial selbst; ich halte es für ein unnützes Beginnen darauf hinzuarbeiten, die Säurezahlen zu übereinstimmenden zu gestalten. Wir haben es bei jenen Harzen, wie schon oben erwähnt, mit keinen chemischen Individuen, sondern mit beliebig von der Natur hergestellten und durch äussere Einflüsse verschieden veränderten Gemischen zu thun und hieraus erklären sich auch die wenig befriedigenden Resultate, welche durch die Bestimmung der Säurezahl erhalten wurden.

Ganz anders verhält es sich mit den Verseifungszahlen. Wie schon angeführt enthalten Benzoë, Perubalsam, Styrax, Galbanum, Ammoniacum, Tolubalsam etc. als Hauptbestandteil flüssige und feste Ester. Dieselben bilden das hauptsächlich wirksame Prinzip der betreffenden Droge und muss schon aus diesem Grunde auf die Bestimmung der Verseifungszahl besonderer Wert gelegt und besondere Sorgfalt verwandt werden. Leider sind bei diesen Zahlen die Differenzen noch grösser, als bei den Säurezahlen. Wenn bei den letzteren, wie ich oben durchführte, meiner Meinung nach eine Verbesserung nicht in dem Masse eintreten kann, wie wir sie wünschen, so liegen die Verhältnisse bei den Esterzahlen anders und für die Zukunft bei weitem günstiger. Es sei mir zur Dokumentierung der grossen Differenzen der Verseifungszahlen gestattet, einige kurze Zahlen hier anzuführen.

	Esterzahlen	Verseifungszahlen
Styrax	112—153	137—205
Benzoë	39—60 (Siam.) 48—75 (Sum.)	148—196
Perubalsam	155—206	218—259
Ammoniacum	19—46	97—114
Galbanum	82—115	136—165

Die aus dem Plus von Säure- und Esterzahlen erhaltenen Verseifungszahlen geben die ganze Menge des verbrauchten Alkalis an. Man ersieht wiederum aus den obigen Zahlen, wie sehr unzuverlässig und wenig konstant die erhaltenen Werte sind. Um den Grund hierfür zu finden, muss zuerst die Methode, nach welcher die Ester- und Verseifungszahlen bestimmt werden, erwähnt werden; es ist keine allzuleichte Aufgabe, da fast jeder Forscher nach einer anderen arbeitete, indem starke und schwache Laugen verwendet wurden, verschiedene Indikatoren, wässriges und alkoholisches Kali in Anwendung kamen, kurz oder lange gekocht wurde, oder Harzseifen hergestellt wurden und schliesslich das überschüssige Alkali mit Normalsäure, und auch diese wieder von verschiedener Stärke, zurücktitriert wurde. Das Grundprinzip bleibt selbstverständlich überall dasselbe, wenn auch die Methoden voneinander abweichen. Es ist nun nötig für jedes Harz und zwar auf Grund der jetzt ermittelten Zusammensetzungen eine besondere Methode auszuarbeiten, welche auf demselben Grundprinzip beruhen muss, nämlich auf der Bestimmung der einerseits gebundenen Säure und dem andererseits überschüssigen Alkali. Die Mengenverhältnisse jedoch, in denen gearbeitet wird, desgleichen die Stärke der Lauge, weiterhin, ob dieselbe alkoholisch oder wässrig sein soll, ausserdem die Anwendung eines Indikators: alle diese Punkte werden bei den einzelnen Harzen verschieden sein müssen und abhängig von der Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials selbst sein.

Fragt man sich nun, bei Betrachtung der niedrigen und der hohen Esterzahlen, wie sie bisher erhalten wurden, welche mehr Glaubwürdigkeit beanspruchen dürfen, so muss man unbedingt den höchsten Zahlen den Vorzug geben. Man hat nämlich bei den meisten in der Neuzeit untersuchten Harzen, und zwar bei denen, welche in die erste Klasse rechnen (Ester, mit oder ohne freie Säure), gefunden, dass die Verseifung eine so bedeutend lange Zeit in Anspruch nahm und so schwer vor sich ging, dass von einer vollständigen Hydrolyse erst nach Verlauf von Monaten die Rede sein konnte. Es sind demnach die fast durchweg niedrigsten Zahlen von Kremel diejenigen, welche eine Esterzahl am wenigsten repräsentieren, die hohen Zahlen von E. Dieterich, Beckurts und Brüche die, welche dem Ziele am nächsten stehen. Es hat sich gezeigt, dass, selbst bei Anwendung von starkem Alkali, eine äusserst geraume Zeit zur vollständigen Verseifung in Anspruch genommen wurde. Bei jedem einzelnen Harz liegen nun die Verhältnisse anders und zwar so, wie ich sie jetzt an der Hand der Originalarbeiten der betreffenden Forscher ausführen werde.

So geht die Verseifung beim Styrax beispielsweise ziemlich leicht vor sich. Beim Peru-Balsam geht die Hydrolyse nach Trog sehr schwer vor sich und zwar dauert dieselbe 1—2 Wochen. Dieser Autor schlägt nun vor, zur Bestimmung der Verseifungszahl starkes Alkali zu nehmen und längeres Erhitzen anzuwenden. Es sind die bis jetzt beim Perubalsam erhaltenen Ester- und Verseifungszahlen nur partielle Zahlen, indem je nach der Stärke des Alkali und der Dauer der Ein-

wirkung desselben höhere oder niedrigere Zahlen erhalten wurden. Auf alle Fälle waren diese Zahlen nur partielle, und weder wirkliche Esterzahlen, noch wirkliche Verseifungszahlen. Trog macht zur Untersuchung des Peru-Balsams weiterhin den Vorschlag, das Verhältnis vom flüssigen Ester (Cinnamein) zum Harzester quantitativ festzustellen und zwar durch Lösen des Balsams in Äther und Ausschüttlung mit Alkali, wobei das Harz in das Alkali übergeht und das Cinnamein im Äther zurückbleibt. Gehe & Co. empfehlen nach ihrem Handelsbericht vom April 1896 ebenfalls die Bestimmung des Cinnameins und haben dieselbe bereits durchgeführt, wobei sich ein Cinnameingehalt von 56,5—62,2 % ergab. Diese Autoren identifizieren das Cinnamein durch die Esterzahlen — 236 bis 240. Sie erhielten dabei sehr schön übereinstimmende Esterzahlen, was bei dem relativ reinen Körper nicht anders zu erwarten war. Ich halte in Übereinstimmung mit Trog das quantitative Verhältnis des Cinnameins zum Harze und Bestimmung einer wirklichen Verseifungszahl vom Gemisch des Harzes und Cinnameins schon deshalb für wichtiger, weil gerade das schwer verseifbare Harz es bis jetzt war, welches die Ursache der nur partiellen Verseifungszahlen bildete. Gerade dieses als geringwertiger Teil verdient bei einer Verfälschung weit mehr Beachtung, als die Esterzahl des Cinnameins. Die Zahlen, welche der säurefreie Zimtsäurebenzylester bei der Hydrolyse liefert, müssen übrigens nach dem Geheschen Verfahren als „Esterzahlen“ und nicht, wie sie im Berichte angegeben sind, als „Verseifungszahlen“ angeführt werden, da sie nur die Menge der Milligramme KOH angeben, welche zur Bindung der aus dem Ester stammenden Säure nötig war; wäre die vorher entfernte freie Säure noch dabei, so wäre die Benennung Verseifungszahl am Platze.

Ähnlich, wie beim Peru-Balsam, liegen die Verhältnisse bei Sumatra- und Siam-Benzoe. Lüdy, welcher beide ausführlich bearbeitete, führt ebenfalls die grossen Differenzen der Verseifungszahlen auf die schwache Lauge und kurze Einwirkung zurück, sodass auch diese Ester- und Verseifungszahlen nur partielle zu nennen sind. Die Verseifung der Benzoe nahm nach Lüdy Wochen in Anspruch, so dass auch für die Wertbestimmungen von Benzoe und zwar Bestimmung der Verseifungszahlen in Zukunft starke Lauge und lange Einwirkungsdauer vorgesehen werden muss.

Noch weniger günstig sind die Schlüsse, welche auf die bisher erhaltenen Verseifungszahlen aus dem Galbanum gezogen werden müssen. Da dasselbe nach Conrad Ester des Umbelliferons enthält, konnte nicht einmal wässriges oder alkoholisches Kali angewendet werden zur Verseifung (da bei Anwendung von Kalilauge Anhydrierung des Umbelliferons zur Umbellsäure stattfindet), sondern nur verdünnte Schwefelsäure. Hier nahmen 100 g Galbanum nicht weniger wie drei Monate zur Verseifung in Anspruch: es ist dies auch nicht zu verwundern, da das Galbanum nicht weniger denn 20 % gebundenes Umbelliferon enthält. Für die Verseifungszahl wird es keine Rolle spielen, ob dabei das

Umbelliferon als solches, oder in Form der Umbellsäure in Rechnung gezogen wird.

Noch längere Zeit nahm die Verseifung von Ammoniacum in Anspruch, wobei neben der Spaltung desselben in Salicylsäure und Ammositannol auch flüchtige Fettsäuren erhalten wurden.

Beim Drachenblut dauerte die Verseifung fast drei Monate. Wenn das Sanguis Draconis auch nicht mehr in die Klasse der pharmazeutisch wichtigen Harze gehört, so möchte ich doch dieser Thatsache Erwähnung thun.

Um die Schwerverseifbarkeit dieser Harzester noch weiter zu erläutern, möchte ich bei dieser Gelegenheit einer Methode Erwähnung thun, welche eine relativ schnelle Verseifung aller Harze ermöglicht. Es ist dies ein Verfahren, welches Tschirch im pharmazeutischen Institut der Universität Bern eingeführt hat und welches so vorzügliche Resultate liefert, dass es trotz seiner Einfachheit verdient, an dieser Stelle beschrieben zu werden. Man nimmt die Verseifung nicht durch einfaches Kochen vor, sondern dadurch, dass man durch die stark alkalische Harzlösung heisse Wasserdämpfe leitet. Diese Art der Verseifung beansprucht nicht nur kaum die Hälfte Zeit, sondern es werden dabei auch die flüchtigen Bestandteile, wie sie bei der Verseifung von Ammoniacum, Drachenblut etc. erhalten werden, gleichzeitig mit gewonnen. Dass dabei die mechanische Bewegung, welche das Einleiten von heissen Dämpfen verursacht, auch eine grosse Rolle spielt, dürfte sehr wahrscheinlich sein. Noch möchte ich bemerken, dass die Bestimmung der Verseifungszahlen nicht bei allen Harzen vorgenommen werden kann, wie es bisher geschah, sondern nur bei denjenigen, welche in die erste Klasse einreihen, welche also wirklich Ester enthalten. Solche, welche zur zweiten oder dritten Klasse gehören und von welchen ebenfalls Verseifungszahlen existieren, werden bei dieser Manipulation nur Zersetzungsprodukte und folglich wertlose Zahlen liefern.

Zieht man nun aus allen diesen Erörterungen das Resumé, so ist damit erwiesen, dass alle bis jetzt existierenden Verseifungszahlen nur einen relativen Wert besitzen, da sie partielle Zahlen sind und bei weitem nicht die Menge Kaliumhydroxyd angeben, welche bei entsprechend langer Einwirkung von dem Harze thatsächlich gebunden werden kann.

Weitere Methoden, um ein Harz zu untersuchen, sind die Bestimmung der Asche, der pflanzlichen Rückstände oder auch des Schmelzpunktes und der Feuchtigkeit; es sind dies alles Untersuchungsmethoden, welche aufrecht erhalten werden müssen, da sie für jede gröbere Verunreinigung zuverlässige Anhaltspunkte bieten.

Zum Schluss noch einige Worte über die Bestimmung der Jodzahlen. Es ist über die Jodzahlen und ihre Anwendung nach der Hüblschen Methode auf Harze schon viel geschrieben worden und sind wohl schon alle Harze mit der Jodlösung behandelt worden. Man hat diese Methode ebenso wie auf die Fettsäuren auch auf die Harze

angewandt, indem man ganz richtig diejenige Menge ungesättigter Verbindungen bestimmen wollte, welche die Droge enthält. Da nun alle die Harze meist Zimtsäure enthalten, welche einen ungesättigten Acrylrest zeigt, so wird je nach der Menge vorhandener Zimtsäure auch eine grosse oder kleine Menge Jod addiert werden. Es würde die Jodzahl in diesem Falle ein recht gutes Kriterium bilden, wenn nicht neben den ungesättigten Verbindungen, die das Jod addieren, auch solche wären, auf die das Jod besonders in der Form der Hüblschen Lösung substituierend, ja auf die Aldehyde oxydierend wirken würde. Dass jedenfalls neben einer Addition und Substitution auch andere Vorgänge sich abspielen, welche von der Länge der Einwirkung der Jodlösung und Temperatur abhängig sind, kann ich an einigen Beispielen beweisen, welche mir roher Styrax nach der Hüblschen und nach der Wallerschen Methode lieferte. Nach ersterer erhielt ich die Jodzahlen 77,21 und 78,16 und nach letzterer 41,98 und 42,78. Zur Ergänzung sei noch erwähnt, dass die Wallersche Jodlösung nur dadurch von der Hüblschen unterschieden ist, dass sie noch einen Zusatz von Salzsäure enthält und bisher bei den Fetten recht übereinstimmende Resultate lieferte. Es ist das nicht anders zu erklären, als dass die Salzsäure bei der Wallerschen Lösung in Form von Jodtrichlorid übertragend wirkt und Wasserstoff aus dem Chlorwasserstoff frei wird. Eine Oxydationswirkung oder schon eine Substitutionswirkung würde durch Bindung des überschüssigen Jodes zu Jodwasserstoff aufgehoben werden und auf diese Art die weit niedrigere Zahl erhalten werden, welche wohl mehr berechtigt scheint, eine Additionszahl zu heissen, als jene Zahl, welche nach der Hüblschen Methode erhalten wurde. Jedenfalls ist die grosse Differenz beider Zahlen, trotzdem die Methoden auf demselben Prinzip beruhen, ein Beweis, dass die Bestimmung der Jodzahl von geringem Werte ist, ganz abgesehen davon, dass sie von der Säurezahl (wenn Zimtsäure vorhanden) abhängig ist und schon deshalb ähnlichen Schwankungen unterworfen sein wird, wie die Säurezahlen selbst.

Es sei mir nun gestattet, alle die Punkte zusammenzufassen, welche auf Grund der ausführlichen Erörterungen und auf Grund der erhaltenen Resultate der einzelnen Forscher für eine Wertbestimmung von Harzen in Betracht zu ziehen sind:

Es wird sich die Untersuchung eines Harzes in erster Linie auf die quantitative Bestimmung der Menge erstrecken müssen, welche durch verschiedene Lösungsmittel aufgenommen wird, so wie es schon seit Jahren im Laboratorium der Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden durchgeführt wird und wie es in den Annalen der genannten Fabrik schon seit Jahren veröffentlicht worden ist. Auch diese Methode bedarf selbstverständlich noch der Erweiterung und werden die Lösungsmittel je nach der Beschaffenheit des Harzes immer wechselnde sein. Weiterhin spielt als hervorragendes Kriterium die Verseifungszahl und Esterzahl eine grosse Rolle. Für jedes Harz ist, je nach seinen Bestandteilen, eine entsprechende Methode auszuarbeiten. Bedeutsam bei

der Verbesserung der Zahlen ist vor allem die Verwendung einer starken Lauge und die Verlängerung der Einwirkungsdauer. Weiterhin bestimme man die Säurezahl, den Aschegehalt, den Rückstand der pflanzlichen und mineralischen Bestandteile, Wassergehalt, spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt und prüfe eventuell nach dem D. A. III. Ich habe nach diesen Gesichtspunkten neue Methoden zusammengestellt und werde mir gestatten an dieser Stelle über die Resultate — seien sie positive oder negative — zu berichten.

Wir erlauben uns noch darauf aufmerksam zu machen, dass vorstehender Vortrag in der Hauptsache auf die pharmazeutisch wichtigen Harze hinzielt. Eine grössere Abhandlung von K. Dieterich, welche die Fortschritte in der Chemie der Harze und die Fortschritte in den Prüfungsmethoden in Bezug auf das letzte Jahrzehnt in ausführlicher Weise und unter Registrierung möglichst alle einschlägigen Arbeiten bespricht, ist in den Heften 3—4 (1897) der Chemischen Revue für Fett- und Harzindustrie erschienen. Diese allgemeine Übersicht behandelt alle, nicht nur die pharmazeutisch wichtigen Balsame, Harze und Gummiharze, sodass vorstehender Vortrag nur als Auszug aus obiger Abhandlung zu bezeichnen ist.

Über den Nachweis von Vanillin in Harzen.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Das Vorkommen des Vanillins ist bekanntermassen nicht auf die Vanillefrucht beschränkt, sondern dehnt sich auch auf mehrere Harze aus. Man hat nachgewiesen, dass die zarten Papillen im Innern der Vanillefrucht, die den Balsam secernierenden Teile sind, und dass dieser Balsam, so lange die noch am Baume hängende Frucht grün ist, kein Vanillin vorgebildet enthält. Erst beim Trocknen in der Sonne — trockene Fermentation — oder nach dem Eintauchen in heisses Wasser und Einwickeln in wollene Tücher — nasse Fermentation — schiessen die Vanillinkrystalle aus der jetzt braun gewordenen Frucht aus. Während die grüne Frucht, trotzdem sie reif ist, kein Vanillin enthält, zeigt dieselbe nach obiger Fermentation einen Gehalt von 2,75 % Vanillin. Die Umwandlung der grünen in eine glänzend braune Farbe ist auf eine Oxydation und Bildung von Phlobaphenen — ähnlich beim Thee, Unterschied vom schwarzen und grünen Thee (vergl. auch Tschirch, Anatomie und Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen) — zurückzuführen.

Es dürfte somit auch wahrscheinlich sein, dass das Vanillin, da es als Aldehyd erst beim Fermentierungs = Oxydationsprozess entsteht, als Zwischenprodukt zu höheren Oxydationsstufen aufzufassen ist und in seiner schwankenden Menge nur ein intermediäres Produkt darstellt. Man findet in Harzen, welche Vanillin enthalten, von Benzol ausgehend alle Oxydationsstufen, wie Benzaldehyd, Vanillin, Benzoesäure, Styrol bis zur Zimtsäure, welche frei und als Ester vorhanden ist. Dass bei den Harzen, überhaupt bei den Drogen die Oxydation eine sehr grosse Rolle spielt und dass die oxydierende Behandlungsweise, wie Fermentieren etc., uns nur mehr sekundäre Produkte liefert, habe ich ausführlich an einer anderen Stelle behandelt (Berichte der pharmaz. Gesellschaft, 6. Jahrg. 1896, Heft 5). Es dürfte dann die Sonne und die Wärme, resp. der Schwitzprozess, welchem die Vanillefrucht unterworfen wird, dasselbe vollbringen, was bei der Synthese des Vanillins aus Koniferin die Schwefelsäure und Kaliumbichromat auf dem Wege über Koniferylalkohol bis zur Vanillinsäure bewirkt.

*) Pharm. Centralhalle 1896 Nr. 28 29.

Nimmt man das Vanillin, überhaupt die Aldehyde in den Harzen als Übergangsprodukte an, so erklärt es sich auch, dass die Mengen dieser Aldehyde sehr wechselnde sind und dass das Vanillin als der Monomethylester des Aldehyds der Dioxybenzoësäure = Protocatechusäure immer neben Benzoësäure oder einer verwandten Säure gefunden wurde. Schon Lüdy wies in seinen Studien über Siambenzoë nach (Archiv d. Pharmacie 1893 und Ph. C. 34, 444), dass Vanillin im venetischen Terpentın nicht vorgebildet sei und sagt:

„Da alle diese Versuche negativ verlaufen sind, so glaube ich mit einiger Bestimmtheit behaupten zu dürfen, dass das in den oben angeführten Drogen enthaltene Vanillin höchst wahrscheinlich nicht aus dem Gambialsaft der betreffenden Bäume entsteht, sondern anderswo gebildet wird.“

Es spricht die Ausführung ebenfalls für meine Ansicht, dass das Vanillin als nicht präexistierend angenommen werden kann, sondern nur als ein durch die Oxydation entstandenes Zwischenprodukt zu betrachten ist.

Tiemann und Harmann waren 1874 die ersten, welche Vanillin aus dem Gambialsaft der Nadelhölzer darstellten, später wies E. Schmidt und noch später Trog das Vanillin im Perubalsam nach, Lüdy und E. Schmidt fanden dasselbe auch in der Benzoë, letzterer noch im Tolubalsam. Von Miller isolierte aus *Styrax* ein unreines Vanillin, welches einen anderen Schmelzpunkt als das reine Aldehyd zeigte und sehr schwer harzfrei zu erhalten war. Bis heute ist noch die Frage offen, ob das Vanillin, wie es sich im *Styrax* findet, wirklich der Monomethylester oder ein anderes Derivat ist.

Der allgemeine Nachweis, wie ihn Tiemann und Harmann zuerst, später E. Schmidt, Lüdy und Trog benutzten, besteht darin, dass das Aldehyd als Additionsprodukt mit saurem, schwefligsaurem Natron isoliert und dann zersetzt wird. Zur praktischen Ausführung wurde das betreffende Harz in ätherischer Lösung mit Natronlauge oder direkt mit Alkali ausgeschüttelt, darauf das Harz mit Salzsäure ausgefällt und die salzsaure Flüssigkeit, welche das Vanillin enthalten musste, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Um das Vanillin in der ätherischen Lösung von Zimt- und Benzoësäure zu trennen, wurde die ätherische Flüssigkeit mit Sulfitlauge geschüttelt, letztere mit Schwefelsäure oder Natriumkarbonat zersetzt und wieder mit Äther ausgeschüttelt.

Diese Methode hat den grossen Nachteil, dass erstens sehr viel Harz im Vanillin bleibt und bei der Erhitzung der das Vanillin gebunden enthaltenden Sulfitlauge zur Vertreibung der schwefligen Säure viel Verluste des leicht flüchtigen Vanillins entstehen, sodass immer nur geringe Mengen Ausbeute erhalten werden, nie aber eine quantitative Bestimmung nach dieser Methode möglich ist.

Zum qualitativen Nachweis des Vanillins dienen besonders Farbenreaktionen mit zweiwertigen Alkoholen und mit Eisenchlorid. Erwärmt man eine Vanillinlösung mit etwas Pyrogallol und konzentrierter Salz-

säure, so tritt je nach der Menge des Vanillins eine schwache oder intensive Rotfärbung auf, welche auf die Bildung von Pyrogallovanillin zurückzuführen ist.

Mit Phloroglucin und Salzsäure tritt ebenfalls eine Rotfärbung (Phloroglucivanillin) ein und mit Eisenchlorid eine blaue Farbe.

Alle diese Reaktionen treten aber nur dann wirklich scharf ein, wenn ein reines Vanillin verwendet wird und nicht andere Farbstoffe, Harze oder Extraktivstoffe, das Untersuchungsmaterial verunreinigen. Diese dem aus Harz gewonnenen Vanillin stetig anhängenden Verunreinigungen sind auch der Grund, welcher eine quantitative Bestimmung äusserst schwierig und sehr ungenau macht. Bei der grossen Flüchtigkeit des Vanillins ist auch die Sublimationsmethode von Tschirch nicht quantitativ, wenschon sie die beste ist, um Vanillin beispielsweise zur Elementaranalyse, rein in geringen Mengen zu isolieren.

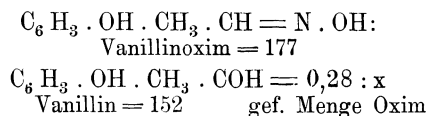
Ich habe nun aus Perubalsam, Styrax und Benzoë das Vanillin auf einem Wege zuerst qualitativ, dann quantitativ zu bestimmen versucht, welcher darauf beruht, dass das Vanillin in Salzsäure, welche aus gleichen Teilen Wasser und officineller Salzsäure gemischt ist, leicht beim Erwärmen löslich ist, ohne nach dem Erkalten wieder auszuscheiden, oder Harz mit zu lösen. Zu diesem Zwecke zog ich circa 100 g der vanillinhaltigen Drogen zweimal mit 200 g oben genannter Salzsäuremischung aus, filtrierte noch heiss über ein mit Kohle beschicktes Filter und stellte mit dem völlig klaren und nur ein wenig gelblich gefärbten Filtrat die bekannten Reaktionen auf Vanillin an. Dieses Verfahren hat den grossen Vorteil, sehr einfach und bequem ausführbar zu sein und eine relativ reine, nicht durch mitgelöstes Harz verunreinigte Vanillinlösung zu geben. Die nebenbei mitgelöste Zimt- und Benzoësäure stört die Farbenreaktion nicht im geringsten, sodass sowohl Perubalsam als Benzoë und Styrax die Reaktion auf Vanillin nach dieser Methode völlig scharf und intensiv gaben.

Um nun das Vanillin auch quantitativ zu bestimmen und auf obigem Wege von der mitgelösten Zimt- und Benzoësäure zu trennen, schlug ich folgenden Weg ein: Ich machte die das Vanillin und die aromatischen Säuren enthaltenden salzsauren Auszüge aus einem Kilo Styrax stark alkalisch, fügte 20 g salzsaures Hydroxylamin hinzu und erwärmte die Flüssigkeit einige Stunden im Dampfbad. Das so gebildete Vanillinoxim schüttelte ich mit Äther aus und überliess der Selbstverdunstung. Es resultierte auf diese Weise eine dunkle, mit Harz verunreinigte krystallinische Masse. Diese zog ich mit heissem Wasser aus und überliess das Filtrat abermals der Krystallisation. Ich erhielt eine kleine Menge weisser tafelförmiger Krystalle, welche im Gegensatz zum Ausgangsmaterial stark stickstoffhaltig waren und mit Kaliumpermanganat noch Zimtsäurereaktion gaben.

Zur Feststellung, ob das erhaltene Oxim thatsächlich das des Vanillins war, stellte ich mir aus reinem Vanillin durch Erwärmen in alkalischer Lösung mit einer berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin das reine Oxim her und erhielt tafelförmige Krystallchen vom

Schmelzpunkt 120°, Löslichkeit in heissem Wasser, Äther, Alkohol, Unlöslichkeit in kaltem Wasser und Petroläther und von starkem Stickstoffgehalt.

Das von mir aus Styrax als Oxim isolierte Aldehyd zeigte den Schmelzpunkt 128°, war in kaltem Wasser und Petroläther unlöslich, löslich in heissem Wasser, Äther und Alkohol. Leider war es mir trotz wiederholter Reinigung nicht möglich, dasselbe frei von Zimtsäure zu erhalten, sodass diese Methode für die quantitative Bestimmung relativen Wert besitzt. Berechnet man aus dem erhaltenen Oxim das Vanillin nach folgender Gleichung:



so erhält man als Vanillinmenge 0,24 pro Kilo = 0,024%. Diese Berechnung giebt jedoch so geringe Werte, dass von einer quantitativen Ausbeute nicht die Rede sein konnte. Immerhin macht die Übereinstimmung des Vanillinoxims aus Styrax mit reinem Vanillinoxim es wahrscheinlich, dass das Vanillin im Styrax als Monomethylester des Protocatechusäurealdehyds vorhanden und nicht wie andere Forscher vermuteten, als Dimethylester oder Methyläthylester.

Einer persönlichen Anregung von Herrn Dr. Wörner Folge gebend, versuchte ich zur quantitativen Bestimmung des Vanillins die Form des Schwefelderivates heranzuziehen. Die gegen Jod beständige β -Modifikation des Vanillins fällt aus einer Vanillinlösung als β -Trithiovanillin aus, wenn man nach Wörner (vergl. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XXIV, Heft 1) in dieselbe unter Zusatz von 3 bis 5% alkoholischer Salzsäure Schwefelwasserstoff einleitet. Es fällt dann das Vanillin quantitativ aus und kann als Schwefelverbindung gewogen und auf reines Vanillin berechnet werden.

Ich verfuhr nun so, dass ich in die alkalische Lösung von Styrax und Perubalsam Salzsäuregas einleitete, über Nacht stehen liess, filtrierte und nun mit Schwefelwasserstoff unter Abkühlung einige Stunden behandelte.

In beiden Fällen erhielt ich nur harzige Ausscheidungen, welche selbst unter dem Mikroskop keine krystallinische Struktur zeigten. Mit heissem Alkohol behandelt und der Selbstverdunstung überlassen, resultierte immer wieder eine harzige und schmierige Masse, die zwar schwefelhaltig war, aber in keiner Weise die Vanillinreaktion mit Pyrogallol und Salzsäure gab. Ich stellte mir zum Vergleich nach der Wörner'schen Methode ein reines β -Trithiovanillin her und versuchte mit diesem die Farbenreaktionen. Ich machte dabei die interessante Bemerkung, dass nach Eintritt des Schwefels in das Molekül nur noch eine kaum bemerkbare Farbenreaktion eintrat. Dieselbe Thatsache musste ich bei dem Vanillinoxim konstatieren, sodass das Vanillin selbst die Bildung von Pyrogallolvanillin einleitet, während seine Derivate entweder andere

— farblose — oder gar keine Verbindungen mit Pyrogallol eingehen. Es wäre diese Thatsache ein weiterer Beweis, dass das im Styrax vorkommende Vanillin, welches die Pyrogallolvanillinreaktion giebt, kein Derivat wie Methyläthylester oder Dimethylester ist, sondern wirklich der Monomethylester des Protocatechusäurealdehyds, entgegen Miller, welcher ein unreines Vanillin erhielt und deshalb auf ein Derivat desselben schloss.

Noch sei erwähnt, dass das Trithiovanillin nach der Behandlung mit Kalilauge, also Abspaltung des Schwefels, wieder obige Farbenreaktion gab.

Ein weiterer Versuch, das Vanillin durch Schütteln mit einer kleinen Menge Benzoylchlorid zu benzoylieren und dann zu schwefeln, scheiterte daran, dass wiederum eine solche Menge Harze sowohl aus Perubalsam als aus Styrax mitgerissen wurden, dass ein Weiterarbeiten kaum möglich war, ohne zu grosse Verluste befürchten zu müssen.

Nachdem sich bei anderen Drogen zu einer quantitativen Bestimmung, besonders dort, wo die Isolierung des zu bestimmenden Körpers mit Schwierigkeiten verknüpft war, die colorimetrische Bestimmungsmethode als ein gutes Hilfsmittel erwiesen hatte, musste mir unwillkürlich der Gedanke auftauchen, die prachtvolle Farbenreaktion des Vanillins mit Pyrogallol und Salzsäure zu einer kolorimetrischen Bestimmung des Vanillins in Harzen zu verwerten. Ich griff dabei wieder auf jene Methode mit Salzsäure zurück, welche ich oben zum raschen qualitativen Nachweis von Vanillin in Harzen aus dem Grunde empfehlen konnte, weil wenig die Farbenreaktion störende Stoffe neben Vanillin gelöst wurden. Ich habe Styrax, Benzoë, Perubalsam auf kolorimetrischem Wege untersucht und theile das Verfahren hier kurz mit, um auch weitere Arbeiten in dieser Richtung anzuregen.

100 g des auf Vanillin quantitativ zu prüfenden Harzes werden mit 200 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen officineller Salzsäure und Wasser im Dampfbad erwärmt und noch heiss über ein mit geglühter Kohle beschicktes Filter filtriert. Nach nochmaligem Ausziehen des betreffenden Harzes mit 200 ccm einer gleichen verdünnten Salzsäure füllt man nach dem Abfließen des Filters auf 400 ccm mit Salzsäure auf und spült das Filter mit etwas Wasser nach. Dieses Filtrat wird nun mit Alkohol auf 500 ccm gebracht und 1 g Pyrogallol hinzugefügt. Erwärmt man diese fast farblose Mischung in einem offenen Kolben auf dem Dampfbad, so tritt nach Verlauf von ca. einer Stunde die Rotfärbung auf, welche je nach dem Gehalt an Vanillin an Intensität zunimmt. Auf dieselbe Art bereitet man sich die Vergleichslösungen, indem man 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,275 etc. Vanillin in 400 ccm obiger Salzsäuremischung löst und 100 ccm Alkohol zufügt, in welchem 1 g Pyrogallol gelöst ist.

Diese Vergleichslösungen werden im Dampfbad gleichfalls im offenen Kolben erwärmt, bis die höchste Farbenintensität eingetreten ist. Bei der grossen Verdünnung dauert der Eintritt der Färbung

ebenfalls 1 bis 2 Stunden. Jedenfalls ist es nötig, sowohl die zu analysierende Flüssigkeit, als die Vergleichslösungen einige Stunden im Damfbad zu lassen, damit der höchste Grad der Rotfärbung eintritt. Man bringt nun die zu untersuchende Flüssigkeit und die Vergleichsflüssigkeit in möglichst hohe — unter einander völlig gleiche — Cylinder und stellt die Vergleiche in möglichst dünner Schicht und vor einem weissen Bogen Papier an. Hat man die entsprechende Vergleichslösung gefunden, so braucht man ihren Gehalt an Vanillin nur direkt auf Procente anzugeben, da 100 g der Droge verwendet wurden. Ich fand nach meiner Methode

in Perubalsam	0,275	%	}	Vanillin.
„ Benzoë	0,3	„		
„ Styrax	0,15	„		

Diese geringen Mengen lassen auch erklärlich erscheinen, dass die anderen versuchten Methoden so gut wie keine Ausbeute gaben. Diese Bestimmung des Vanillins hat selbstredend keinen praktischen Wert, da man sogar die Vanille, welche die zehnfache Menge Vanillin enthält, verlassen hat, um auf synthetischem Wege aus Koniferin oder Eugenol etc. das Vanillin viel billiger herzustellen.

Noch möchte ich bemerken, dass mit dieser kolorimetrischen Methode etwas zu hohe Werte erhalten werden, da die salzsauren Auszüge trotz der Filtration über Kohle etwas Extraktivstoff enthalten und — wenn auch nur gering — gelblich gefärbt erscheinen. Diese Farbe wird dann beim Vergleichen mit den Vanillinlösungen bekannten Gehalts mit als vom Vanillin und Pyrogallol stammend in Rechnung gezogen und liefert etwas zu hohe Zahlen. Eine kolorimetrische Bestimmung wird immer nur eine ungefähre Schätzung gestatten, wenngleich sie bei den Harzen, vor anderen Methoden, welche noch ungenauere und zu niedrige Resultate liefern, den Vorzug verdient, solange es nicht gelingt, bessere Methoden zu finden.

Über das Palmendrachenblut.

(Auszug aus der Inauguraldissertation.)

Karl Dieterich hat unter der Leitung von Professor Tschirch im pharmazeutischen Institut der Universität Bern das Drachenblut — von *Daemonoropos Draco Java & Sumatra* — einer eingehenden Untersuchung unterworfen und folgende Resultate erhalten. (Vergl. auch Archiv der Pharmacie 1896.)

Das Palmendrachenblut enthält ausser pflanzlichen Rückständen sechs Körper, die Verfasser sämtlich isolierte und kurz wie folgt im Archiv der Pharmacie beschreibt:

I. Dracoalban. $C_{30} H_{40} O_4$

Ein weisses indifferentes Harz, welches weder Alkohol-, Ester-, Keton-, Aldehyd-, Säure- noch Laktonnatur zeigte. Tschirch wählte den Namen Dracoalban, weil der Körper sich, ähnlich dem aus der Guttapercha isolierten Alban verhielt. (Tschirch und Oesterle über Guttapercha Archiv der Pharmacie 1892.) Das Dracoalban fällt aus der ätherischen Lösung des Drachenblutes durch reichlichen Zusatz von Alkohol.

Verfasser stellte folgende Derivate dar:

- a) Trinitrodracoalban $C_{20} H_{37} O_4 (NO_2)_3$
- b) Triamidodracoalban $C_{20} H_{37} O_4 (NH_2)_3$
- c) Acetyltriamidodracoalban $C_{20} H_{37} O_4 (NH CH_3 CO)_3$

II. Dracoresen $C_{26} H_{41} O_3$

Ein zweites indifferentes Harz, welches den Panaxresen aus *Oppoponax* (Tschirch und Baur, Archiv der Pharmacie 1895) ähnelt und daher von Tschirch den Namen Dracoresen erhielt. Verfasser bezeichnet es als indifferentes Harz, da es ihm auch bei diesem Körper nicht gelang, Alkoholgruppen-, Keton-, Aldehyd-, Säure- oder Esternatur nachzuweisen. Das Dracoresen ist ein gelbliches, amorphes Pulver und lässt sich quantitativ

durch Petroläther dem Drachenblut nach Ausfällung des Dracoalban entziehen.

III. Rotes Harz, (Estergemenge).

Die Hauptmenge des Drachenblutes besteht nach Verfasser aus reinem rotem Harz. Bei der wässrigen Verseifung ergibt dasselbe Benzoësäure, Dracoeresinotannol, Acetophenon, bei der alkoholischen Verseifung dagegen kein Acetophenon, aber Essigsäure, Benzoësäure und Dracoeresinotannol. Es muss auf Grund dieser Resultate und auf Grund quantitativer Bestimmungen auf die Anwesenheit einer Ketonsäure, wie die Acetessigsäure geschlossen werden, welche Keton- und Säurespaltung erleiden kann. Neben dieser Ketonsäure findet sich als Hauptmenge eine Benzoësäure-Ester und zwar diejenige des Dracoeresinotannols. Das reine rote Harz besteht demnach in geringen Mengen aus:

IV. Benzoylessigsäuredracoresinotannolester $C_6 H_5 CO CH_2 COO C_8 H_9 O$ und zum grössten Teil aus:

V. Benzoësäuredracoresinotannolester $C_6 H_5 COO \cdot C_8 H_9 O$.

Die Verseifung mit wässrigem Kali ergab:

- a) Acetophenon $C_6 H_5 CO CH_3$
- b) Dracoeresinotannol $C_8 H_9 OO H$
- c) Benzoësäure $C_6 H_5 COOH$

Die Verseifung mit alkoholischem Kali ergab:

- a) Benzoësäure $C_6 H_5 COOH$
- b) Dracoeresinotannol $C_8 H_9 OOH$
- c) Essigsäure $CH_3 COOH$

Vom Acetophenon wurde dargestellt:

Acetophenonoxim $C_6 H_5 C = NOH : CH_3$

Vom Dracoeresinotannol:

Kaliumsalz $C_8 H_9 OOK$

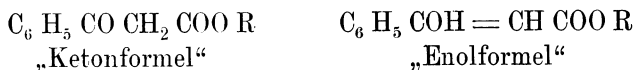
Acetylderivat $C_8 H_9 OOCH_3 CO$

Die trockene Destillation vom Dracoeresinotannol ergab:

Benzol, Toluol, Styrol, Phenylacetylen, Guajakol, Kreosol, Tyrogallol, Phloroglucin, Resorcin, Pheuol, Essigsäure.

Die Oxydation des Dracoeresinotannols ergab: Picrinsäure.

Interessant sind die Beziehungen, welche Verfasser auf dem Wege über die Enolformel der Benzolessigsäure zur Zimtsäure fand:



Die Enolformel stellt eine im aliphatischen Rest oxydierte Zimtsäure, eine Phenyl- β -Monooxyacrylsäure dar.

Verfasser führt die verschiedenen Angaben über Vorhandensein und Fehlen der Zimtsäure im Drachenblut auf eine bereits erfolgte Oxydation der Zimtsäure zurück. Diejenigen, welche Zimtsäure fanden, hatten eine noch unoxydierte Säure in der Droge, diejenigen, welche wie auch Karl Dieterich keine Zimtsäure fanden, hatten eine oxydierte Droge vor sich, welche an Stelle der Permanganat-Reaktion bei der alkalischen Verseifung in wässriger Lösung Acetphenon erhielten. Es findet bei dieser Annahme wahrscheinlich durch die wässrige Verseifung zuerst Umlagerung der Enolformel in die Ketonformel statt und erst später die Ketonspaltung. (Vergl. auch Karl Dieterich, „Über die neuere Chemie der Harze“, Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft 1896, Heft 5.)

V. Ätherunlösliches Harz.

Dasselbe erhielt Verfasser aus den Rückständen durch heissen Alkohol und Eingiessen in Äther. Ist nur in geringen Mengen im Drachenblut vorhanden.

VI. Phlobaphene

finden sich in geringer Menge im Drachenblut und wurden gleichfalls durch Ausziehen der Rückstände mit Alkohol und Ausfällen des Rückstandes erhalten. Dieselben zeigen die charakteristischen Gerbstoffreaktionen mit Eisenoxyd- und Oxydulsalzen. Das Palmendrachenblut besteht als nach Verfasser aus:

1. Dracoalban	2,5 %
2. Dracoresen	13,58 „
3. Benzoësäureester	} 56,86 „
4. Benzoylessigsäureester	
5. Ätherunlösl. Harz	0,33 „
6. Phlobaphene	0,03 „
7. Rückstände	18,40 „
8. Asche	8,3 „
	100,00

Über die Verseifung von Balsamen, Harzen und Gummiharzen auf kaltem Wege.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Rob. Henriques gebührt das Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, dass eine grosse Anzahl Ester, so auch die Glyceride der Fettsäuren, schon auf kaltem Wege eine vollkommene Hydrolyse erfahren, wenn man sie eine gewisse Zeit mit alkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Petroläther, Petrolbenzin u. a. m. als lösende Mittel stehen lässt. Dass diese Entdeckung für die Untersuchung von Fetten zur Feststellung der Verseifungszahl desshalb grosse Vorteile bietet, weil sie Zersetzungsprodukte ausschliesst und eine grosse Vereinfachung der Methoden mit sich bringt, brauche ich nicht besonders auszuführen. In der Grossindustrie kennt man bei der Herstellung von Seifen schon das kalte Verfahren. In der hiesigen Fabrik werden seit längerer Zeit Seifen auf kaltem Wege hergestellt, auch enthält die 7. Auflage des E. Dieterich'schen Manuale pharmaceuticum Vorschriften für die Seifenfabrikation auf kaltem Wege. Man verwendet im grossen Alkohol, der ebenso wie der Petroläther, welcher nach der Erklärung von Henriques bei der Analyse nur als Lösungsmittel fungiert, der Lauge besser einzuwirken gestattet. Dass überhitzte Seifen auf dem Lager gelb werden und Zersetzungen erfahren, ist bekannt. Es ist dies eine Bestätigung der Ausführungen von Henriques, welcher bei der Verseifung auf heissem Wege, besonders bei zu langer Einwirkungsdauer der Lauge Zersetzungsprodukte mit Recht fürchtet, während die Hydrolyse auf kaltem Wege solche Zersetzungen ausschliesst. Nachdem ich an anderer Stelle (Ber. d. deutschen pharm. Ges. 1896, Heft 5) darauf hingewiesen hatte, dass die Harze und Gummiharze ebenso wie die Balsame zum Teil sehr schwer verseifbar seien, schlug ich zur Erreichung wirklich perfekter Verseifungszahlen vor, längere Einwirkungsdauer und stärkeres Alkali zu versuchen. Die bisher erhaltenen Zahlen bezeichnete ich als nur partielle Verseifungszahlen, indem ich die höchsten derselben weit eher für berechtigt hielt, Normalzahlen zu heissen, als die niedrigen. Weiterhin führte ich aus, dass die Verseifungszahlen grossen Schwankungen unterworfen sein müssten, da die Harze als nur sekundäre Produkte nach verschiedenen Manipulationen zu uns kommen und sehr ungleichmässige und variierende Drogen darstellen. Die Normalzahlen können demnach nur in Form von Grenzzahlen nach oben und unten fixiert werden.

*) Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie 1897, Heft 1 u. 2.

Die bisher übliche Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl bei Harzen war die, dass man von dem gereinigten Harz 1 g mit alkoholischer Lauge am Rückflusskühler kochte, eindampfte, mit Wasser aufnahm und titrierte. Diese Flüssigkeit war meist so gefärbt, dass die Zahlen sehr variierten und die Ansichten über die Höhe der Verseifungszahlen stark auseinander gingen. So schwanken die Verseifungszahlen bei Styrax zwischen 137 und 205, bei Benzoë Siam zwischen 148 und 196, bei Perubalsam zwischen 218 und 259, bei Ammoniacum zwischen 97 und 114, bei Galbanum zwischen 136 und 165.

Fragt man sich nun, welche der bisher erhaltenen niedrigen und hohen Verseifungszahlen mehr Glaubwürdigkeit beanspruchen dürfen, so muss man unbedingt den höchsten Zahlen den Vorzug geben. Man hat nämlich bei den meisten in der Neuzeit untersuchten Harzen gefunden, dass die Verseifung grösserer Mengen eine so bedeutende Zeit in Anspruch nimmt und so schwer vor sich geht, dass von einer vollständigen Hydrolyse erst nach Verlauf von Monaten die Rede sein kann. Es sind demnach die fast durchweg niedrigsten Verseifungszahlen von Kremel diejenigen, welche dem Estergehalt am wenigsten entsprechen, die hohen Zahlen von Dieterich, Beckurts und Brüche die, welche dem Ziel am nächsten stehen. Bei jedem einzelnen Harze liegen nun die Verhältnisse anders und zwar so, wie ich sie jetzt an der Hand der Originalarbeiten der betreffenden Forscher kurz ausführen werde.

Nach Trog geht die Verseifung beim Styrax ziemlich leicht vor sich, während sie beim Perubalsam nur sehr schwer erfolgt. Der Autor schlägt daher vor, zur Bestimmung der Verseifungszahl stärkeres Alkali zu nehmen und längeres Erhitzen anzuwenden. Es seien die bis jetzt beim Perubalsam erhaltenen Ester- und Verseifungszahlen nur partielle Zahlen, indem je nach der Stärke des Alkali und der Dauer der Einwirkung desselben höhere oder niedrigere Zahlen erhalten wurden.

Ähnlich wie beim Perubalsam liegen die Verhältnisse bei Sumatra- und Siam-Benzoë. Lüdy, welcher beide ausführlich bearbeitete, führt ebenfalls die grossen Differenzen der Verseifungszahlen auf die schwache Lauge und zu kurze Einwirkung zurück, sodass auch diese Ester- und Verseifungszahlen nur partielle zu nennen sind. Die Verseifung geringer Mengen Benzoë nahm nach Lüdy Wochen in Anspruch, sodass auch für die Bestimmung der Verseifungszahlen von Benzoë in Zukunft starke Lauge und lange Einwirkungsdauer vorgesehen werden müsse.

Noch weniger günstig sind die Schlüsse, welche auf die bisher erhaltenen Verseifungszahlen aus dem Galbanum gezogen werden müssen. Da dasselbe nach Conrady Ester des Umbelliferons enthält, konnte nicht einmal wässeriges oder alkoholisches Alkali angewendet werden zur Verseifung (da bei Anwendung von Kalilauge Anhydrisierung des Umbelliferons zu Umbellsäure stattfindet), sondern nur verdünnte Schwefelsäure. Hier nahmen 100 g Galbanum ganze drei Monate zur Verseifung in Anspruch; es ist dies auch nicht zu verwundern, da das Galbanum nicht weniger wie 20% gebundenes Umbelliferon enthält.

Für die Verseifungszahl wird es keine Rolle spielen, ob dabei das Umbelliferon als solches, oder in Form der Umbellsäure in Rechnung gezogen wird.

Noch längere Zeit gebrauchte die Verseifung von Ammoniacum, wobei neben der Spaltung desselben in Salicylsäure und Ammoresitannol auch flüchtige Fettsäuren erhalten wurden. Beim Drachenblut dauert die Verseifung von circa 150 g volle drei Monate.

Nach diesen Erfahrungen musste es in erster Linie von hohem Interesse sein, stärkeres Alkali und längere Einwirkungsdauer, dann die kalte Verseifung unter Mitwirkung von Petroläther oder Petrolbenzin zu versuchen und die Resultate zu vergleichen; es wird sich dann zeigen, welche Methode die brauchbarste und sicherste ist und wirklich perfekte Verseifungszahlen liefert. Meine ersten Versuche stellte ich mit Perubalsam an:

Sechs garantiert reine Balsame verseife ich nebeneinander nach 4 Methoden:

- 1) Durchleiten von Wasserdämpfen durch die wässrige alkalische Flüssigkeit und Erhitzen des die Verseifungsflüssigkeit enthaltenden Kolbens.
- 2) Verseifung mit alkoholischer Lauge am Rückflusskühler.
- 3) Verseifung mit Petrolbenzin und alkoholischer Lauge durch Erhitzen am Rückflusskühler und
- 4) Verseifung mit alkoholischem Kali und Petrolbenzin auf kaltem Wege.

Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Verseifungszahlen:

Nr.	I.	II.	III.	IV.
I.	239	232	260,4	260,4
II.	237	238	260,4	263,2
III.	240	230	266	268,8
IV.	236	260	254,8	260,4
V.	239	212	252	263,2
VI.	232	252	243	260,4

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass alle Methoden auf heissem Wege thatsächlich nur partielle Verseifungszahlen ergeben haben, während die Verseifung auf kaltem Wege die höchsten, gleichmässigsten und wirklich vollkommene Verseifungszahlen liefert. Ausserdem lässt sich die Flüssigkeit im Gegensatz zu anderen Methoden vorzüglich titrieren. Die kalte Verseifung hat sich also beim Perubalsam voll und ganz bewährt, und bedeutet in der Analyse des Perubalsams einen Fortschritt.

Ich möchte nun auf Grund dieser meiner Versuche der Verseifungsmethode auf kaltem Wege für Perubalsam folgende Fassung geben:

Man wägt 1 g Perubalsam in einen Kolben von 500 ccm Inhalt, setzt 50 ccm Petrolbenzin (spez. Gew. 0,700 bei 15 ° C) und 50 ccm alkoholische Kalilauge zu und lässt unter öfterem Um-

schütteln gut verschlossen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man weiter 300 ccm Wasser hinzu, schwenkt gut um, bis sich die am Boden ausgeschiedenen dunkeln Kalisalze gelöst haben, und titriert unter fortwährendem Umschwenken mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator. Die Anzahl der gebundenen ccm KOH geben mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.

Zur praktischen Ausführung möchte ich erwähnen, dass diese grosse Verdünnung mit Wasser nötig ist, um den Umschlag von rot in gelb deutlich zu sehen. Gegen Ende der Reaktion wartet man, bis sich beide Schichten im Kolben getrennt haben und beide rein gelb geworden sind. Ein zur Kontrolle zugesetzter Tropfen Indikator darf an der Einfallstelle keinerlei Rötung mehr hervorrufen.

Zum Vergleich des Farbumschlags ist es zu empfehlen, sich eine zweite benzin-alkoholische Verseifungsflüssigkeit mit 300 ccm Wasser, aber ohne Indikator, herzustellen. Nach erfolgtem Umschlag ist die Farbe der titrierten Flüssigkeit dieselbe gelbe, wie die der noch untitrierten ohne Indikator. Henriques ist nach einer Privatmitteilung an mich der Ansicht, dass sogar ohne Hinzuziehung von Petroläther eine perfekte Verseifung zu erzielen ist. Dementsprechende Versuche habe ich bereits in Angriff genommen.

Um die Brauchbarkeit der kalten Verseifungsmethode für verfälschte Balsame auszuprobieren, stelle ich mir aus obigen Balsamen Mischungen mit einer grossen Anzahl der Verfälschungen in verschiedenen Stärken her und bestimmte die Verseifungszahlen.

Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte:

Perubalsam verfälscht mit	5 %	10 %	20 %
1) Kopaivabalsam „	246	240	212,8
2) Styrax „	254	249	240
3) Kolophonium „	252	252	—
4) Benzoë „	240,8	236,6	232
5) Ricinusöl „	243,6	236,6	229,6
6) Tolubalsam „	258	252	243
7) Terpentin „	252	235	212,8

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass Verfälschungen die Verseifungszahlen um so mehr herabdrücken, je grösser ihre Menge ist. Eine niedrige Verseifungszahl ist demnach ein vorzügliches Kriterium auf Reinheit; die Menge der zugesetzten Verfälschungen steht im umgekehrten Verhältnis zur Verseifungszahl. Somit bewährt sich die Verseifung auf kaltem Wege auch für den Nachweis von Verfälschungen. Betreffs weiterer Untersuchungen von Perubalsam durch Bestimmung der Säurezahl, Cinnameïn, Harzester, ätherunlöslichen Anteil und ihre Verwendung zum Nachweis von Verfälschungen verweise ich auf die Berichte der deutschen pharm. Gesellschaft 1896, Heft 8.

Weiterhin habe ich die kalte Verseifung auch auf Gummiharze ausgedehnt und zwar auf Ammoniacum und Galbanum.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl bei Ammoniacum verwendete man bisher den alkoholischen Anteil, indem man sich ein gereinigtes Harz darstellte, dabei aber das ätherische Öl zum grössten Teil verjagte und als Resultate sehr schwankende, wiederum nur partielle Verseifungszahlen erhielt.

Ich verseifte nun Ammoniacum in natura, also ohne vorherige veränderte Manipulationen, zuerst auf heissem Wege durch Einleiten von Wasserdämpfen in die erhitzte wässerig-alkalische Lösung. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Verseifungszahlen:

Verwendet auf 1 g Substanz 50 ccm n-Kalilauge. Erhalten:

1.	392,0	582,4
2.	436,8	448
3.	494	484,80
4.	459,2	453,6
5.	355,6	448
6.	358,4	582,4

Diese abnorm hohen, untereinander so ungewöhnlich stark differierenden Zahlen lassen sofort darauf schliessen, dass entweder neben der vollständigen Verseifung noch eine weitere Zersetzung durch die starke Lauge eingetreten sein musste oder dass — hierfür sprechen die grossen Unterschiede zwischen je zwei Bestimmungen einer Sorte — Verluste eingetreten sein mussten, welche auf die Hitze oder sonstige Umstände zurückgeführt werden müssen. Jedenfalls aber hat dieser Versuch gelehrt, dass thatsächlich die bisher erhaltenen Verseifungszahlen 97—114 nicht als perfekte anzusehen sind. Ich änderte nun den Versuch dahin ab, dass ich, um eine zu starke Einwirkung zu verhüten, weniger Lauge und zwar nur 40 ccm n-Kalilauge nahm und zur völligen Absorption eventuell übergehender flüchtiger Teile 10 ccm wässrige Normal-Kalilauge vorlegte. Ich führte zwei Bestimmungen von einer Sorte aus und erhielt unter denselben Bedingungen als erste Verseifungszahl 403,2, als zweite 494. Da ein Verlust durch die alkalische Vorlage ausgeschlossen war, blieb nur noch der Schluss auf eine bereits erfolgte Zersetzung übrig. Um ganz sicher zu gehen, verseifte ich nochmals mehrere Proben Ammoniacum auf dem Sandbad mit 50 ccm wässriger Normal-Kalilauge, aber ohne Durchleiten von Wasserdämpfen und titrierte nach 1, 2 und nach 4 Stunden. Nach 1 und 2 Stunden erhielt ich die Zahl 168, nach 4 Stunden die Zahl 214. Es musste also eine Zersetzung vor sich gegangen sein.

Schon Tschirch und Luz (Archiv Pharm. 1895) hatten bei der Verseifung von Ammoniacum neben Salicylsäure und Amoresinotannol Fettsäuren erhalten, welche nach meinen Erfahrungen ebenfalls auf eine bereits zu lange ausgedehnte Verseifung zurückzuführen sind und als Zersetzungsprodukte angesehen werden müssen. Weiterhin hat Henriques darauf hingewiesen, und meine Versuche beim Perubalsam einen weiteren Beweis geliefert haben, dass gerade bei einer Verseifung unter Anwendung von Wärme leicht Zersetzungsprodukte resultieren

und es durchaus nicht gleichgiltig ist, wie stark und wie lange man die Lauge zur Einwirkung bringt.

Nachdem diese erste Methode völlig unbrauchbare Resultate geliefert hatte, führte ich die Verseifung unter Hinzufügen von Petrolbenzin, auf „warmem“ Wege aus und erhielt folgende Zahlen:

50 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge, 50 ccm Benzin, 2 Stunden erwärmt. Verseifungszahl:

1.	165,20
2.	168,00
3.	173,6
4.	201,6
5.	184,8
6.	184,8

Beim Hinzufügen von Wasser zur Titration sah ich, dass die zurückgebliebenen Stücke zerfielen, aufgeschlossen wurden und sich nachträglich noch etwas lösten resp. der Lauge weitere Möglichkeit zur Einwirkung boten. Ich kam durch diese Beobachtung auf den Gedanken, nacheinander und zwar auf kaltem Wege im Ammoniacum erst das Harz, dann den Gummi zu verseifen und dann das Plus beider als Verseifungszahl anzunehmen. Es würde das einer fraktionierten Verseifung auf kaltem Wege entsprechen, eine Methode, die speziell für Gummiharze, überhaupt dort, wo zweierlei Bestandteile — solche die für Wasser und solche die für Alkohol zugänglich sind — vorhanden sind, gute Aussichten bot. Dadurch wäre man in stand gesetzt, neben der Säurezahl eine Harzverseifungszahl und eine Gummiverseifungszahl festzustellen und somit ein bestimmtes Verhältnis zwischen Harz und Gummi in Gummiharzen festzulegen, ohne bei dem kalten Verfahren, wie oben, auf heissem Wege Zersetzungsprodukte befürchten zu müssen. Es ist dann nur notwendig, zwei Proben nebeneinander zu verseifen, die eine nur mit alkoholischer Lauge, die andere Probe mit alkoholischer und wässriger Lauge nacheinander. Diese fraktionierte Verseifung muss einerseits eine Harz- und andererseits eine Gummizahl liefern, vor allem aber muss sie eine wirklich vollkommene Verseifungszahl ergeben. Meiner darauf begründeten Methode zur fraktionierten Verseifung auf kaltem Wege gebe ich folgende Fassung:

Zweimal 1 g Ammoniacum 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 1 Liter 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 Phenolphthaleïn zurücktitriert; so ergibt sich die Harzzahl. Die zweite Probe wird weiter behandelt und zwar setzt man 25 ccm $\frac{n}{2}$ wässrige 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 Phenolphthaleïn unter Umschwenken zurück. Die so erhaltene Zühl repräsentiert eine perfekte Verseifungszahl. Durch Subtraktion der Harzzahl von der Verseifungszahl erhält man die Gummizahl. Ich habe bei denselben 6 Ammoniacumsorten, wie oben, diese drei Zahlen bestimmt und gestatte mir die erhaltenen Werte in folgender Tabelle mitzuteilen.

	Harzzahl	Gummizahl	Verseifungszahl
1.	141,40	18,20	159,60
2.	124,60	23,80	148,40
3.	155,40	7,00	162,40
4.	154,00	8,4	162,40
5.	99,40	46,20	145,60
6.	149,80	4,20	154,00

Diese Zahlen beweisen zur Genüge, dass meine Beobachtung, wie ich sie bei der Titration nach dem Wasserzusatz zur alkohol-alkalischen Flüssigkeit gemacht hatte, völlig richtig war und dass es demnach zur Verseifung auf kaltem Wege nicht genügt, nur alkoholische Kalilauge zu verwenden, sondern dass das Gummi zum grössten Teil bei dem kalten Verfahren erst angegriffen wird, wenn Wasser und wässrige Lauge zugesetzt werden. Die mit alkoholischer Lauge allein erhaltenen Zahlen sind nur partielle Zahlen, da bei Zusatz von Wasser und wässriger Lauge noch eine weitere Verseifung stattfindet. Während die wässrige Lauge besonders in der Wärme auf Harz und Gummi einwirkt — die erhaltenen Zersetzungsprodukte und die Zersetzung beweisenden hohen Zahlen zeugen dafür — wirkt nach meinen Versuchen die alkoholische Lauge in der Kälte hauptsächlich auf das Harz und nur zum geringsten Teil auf den Gummi. Und hierin liegt bei der Verseifung auf kaltem Weg verseifbarer Harze der Hauptunterschied gegenüber den Fetten. Während letztere durch alkoholische Lauge allein, werden erstere nur durch Einwirkung von sowohl alkoholischer, als auch wässriger hintereinander völlig verseift.

Um die Brauchbarkeit meiner Fraktioniermethode auf kaltem Wege zum Nachweis von Verfälschungen zu erproben, stellte ich die Verseifungszahlen bei Ammoniacum mit 5, 10 und 20 % Galbanum fest. Folgendes waren die Resultate:

Ammoniacum mit	Harzzahl	Gummizahl	Verseifungszahl
5 % Galbanum	112,00	15,4	128,40
10 „ „	124,60	5,2	130,20
20 „ „	120,40	15,4	135,80

Bei allen Verfälschungen liegen also die Zahlen tiefer, als bei reinem Ammoniacum; es ist demnach auch zum Nachweis von Verfälschungen die Fraktioniermethode auf kaltem Wege zu empfehlen. Ausserdem hat diese den Vorteil, wirkliche Endzahlen zu liefern, Zersetzungsprodukte auszuschliessen und einen vorzüglichen Umschlag bei der Titration zu geben. Schliesslich gestattet sie, die Droge so zur Analyse zu verwenden, wie sie ist, und nicht wie bisher nur den

alkohollöslichen Teil. Die weitere Untersuchung von Ammoniacum, Bestimmung der Säurezahl, qualitativer Nachweis von Galbanum etc. sind aus den Ber. d. deutschen Pharm. Ges. 1896 Nr. 8 zu ersehen. Ich habe die kalte Verseifung, speziell die fraktionierte Verseifung auf kaltem Wege, auf Galbanum, Asa foetida und eine grosse Anzahl Gummiharze und gummihaltige Harze ausgedehnt und bisher vorzügliche Resultate erhalten. Überall aber konnte ich perfekte Verseifungszahlen nur dann erhalten, wenn ich alkoholische und wässrige Kalilauge hintereinander einwirken liess. Einige Harze haben sich bisher auf kaltem Wege — wenigstens bei der Einwirkung von nur 48 Stunden — als unverseifbar erwiesen. Ich werde mir gestatten, über diese Arbeiten in den Helfenberger Annalen 1896 ausführlich zu berichten. Soviel steht nach meinen Versuchen fest, dass in der Analyse der Harze, Gummiharze und Balsame die einfache oder fraktionierte Verseifung auf kaltem Wege einen Fortschritt bedeutet und von allen versuchten Methoden die besten und zuverlässigsten Werte liefert. Ob die bei meiner fraktionierten Verseifungsmethode erhaltenen Harz- und Gummi-Zahlen irgend welche Schlüsse auf die Reinheit des Harzes zu ziehen gestatten, wird eine noch grössere Erfahrung lehren. Die aus der Berechnung hervorgehende Gummizahl scheint mir schon jetzt zweifelhaften Wert zu besitzen, sodass ich sie voraussichtlich werde fallen lassen können.

Gehe ich noch einen Schritt weiter, so dürften sich bei der Hydrolyse auch andere Pflanzenstoffe, so derjenigen von Glykosiden, auf „kaltem Wege“ zum Teil manch andere Resultate ergeben, als sie bisher der heisse Weg geliefert hatte. Ich bin überzeugt, dass auch hier öfter Zersetzungsprodukte auftreten, welche nicht als der Hydrolyse, sondern einem weiteren Abbau der betreffenden Körper entstammend, zu betrachten sind. Versuche in dieser Richtung wären ebenso interessant als nötig.

Die Verseifung auf kaltem Wege hat somit ein grosses Untersuchungsfeld eröffnet und möchte ich durch meine Versuche weitere Arbeiten in Verfolg der Henriquesschen Angaben, wenn auch auf einem anderen, als dem von mir gewählten Harzgebiet, angeregt haben.

Studie über kalte und fraktionierte Verseifung von Balsamen, Harzen und Gummiharzen.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Nachdem durch die wertvollen Arbeiten von R. Henriques die kalte Verseifung in der Fettanalyse eine Umwälzung hervor gebracht hatte, habe ich, wie ich schon in der vorstehenden Ab handlung gezeigt habe, Versuche angestellt, diese Methode auf alle Harze zu übertragen und hierbei festzustellen, bei welchen dieselben schon auf kaltem Wege eine völlige Verseifung eintrete. Es waren weitere Versuche um so interessanter, als von der Mehrzahl der Harze Verseifungszahlen auf heissem Wege schon vorhanden waren und somit einen Vergleich ermöglichten. Die Methode, nach welcher ich die kalte Verseifung bewerkstelligt habe, war die, dass ich je ein Gramm Substanz abwog und zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess, unter Hinzufügung von alkoholischer Lauge einerseits und einem Gemisch von wässriger und alkoholischer Lauge andererseits. Ich gestatte mir die einzelnen Balsame, Harze und Gummiharze zu besprechen und zum Vergleich die Verseifungszahlen auf heissem Wege nach A. Kremel und E. Dieterich hinzuzufügen. Ausserdem werde ich jedesmal die dem Harz anzupassende Verseifungsmethode — die kalte oder fraktionierte — ausführen.

I. Balsamum Peruvianum.

1 g Balsam übergoss ich in einer Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt mit 50 ccm Benzin und 50 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge. Nach zweitägigem Stehen nahm ich die Titration vor, indem ich 500 ccm Wasser hinzufügte und umschwenkte, bis sich die am Boden ausgeschiedenen Kaliharzseifen gelöst hatten und nun mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphthaleïn zurücktitrierte.

Folgende Tabelle zeigt die gefundenen Werte und enthält gleichzeitig die auf verschiedene andere Methoden bestimmten Verseifungszahlen zum Vergleich:

I. Verseifungszahlen auf heissem Weg:

Balsamum Peruvianum	254 (n. E. Dieterich)
	230—240 (n. Kremel).

II. Verseifungszahlen auf heissem Weg nach K. Dieterich:

a. Alkoholische Verseifung . . . 230—240

b. Durchleiten von Wasserdämpfen 230—240

III. Verseifungszahlen auf kaltem Wege:

1 Balsamum Peruvianum 264,4

2 „ „ 263,2

3 „ „ 268,8

4 „ „ 260,4

5 „ „ 263,2

6 „ „ 260,4

In welcher Weise Verfälschungen mit der kalten Verseifung nachgewiesen werden, werde ich in der eingehenden Studie, welche Seite 84 abgedruckt ist, erörtern.

Die kalte Verseifung hat also beim Perubalsam sehr gute Resultate zu verzeichnen. Die Vorteile sind folgende: Vollständige Verseifung, bequemes Arbeiten, vorzüglicher Umschlag beim Titrieren, die Möglichkeit Verfälschungen nachzuweisen, besonders im Verein mit der Säurezahl.

Von Harzen zog ich folgende zur Untersuchung heran:

I. Resina Guajaci.

Dieses Harz wurde bisher noch nicht zur Bestimmung der Verseifungszahl herangezogen; da dasselbe jedoch nach neueren Untersuchungen nur Säuren enthält, also Verseifungszahlen nicht geben kann, so seien diese Resultate in der Studie über Säurezahlen besprochen.

II. Terebinthina veneta.

Die Untersuchungsergebnisse beim venetianischen Terpentin, der sich vom gewöhnlichen durch Säure- und Verseifungszahl bedeutend unterscheidet, sind insofern sehr interessant, als bei der Einwirkung von je 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und wässriger Kalilauge auf 1 g während 48 Stunden nur eine Säurebindung, nicht aber eine Verseifung eintrat. Ich erhielt als Verseifungszahlen Werte, welche den üblichen nachstanden. Lässt man die Mischung 8 Tage lang stehen, so erhält man Zahlen von 123, vorausgesetzt, dass man den Wasserzusatz beim Titrieren weglässt. Fügt man Wasser hinzu, so tritt Zersetzung der Harzseife ein und man erhält Verseifungszahlen von 108—110. Lässt man mit alkoholischem Kali allein stehen und titriert nach 48 Stunden ohne Wasser-

zusatz, so erhält man die Zahl 103,60, titriert man unter Wasserzusatz, so erhält man die Zahl 49 !! . Hier tritt die zersetzende Wirkung des Wassers am besten hervor. Am sichersten bewährt sich die Methode der heissen Verseifung mit alkoholischem Kali allein und die Titration ohne Wasserzusatz. Man erhält dann übereinstimmende Zahlen (115—120).

Ich verweise zum Vergleich noch auf die Erfahrungen, welche ich bei Bestimmung der Säurezahl von Colophonium machte. (Siehe folgende Studie.) Man ersieht aus den Resultaten zur Genüge, dass jedes Harz individuell behandelt sein will und geringe — an und für sich belanglose — Zusätze oder Abänderungen der Methode grosse Differenzen hervorrufen können.

III. *Tacamahaca alba*.

Von diesem Harz existieren keine Verseifungszahlen, welche zum Vergleich herangezogen werden könnten. Ich glaube auch, dass dasselbe wenig verseifbare Bestandteile enthält. Ich verseifte je ein Gramm nebeneinander in zwei Flaschen und zwar so, dass ich die eine Probe nur mit alkoholischer Kalilauge und Benzin stehen liess und schon nach 24 Stunden titrierte, die andere Probe noch 24 Stunden mit wässriger Lauge, also in Summa 48 Stunden kalt verseifte. Bei allen Versuchen mit der kalten Verseifungsmethode hatte ich nämlich bemerkt, dass nach Zusatz von wässriger Lauge noch eine weitere Einwirkung und Verseifung stattfand und beobachtete dies sehr augenscheinlich bei Gummiharzen. Um in jedem Falle eine wirkliche Verseifung zu erzielen, behandelte ich alle zur Untersuchung herangezogenen Harze sowohl mit wässriger als mit alkoholischer Lauge. Ich bewerkstelligte die Versuche dann so, dass ich 2 mal 1 g mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge, die eine Probe unter Wasserzusatz nach 24 Stunden titrierte und und so die „Harzzahl“ feststellte, die andere Probe mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ wässriger Kalilauge versetzte und noch 24 Stunden stehen liess. Nach Verlauf dieser Zeit titrierte ich mit Phenolphthaleïn unter Wasserzusatz mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück und stellte so die perfekte „Verseifungszahl“ fest. Wie alle nachfolgenden Zahlen zeigen, ist thatsächlich nach dem weiteren Zusatz von wässriger Lauge eine weitere Verseifung und zwar allem Anscheine nach der gummösen Teile eingetreten. Wenn auch nicht die alkoholische Lauge ausschliesslich oder quantitativ das Harz, die wässrige dagegen die

gummösen Teile verseift, so war es doch interessant, die Unterschiede zwischen „Harz-“ und „Verseifungszahl“ festzustellen. Aus diesem Grunde gebe ich sowohl die Resultate der alkoholischen Verseifung allein als „Harzzahl“, ferner als die der alkoholischen und wässerigen zusammen als „Verseifungszahl“ an und bezeichne diese Art der Verseifung als „fraktionierte Verseifung“.

Bei Tacamahaca erhielt ich folgende Zahlen:

	Harzzahl:	Verseifungszahl:
1. Tacamahaca alba, Gehe & Co., Dresden	19,60	19,60
	19,60	19,60
2. „ „ Grossmann, Hamburg	37,80	39,20
	37,80	40,60

Ob diese Zahlen wirklich perfekte Verseifungszahlen darstellen, lasse ich vorläufig dahingestellt, immerhin sieht man schon an Nr. 2, dass die wässerige Lauge noch eine weitere Verseifung hervorruft.

Die Zahlen untereinander stimmen sehr gut überein, freilich zeigen beide Sorten grosse Unterschiede.

IV. Sanguis Draconis.

Auch bei Drachenblut, dessen relative Schwerverseifbarkeit ich schon an anderer Stelle*) betonte, ist die fraktionierte Verseifung wohl imstande, Zahlen der vollständigen Verseifung zu liefern. Da Drachenblut keine freien Säuren enthält, so können die erhaltenen Zahlen nur Verseifungszahlen sein. Die Harzzahlen und Gesamtverseifungszahlen stellte ich nach der oben unter Tacamahaca ausführlich beschriebenen Fraktioniermethode fest und erhielt folgende Werte:

	Harzzahl:	Verseifungszahl:
1. Drachenblut aus Sokotra	81,20	95,20
	78,40	92,40
2. „ in Bast aus Sumatra	78,40	86,80
	79,80	89,60
3. „ in massa I	119,00	123,20
	117,60	123,20
4. „ „ „ II	95,20	102,20
	98,00	105,00

Nach diesen Resultaten besteht in der Verseifungszahl kein Unterschied zwischen Palmen- und Dracaena-Drachenblut. Wohl

*) Diese Annalen S. 43.

aber zeigen die schlechten Sorten „in massa“ weit höhere Verseifungszahlen, als die anderen. Vielleicht ist ein Gehalt an fremden Harzen oder gar an Colophonium der Grund zur Erhöhung der Zahlen.

Die andern Harze wie Colophonium, Sandarak, Dammar, Mastix, Guajakharz enthalten keine verseifbaren Bestandteile und sollen in der Studie über Säurezahlen abgehandelt werden.

In dieser Abteilung möchte ich noch einige Milchsäfte auf-führen, von denen ich gleichfalls Verseifungszahlen auf kaltem Wege feststellte.

I. Euphorbium.

Es gaben mir folgende Sorten nachstehende Werte:

	Harzzahl:	Verseifungszahl:
1. Euphorbium electum	71,40	85,40
	71,40	88,20
2. „ pulvis	77,00	86,80
	72,80	85,40
3. „ „	72,10	82,60
	72,80	85,40
4. „ „	77,00	89,60
	78,40	91,00

Bei dieser guten Übereinstimmung der Zahlen scheint auch hier mit dieser Methode eine Handhabe zur Beurteilung gefunden zu sein. Auch bei den Milchsäften zeigt sich, wie bei den Harzen, dass die alkoholische Lauge allein nicht genügt, sondern die wässrige beim nachherigen Zusatz noch eine weitere Verseifung bewirkt.

Vergleicht man nun diese auf „kaltem Weg“ festgestellten Zahlen mit den von Kremel erhaltenen auf „heissem Weg“, so muss man konstatieren, dass die Kremelschen Zahlen trotz des heissen Weges nur partielle Zahlen sind (78 n. Kremel), während die obigen Zahlen, die weit höher liegen (85—91 nach K. Dieterich) wirklich perfekte Zahlen darstellen. Da Kremel nur mit alkoholischer Lauge arbeitete, so erhielt er nur Harz-, nicht aber perfekte Verseifungszahlen. Bei Euphorbium hat sich somit die fraktionierte Verseifung gut bewährt. Sie gestattet die Droge ohne vorherige Lösung zu verwenden und giebt einen sehr guten Umschlag und, soweit man bis heute urteilen kann, perfekte Verseifungszahlen.

II. Lactucarium.

		Harzzahl:	Verseifungszahl:
1.	Lactucarium Germanicum pulvis .	203,00	215,60
		207,20	217,00
2.	„ „ in massa	154,00	166,60
		156,80	169,40
3.	„ „ pulvis .	189,00	191,80
		191,80	191,80
4.	„ „ „ .	249,20	310,80
		252,00	313,60
5.	„ „ I . . .	163,80	190,40
		162,40	184,80
6.	„ Anglicum	68,60	75,60
		67,20	75,60
7.	„ „	225,40	232,40
		225,40	238,00
8.	„ „	50,40	75,60
		51,80	78,40

Leider sind — trotzdem die beiden Zahlen nebeneinander vorzüglich übereinstimmen — die Differenzen so gross zwischen den einzelnen Sorten, dass weit mehr Material noch nötig sein wird, um ein Urteil fällen zu können. Bei der Höhe der Zahlen ist man wohl berechtigt, von perfekter Verseifung zu sprechen. Die Unterschiede zwischen alkoholischer Verseifung allein und alkoholischer und wässriger zusammen sind hier besonders gross.

Zum Schluss möchte ich noch eine Anzahl Gummiharze anführen, welche gleichfalls mittelst fraktionierter Verseifung untersucht wurden:

I. Ammoniacum.

Bei den Gummiharzen, welche wie Ammoniacum und Galbanum ätherisches Öl enthalten, ist bei andern Verseifungsmethoden stets der Fehler gemacht worden, das gereinigte Gummiharz resp. nur den alkohollöslichen Teil zu verwenden. Da besonders der Gehalt an sauer reagierendem Öl schwankt und die Erhitzung der Droge noch andere Veränderungen mit sich bringt, so waren die Zahlen sehr schwankend und gaben über die Naturdroge selbst keinen wirklichen Aufschluss. — Ich habe bei den Gummiharzen, wie bei allen von mir untersuchten Harzen das unveränderte Rohprodukt analysiert und glaube dieses Verfahren nur empfehlen zu können.

Ammoniakgummi lieferte mir folgende Zahlen:

I. Verseifungszahlen auf heissem Wege:

a) nach K. Dieterich	200—300
b) „ Kremel	142—182
c) „ E. Dieterich	180

b und c wurden vom alkohollöslichen Teil, a von der Droge selbst bestimmt.

II. Verseifungszahlen auf fraktioniertem, kalten Wege:

	Harzzahl:	Verseifungszahl:
1. Ammoniacum	141,40	159,60
2. „	124,60	148,40
3. „	155,40	162,40
4. „	154,00	162,40
5. „	99,00	145,60
6. „	149,80	154,00

Verfälschungen drücken diese Zahlen herab; die Einzelheiten erbitte ich in der ausführlichen Arbeit über Ammoniacum (Seite 114—115) einzusehen.

Während also beim Perubalsam alkoholische Lauge allein zur perfekten Verseifung genügte, muss bei den Gummiharzen, wie bei allen anderen Harzen alkoholische und wässrige Lauge hintereinander verwendet werden. Auch hier ist der Umschlag vorzüglich zu sehen und sind Zersetzungszahlen ausgeschlossen; schliesslich gestattet diese Methode, die Droge als solche, ohne vorherige Lösung zu verwenden.

II. Bdellium.

Dieses Gummiharz wird als Gummiverfälschung und Substitut für Myrrhe verwendet; es wurde aus diesem Grunde in das Bereich der Versuche gezogen:

	Harzzahl:	Verseifungszahl:
1. Bdellium ostindicum	78,40	85,40
	75,60	84,00
2. „ „	75,60	78,40
	77,00	81,30
3. „ „	37,80	46,20
	42,00	47,60

Die niedrigen Zahlen von Nr. 3 dürften auf einen geringen Gehalt der Droge an ätherischem Öl zurückzuführen sein. Die Zahlen liegen noch etwas höher, als die von Kremel (60,7), so

dass hier dasselbe gilt, wie bei Euphorbium. Die fraktionierte Verseifung hat sich somit auch bei diesem Gummiharz vorzüglich bewährt.

III. Galbanum.

I. Kalte Methode:

Folgende Tabelle zeigt die von mir erhaltenen Werte, wie sie fünf beste Sorten von Galbanum lieferten. Ich führte jedesmal zwei Bestimmungen nebeneinander aus.

	Harzzahl:	Verseifungszahl:
1. Galbanum in massa	120,40	130,20
	124,60	141,40
2. " " "	102,20	103,60
	113,40	128,80
3. " " "	109,20	116,20
	107,80	133,00
4. " " "	112,00	112,00
	114,80	121,80
5. " " "	105,00	113,40
	114,80	123,20.

Diese Zahlen liefern wieder den Beweis, dass nach der alkoholischen Lauge die wässerige noch eine weitere Einwirkung und Verseifung hervorruft.

Was die beiden Bestimmungen ein und derselben Sorte anbetrifft, so zeigen die Harzzahlen eine gute Übereinstimmung, die Verseifungszahlen nicht so gut. Die Schwankungen der Zahlen bei ein und derselben Sorte erklären sich daraus, dass die Verunreinigungen nicht völlig gleichmässig verteilt sind; es gelingt kaum bei der schweren Pulverisierbarkeit des Galbanums in massa, eine völlig genaue Mischung zur Entnahme eines Durchschnittsmusters herzustellen. Ausserdem scheint mir auch das Gummi und das Harz nicht völlig homogen im Galbanum gemischt zu sein. Das eine Stück giebt an Wasser mehr ab, als das andere.

Zum Vergleich füge ich die früheren Zahlen bei:

II. Verseifungszahlen auf heissem Weg:

- a) nach K. Dieterich . . . 200—300
- b) „ Kremel 147,6—160,0
- c) „ E. Dieterich . . . 124,2.

Bei b und c wurde der alkohollösliche Anteil, bei a die Droge selbst verwendet.

Bei den untersuchten Sorten hat die fraktionierte Verseifung die besten Resultate ergeben. Sie hat den Vorteil, nicht nur vollständige und zum grossen Teil gut stimmende Zahlen, sondern auch einen vorzüglichen Umschlag bei der Titration zu liefern. Zersetzungsprodukte sind bei dem kalten Wege ausgeschlossen. Weiterhin gestattet diese Methode, das Galbanum „in natura“ und nicht nur den alkohollöslichen Teil zu verwenden. Ein Vergleich mit den früher nach anderen Methoden erhaltenen Zahlen zeigt, dass die kalte Verseifung relativ noch höhere Werte ergeben hat — abermals ein Beleg für die vollständige Verseifung.

Der Nachweis von Verfälschungen ist auf diese Art nicht möglich, sondern muss durch die Säurezahl bewerkstelligt werden (vergleiche Seite 118).

IV. Gutti.

Dieses Gummiharz lieferte mir folgende Werte:

	Harzzahl:	Verseifungszahl:
1. Gutti naturale	109,20	127,40
	110,60	131,60
2. „ pulvis	110,60	124,60
	112,00	133,00
3. „ naturale	105,00	121,80
	107,80	124,60
4. „ „	110,60	128,80
	110,60	128,80
5. „ electum	114,80	137,20
	116,20	138,60

Diese vorzüglich untereinander übereinstimmenden Zahlen scheinen schon jetzt Anhaltspunkte zur Beurteilung eines Gutti zu liefern. Sie liegen zum Teil etwas niedriger, als die Kremel-schen Verseifungszahlen (156,0), zum Teil nähern sie sich denselben fast ganz. Es findet allem Anschein nach perfekte Verseifung statt; es bietet auch hier die fraktionierte Verseifung den Vorteil, dass man die Droge, ohne sie zu lösen, direkt verwenden und den Umschlag vorzüglich feststellen kann.

V. Myrrha.

	Harzzahl:	Verseifungszahl:
1. Myrrha in granis	70,00	79,80
	68,60	77,00
2. Myrrha pulvis	109,20	114,80
	112,00	114,80
3. „ naturale I	50,40	60,20
	50,40	56,00
4. „ „ II	95,20	98,00
	98,00	98,00
5. „ in granis	44,80	56,00
	43,40	56,00
6. „ in massa	100,80	117,60
	102,20	121,80

Diese Zahlen scheinen beim Vergleich mit den Zahlen auf heissem Weg (159—216,0) keine perfekten Verseifungszahlen darzustellen. Der schwankende Gehalt an ätherischem Öl erklärt auch die Unterschiede der Zahlen, welche die Sorten in massa und die in granis gaben.

Da Bdellium häufig zur Verfälschung von Myrrhe benutzt wird, so stellte ich von Mischungen beider nachstehende Zahlen fest:

	Harzzahl:	Verseifungszahl:
Myrrha + 10 % Bdellium	112,00	113,40
	117,60	117,60
„ + 20 % „	92,40	110,60
	96,60	113,40

Leider ist nach diesem Ausfall der Nachweis von Bdellium nicht möglich.

Schliesslich bemerke ich noch, dass Terebinthina veneta, Asa foetida und Olibanum mit der fraktionierten Methode nicht vollständig verseift werden, wenigstens nicht bei 48stündiger Einwirkungsdauer.

Demnach sind kalt verseifbar innerhalb 48 Stunden:

Perubalsam,	Drachenblut,
Ammoniacum,	Euphorbium,
Galbanum,	Lactucarium.
Gutti,	

Unverseifbar auf kaltem Wege innerhalb 48 Stunden sind:

Venetianischer Terpentin,	Myrrha	} zweifelhaft.
Stinkasant,	Tacamahaca	
Olibanum,		

Fasse ich diese Versuche zusammen, so ergibt sich folgendes: Die fraktionierte Verseifung auf kaltem Wege hat dort, wo dieselbe anwendbar ist, den Vorteil, 1) dass das Harz „in natura“ unverändert verwendet werden kann, 2) dass ein scharfer Umschlag bei der Titration stattfindet, 3) dass in den meisten Fällen der Nachweis von Verfälschungen ermöglicht wird, 4) dass die Methode bequem ausführbar ist und 5) dass sie perfekte Verseifungszahlen in guter Übereinstimmung, aber keine Zersetzungsprodukte liefert. Die fraktionierte Verseifung bei den Harzen unterscheidet sich von der kalten bei den Fetten dadurch, dass bei letzteren alkoholische Lauge allein, bei ersterem nur alkoholische und wässrige, nacheinander verwendet, eine völlige Verseifung hervorruft.

Da wir diese Studien fortzusetzen gedenken, so sind wir hoffentlich bald in der Lage, auch über die Untersuchungen anderer Balsame, Harze und Gummiharze zu berichten.

Studie über Säurezahlen der Harze und Gummiharze.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Nach neueren Forschungen haben sich eine grosse Anzahl Harze als esterfrei erwiesen und zeigten in der Hauptsache einen Gehalt an Harzsäuren (Oxysäuren), welche neben indifferenten Stoffen, Bitterstoff und ätherischem Öl, den Hauptbestandteil ausmachen. Man kann bei diesen „Resinolsäuren“ — wie Tschirch sie nennt — die Beobachtung machen, dass die Titration nicht so einfach und exakt vor sich geht, als man erwarten könnte. Es findet vielmehr erst eine allmähliche Bindung des Alkalis statt, sodass nach vollendeter Titration eines solchen Resinolsäureharzes, beispielsweise bei Dammar, nach längerem Stehen wieder eine Entfärbung eintritt: also weiteres Alkali gebunden wird. Da nun bei diesen esterfreien Harzen — besonders auf kaltem Wege — eine Zersetzung bei der Behandlung mit Alkali nicht eintreten kann, so habe ich zur vollständigen Bindung der Säure die Säurezahl durch Rücktitration zu bestimmen versucht.

Ich verfuhr hierbei so, dass ich 1 g Harz mit 50 ccm Pentrolbenzin (spez. Gew. 0,700) zur Lösung übergoss, 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische und 25 ccm $\frac{n}{2}$ wässrige Kalilauge hinzufügte und 24 Stunden bei Zimmertemperatur ruhig stehen liess. Ich fügte nun, je nach Umständen, 500 ccm Wasser hinzu oder nicht und titrierte zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH geben mit 28 multipliziert, die Säurezahl. Auf diese Weise habe ich untersucht: Dammar, Colophonium, Sandarak, Mastix, Guajakharz als esterfreie Harze; dann von Gummiharzen: Asa foetida; bei letzterem tritt auf kaltem Wege, wie die Versuche lehrten, keine Verseifung ein; welche Vorteile hier diese Art der Säurebestimmung bietet, wird weiter unten ausgeführt werden. Ebenso liegen die Verhältnisse bei Olibanum. Eine besondere Art der Säurebestimmung machte sich für Ammoniacum und Galbanum nötig.

I. Colophonium.

Behandelt man Colophonium auf obige Weise, so erhält man Säurezahlen von 37—60, also Zahlen, die viel zu niedrig liegen. Da ich mir diesen Ausfall nicht erklären konnte, versuchte ich die Titration mit alkoholischer Lauge allein. Auch hierbei erhielt ich dieselben Zahlen. Ich versuchte schliesslich alkoholische Lauge allein, liess aber den Wasserzusatz vor der Titration weg: Jetzt bekam ich die Zahlen, welche auch bei der direkten Titration mit Kalilauge 160—170, bisher erhalten wurden. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Colophoniumharzseife, wie ja die Abietinsäure überhaupt, schon durch Wasser teilweise zersetzt wird. Ebenso liegen — wie ich in der Studie über Verseifungszahlen gezeigt habe — die Verhältnisse beim venetianischen Terpentin. Dass auch Ölseifen durch Wasser zersetzt werden, ist eine alte Thatsache. Ob man nicht auch berechtigt ist, unter solchen Umständen für möglichst wasserfreie Pflaster zu plaidieren und ob auch die reizende Wirkung eines Pflasters zum Teil auf derartige Säureabspaltungen zurückzuführen sind, ist mindestens wahrscheinlich.

Ich stelle deshalb die Säurezahl bei Colophonium so fest, dass ich 1 g Colophonium mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge übergiesse, zwei Stunden stehen lasse und mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurücktitriere, ohne Wasserzusatz.

Diese Art der Säurebestimmung hat den grossen Vorteil, dass man das Colophonium nicht erst zu lösen braucht und dass man durch einen nebenhergehenden blinden Versuch den Wirkungswert der Lauge jedesmal wieder kontrollieren resp. gleichzeitig bestimmen kann.

II. Dammar.

Ähnlich wie beim Colophon liegen die Verhältnisse beim Dammar. Da auch hier die Titration direkt mit Kalilauge wohl möglich, aber erstens das Lösen der Droge vorher unumgänglich nötig ist, und da zweitens viel zu niedrige Zahlen resultieren, bestimmte ich die Säurezahlen indirekt, indem ich 25 ccm $\frac{n}{2}$ wässerige und 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge zusetzte, ausserdem noch 50 ccm Benzin zur besseren Einwirkung beifügte und 24 Stunden stehen liess. Es war nach dieser Zeit alle Säure gebunden, sodass ich sehr gut übereinstimmende Zahlen und bei

der Titration einen vorzüglichen Umschlag erhielt. Der Wasserzusatz bei der Titration muss jedoch auch hier wegfallen, da die Harzseife durch Wasser zersetzt wird. Weiterhin zeigte sich, dass die alkoholische Lauge allein nicht alle Säure bindet, sondern die normale Zahl erst bei Hinzufügung von wässriger Lauge resultiert. Es beweist dieses zur Genüge, dass die direkte Titration zu niedrige Zahlen und unsichere Werte liefern muss, da die Verbindung der Säuren mit Kali nicht so schnell und quantitativ vor sich geht.

Ich erhielt bei der Titration auf obige indirekte Weise ohne Wasserzusatz folgende Säurezahlen:

1. Dammar.	{ 21,00	7. Dammar.	{ 19,60
	{ 19,60		{ 18,20
2. "	{ 18,20	8. "	{ 21,00
	{ 19,60		{ 18,20
3. "	{ 22,40	9. "	{ 21,00
	{ 19,60		{ 18,20
4. "	{ 19,60	10. "	{ 30,80
	{ 21,00		{ 30,80
5. "	{ 21,00	11. "	{ 22,40
	{ 21,00		{ 22,40
6. "	{ 19,60	12. gepulvert	{ 36,40
	{ 21,00		{ 36,40

Diese Zahlen stimmen gut überein, es scheinen die Säurezahlen bei Dammar nur zwischen 20 und 30 zu schwanken. Dammar-Pulver, welches, wie alle Harzpulver mehr oder minder verunreinigt oder gar gefälscht zu sein scheint, zeigt eine höhere Zahl. Ich würde hiernach ein Dammar mit der Säurezahl 20—30 als gut bezeichnen.

Verfälschungen mit Colophonium erhöhen die Säurezahl, freilich muss dann ebenso der Wasserzusatz bei der Titration wegfallen, da die Colophoniumseife gleich der Dammarseife durch Wasser zersetzt wird, und da man sonst — wie Versuche lehrten — selbst bei 20 % Colophonium normale Zahlen erhält. Ohne Wasserzusatz zeigt das mit 20 % Colophonium vermischte Dammar eine sehr hohe Säurezahl.

Ester- und Verseifungszahlen wurden von Kremel festgestellt. Ich muss diese Zahlen als Zersetzungszahlen bezeichnen, da Dammar

nur Resinolsäure und Resene, aber keine verseifbaren Bestandteile enthält.

III. Guajakharz.

Da die Titration der stark gefärbten Guajakharzlösung einen ungenauen Umschlag giebt, und da ausserdem die Guajakonsäure teilweise als Kalisalz ausfällt, so ist man hier nur durch die Zurücktitration imstande, zuverlässige Zahlen festzulegen. Eine Verseifung kann nicht stattfinden, da Ester im Guajakharz fehlen. Ich verfare zur Feststellung der Säurezahl beim Guajakharz folgendermassen: 1 g Harz übergiesst man mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und 25 ccm $\frac{n}{2}$ wässriger Kalilauge und lässt die Mischung 24 Stunden stehen. Man fügt 500 ccm Wasser hinzu und titriert nun zurück. Ich erhielt als Säurezahlen 89,60 und 89,60. Die von Kremel erhaltenen direkt titrierten Säurezahlen (23—44) liegen zu niedrig, da die Phenolsäuren des Guajakharz sich nicht so leicht und schnell binden, dass die direkte Titration zuverlässige Werte liefern könnte. Es liegen die Verhältnisse hier, wie bei Dammar, Sandarak und Copal.

Auch bei Dammar muss wässrige und alkoholische Lauge zusammen zur Einwirkung gebracht werden; man ist dann imstande, die Droge direkt ohne vorherige Lösung zu verwenden. Ein nebenhergehender blinder Versuch kontrolliert die Lauge, oder bestimmt ihren Wirkungswert.

IV. Mastix.

Mit Mastix machte ich ähnliche Erfahrungen wie mit dem Colophonium. Man erhält sowohl durch direkte Titration als durch Rücktitration mit Wasserzusatz übereinstimmende, wirkliche Säurezahlen. Ich gebe der Bestimmung der Säurezahl durch Rücktitration den Vorzug, weil man nicht nötig hat, die Lauge vorher zu lösen, sondern weil man dieselbe direkt verwenden kann. Auch ist man durch einen nebenhergehenden blinden Versuch imstande, die Lauge zu kontrollieren, oder ihren Wirkungswert festzustellen. Für die Rücktitration ist sowohl alkoholische als wässrige Lauge zusammen zu verwenden.

Die Säurezahlen stellte ich folgendermassen fest:

1 g Mastix übergoss ich mit 50 ccm Benzin, 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und 25 ccm $\frac{n}{2}$ wässriger Kalilauge, stellte die Mischung

24 Stunden bei Seite und titrierte unter Zusatz von 500 ccm Wasser zurück.

Ich erhielt folgende Säurezahlen:

1. Mastix electa . .	44,80	3. Mastix naturale .	51,80
	46,20		53,20
	44,80		53,20
	47,60		53,20
2. „ pulvis . .	107,80	4. „ Bombay .	109,20
	109,20		109,20
	110,60		
	113,40		

Direkt titriert erhielt ich Zahlen von 60—65.

Die erhaltenen Zahlen stimmen vorzüglich überein und zeigen, dass, wie bei Dammar auch hier das „Pulvis“ unrein und nach der hohen Säurezahl mit Colophon verfälscht zu sein scheint. Levantinische Sorten (1—3) unterscheiden sich von Sorten aus Bombay ganz bedeutend, indem letztere weit höhere Säurezahlen zeigen.

Eine Verseifung ist bei Mastix auf diesem Wege ausgeschlossen, weil dieser Droge nach bisherigen Untersuchungen die esterartigen Bestandteile fehlen.

V. Olibanum.

Olibanum verhält sich anders, als die bisher beschriebenen Harze. Wie meine Versuche ergeben haben, lässt sich Olibanum — welches nicht nur Harzsäuren, sondern auch Ester enthält — auf kaltem Wege nicht verseifen, sodass die Säurezahl durch Zurücktitrieren festgestellt werden „kann“, ohne eine eintretende Verseifung befürchten zu müssen. Richtiger gesagt, „muss“; denn Olibanum muss zur direkten Titration notwendig vorher gelöst werden und ist nur sehr schwer und unvollständig in den Lösungsmitteln, welche als indifferent bei der Titration verwendet werden können, löslich. Wegen seiner nur teilweisen Löslichkeit sind die durch direkte Titration erhaltenen Zahlen nicht zuverlässig. Bei meiner Methode durch Zurücktitrieren kann man die Droge direkt verwenden und kann wiederum einen blinden Versuch zur Kontrolle und Einstellung der Lauge nebenher machen. Ich stellte die Säurezahlen genau wie bei Mastix fest und titrierte unter Wasserzusatz zurück.

Folgende Werte wurden von mir erhalten:

1. Olibanum pulvis	46,20	4. Olibanum naturale II	44,80
	43,40		46,20
	46,20		42,00
	44,80		43,30
2. „ in granis	42,00	5. „ electum	32,20
	42,00		33,60
	42,00		30,80
	42,00		35,00
3. „ naturale I	50,40		
	46,20		

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass wieder das „electum“ als die reinste Droge die niedrigste Säurezahl, „pulvis“ hingegen die höchste Säurezahl hat.

Da Olibanum mit Fichtenharz, Sandarak und Dammar verfälscht wird, stellte ich Mischungen her und bestimmte auf obige Weise die Säurezahl:

1. Olibanum + 10 % Dammar	{47,60
	{47,60
2. „ + 20 % „	{46,20
	{46,20
3. „ + 10 % Sandarak	{58,80
	{56,00
4. „ + 20 % „	{58,80
	{57,40
5. „ + 10 % Gallipot	{74,20
	{71,40
6. „ + 20 % „	{65,80
	{65,80

Während Dammar auf diese Weise nicht nachweisbar ist — wohl nur durch Ester und Verseifungszahl, 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 nicht zu niedrige Werte durch Zersetzung der Colophonium- oder Sandarakseife mittelst Wasser zu erhalten. Bei allen Bestimmungen ist sowohl alkoholische als wässrige Lauge zusammen zu verwenden.

Die Ester- und Verseifungszahlen werden bei Olibanum nach der bekannten Methode auf heissem Wege festgestellt. Es wurden als Esterzahlen solche erhalten, welche zwischen 110—180, als Verseifungszahlen solche, die zwischen 120—230 (!) schwankten. Auch hier dürfte eine einheitliche Methode besser übereinstimmende Verseifungszahlen ergeben.

VI. Sandarak.

Auch bei Sandarak findet die Vereinigung von Säure und Kali nicht sofort statt, sodass es sich auch hier empfiehlt, die Säurezahl durch Zurücktitrieren zu bestimmen. Es lässt sich diese Methode schon deshalb ohne Gefahr anwenden, weil Sandarak keine verseifbaren Bestandteile enthält, somit nur eine wirkliche Säurezahl liefert. Ich habe bei diesem Harz — um einer Zersetzung der Harzseife vorzubeugen — ohne Wasserzusatz gearbeitet und kann auch hier nur empfehlen, vom Wasserzusatz bei der Titration abzusehen. Dabei erhielt ich folgende Werte:

1. Sandarak in granis	{ 105,00
	{ 103,60
2. „ naturale	{ 112,00
	{ 106,40
3. „ „	{ 91,00
	{ 91,00

VII. Asa foetida.

Asant zeigt ähnliches Verhalten, wie Olibanum. Auch Asant wird, wie in der vorhergehenden Studie erwähnt, auf kaltem Wege nicht verseift, sondern es wird nur die Säure gebunden. Man verwendete zur Titration früher den in Alkohol löslichen Teil. Man musste also erst ein alkoholisches Extrakt herstellen, wobei ätherisches Öl u. s. w. verloren ging und gar nicht zur Bestimmung kam. Ich habe Asa foetida direkt verwendet und gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Vor allem liess sich die Flüssigkeit vorzüglich titrieren, was bei der Verwendung des alkohollöslichen Anteils nicht der Fall war. Die Säurezahl bestimmte ich genau nach derselben Methode wie bei Olibanum und erhielt Zahlen zwischen 68—77, diese Zahlen sind etwas höher, als die früher bestimmten, jedoch nur scheinbar, da ätherisches Öl, Gummi u. s. w. mit bestimmt wird und nicht

verloren geht, wie nach der alten Methode. Eine Verseifung findet bei dieser Bestimmung der Säurezahl in Folge des kalten Weges nicht statt. Die Verseifungszahlen, auf heissem Wege festgestellt, schwanken zwischen 120 und 230 (!) und die Esterzahlen zwischen 110 und 180. Eine einheitliche Methode dürfte wohl auch hier konstantere Werte erwarten lassen. Die Bestimmung der flüchtigen Anteile will ich demnächst ausarbeiten.

VIII. Ammoniacum und Galbanum.

Die Säurezahl bei Ammoniacum und Galbanum lässt sich sicher weder durch direkte Titration, noch durch Zurücktitrieren (weil Verseifung stattfindet) bestimmen, sondern muss durch Destillation mit Wasserdämpfen und Vorlegen von Alkali festgestellt werden. Die Einzelheiten habe ich ausführlich in der nun folgenden Arbeit über Ammoniacum und Galbanum niedergelegt. Vor diesen Arbeiten soll erst noch der Perubalsam eingehend behandelt werden.

* * *

Fasse ich die Studien über Säure- und Verseifungszahlen von Harzen zusammen, so ergibt sich zur Genüge, dass wohl diese quantitativen Bestimmungen von den Fetten auf Harze übertragbar sind, dass aber — und hierin liegt der Hauptunterschied zu den Fetten — die praktische Ausführung jedem Einzelharz angepasst werden muss, und dass sich eine allgemeine Vorschrift nicht geben lässt.

Eine allgemeine Regel lässt sich nur insofern aufstellen als dort, wo Verseifung stattfindet oder dort, wo nur die Säure gebunden wird, stets alkoholische und wässrige Lauge zusammen nötig sind.

Als bemerkenswerte Erfahrung muss ich hervorheben, dass auf dem kalten Wege entweder nur perfekte Verseifung stattfindet, oder nur Bindung der freien Säure. Übergänge in Form von teilweiser Verseifung scheinen nicht vorzukommen, wenigstens nicht bei einer Einwirkungsdauer von 48 Stunden. Dass unter solchen Umständen eine sehr genaue Fassung der den einzelnen Harzen angepassten Methode nötig ist, brauche ich nicht nochmals zu betonen.

Wir gedenken diese Studien fortzusetzen und hoffen die Methoden, welche für Perubalsam, Ammoniacum und Galbanum völlig neu geschaffen wurden, auch weiter hinauszubauen und zu verbessern, dann hoffen wir auch für seltenere Harze — vor allem für alle officinellen — Beiträge zu zuverlässigen Methoden liefern zu können. So sind die Methoden für Myrrha, Lactucarium, Euphorbium so gut, wie neu zu schaffen, für Asa foetida, Benzoë, Copaivabalsam, Dammar, Sandarak, Mastix, Olibanum, Drachenblut, Guajakharz, Styrax noch zu ergänzen, zum Teil zu verbessern.

Ausserdem sollen Versuche mit der Bestimmung der Acetylzahl angestellt werden. Da die Resinolsäureharze fast alle Oxy-säuren enthalten, so muss diese Art Studium schon vom theoretischen Standpunkt aus grosses Interesse bieten; ob praktisch Verwertbares dabei herauskommt, wird die Zukunft lehren müssen.



A. Balsame.

Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungs- methoden.

Nr. I. Perubalsam.

Von Dr. KARL DIETERICH.

(Vortrag, gehalten vom Verfasser in der Augustsitzung der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft in Berlin.)

M. H.! Nachdem ich an dieser Stelle in ausführlicher Weise Vorschläge zur Verbesserung der Untersuchungsmethoden verschiedener Harze und Balsame gemacht hatte (Berichte der deutschen pharm. Gesellschaft, Heft 5, 6. Jahrgang), bin ich heute in der Lage, über die weitere Anwendung meiner Methode, auf Grund zahlreicher Versuche, welche ich speziell über Perubalsam in dieser Richtung anstellte, Bericht zu erstatten. Wenn die Untersuchungsmethode, wie ich sie in verbesserter Form für Perubalsam vorschlug, auch einige Abänderung in der praktischen Ausführung erfahren musste, so habe ich im Prinzip doch meine Theorien durch die Praxis bestätigt gefunden.

In erster Linie möchte ich über jene Arbeiten berichten, welche sich auf die Verbesserung der Verseifungszahlen beziehen:

1. Bestimmung der Verseifungszahl.

Ich darf Sie wohl zur Orientierung daran erinnern, dass ich in meinem Vortrag, den ich im Mai vor Ihnen zu halten die Ehre hatte, besonders betonte, dass die Verseifungszahlen der Harze und Balsame der Verbesserung bedürften, und dass ausser einer genau festgesetzten Arbeitsmethode stärkeres Alkali und längere Einwirkungsdauer vorgesehen werden müssten. Die bisher erhaltenen Verseifungszahlen bezeichnete ich als partielle, indem nicht die ganze Menge, sondern nur ein Teil des betreffenden Harzes verseift worden war. Ich führte speziell bei Perubalsam aus, dass von den bisher erhaltenen Verseifungszahlen 200—250 die niedrigen Werte dem Ziele am entferntesten, die hohen Zahlen dagegen dem Ziele am nächsten lägen resp. Anspruch auf Normalzahlen machen dürften. Ich schlug zur Erreichung der wirklichen und höheren Verseifungszahlen vor, von dem Verfahren nach

Tschirch Gebrauch zu machen, welches bei der Verseifung der von Tschirch und seinen Schülern untersuchten Harze bessere und schnellere Resultate geliefert hatte. Das Verfahren besteht darin, dass man durch die heisse alkalische Harzlösung Wasserdämpfe von möglichst starker Spannung leitet.

Unter Anwendung dieser Methode stellte ich die ersten Versuche an, wog in einen Halbliter-Kolben 1 g Perubalsam, fügte 50 ccm einer wässrigen $\frac{1}{1}$ Normal-Kalilauge hinzu und leitete aus einem zweiten Kolben heisse Wasserdämpfe durch die alkalische Flüssigkeit. Durch Anwendung eines geheizten Sandbades, in welches der mit der alkalischen Flüssigkeit gefüllte Kolben zur Verhütung zu starker Kondensation der Dämpfe eingebettet war, konnte ich den Gang der Verseifung zu einem ganz gleichmässigen gestalten.

Die alkalische Lösung wurde hierbei 12 Stunden einer Einwirkung der heissen Wasserdämpfe ausgesetzt, nach dem Erkalten möglichst mit Wasser verdünnt und mit $\frac{1}{1}$ Normalschwefelsäure, unter Zusatz von Phenolphthalein zurücktitriert. Ich erhielt bei sechs verschiedenen, garantiert reinen Perubalsamen Verseifungszahlen, die zwischen 230 und 240 lagen.

Wenn diese Zahlen auch hoch lagen, so bestätigten sie meine Theorien der partiellen Verseifung noch nicht und schien eine vollständige Spaltung der Ester noch nicht eingetreten zu sein. Selbst eine Einwirkung von 24 Stunden brachte nur eine Erhöhung auf 240 hervor. Noch möchte ich bemerken, dass die Titration bei Anwendung von nur 1 g Balsam in starker Verdünnung ganz vorzüglich vor sich ging. Der Farbenumschlag von rot in gelb trat so scharf ein, dass ich auch bei der definitiven Verseifungsmethode bei der Titration in wässriger Lösung blieb. Entgegengesetzt der Ansicht von Beckurts (Archiv der Pharmazie 1892), welcher bei der Titration in wässriger Lösung kein so günstiges Resultat erhielt und deshalb einen Zusatz von Alkohol (1 %) empfiehlt, machte ich die Erfahrung, dass die wässrig-alkalische Lösung, vorausgesetzt, dass sie stark verdünnt ist, sich weit besser titrieren liess, als die alkoholische Lösung, schon deshalb, weil die wässrige Lösung am Ende der Titration nur trüb wurde, während die alkoholische Lösung sofort stark absetzte, indem scheinbar schon die Zersetzung der Harzseife stattfand.

Nachdem ich durch die Methode mit heissen Wasserdämpfen, trotz des starken Alkalis und trotz der langen Einwirkungsdauer, das gewünschte Resultat nicht erhalten hatte, versuchte ich die Anwendung einer starken alkoholischen Kalilauge, unter Verlängerung der Einwirkungsdauer bis zu 8 Tagen. Dabei leitete ich die Versuche so, dass auf den mit der alkoholischen Kaliharzlösung gefüllten Kolben ein einfaches Rohr als Rückflusskühler aufgesetzt wurde. Ein Gramm Perubalsam löste ich mit 50 ccm einer alkoholischen $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge und kochte am Rückflusskühler. Es resultierten bei diesem Verfahren Zahlen, die zwar sehr gleichmässig, aber in Rücksicht auf die Zeitdauer so gut wie garnicht von den früher erhaltenen verschieden waren. Der

Perubalsam, welcher einen Tag verseift war, lieferte ebenso wie der acht Tage lang verseifte die Zahl 230. Es war also auch auf diese Art eine Erhöhung der Verseifungszahl nicht eingetreten, wohl aber zeigte sich schon jetzt, dass bei Verwendung ganz desselben Untersuchungsmaterials verschiedene Methoden auch verschiedene Resultate lieferten.

Da die alkoholische Verseifung und die Titration in alkoholischer Lösung die augenblicklich gebräuchliche Methode ist, so möchte ich hierbei auf eine Fehlerquelle aufmerksam machen, welche bis jetzt noch nicht erwähnt wurde oder unbeachtet blieb. Bei der Abkühlung nach beendeter Verseifung setzte sich nämlich jedesmal ein in Alkohol unlöslicher, in Wasser jedoch löslicher Niederschlag zu Boden, welcher in seiner harzigen Beschaffenheit bei der Titration freies Alkali mit einer Beharrlichkeit festhielt, dass nicht einmal heisser Alkohol demselben das freie Alkali zu entziehen vermochte. Nach beendeter Titration färbte sich dieser Bodensatz von selbst wieder rot, sodass ich die überstehende Flüssigkeit abgiessen und den Bodensatz mit Wasser lösen musste. Diese wässrige Lösung verbrauchte über 4 ccm Normalsäure, ein Beweis, dass er eine beträchtliche Menge von freiem Alkali zurückgehalten hatte. Beachtet man direkt nach der beendeten Titration die Flüssigkeit nicht mehr, sodass die wieder eintretende Rotfärbung unberücksichtigt bleibt, so wird weniger Säure zum Zurücktitrieren verbraucht und fälschlich das von dem harzigen Niederschlag eingeschlossene freie Alkali als gebundenes berechnet. Als Endresultat erhält man dann eine viel zu hohe Verseifungszahl. Titriert man einerseits ohne Beachtung dieses Umstandes, andererseits nach Eindampfen der alkoholischen Harzlösung und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser, so ergeben sich Unterschiede in den Zahlen, welche 100 übersteigen. Ich lasse es dahingestellt, ob nicht die in der Nähe von 260 liegenden hohen Verseifungszahlen auf eine derartige Fehlerquelle zurückgeführt werden müssen. Meine diesbezüglichen Versuche sprechen dafür, weil ich bei der einfachen alkoholischen Verseifung nie so hohe Zahlen erhielt, wie sie bisher gefunden wurden. E. Schmidt führt in seiner organischen Chemie sogar Zahlen bis 280 (!) auf. Balsame mit so hoher Verseifungszahl können kaum normal sein. Die ausgeschiedenen wasserlöslichen Harzmassen scheinen mir Kalisalze des Peruresinotannols zu sein, welche durch überschüssiges Kali aus der wässrigen alkalischen Lösung ausgeschieden werden. Es ist dies umsomehr anzunehmen, als die Resinole *rep.* Resinotannole, in verdünnter alkoholischer Kalilauge gelöst, auf Zusatz von starker alkoholischer Kalilauge meist Fällungen von wasserlöslichen Kalisalzen geben.

Ich glaube, dass schon die Methode in alkoholisch-alkalischer Lösung aus obigem Grunde zu verwerfen ist, ganz abgesehen davon, dass die mit derselben erhaltenen Verseifungszahlen wiederum nur partielle Zahlen darstellen.

Folgende Tabelle zeigt erstens die mit der Verseifungsmethode durch heisse Wasserdämpfe und zweitens die mit der Verseifungsmethode durch tagelanges Kochen mit alkoholischem Kali erhaltenen Zahlen, wie sie

6 verschiedene, garantiert reine Handelssorten von Perubalsam lieferten:

Handels- sorten	I. Durchleiten von Dämpfen	II. Alkohol. Verseifung am Rückfluss- kühler
Nr. I	239	232
„ II	437	238
„ III	240	230
„ IV	236	250
„ V	239	212
„ VI	232	252

Jedenfalls liefern diese Zahlen wiederum den Beweis, dass schon eine geringe Abänderung der Methode bei ein und demselben Untersuchungsmaterial grosse Unterschiede in den Zahlen hervorbringt und dass die unbedingte Notwendigkeit vorhanden ist, die Methode, nach welcher gearbeitet werden soll, genau festzulegen.

Nachdem in neuerer Zeit Henriques (Zeitschrift für angew. Chemie 1896, Heft 8), gezeigt hatte, dass Petroläther der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge sehr günstig sei, indem Wachs, Öl, reine Ester etc. schon kalt bei Gegenwart von Petroläther oder Petrolbenzin verseift wurden, versuchte ich diese Methode auch bei Perubalsam. Zur Verseifung auf kaltem Wege verfuhr ich so, dass ich 1 g Perubalsam mit 50 ccm Benzin (spez. Gew. 0,700) übergoss, dann 50 ccm $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge zuzügte und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen liess. Die Titration nahm ich so vor, dass ich mit Wasser auf 500 ccm auffüllte, um die schon erwähnten ausgeschiedenen Harzmengen zu lösen, und in dieser Verdünnung mit Normal-Schwefelsäure zurücktitrierte. Die heisse Verseifung stellte ich so an, dass ich 1 g Perubalsam, wie oben mit je 50 ccm Benzin und alkoholischer Normal-lauge versetzte und 12 Stunden am Rückflusskühler kochte. Da auch hier sich jene die Titration störenden Kalisalze ausschieden, so verdampfte ich die petrolalkohol-alkalische Lösung zur Trockne, nahm mit 500 g Wasser auf und titrierte. Die grosse Menge Wasser ist unter allen Umständen nötig, da der Umschlag von rot in gelb um so deutlicher eintritt, je verdünnter die Lösung ist. Folgende Tabelle zeigt die Resultate, wie sie obige 6 garantiert reine Handelssorten von Perubalsam lieferten:

Handels- sorten	III. Mit Benzin u. alkohol. Lauge heiss	IV. Mit Benzin u. alkohol. Lauge kalt
Nr. I	260,4	260,4
„ II	260,4	263,2
„ III	266	268,8
„ IV	254,80	260,4
„ V	252	263,2
„ VI	243,60	260,4

Es zeigt sich aus der Kolonne III und IV die interessante Tatsache, dass die kalte Verseifung höhere Zahlen geliefert hatte, als die heisse, dass also die Anwendung von Wärme entweder eine Rückzersetzung veranlasst hatte, oder überhaupt keine vollständige Verseifung erfolgt war. Jedenfalls erhält man auf kaltem Wege bei Anwendung von Petrolbenzin nicht nur Zahlen, welche den höchsten bis jetzt gefundenen entsprechen, sondern auch solche, welche diese bisher gefundenen Werte übersteigen. Weiterhin bewegen sich diese Zahlen in Grenzen, welche weit enger und konstanter sind, als die bisher gefundenen. Während sich die Verseifungszahlen nach den zuerst versuchten Methoden I und II (vergleiche oben Tabelle I) zwischen 210 und 250 bewegen, ist die Grenze der mit Petrolbenzin erhaltenen Werte auf 260—270 beschränkt. Es ist also der Beweis geliefert, dass, wie ich schon in meinem früheren Vortrag ausführte, die höchsten bisher gefundenen Zahlen weit eher berechtigt sind, Normalzahlen zu heissen, als die niederen, und dass die Verseifungsmethode mit Petrolbenzin viel konstantere Werte liefert, als die früheren Methoden. Endlich erbringen diese mit der Petrolbenzin-Methode erhaltenen Zahlen den Beweis, dass die reine alkoholische Verseifung, weiter die wässrige Verseifung und die heisse Verseifung mit Petrolbenzin unbrauchbare Zahlen liefern. Zur Übersicht und zum Vergleich vereinige ich nochmals in folgender Tabelle die Verseifungszahlen, welche die versuchten Methoden Nr. I mit heissen Wasserdämpfen, II. mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler 3 Tage, III. mit Petrolbenzin und alkoholischer Lauge 12 Stunden erhitzt, IV. mit Petrolbenzin und alkoholischer Kalilauge kalt, bei Verwendung derselben Handelssorten gaben.

Tabelle I.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
I	239	232	260,4	260,4
II	237	238	260,4	263,2
III	240	230	266	268,8
IV	236	260	254,8	260,4
V	239	212	252	263,2
VI	232	252	243	260,4

Henriques hat weiterhin nachgewiesen, dass die Ester nur eine gewisse Stärke und Einwirkungsdauer der Lauge bei Anwendung von Wärme vertragen, da sie sonst neben der Hydrolyse Spaltungsprodukte liefern. Ogleich meine Methode die höchsten Zahlen liefert, so sind, da sie Wärme überhaupt ausschliesst, Zersetzungsprodukte nicht anzunehmen, sondern wirkliche Verseifungszahlen das Endresultat der Hydrolyse.

Dass die leichte Zulänglichkeit der Ester für alkoholische Kalilauge durch Petroläther erhöht wird, resp. dass beispielsweise bei der

Bestimmung von Säurezahlen Petroläther oder Petrolbenzin zur Lösung aus dem Grunde vermieden werden muss, um eine sofort gleichzeitig eintretende Verseifung zu verhüten, habe ich schon bei der Bestimmung der Säurezahl einer Hebrasalbe (Pharm. Centralhalle XVII, 23) gezeigt. Was man bei der Bestimmung einer Säurezahl vermeiden muss, ist hier bei der Verseifungszahl als zweckdienlich zu empfehlen. Warum gerade Petroläther und Petrolbenzin, überhaupt Hexane und Heptane, die Verseifung begünstigen, ist nicht völlig klar. Die leichte Löslichkeit der Ester in diesen Kohlenwasserstoffen und die damit bedingte bessere Zugänglichkeit für Alkalien würde diese Thatsache leicht erklären, wenn nicht auch Perubalsam, der in der Kälte nur sehr schwer und nur teilweise in Petrolbenzin löslich ist, leichter bei Gegenwart dieser Kohlenwasserstoffe verseift würde.

Ich möchte nun auf Grund dieser meiner Versuche der Verseifungsmethode für Perubalsam folgende Fassung geben und dabei jene Methode mit Wasserdämpfen, welche ich als nur vorläufig schon an dieser Stelle veröffentlicht habe, zu Gunsten des Petroleumbenzins verlassen.

„Man wägt 1 g Perubalsam in einem Kolben von 500 ccm Inhalt, setzt 50 ccm Petrolbenzin (spez. Gew. 0,700 bei 15° C) und 50 ccm $\frac{1}{2}$ alkoholische Normal-Kalilauge zu und lässt unter öfterem Umschütteln gut verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man weiter 300 ccm Wasser hinzu, schwenkt gut um, bis sich die am Boden ausgeschiedenen dunkeln Kalisalze gelöst haben, und titriert unter fortwährendem Umschwenken mit $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure zurück unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka O H geben mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.“

Zur praktischen Ausführung möchte ich nochmals erwähnen, dass diese grosse Verdünnung mit Wasser nötig ist, um den Umschlag von rot in gelb deutlich zu sehen. Gegen Ende der Reaktion wartet man, bis sich beide Schichten im Kolben getrennt haben und beide rein gelb geworden sind. Ein zur Kontrolle zugesetzter Tropfen Indikator darf an der Einfallstelle keinerlei Rötung mehr hervorrufen.

Zur Kontrolle ist es zu empfehlen, sich eine zweite benzin-alkoholische Verseifungsflüssigkeit mit 300 ccm Wasser, aber ohne Indikator, als Vergleichsmaterial der Farbe herzustellen. Nach erfolgtem Umschlag ist die Farbe der titrierten Flüssigkeit dieselbe gelbe, wie die der noch untitrierten ohne Indikator.

Nachdem ich auf diese Weise und auf Grund meiner Versuche zu einer Methode gelangt war, welche sich bei den von mir untersuchten Handelssorten als eine Verbesserung der bisher üblichen Methoden erwiesen hatte, so suchte ich ihre Brauchbarkeit auch bei Verfälschungen resp. unreinem Perubalsam auszuprobieren. Zu diesem Zweck bereitete ich mir Mischungen aus denselben reinen Perubalsamen mit Styrax, Benzoë, Copaivabalsam, Ricinusöl, Colophonium, Tolubalsam und Ter-

perutin in verschiedenen Stärken und bestimmte genau nach meiner oben angeführten Methode die Verseifungszahlen.

Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte.

Tabelle 2.

Perubalsam, verfälscht mit:	5 %	10 %	20 %	
1. Copaivabalsam	246	240	212,8	} Verseifungs-Zahlen.
2. Styrax	254	249	240	
3. Colophonium	252	252	—	
4. Benzoe	240,8	236,6	232	
5. Ricinusöl	243,6	236,6	229,6	
6. Tolubalsam	258	252	243	
7. Terperutin	252	235	212,8	

Es geht aus diesen Zahlen als besonders wichtig und bemerkenswert hervor, dass alle Verfälschungen, wie ich sie mit den oben untersuchten, reinen Handelssorten hergestellt hatte, eine Verseifungszahl zeigen, die weit unter der normalen 260—270 liegen und dass mit der Menge der zugesetzten Verfälschung auch entsprechend die Verseifungszahl sinkt.

„Es steht also die Menge der zugesetzten Verfälschung im umgekehrten Verhältnis zur Verseifungszahl.“

Weiterhin geht aus der Tabelle hervor, dass der mit Tolubalsam verfälschte Perubalsam die geringsten Unterschiede zu reiner Ware zeigt und der Nachweis desselben und ein Schluss auf diese Verfälschung auf Grund der Verseifungszahl gewagt erscheint. Jedenfalls ist aber durch diese Versuche bewiesen, dass eine zu niedrige Verseifungszahl, vorausgesetzt, dass nach der von mir angegebenen Methode gearbeitet wurde, auf eine Verfälschung schliessen lässt.

Um auch bei den Verfälschungen die Resultate und Unterschiede kennen zu lernen, welche die bisher üblichen und von mir sub I und II erörterten Verseifungsmethoden liefern, unterwarf ich einen mit 5, 10 und 20 % Styrax verfälschten Perubalsam der bisher üblichen alkoholischen Verseifung nach Nr. I und erhielt folgende Zahlen:

Perubalsam, verfälscht mit	5 %	10 %	20 %	
Styrax	218	215	204	Verseifungszahl.

Auch hier fand ich die von mir gemachte Erfahrung bestätigt, dass Verfälschungen je nach der Menge derselben die Zahlen herunderdrücken und dass wiederum die alkoholische Verseifung zu niedrige Werte liefert. Die Verseifung dieser verfälschten Perubalsame mit Benzin durch Erhitzen am Rückflusskühler zeigte gleichfalls die der Menge der Verfälschung umgekehrt proportionale Erniedrigung der Verseifungszahlen. Diese blieben aber auch hinter den Zahlen zurück, welche die Verseifung auf kaltem Wege ergeben hatte; es schien auch hier eine Rückersetzung vor sich gegangen zu sein.

2. Bestimmung der Säurezahl.

Zur Bestimmung der Säurezahl nach der gebräuchlichen Methode löste ich 1 g Perubalsam in 200 g absolutem Alkohol und titrierte mit $\frac{1}{10}$ alkoholischer Kalilauge. Ich erhielt folgende Säurezahlen: I. bei den schon oben untersuchten 6 garantiert reinen Perubalsamen und II. bei den mit diesen hergestellten Verfälschungen.

Tabelle 3.

I. Säurezahlen d. reinen Balsame	
1.	68,664
2.	75,00
3.	72,00
4.	68,00
5.	70,00
6.	68,60

Tabelle 4.

II. Verfälschungen d. reinen Balsame mit:		5 %	10 %	20 %	Säure- Zahlen
Copaivabalsam . .		68,04	72,24	84,28	
Styrax		91,00	76,16	84,28	
Colophonium . . .		91,00	148,96	166,32	
Benzoë		92,40	116,2	167,44	
Ricinusöl		113,12	118,72	130,48	
Tolubalsam		140,00	148,96	166,32	
Terpentin		66,64	62,60	—	

Die Zahlen der Tabelle I (reine Balsame) stimmen leidlich untereinander und sind teilweise etwas höher, teilweise entsprechen sie den bisher gefundenen. Zur praktischen Ausführung kann ich nur empfehlen, in möglichster Verdünnung (200 ccm Alkohol) zu arbeiten, da der Farbenumschlag dann weit besser zu sehen ist. Auch empfiehlt es sich, gegen Ende der Titration noch einige Tropfen Indikator zuzusetzen und so lange zu titrieren, bis nach dem Absetzen der braunen Flocken die überstehende Schicht deutlich rot gefärbt erscheint. Das Absetzen der fein verteilten Ausscheidungen, welche bei der Farbenreaktion störend wirken, geht gegen Ende der Titration schnell und leicht vor sich, sodass man schon am Verhalten dieser Flocken das Ende kommen sieht. Da mich die etwas hoch erscheinende Säurezahl auf eine bereits eingetretene Verseifung (vgl. K. Dieterich, Bestimmung der Säurezahl einer ranzigen Hebrasalbe, Pharm. Centralhalle XVII, 23) schliessen liessen, versuchte ich die Titration so, dass ich den Perubalsam zur Lösung der Säure 1 Stunde lang mit Wasser erwärmte und nach dem Erkalten mit wässriger Kalilauge titrierte. Ich erhielt nur eine Säurezahl von 4,8, ausserdem entfärbte sich nach längerem Stehen die titrierte Flüssigkeit wieder, ein Zeichen, dass neue Säure in das Wasser übergegangen war. Löst man den Perubalsam zuvor in Alkohol und titriert dann mit wässriger Lauge, so wird die Flüssigkeit weiss und milchig; ein Umschlag lässt sich dann nur äusserst schwer erkennen.

Löst man in 5 g Alkohol und fügt 50 g Wasser hinzu und erwärmt bis zur Verdunstung des Alkohols, so erreicht man allerdings einen scharf zu sehenden Umschlag, aber auch, wie nach dem ersten Versuche

zu niedrige Zahlen. Das Wasser nimmt nicht alle Säuren auf, da auf Zusatz von Alkohol von neuem Entfärbung eintritt, also wiederum Säure gelöst wird.

Von allen Indikatoren, ich versuchte Tropaeolin, Hämatoxylin, Lackmus, Rosolsäure, Methylorange (von anorganischen salpetersaures Queksilberoxydul 1 + 9 gelöst und Sublimat 1 + 19 gelöst) verdient Phenolphthalein den Vorzug, da es den Umschlag relativ noch am schärfsten zu sehen gestattet.

Weitere Versuche, den Perubalsam in ätherischer Lösung mit einer bestimmten Menge Normal-Natronkarbonatlösung auszuschütteln und letztere mit Methylorange und Normalschwefelsäure zurückzutitrieren, scheiterte daran, dass neben der freien Säure auch Harz von der Karbonatlösung aufgenommen wurde und keine wirklichen Säurezahlen resultierten. Ich blieb auf Grund dieser Versuche daher bei dem alten Verfahren und stellte die Säurezahlen, wie schon Eingangs beschrieben, fest.

Die Säurezahlen der Tabelle II, also jene der Verfälschungen, unterscheiden sich bis auf die des Terpentins durch ihre abnorme Höhe von den Zahlen, die die reinen Balsame lieferten. Es lehren diese Versuche, dass je nach der Höhe der Verfälschung auch die Säurezahl steigt, entgegengesetzt zur Verseifungszahl, welche, wie ich oben gezeigt habe, abnimmt.

„Niedere Verseifungszahlen und hohe Säurezahlen sind demnach ein gutes Kriterium für Verfälschungen.“

3. Esterzahl.

Dieselbe wird erhalten durch Subtraktion der Säure von der Verseifungszahl. Es ergeben sich demnach für die von mir untersuchten reinen Balsame folgende Zahlen:

Tabelle 5.

I.

Esterzahlen der reinen Balsame:

1.	195,8
2.	188,2
3.	196,8
4.	192,4
5.	193,2
6.	192,6

Diese Zahlen zeichnen sich durch grosse Gleichmässigkeit aus und schwanken zwischen 188 und 196, im Gegensatz zu den nach früheren Methoden erhaltenen Esterzahlen, welche Unterschiede zwischen 150 und 206 zeigten. Um auch den Wert der Esterzahlen bei Ver-

fälschungen kennen zu lernen, berechnete ich die Esterzahlen aus den oben angeführten Tabellen der Verseifungs- und Säurezahlen und erhielt folgende Werte:

Tabelle 7.

II. Esterzahlen der Verfälschungen mit:	5 %	10 %	20 %
Copaivabalsam	178,96	167,76	137,41
Styrax	183,44	172,84	155,72
Colophonium	161,00	104,04	65,68
Benzoë	148,40	120,4	61,62
Ricinusöl	130,48	117,88	99,12
Tolubalsam	118,00	103,24	77,28
Terpentin	186,35	172,40	—

Bei diesen Verfälschungen ergibt sich die von mir gemachte Erfahrung am prägnantesten, dass nämlich, je nach der Menge der Verfälschung die Säurezahl steigt, während die Verseifungszahl zurückgeht, das Resultat ist dann bei der Berechnung eine sehr niedrige Esterzahl. Die Verfälschungen mit Colophonium, Benzoë, Ricinusöl und Tolubalsam zeigen die niedrigsten Esterzahlen, weil sie selbst viel Säure enthalten und dementsprechend die Esterzahl der Balsame stark herabdrücken.

4. Quantitative Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils.

Zur quantitativen Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils erwärmte ich 1 g Balsam mit Äther in einem Kölbchen und zog auf einem tarierten Filter solange aus, als der Äther noch gefärbt erschien und 1 Tropfen auf dem Uhrglas verdunstet, einen Rückstand hinterliess. Den Filterrückstand trocknete ich dann bei 100°, wog und berechnete auf Prozente. Sieben garantiert reine Handelssorten lieferten folgende Zahlen.

Tabelle 6.

1. 2,26	} % ätherunlös. Anteil.
2. 1,92	
3. 1,90	
4. 2,92	
5. 2,00	
6. 2,68	
7. 1,54	

Man ersieht aus der Tabelle, dass der Gehalt dieser Perubalsame an ätherunlöslichem Anteil zwischen 1,5% und 3% schwankt.

Um über die Brauchbarkeit dieser quantitativen Bestimmungen ein Urteil zu bekommen, bestimmte ich bei 20 von mir zu diesem Zwecke hergestellten Verfälschungen den ätherunlöslichen Anteil. Ich bemerke, dass zu diesen Verfälschungen dieselben Balsame wie oben verwendet wurden. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte:

Tabelle 8.

Reine Balsame, verfälscht mit:	5 %	10 %	20 %
Copaivabalsam	0,96	1,06	0,98
Styrax	1,86	1,24	0,66
Colophonium	1,70	1,62	1,05
Benzöe	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

} ätherunlös-
licher Anteil.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass die Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils an und für sich nicht genügt, um einen Beweis für die Reinheit oder Verfälschung (wenn sie nur in geringen Mengen vorgenommen wurde) zu liefern. Immerhin dürfte eine zu niedrige unter 1 liegende Prozentzahl zur Vorsicht mahnen und wird im Verein besonders mit den übrigen Untersuchungen einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurteilung liefern.

5. Bestimmung des Cinnameïns und Harzesters.

Wie ich schon in meinem Vortrag vom Mai erwähnte, hat Trog zuert die quantitative Bestimmung des Cinnameïns und das Verhältnis zum Harzester vorgeschlagen, ohne jedoch bis heute eine Arbeit oder praktische Versuche veröffentlicht zu haben. Bisher haben nur Gehe & Co, und diese nur zum Teil, von dem sehr zweckmässigen Prüfungsverfahren Gebrauch gemacht. Ich habe, um über den Wert dieses Vorschlages ein Urteil zu bekommen, zahlreiche Analysen ausgeführt, sowohl mit reinen Balsamen, als auch mit den aus diesen hergestellten Verfälschungen, und gestatte mir die Resultate, wie folgend, mitzuteilen.

Die praktische Ausführung einer Cinnameïnbestimmung schliesst sich direkt an diejenige der Bestimmung 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 2prozentigen Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt. Eine zweimalige Ausschüttelung verbietet sich von selbst, da dann Emulgierung eintritt und die Trennung in zwei

Schichten nicht mehr erfolgt. Zur Lösung des Harzesters genügt es auch vollständig, einmal auszuschütteln. Die ätherische gelbe Lösung überlässt man der Selbstverdunstung und stellt über Nacht in einen Exsikator. Wärme ist zu vermeiden, da das Cinnamein ziemlich leicht flüchtig ist. Man wägt am Morgen das erste Mal, am Abend das zweite Mal und giebt das Mittel beider Zahlen, wie sie die Wägung nach 12 und 24 Stunden ergab, als Norm an.

Zur Bestimmung des Harzesters (Zimtsäureperuresinotannolester) fällt man die von der ätherischen Flüssigkeit getrennte braune alkalische Harzlösung mit verdünnter Salzsäure aus, spült auf ein tariertes Filter und wäscht unter Verwendung der Saugpumpe bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion aus. Das bei 80° C bis zum konstanten Gewicht getrocknete Harz wird auf 100 berechnet angegeben. Ich untersuchte acht reine Balsame und gebe sowohl die Prozentzahlen an Cinnamein und Harzester, als auch die Verhältniszahlen an, in denen Cinnamein und Harzester zu einander in diesen Perubalsamen vorkommen.

Folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte:

Tabelle 9.

I. Harzester ‰	II. Cinnamein ‰	III. Verhältnis beider
21,68	75,60	1:3,5
25,32	67,50	1:2,2
25,72	69,18	1:2,8
28,46	65,50	1:2,3
21,50	75,60	1:3,5
27,90	67,44	1:2,5
20,56	74,50	1:3,6
21,32	69,28	1:3,2

Die Tabelle zeigt, dass der Cinnameingehalt der untersuchten Balsame zwischen 65 und 75 ‰ schwankt, entgegen den Zahlen, welche Gehe & Co. angeben (Handelsbericht April 1896) und welche 50,5—62,0 ‰ in den von ihnen untersuchten Balsamen fanden. Weiterhin ist der Cinnameingehalt in den von mir untersuchten Sorten desto höher, je niedriger der Gehalt an Harzester ist. Letzterer beträgt im Durchschnitt 20—28 ‰. Da jedenfalls der dem Perubalsam die flüssige Beschaffenheit verleihende Zimtsäurebenzylester auch die Hauptwirksamkeit bedingt, so ist ein Balsam mit hohem Cinnameingehalt vor einem mit hohem Gehalt an Harzester vorzuziehen und mit dieser Bestimmung eine gute Handhabe zur Wertschätzung eines Balsames geschaffen. Das normale Verhältnis von Harzester zum Cinnamein ergibt sich dann durchschnittlich als 1:3 innerhalb der Grenzen 1:2,3 und 1:3,6. Auch bei dieser Untersuchungsmethode für Perubalsam zog ich die mit den

reinen Balsamen hergestellten Verfälschungen hinzu, berechnete Harz und Cinnamein und erhielt folgende Werte:

Tabelle 10.

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
Colophonium	17,50	73,25	—	—	—	—
Benzoë	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% Verfälschung 10% Verfälschung 20% Verfälschung

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, wird die Bestimmung des Cinnamein- und Harzgehaltes dort gute Anhaltspunkte liefern, wo es sich um gröbere Verfälschungen von 20 % und mehr handelt. Man wird infolgedessen bei einer abnormen Verhältniszahl 1:2, wie sie der mit 20 % Copaivabalsam verfälschte Balsam zeigt, im Verein mit dem Ausfallen der Verseifungs- und Säurezahl, mit Recht auf eine absichtliche Verfälschung schliessen müssen. Interessant ist es, dass bei einer Verfälschung mit 20 % Ricinusöl auch ein abnormes, aber entgegengesetztes Verhältnis resultiert und zwar 1:5. Die fortgesetzte Untersuchung noch zahlreicher Handelssorten wird zeigen, ob — ähnlich wie beim Wachs zwischen Säure- und Esterzahl — auch beim Perubalsam ein festes Verhältnis und zwar durchschnittlich 1:3 von Cinnamein und Harzester besteht.

Zum Schluss möchte ich noch einige Versuche erwähnen, zu denen ich durch die Untersuchungsmethoden von Fetten und Wachsorten angeregt wurde.

Vor längerer Zeit hat Weiss in der Pharmazeutischen Zeitung ein Verfahren zur Identifizierung von reinem Fett durch die kritische Temperatur veröffentlicht; es haben die bis jetzt angeführten Versuche die Angaben zum Teil bestätigt, zum Teil habe ich (Pharm. Centralhalle, Heft 31) die Brauchbarkeit der kritischen Temperatur für verfälschte Fette festgestellt. Diese kritische Temperatur bedeutet nach Weiss jenen Wärmegrad, bei welchem das zu untersuchende Fett sich aus der heissen ätherisch-alkoholischen Lösung ausscheidet. Da man in der Chemie unter kritischer Temperatur etwas anderes versteht, wäre der Name „Ausscheidungstemperatur“ weit mehr am Platze. Es lag mir also nicht fern, auch beim Perubalsam eine kritische Temperatur zu bestimmen. Die Ausscheidung aus der ätherisch-alkoholischen Lösung erfolgt jedoch nicht auf einmal, sondern nur allmählich, wobei

ausserdem die dunkle Farbe der Lösung störend wirkt. Es lässt sich demnach bei Perubalsam eine Ausscheidungstemperatur nicht bestimmen.

Ein weiterer Versuch, die Refraktometerzahl, wie sie bisher bei den Fettuntersuchungen angewandt wurde, festzustellen, verlief ebenfalls negativ und zwar deshalb, weil bei dem Zeiss'schen Butterrefraktometer die Grenzen der Brechungsindices nur zwischen 1,42—1,49 liegen und Perubalsam wohl ein klares Bild, aber keine Grenzlinien zeigt. Ebenso wenig zeigten die Verfälschungen (nicht einmal die mit 20 % Ricinusöl — Refr. 75° —) eine Grenzlinie, sodass man mit dem einfachen Butter-Refraktometer den Brechungsindex nicht feststellen kann, resp. der Brechungsindex des Perubalsams nicht innerhalb der Grenzen von 1,42—1,49 zu liegen scheint.

Maumené hat 1852 zuerst zur Untersuchung der Fette die Temperaturerhöhung herangezogen, welche sich bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf dieselben ergibt. Ich versuchte auch bei Perubalsam diese Maumené'sche Methode und erhielt als höchsten Temperaturgrad 53—54° C. Zur Identifizierung mag diese Methode brauchbar sein, für Verfälschungen aber erwies sie sich als unbrauchbar, da fast immer dieselben Temperaturgrade erhalten wurden, ohne geringe Unterschiede.

Die Resultate meiner Untersuchungen lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

1. Sowohl die alkoholische Verseifung am Rückflusskühler, als auch die wässrige, durch Einleiten von Wasserdämpfen, als diejenige mit Petroleumbenzin auf heissem Wege, liefert zu niedrige Zahlen.
2. Die Verseifung mit Petrolbenzin und alkoholischer Lauge auf kaltem Wege und Titration unter Wasserzusatz giebt bei scharfem Umschlag höhere und konstantere Werte und zwar bei den untersuchten Balsamen 260—270, im Gegensatz zu den früheren Zahlen 218—259.
3. Bei der Bestimmung der Säurezahl ist möglichste Verdünnung nötig und ergaben die untersuchten Balsame Säurezahlen von 68—80, übereinstimmend mit früheren Resultaten.
4. Verfälschungen erhöhen die Säurezahl und drücken die Verseifungszahl herab, sodass demnach niedrige Verseifungszahl und hohe Säurezahl auf Verfälschung hindeuten.
5. Die durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl erhaltene Esterzahl schwankt bei den von mir untersuchten Sorten nur zwischen 188—196, im Gegensatz zu den früher erhaltenen Zahlen von 155—206.
6. Eine zu niedrige Esterzahl deutet auf eine Verfälschung und zwar eine unter 100 auf Verfälschung mit Colophon, Tolu balsam oder Benzoë.

7. Die Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils ist für die Identifizierung brauchbar, nicht aber für Verfälschungen. Der ätherunlösliche Anteil beträgt 1,5--3 % bei den untersuchten Handelssorten.
8. Der Gehalt an Cinnamēin und Harzester in den untersuchten Sorten beträgt 20—28 % Harzester und 65—75 % Cinnamēin, sodass das Verhältnis von beiden im Durchschnitt 1:3 ausmacht; Verhältnisse von 1:2 und 1:5 lassen auf gröbere Verfälschungen schliessen; bei der Wertbestimmung eines Balsams ist ein solcher mit hohem Cinnamēingehalt einem mit hohem Harzgehalt vorzuziehen.
9. Der Brechungsindex des Perubalsams liegt nicht zwischen 1,42 und 1,49, entsprechend der 100 teiligen Skala des Butterrefraktometers.
10. Die kritische Temperatur lässt sich bei Perubalsam nicht bestimmen und die Maumené'sche Zahl ist nur zur Identifizierung eines Balsames brauchbar.

Meine Untersuchungsmethode gestaltet sich dann wie die bereits veröffentlichte, unter Abänderung der Verseifungsmethode und lautet definitiv folgendermassen:

- I. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.
- II. Prüfung nach D. A. III.
- III. Bestimmung der Verseifungszahl auf kaltem Wege durch starkes alkoholisches Kali, Petroleumbenzin und Titration unter Zusatz von Wasser, nach K. Dieterich.
- IV. Bestimmung der Säurezahl in möglichster Verdünnung.
- V. Quantitative Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils nach K. Dieterich.
- VI. Quantitative Bestimmung von Harz und Cinnamēin nach K. Dieterich.
- VII. Berechnung der Esterzahl durch Subtraktion der Säure von der Verseifungszahl.



B. Harze.**Benzoë Sumatra.**

Die untersuchten Sorten gaben folgende Werte:

Nr.	In 90% Spiritus unlöslich	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl
1	7,56	123,20	74,90	198,10
2	7,95	131,92	70,90	202,62
3	9,76	—	—	—
4	9,10	—	—	—
7,56—9,76		123,20—131,92	70,90—74,90	198,10—207,62
Grenzzahlen.				

Die erhaltenen Werte müssen sämtlich vom heutigen Standpunkt aus als normal bezeichnet werden. Mit der Ausarbeitung einer besseren Methode für Benzoë sind wir beschäftigt. Wir zielen mit entsprechenden Versuchen darauf hin, eine Methode zu schaffen, welche die Benzoë direkt, ohne vorherige Lösung, zu nehmen und die bei der Titration einen besseren Umschlag, als bisher, zu sehen gestattet. Auch die kalte und fraktionierte Verseifung soll versucht werden.

Colophonium.

Die untersuchten Sorten gaben uns folgende Werte:

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C	Säurezahl	Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C	Säurezahl
1	1,079	170,80	11	1,078	161,17
2	1,080	—	12	1,078	170,03
3	1,084	—	13	1,077	168,22
4	1,077	158,95	14	1,079	161,41
5	1,077	159,53	15	1,076	164,50
6	1,078	169,95	16	1,071	162,45
7	1,077	155,85	17	1,077	162,86
8	1,078	165,21	18	1,077	164,21
9	1,078	162,34	19	1,078	162,45
10	1,078	167,18		1,071—1,084	155,85—170,80
				Grenzzahlen.	

Wir haben schon in der Studie über Säurezahlen darauf hingewiesen, dass es gewisse Vorteile bietet, die Säurezahl nicht — wie bei obigen Mustern — durch direkte Titration zu bestimmen, sondern durch Zurücktitration. Letztere Art gestattet, die Droge direkt zu verwenden, indem beim Stehen die Lauge als Lösungsmittel fungiert, und erlaubt gleichzeitig, die Lauge entweder zu kontrollieren oder auf ihren Wirkungswert zu prüfen; zu diesem Zweck kann man einen blinden Versuch nebenher gehen lassen. Wir stellen in Zukunft die Säurezahlen durch Zurücktitration fest, vermeiden aber gleichzeitig einen Wasserzusatz, weil sonst zu niedrige Werte resultieren, indem die Harzseife durch das Wasser zersetzt wird.

Resina Pini cruda.

Die untersuchten Sorten ergaben folgende Werte:

Nr.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	156,56	18,61	175,17
2	156,99	22,95	179,94
3	158,67	18,67	177,34
4	159,13	19,60	178,73
5	152,64	12,03	164,67
6	151,18	12,05	163,23
7	152,24	27,31	179,55
8	154,41	13,02	167,43
9	153,87	18,93	172,80
	151,18—159,13	12,03—27,31	163,23—179,94
	Grenzzahlen.		

Die Zahlen bewegen sich alle in normalen Grenzen und geben zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass.

Terebinthina

(communis u. veneta).

Die untersuchten Sorten gaben folgende Werte :

Terebinthina	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	
communis . . .	107,98	10,02	118,00	
	107,69	7,82	115,51	
	112,42	17,25	129,67	
	113,36	20,39	133,65	
	107,69—113,36			7,82—20,39
veneta . . .	Grenzzahlen.			
	68,24	51,06	119,30	
	68,29	50,32	118,61	
	66,39	52,86	119,25	
	67,20	53,21	120,41	
	68,44	50,31	118,75	
	68,85	50,03	118,85	
66,39—68,85			50,03—53,21	118,61—120,41
Grenzzahlen				

Über die interessanten Resultate, welche die Bestimmung der Säurezahl und die Verseifung auf kaltem Wege ergeben hat, haben wir schon in der Studie über kalte und fraktionierte Verseifung berichtet. Die bisher übliche Methode, obige Werte festzulegen, muss als gut und brauchbar bezeichnet werden und lässt wiederum deutlich die grossen Unterschiede — speziell in der Säurezahl — zwischen gewöhnlichem und dem Lärchenterpentin erkennen.

Styrax.

Die verschiedenen Sorten von Styrax ergaben folgende Zahlen:

Styrax liquidus	% Verlust bei 100° C	% Asche	In Alkohol löslich	In Alkohol unlöslich	Säurezahl	Jodzahl n. Hübl	Jodzahl n. Hübl-Waller
depuratus	6,25	0,00	—	—	{ 65,83 64,05	—	—
	7,61	0,00	—	—	—	—	—
	21,00	0,35	—	—	49,28	77,22	42,79!
crudus colatus	—	—	—	—	49,84	78,17	41,98!
	27,85	1,02	—	—	49,34	—	—
	—	—	—	—	59,36	—	—
crudus	—	—	—	—	60,31	—	—
	19,43	0,35	77,43	4,23	{ 57,51 57,90	—	—
	24,05	0,71	73,87	3,36	{ 59,29 59,41	—	—

Die Methode, die Zahlen für Styrax festzulegen, ist recht verbesserungsbedürftig; der Umschlag ist bei allen Titrationen schwer zu sehen, und die Herstellung eines alkohollöslichen Anteils zur Prüfung unter allen Umständen zu verwerfen. Wir werden noch bei Ammoniacum und Galbanum darauf hinweisen, dass es vollständig falsch ist, nur einen „Teil“ der Rohdroge zu verwenden, denn erstens treten durch die Erhitzung Veränderung in dem Säuregehalt, zweitens Verluste im Gehalt an flüchtigen Stoffen ein. Je nachdem diese letzteren in grösserer oder geringerer Menge in der Rohdroge waren, werden durch die eintretende Verflüchtigung unberücksichtigt bleibender Körper Differenzen auftreten. Wir haben bereits eine neue Methode ausgearbeitet, welche sowohl gestattet, die flüchtigen Stoffe zu bestimmen, als auch erlaubt, die Droge, wie sie ist — unverändert, ungereinigt — zu verwenden. Wir probieren die Methode noch weiterhin aus, bevor wir sie veröffentlichen. Nur die Untersuchung der Rohdroge selbst und des unveränderten Styrax, nicht aber diejenige eines sekundären, durch

die Manipulationen der Methoden selbst veränderten Produktes, kann einen massgebenden Rückschluss auf den Rohstyrax oder die depurierte Ware gestatten. Ebenso abfällig müssen wir uns über die Jodzahl aussprechen. K. Dieterich hat in einer Studie über Hüblsche und Wallersche Jodzahlen*) und in dem Seite 44 beregten Passus seines Vortrags über die neuere Chemie der Harze die Gründe an der Hand von Zahlenmaterial auseinandergesetzt warum die Jodzahl bei der Untersuchung von Harzen von sehr geringem Wert ist und besser fallen gelassen wird.

Der merkwürdige Ausfall der Jodzahlen in obiger Tabelle unter *Styrax crudus colatus* liefert ein weiteres Beispiel, wie die Jodzahl schwankend ist, wenn die Jodlösung auch nur eine ganz geringe Veränderung erfährt.

Evers hat in neuerer Zeit**) für die Bestimmung der Jodzahl bei *Styrax* gesprochen. Da ihm der Nachweis von Verfälschungen nicht vermittelt Jodzahl gelang, muss, da Säure- und Verseifungszahl als Identitätsbestimmungen genügen, der Stab über die Jodzahl gebrochen werden. Die Titration zur Bestimmung der Jodzahl geht beim *Styrax* — wie auch Evers zugiebt — unter Umständen schwierig vor sich, indem sich dunkle Ausscheidungen bilden, zusammenballen und Jod mit einschliessen. Die Verwendung des nur alkohollöslichen Anteils vom *Styrax* zur Jodzahl ist aus obigem Grund von vorne herein zu verwerfen.

Dass — wie man annehmen müsste — die Zimtsäure mit einem ungesättigten Accylrest Jod addierte, ist von K. Dieterich als nicht zutreffend in obiger Studie über Jodzahlen bewiesen worden.

Weitere Balsame und Harze kamen im vergangenen Jahre nicht zur Untersuchung und Verarbeitung in der Fabrik. Wohl aber konnten wir eine grosse Anzahl Balsame und Harze betreffs ihres Verhaltens beim Titrieren der Säurezahl und bei der Verseifung näher studieren und darauf hin Methoden aufbauen. Wir bitten diese Resultate in den Studien über Säurezahlen einerseits und den über kalte und fraktionierte Verseifung andererseits einzusehen.

*) Pharm. Ztg. 1896 Nr. 93.

**) „ „ 1896 Nr. 81.



C. Gummiharze.

Von Gummiharzen kamen im Laufe dieses Jahres nur Galbanum und Ammoniacum zur Untersuchung. Eingehende Studien führten zu neuen Methoden, über welche folgende Originalarbeiten berichten sollen.

Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden.

Nr. II. Ammoniacum.

Von Dr. KARL DIETERICH.

(Vortrag, gehalten vom Verfasser in der Augustsitzung der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft in Berlin.)

Ich habe in meinem Vortrag vom Mai (Berichte der Deutschen pharmazeut. Gesellschaft, Heft 5) darauf hingewiesen, dass Ammoniacum äusserst schwer völlig verseifbar sei und dass voraussichtlich durch stärkeres Alkali und längere Einwirkungsdauer höhere und konstantere Verseifungszahlen erhalten werden würden. Ich führte weiterhin aus, dass bei der Bestimmung der Säurezahl die Titration mit alkoholischer Kalilauge grosse Nachteile habe und sehr ungenaue Resultate liefere, da der Umschlag trotz grosser Verdünnung nur sehr ungenau und schlecht sichtbar sei. Nachdem ich bei Perubalsam den Beweis geliefert hatte, dass schon eine geringe Abänderung der Methode grosse Unterschiede in den Resultaten hervorbrachte, musste es auch beim Ammoniacum interessieren, verschiedene Arten der Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen u. s. w. zu probieren.

Ich gestatte mir, zuerst über jene Versuche zu berichten, welche sich auf die Bestimmung der Säurezahl beziehen.

1. Bestimmung der Säurezahl.

Bisher wurde die Bestimmung der Säurezahl so ausgeführt, dass man das Ammoniacum durch Alkohol reinigte, d. h. den alkoholischen Anteil zur Feststellung der Säurezahl verwendete. Die Titration wurde mit alkoholischer Lauge ausgeführt, Phenolphthaleïn als Indikator zugesetzt. Diese Methode hat Unterschiede in den Säurezahlen geliefert, welche eine Differenz bis zu 30 untereinander zeigen. Es liegt auf

der Hand, dass diese Methode schon deshalb verworfen werden muss, weil sie nicht das Ammoniacum so zu verwenden gestattet, wie es ist, sondern weil sie nur einen Teil und zwar den alkohollöslichen Anteil zur Bestimmung heranzieht. Harzester und Ölester werden gelöst, während Gummi- und Pflanzenreste zurückbleiben. Die geringen Mengen Ölester, überhaupt flüssige Bestandteile, welche dem Ammoniacum den starken Geruch und für pharmazeutische Zwecke besonderen Wert verleihen, gehen beim Eindampfen des alkoholischen Auszuges noch obendrein verloren. Da sowohl der Gummi als Ölestergehalt je nach der Abstammung und Behandlung grossen Schwankungen unterworfen sind, so muss als Resultat eine ebenso schwankende Säurezahl resultieren. Ein weiterer Nachteil der bisherigen Methode ist der, dass sich, wie schon erwähnt, der Umschlag sehr schwer sehen lässt, und dass er dann, je nach dem Urteil des Ausführenden, früher oder später als der wirklich richtige angenommen wird; das umsomehr, als nicht ein Umschlag in rot erfolgt, sondern Zwischenfarben von hellrot, rosa bis braun auftreten. Ich habe in meinem Vortrag vom Mai vorgeschlagen, die flüchtigen, sauer reagierenden Bestandteile des Ammoniacum mit Wasserdämpfen überzutreiben und das Destillat zur Bestimmung der Säurezahl zu verwenden. Es hat diese Bestimmung der Säurezahl bereits bei Butter nach Reichert Anwendung gefunden, wenn sie auch eine Modifikation in diesem Falle erfahren musste, da es sich nicht um wasserlösliche flüchtige Bestandteile handelte.

Es ist von Conrady (Berichte der pharm. Gesellschaft 1896, Heft 6, Seite 176) dieser von mir für Ammoniacum vorgeschlagenen Art der Bestimmung der Säurezahl nach Reichert der Vorwurf gemacht worden, dass sie wegen der verhältnismässig langen Dauer der Ausführung nicht allgemein verwertbar sei. Dass die Zusammenstellung eines einfachen Destillationsapparates mit Kühler und Aufstellung eines Kolbens zur Entwicklung der Wasserdämpfe zu grosse Anforderungen an den Ausführenden stellt, wird nur derjenige richtig entscheiden können, der sich wirklich die Mühe nimmt, Säurezahlen auf diese Weise zu bestimmen. Darin muss ich allerdings Conrady recht geben, dass die Bestimmung der Säurezahl, so wie er sie für Galbanum vorschlägt, unausführbar ist, da die flüchtigen Bestandteile nicht im Destillat bleiben, sondern als in demselben unlöslich, sich zum grossen Teil verflüchtigen. Dieser Umstand kann aber nicht der der Methode zu Grunde liegenden Idee zum Vorwurf gemacht werden, sondern muss lediglich auf die unbrauchbare Vorschrift des Verfassers zurückgeführt werden. Meine nun folgenden Ausführungen sollen dafür den Beweis erbringen.

Die ersten Versuche stellte ich so an, dass ich, wie ich schon in der von mir vorläufig für Ammoniacum mitgeteilten Methode beschrieb, 1 g des möglichst fein zerriebenen Ammoniacums in einem Kolben mit Wasser übergoss und dann aus einem zweiten Kolben Wasserdämpfe einleitete. Den ersten Kolben bettete ich in ein geheiztes Sandbad ein, um die Kondensation der eingeleiteten Dämpfe möglichst zu verhüten und fing das Destillat in einem Masskolben von 500 ccm auf.

Da trotz stundenlangen Einleitens der übergehende Teil immer noch sauer reagierte, jedenfalls durch die Wasserdämpfe neue Säure aus den Estern abgespalten wurde, so zog ich von allen Proben genau 500 ccm ab und titrierte die Flüssigkeit. Letztere roch stark nach Ammoniacum und war weisslich getrübt, auch schwammen Öltröpfchen auf derselben. Die Titration selbst ging mit Phenolphthaleïn ganz vorzüglich vor sich. Während die bisher allgemein übliche Methode einen sehr schlechten Umschlag gab, muss diese Art, das Destillat zu titrieren, als ein Fortschritt bezeichnet werden.

Ich gestatte mir, in folgender Tabelle die erhaltenen Werte mitzuteilen, wie sie 8 Handelssorten Ammoniacum mit dieser Methode I geliefert haben:

Tabelle 1.

	1 g verwendet	500 cmm abgezogen	
I.	62,72	48,5	} Säurezahlen.
II.	53,65	53,04	
III.	62,80	53,65	
IV.	60,48	52,56	
V.	52,56	44,8	
VI.	42,08	37,00	
VII.	44,8	42,8	
VIII.	30,04	30,24	

Diese Zahlen sind allerdings nicht sehr ermutigend, besonders sind die Differenzen zwischen beiden Bestimmungen bei ein- und derselben Sorte so gross, dass sich unwillkürlich der Gedanke aufdrängt, dass bei der Destillation Verluste stattfinden müssten.

Ich änderte deshalb die Versuche dahin ab, dass ich $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge vorlegte und nur 0,5 g Ammoniacum anwendete. Das aus dem Kühler heraustretende Destillationsrohr tauchte ich direkt in die Lauge ein, sodass ein Verlust nicht mehr möglich war und alle sauren Bestandteile absorbiert werden mussten. Nach beendigter Destillation titrierte ich zurück. Folgende Tabelle zeigt die Werte, welche dieselben 8 Handelssorten von Ammoniacum nach abgeänderter Methode ergaben:

Tabelle 2.

40 ccm $\frac{1}{2}$ wässrige Normal-Ka OH vorgelegt 0,5 gr verwendet, 500 ccm abgezogen	
I.	113,2
II.	117,6
III.	112
IV.	212,8
V.	155,68
VI.	151,20
VII.	116,48
VIII.	155,68

Die Schwankungen, welchen diese Zahlen unterworfen sind, erklären sich aus dem verschiedenen Gehalt der 8 Sorten an ätherischem Öl. Jedenfalls ist aber, nachdem ich mit vorgelegter Kalilauge gearbeitet hatte, der Beweis erbracht, dass die einfache Destillation viel zu niedrige und völlig unzuverlässige Werte liefert, da die grösste Menge der mit den Wasserdämpfen übergehenden flüssigen Bestandteile in die Luft gehen und nicht mit titriert werden. Weiterhin ist mit dieser Art der Bestimmung nicht nur im Gegensatz zu früher erreicht, dass sich der Umschlag genau fixieren lässt, sondern es ist auch die Möglichkeit geboten, den Wert des Ammoniacums zu bestimmen. Da für pharmazeutische Zwecke ein möglichst stark riechendes, also viel ätherisches Öl enthaltendes Ammoniacum den Vorzug verdient; so ist, da bei dieser Methode speziell die sauren und stark riechenden Bestandteile in das Destillat übergehen und bestimmt werden, mit der Feststellung der Säurezahl eine gute Handhabe zur Wertbestimmung und Beurteilung auf Güte gegeben. Ein Ammoniacum mit hoher Säurezahl, wie beziehungsweise Nr. IV der Tabelle (von Gehe & Co.) war von allen anderen Sorten schon dem Geruch nach das brauchbarste und verdiente vor allen anderen Sorten den Vorzug. Es verdienen somit für unsere pharmazeutischen Zwecke auch alle Sorten in massa, welche weit stärker riechen, den Vorzug vor den in lacryneis. Ich möchte meiner Methode zur Bestimmung der Säurezahl bei Ammoniacum folgende definitive Fassung geben und dabei jene schon als vorläufig veröffentlichte zu Gunsten folgender Modifikation verlassen.

„0,5 gr Ammoniacum 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 $\frac{1}{2}$ wässriger Normal-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 Milligramme $Ka OH$ lassen leicht die Säurezahl berechnen.“

„In diesem Falle giebt die Säurezahl die Menge Milligramme $Ka OH$ an, welche 500 ccm Destillat von 0,5 Ammoniacum mit Wasserdämpfen abdestilliert zu binden vermögen.“

Wenn man die früher erhaltenen Säurezahlen 30—60 mit denen meiner Methode 150—200 vergleicht, so ergibt sich, wie oben schon kurz erwähnt, dass thatsächlich bei der Bestimmung der Säurezahl nach der bisherigen Methode unter Anwendung des alkohollöslichen Anteils die Hauptmenge der sauer reagierenden und für die Säurezahl wichtigen flüchtigen Ölester verloren geht. Es wird nur ein Drittel titriert, während doch nach der Isolation der sauren flüchtigen Bestandteile nach meiner Methode die Titration das dreifache ergibt. Freilich ist nicht ausgeschlossen, dass neben der bereits vorhandenen Säure nicht auch ein Teil neu abgespalten wird, wofür die teilweise hohen Zahlen sprechen. Da die Bedingungen der Methode jedoch bei allen

Sorten die gleichen waren, so wird der Fehler, d. h. etwas zu hohe Zahlen, bei jeder Untersuchung derselbe sein.

Um weiterhin die Brauchbarkeit dieser Methode für Verfälschungen — als solche kommt für Ammoniacum nur Galbanum in Frage — kennen zu lernen, stellte ich ein mit 2, 4, 5 und 10 % Galbanum verfälschtes Ammoniacum her und bestimmte nach meiner Methode die Säurezahl. Ich erhielt folgende Werte:

Tabelle 3.

Ammoniacum mit	
1.	133,28 2 $\frac{0}{0}$
2.	141,12 4 $\frac{0}{0}$
3.	188,16 5 $\frac{0}{0}$
4.	<u>174,27</u> 10 $\frac{0}{0}$

} Galbanum.

Säurezahlen

Wenn auch die Zahlen etwas von denen verschieden sind, die reines Ammoniacum lieferte, so ist doch die Säurezahl nicht anwendbar und massgebend für einen Schluss auf Verfälschungen. Es ist demnach stets eine qualitative Prüfung auf Galbanum auszuführen.

Das Deutsche Arzneibuch schreibt bei Ammoniacum zur Prüfung auf Galbanum vor, ersteres mit Salzsäure auf 60° zu erwärmen; es soll dann bei Abwesenheit von Galbanum eine Färbung der Salzsäure nicht eintreten. Diese Reaktion ist nach meinen Erfahrungen durchaus unzuverlässig, da die meisten Sorten Ammoniacum, wenn sie nur gering mit Salzsäure erwärmt werden, auch bei Anwesenheit von Galbanum keine Färbung geben, werden sie aber mit Salzsäure höher erwärmt, so geben auch bei Abwesenheit von Galbanum die meisten Sorten eine schmutzige, braune oder gelbe, jedenfalls gefärbte Mischung. Erhitzt man über 100° C, so schwimmt allerdings bei Anwesenheit von nur 10 % Galbanum dasselbe als dunkelblaue Masse obenauf. Liegt aber ein stark mit Pflanzenresten verunreinigtes Ammoniacum vor, so ist auch diese Reaktion völlig unsicher.

Ich möchte mir gestatten, folgende ebenso einfache wie auch sichere Methode zum Nachweis von Galbanum im Ammoniacum vorzuschlagen:

5 g des möglichst zerkleinerten Ammoniacums werden mit 15 g starker Salzsäure in einem Schälchen 15 Minuten gekocht, 15 g Wasser zugesetzt und durch ein doppeltes Filter (vorher genässt) filtriert. Das blanke Filtrat wird vorsichtig mit Ammoniak übersättigt. Bei Vorhandensein von nur 2 % Galbanum zeigt das ammoniakalische Filtrat im auffallenden Lichte jene charakteristische blaue Fluorescenz des Umbelliferons.

Diese Probe lässt sich bequem ausführen und beruht darauf, dass durch das Erhitzen mit Salzsäure Umbelliferon teils als solches gelöst, teils aus dem Umbelliferonester abgespalten wird.

2. Bestimmung der Verseifungszahl.

Ich habe in meiner als vorläufig veröffentlichten Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl den Vorschlag gemacht, ein völlige Verseifung des Amoresinotannolesters und damit höhere Zahlen dadurch zu erreichen, dass man durch die erhitzte alkalische Harzlösung heisse Wasserdämpfe leitet. Nach dieser bereits bei dem Perubalsam beschriebenen Methode stellte ich die ersten Versuche an, indem ich 1 g Ammoniacum mit 50 ccm $\frac{1}{1}$ wässriger Normal-Kalilauge erhitzte und Wasserdämpfe durch die alkalische Mischung leitete. Ich destillierte 3 Stunden, fing aber das Destillat auf, da durch das Schäumen der alkalischen Lösung Anteile übergingen, vereinigte das Destillat mit dem Kolbeninhalt und titrierte. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte.

Tabelle 4.

	1 g angewendet	50 ccm $\frac{1}{1}$ wäss. Normal-KaOH	
1.	392,0	582,4	} Verseifungszahlen.
2.	436,8	448	
3.	494	484,80	
4.	459,2	453,6	
5.	355,6	448	
6.	358,4	582,4	

Diese Resultate und abnorm hohen, untereinander so ungewöhnlich stark differierenden Zahlen lassen sofort darauf schliessen, dass entweder neben der vollständigen Verseifung noch eine weitere Zersetzung durch die starke Lauge eingetreten sein musste und dass — hierfür sprechen die grossen Unterschiede zwischen zwei Bestimmungen einer Sorte — Verluste eingetreten sein mussten, welche auf die Hitze oder sonstige Umstände zurückgeführt werden müssen. Jedenfalls aber hat dieser Versuch gelehrt, dass thatsächlich die bisher erhaltenen Verseifungszahlen 97—114 nicht als perfekte anzusehen sind. Ich änderte nun den Versuch dahin ab, dass ich, um eine zu starke Einwirkung zu verhüten, weniger Lauge und zwar nur 40 ccm $\frac{1}{1}$ wässrige Normal-Kalilauge nahm und zur völligen Absorption eventuell übergewandter flüchtiger Teile 10 ccm $\frac{1}{1}$ wässrige Normal-Kalilauge vorlegte. Ich führte zwei Bestimmungen von einer Sorte aus und erhielt unter denselben Bedingungen als erste Verseifungszahl 403,2, als zweite 494. Nachdem ein Verlust durch die alkalische Vorlage ausgeschlossen war, blieb nur noch der Schluss auf eine bereits erfolgte Zersetzung übrig. Um ganz sicher zu gehen, verseifte ich nochmals mehrere Proben Ammoniacum auf dem Sandbad mit 50 ccm $\frac{1}{1}$ wässriger Normal-Kalilauge, aber ohne Durchleiten von Wasserdämpfen, und titrierte nach $\frac{1}{2}$ Stunde und nach 4 Stunden. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde erhielt ich die Zahl 168, nach 4 Stunden die Zahl 214. Es musste also eine Zersetzung vor sich gegangen sein. Schon Tschirch und Luz (Archiv der Pharmazie 1895) hatten bei der Verseifung des Ammoniacums

neben Salicylsäure und Amoresinotannol Fettsäuren erhalten, welche nach meinen Erfahrungen ebenfalls auf eine bereits zu lange ausgedehnte Verseifung zurückzuführen sind und als Zersetzungsprodukte angenommen werden müssen. Schon Henriques hat darauf hingewiesen und meine Versuche bei Perubalsam haben einen weiteren Beweis geliefert, dass gerade bei einer Verseifung unter Anwendung von Wärme leicht Zersetzungsprodukte resultieren und es durchaus nicht gleichgültig ist, wie stark und wie lange man die Lauge zur Einwirkung gebraucht. Ich betone auch bei den Harzen und Gummiharzen, dass jedes für sich individuell behandelt und untersucht sein will und einheitliche Methode zur Anwendung für alle Mitglieder einer Klasse von Drogen nicht angängig ist.

Nach diesen Erfahrungen lag es mir nicht fern, auf die Verseifung mit Petroleumbenzin auf kalten und warmen Weg, wie ich sie für Perubalsam ausgearbeitet habe, zurückzugreifen und sie bei Ammoniacum anzuwenden. Ich habe schon bei Perubalsam die Vorteile dieser Methode begründet und ausgeführt, dass bei Gegenwart von Petroleumbenzin auf kaltem Wege eine völlige Verseifung eintritt, ohne dass man Zersetzungsprodukte befürchten müsste. Es musste diese Methode für Ammoniacum besonders brauchbar sein, da derselbe, wie oben erörtert, leicht Zersetzungsprodukte liefert. Hierbei spielt es, wie beim Perubalsam, keine Rolle, ob das Ammoniacum völlig in Petroläther löslich ist oder nicht.

Ich führte die Verseifung so aus, dass ich 1 g Ammoniacum mit 50 ccm Petrolbenzin (0,700 spez. Gew.) und 50 ccm $\frac{1}{2}$ alkoholischer Normal-Kalilauge versetzte und 2 Stunden am Rückflusskühler erwärmte. Nach Verlauf dieser Zeit verdünnte ich mit viel Wasser und titrierte unter Umschwenken zurück. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte.

Tabelle 5.

50 ccm $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge 2 Stunden erwärmt	50 ccm Benzin Verseifungszahl
1.	165,20
2.	168,00
3.	173,6
4.	201,6
5.	184,8
6.	184,8

Die erhaltenen Werte zeichnen sich nicht gerade durch gute Übereinstimmung untereinander aus, sie liefern aber wieder den Beweis, dass die bisher erhaltenen Verseifungszahlen, welche weit niedriger liegen als diese, nur partielle Zahlen sind, und dass die mit der obigen Methode der heissen Wasserdämpfe erhaltenen Zahlen bereits Zersetzungsahlen repräsentieren. Es spricht also, wie beim Perubalsam, auch hier beim Ammoniacum meine Erfahrung für die Verseifung unter Hinzuziehung von Petroläther. Sehr interessant ist weiterhin, dass

Nr. 4 (Gehe & Co.), welches eine sehr hohe Säurezahl geliefert hatte, auch eine hohe Verseifungszahl zeigt, da der Gehalt an ätherischem Öl, überhaupt der sauer reagierenden, riechenden Bestandteile gross ist. Ich glaube nach diesen Erfahrungen bei der Wertbestimmung von Ammoniacum hauptsächlich Sorten mit hoher Säurezahl und hoher Verseifungszahl empfehlen zu können.

Bei dem Zusatz von Wasser zur Verseifungsflüssigkeit bemerkte ich, dass die bisher noch ungelösten Bestandteile, speziell der Gummi, welcher sowohl dem Petrolbenzin, als auch der alkoholischen Lauge sehr schwer zugänglich ist, aufgeschlossen wurden und sich nachträglich noch etwas lösten resp. der Lauge weitere Möglichkeit zur Einwirkung boten. Ich kam durch diese Beobachtung auf den Gedanken, nacheinander im Ammoniacum erst das Harz, dann den Gummi zu verseifen und dann das Plus beider als Verseifungszahl anzunehmen. Es würde das einer fraktionierten Verseifung entsprechen; es bot diese Methode speziell für Gummiharze, überhaupt dort, wo zweierlei Bestandteile — solche die für Wasser und solche die für Alkohol zugänglich sind — vorhanden sind, gute Aussichten. Dadurch wäre man in stand gesetzt, neben der Säurezahl eine Harzverseifungszahl und eine Gummiverseifungszahl festzustellen und somit ein bestimmtes Verhältnis zwischen Gummi und Harz in Gummiharzen festzulegen. Es ist dann nur notwendig, zwei Proben nebeneinander zu verseifen, die eine Probe nur mit alkoholischer Lauge, die andere Probe mit alkoholischer und wässriger Lauge nacheinander. Diese fraktionierte Verseifung muss einerseits eine Harz- und andererseits eine Gummizahl liefern, vor allem aber muss sie eine wirklich perfekte Verseifungszahl ergeben und das umsomehr, als durch die Methode mit Petroleumbenzin auf kaltem Wege Zersetzungsprodukte nach meinem Dafürhalten ausgeschlossen sind. Das Verhältnis der Harzzahl zur Gummizahl wird dann weitere Momente für die Wertbestimmung und Identifizierung liefern.

Ich gebe meiner Methode der fraktionierten Verseifung, um die Gummi- und Harzzahl, schliesslich die Verseifungszahl bei Ammoniacum zu erhalten, folgende Fassung:

2 mal 1 g Ammoniacum werden zerrieben und mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew.) übergossen, dann je 25 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge zugefügt und kalt unter häufigem Umschwenken in zwei verschlossenen Flaschen von 1 Liter Inhalt 24 Stunden stehen gelassen. Die eine Probe wird nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken sofort mit $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure und Phenolphthaleïn zurücktitriert. Diese Zahl ist die Harzzahl. Die zweite Probe wird weiter behandelt, und zwar setzt man 25 ccm $\frac{1}{2}$ normalwässrige 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 $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure und Phenolphthaleïn unter Umschwenken zurück. Die so erhaltene Zahl repräsentiert eine perfekte Verseifungszahl. Durch Subtraktion der Harzzahl von der Verseifungszahl erhält man die Gummizahl.

Ich habe bei denselben 6 Ammoniacumsorten, wie oben, diese drei Zahlen bestimmt und gestatte mir, die erhaltenen Werte in folgender Tabelle mitzuteilen.

Tabelle 6.

	Harzzahl	Gummizahl	Verseifungszahl
1. . . .	141,40	18,20	159,60
2. . . .	124,60	23,80	148,40
3. . . .	155,40	7,00	162,40
4. . . .	154,00	8,4	162,40
5. . . .	99,40	46,20	145,60
6. . . .	149,80	4,20	154,00

Diese Zahlen beweisen zur Genüge, dass meine Beobachtung, wie ich sie bei der Titration nach dem Wasserzusatz zur alkoholalkalischen Flüssigkeit gemacht hatte, völlig richtig war und dass es demnach zur Verseifung nicht genügt, alkoholische Kalilauge allein zu verwenden, sondern dass der Gummi erst angegriffen wird, wenn Wasser und wässrige Lauge zugesetzt wird. Die mit alkoholischer Lauge allein erhaltenen Zahlen sind nur partielle Zahlen, da bei Zusatz von Wasser und wässriger Lauge noch eine weitere Verseifung stattfindet. Während die wässrige Lauge besonders in der Wärme auf Harz und Gummi einwirkt — die erhaltenen Zersetzungsprodukte und die Zersetzung beweisenden hohen Zahlen zeugen dafür —, wirkt nach meinen Versuchen die alkoholische Lauge nur auf das Harz und nur zum geringsten Teil auf den Gummi. Wenn auch die alkoholische Lauge nicht quantitativ nur das Harz verseift, oder etwa die wässrige Lauge nur quantitativ den Gummi, so ist doch vielleicht die Möglichkeit geschaffen, Zahlen festzulegen, welche einen Schluss auf das Verhältnis von Gummi und Harz im Ammoniacum zu ziehen gestatten.

Die erhaltenen Verseifungszahlen zeichnen sich durch grosse Gleichmässigkeit aus. Während man sowohl Säurezahl als auch Verseifungszahl in der Neuzeit bei Ammoniacum fallen liess, weil der Umschlag zu schwer und ungenau sichtbar war, ist nach meiner Methode ein völlig exakter Umschlag zu beobachten. Ein weiterer Vorteil meiner Fraktioniermethode liegt darin, dass das Ammoniacum so, wie es ist, also direkt, zur Analyse kommt und nicht wie bisher der alkohollösliche Anteil. Ich habe schon oben die Nachteile der früher gebräuchlichen Methode erörtert. Es ist ein Vergleich zwischen den früher erhaltenen Verseifungszahlen (97—114) nur dann möglich, wenn man in Betracht zieht, dass zu den Verseifungszahlen nach der alten Methode nur das alkohollösliche Harz nicht aber Ölester und Gummi herangezogen werden. Dann entsprächen die alten Verseifungszahlen, welche im eigentlichen Sinne nur Esterzahlen — die sauren Ölester waren zum grossen Teil entfernt — darstellen, den durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl erhaltenen Werten, wenn nicht

bei Ammoniacum die Bestimmung der Säurezahl eine teilweise Verseifung durch die Wasserdämpfe in sich schliesse und die Säurezahl nicht allein die freie Säure, sondern überhaupt die Menge saurer Substanzen repräsentierte, welche bei der Destillation von 0,5 Ammoniacum in 50 ccm Destillat enthalten waren, ohne Rücksicht darauf, ob die sauren Bestandteile als solche im Ammoniacum sind, oder zum Teil abgespalten werden.

Eine weitere Frage ist die, in welchem Verhältnis der Gummi zum Harz steht, ob Gummi oder das Harz die Hauptsache ist und ob ein Ammoniacum mit hohem Harzgehalt den Vorzug vor solchem mit geringem Gehalt an Gummi verdient oder umgekehrt. Nach meinen Versuchen scheint die Menge des Gummi sehr zu schwanken, und da speziell das Harz und die Ölester als wirksame Prinzipie anzusehen sind, so ist auf hohe Säurezahl und hohe Harzzahl selbstverständlich Wert zu legen. Dass auch der Gummi eine Wirkung ausübt ist zwar nicht zu leugnen, der Name Gummipflaster zeugt dafür, immerhin ist aber seine Rolle nur eine untergeordnete und hat er wohl nur den Zweck, die Wirkung der verschiedenen Bestandteile eines Pflasters durch Erweichung zu unterstützen. Ich würde demnach eine Sorte, wie Nr. 5 der Tabelle, nicht als besonders gut bezeichnen, da sie zu viel Gummi und zu wenig Harz enthält, während die Nummern 2, 4 und 6 den Vorzug verdienen. Beim Vergleich mit den Säurezahlen fällt auf, dass ein gewisses Verhältnis zwischen Gummi- und Säurezahl nicht obzuwalten scheint. Nr. 5 mit der hohen Gummizahl hat eine hohe Säurezahl, was für die Sorte spricht. Nr. 3, 4 und 6 haben niedrige Gummizahlen, aber zum Teil auch hohe Säurezahlen. Selbstredend ist dann ein Ammoniacum mit hoher Säurezahl, hoher Harzzahl und niedriger Gummizahl anderen, diese Bedingungen nicht erfüllenden Sorten vorzuziehen. Meine Fraktioniermethode zur Bestimmung von Harzgummi- und Verseifungszahl wird natürlich nur bei Gummiharzen, überhaupt solchen Harzen, welche kleinere oder grössere Mengen Gummi enthalten, Anwendung finden, und reserviere ich mir ausdrücklich an dieser Stelle die weitere Bestimmung dieser Zahlen für folgende Gummiharze oder gummihaltige Harze auszudehnen: Gummigutti, Olibanum, Asa foetida, Galbanum, Euphorbium, Dammar etc.

Um die Brauchbarkeit meiner Fraktioniermethode für Verfälschungen und zwar speziell zum Nachweis von Galbanum zu prüfen, bestimmte ich bei drei mit 5, 10 und 20 % Galbanum verfälschten Ammoniacum die Harz-, Gummi- und Verseifungszahl. Folgende sind die erhaltenen Werte:

Tabelle 7.

Ammoniacum mit	Harzzahl	Gummizahl	Verseifungszahl
5 % Galbanum	112,00	15,4	127,40
10 " "	124,60	5,2	130,20
20 " "	120,40	15,4	135,80

Bei sämtlichen Mischungen liegen die Harz gummi- und Verseifungszahlen niedriger als beim reinen Ammoniacum. Während die Säurezahl nicht zum Nachweis von Verfälschungen brauchbar war, wird die Bestimmung obiger Zahlen, besonders wenn die qualitative Prüfung nach K. Dieterich ein positives Resultat ergeben hat, einen massgebenden Schluss auf die Reinheit des Gummiharzes gestatten. Folgende Tabelle vereinigt nochmals die aus den von mir untersuchten Ammoniacumsorten erhaltenen Werte:

Tabelle 8.

	Säurezahl	Harzzahl	Gummizahl	Verseifungszahl	Probe auf Galbanum
1.	113,2	141,40	18,20	159,60	—
2.	117,6	124,60	23,80	148,90	—
3.	112,00	155,40	7,20	162,40	—
4.	112,8	154,00	8,4	162,40	—
5.	155,68	99,40	46,20	145,60	—
6.	151,70	149,80	4,20	159,00	—
7.	141,12	112,00	15,4	177,40	5 % Galban.
8.	188,16	124,60	5,2	130,20	10 „ „
9.	174,27	120,40	15,9	135,80	20 „ „

Fasse ich die Resultate meiner Untersuchungen zusammen, so ergibt sich folgendes daraus:

I. Die Säurezahl darf nicht direkt durch Destillation bestimmt werden, da sonst das meiste der flüchtigen, sauer reagierenden Ölester verloren geht, sondern muss nach K. Dieterich durch Vorlage von Alkali und Zurücktitrieren ausgeführt werden.

II. Die so erhaltenen Säurezahlen sind etwas zu hoch, da jedenfalls durch die Wasserdämpfe neben dem Mitreissen der sauren Bestandteile neue Säure abgespalten wird; es fällt dieser Fehler jedoch aus dem Grunde nicht ins Gewicht, weil bei allen Bestimmungen gerade dieselben Verhältnisse obwalten, somit überall der Fehler derselbe ist.

III. Die Bestimmung der Säurezahl auf diese Weise hat zur früheren Methode den grossen Vorzug, dass sie einen völlig exakten Umschlag zu fixieren gestattet und das Ammoniacum in natura — nicht wie früher nur teilweise — zu verwenden erlaubt.

IV. Ein Ammoniacum mit hoher Säurezahl ist einem solchen mit niedriger Säurezahl aus dem Grunde vorzuziehen, weil der die Acidität des Destillats bedingende Ölester zum grossen Teil den starken aromatischen Geruch bildet und für pharmazeutische Zwecke besonderen Wert besitzt.

V. Für Verfälschungen ist die Bestimmung der Säurezahl nicht verwendbar, wohl aber

VI. die qualitative Prüfung auf Galbanum mit Salzsäure und Ammoniak nach der K. Dieterichschen Methode.

VII. Zu starke Lauge und zu lange, besonders zu heisse Einwirkungsdauer ergeben keine Verseifungszahlen, sondern bereits Zer-

setzungszahlen. Die durch die Methode mit heissen Wasserdämpfen erhaltenen sehr hohen und inkonstanten Zahlen stellen solche Zersetzungszahlen dar.

VIII. Es ergibt bei Ammoniacum wie bei Perubalsam eine geringe Abänderung der Methode verschiedene Zahlen, sodass genau nach einer Methode gearbeitet werden muss.

IX. Bei den untersuchten Sorten hat die fraktionierte Verseifung nach K. Dieterich die besten Resultate ergeben. Sie hat den Vorteil, nicht nur perfekte und untereinander gut stimmende Zahlen, sondern auch einen vorzüglichen Umschlag bei der Titration zu liefern. Es wird dann neben der Verseifungszahl gleichzeitig die Harz- und Gummizahl erhalten. Zersetzungsprodukte sind bei dem kalten Weg ausgeschlossen.

X. Hohe Harzzahl, niedrige Gummizahl sind Thatsachen, welche für den Wert eines Ammoniacums ebenso sprechen wie eine hohe Säurezahl.

XI. Während die Säurezahl bei Verfälschungen keine Unterschiede oder einen Schluss auf Verfälschung gestattende Werte giebt, drücken Verfälschungen mit Galbanum Harz- und Verseifungszahl herab, sodass der Ausfall dieser Zahlen, besonders im Verein mit der qualitativen Prüfung nach K. Dieterich, einen massgebenden Schluss zu ziehen gestattet.

XII. Auch bei der Bestimmung der Verseifungszahl und ihrer Komponenten: der Harz- und Gummizahl, wird das Ammoniacum in natura, nicht wie früher bloss der alkohollösliche Teil verwendet.

XIII. Auch bei dieser Verseifungsmethode hat das Petrolbenzin, wie bei Perubalsam, die Verseifung begünstigt, trotzdem, wie bei Perubalsam, das Ammoniacum nicht in Petrolbenzin löslich ist.

XIV. Die Gummizahlen sind grossen Schwankungen unterworfen, und sind dieselben um so höher, je niedriger die Harzzahlen sind und umgekehrt.

Die Untersuchung des Ammoniacum gestaltet sich nach K. Dieterich demnach folgendermassen:

1. Prüfung nach dem D. A. III, mit Annahme der qualitativen Prüfung auf Galbanum;
 2. Prüfung auf Galbanum nach K. Dieterich;
 3. Verlust bei 100°;
 4. Asche in Prozenten;
 5. Bestimmung der Verseifungszahl,
 6. Bestimmung der Harzzahl,
 7. Bestimmung der Gummizahl,
 8. Bestimmung der Säurezahl,
- | | |
|---|---|
| } | durch fraktionierte Verseifung nach K. Dieterich. |
|---|---|

Die Bestimmung des alkohollöslichen Anteils wird durch 6 und 7 überflüssig gemacht. Gleichzeitig verlasse ich die als vorläufig mitgeteilte Methode zu Gunsten obiger modifizierten Methode von Ammoniacum.

Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungs- methoden.

Nr. III. Galbanum.

Von Dr. KARL DIETERICH.

(Eingesandt vom Verfasser für die Oktobersitzung der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft in Berlin.)

Ich habe, wie diese Arbeit zeigen soll, bei der Untersuchung von Galbanum so ziemlich dieselben Erfahrungen gemacht, wie bei der Analyse des Ammoniacum. Es ist ja letzteres mit dem ersteren als Gummiharz in ein und dieselbe Klasse einzureihen. Die Bestimmung der Säurezahl, der Verseifungszahl etc. hatte man im hiesigen analytischen Laboratorium aus dem Grunde fallen gelassen, weil der Umschlag in fast allen Fällen bei der Titration ein sehr ungenauer war, ausserdem, weil die Farbe des alkohollöslichen Anteils — es wurde auch bei Galbanum nur dieses verwendet — eine so dunkle war, dass der Indikator — selbst grössere Mengen — nicht genügte, dieselbe zu übertönen. Ich erlaubte mir schon in diesen Berichten Heft 5 und Heft 8 darauf hinzuweisen, dass es durchaus unpraktisch, ja sogar falsch ist, etwas anderes, als die ursprüngliche Droge selbst zur Untersuchung heranzuziehen. Es werden durch die Reinigung, speziell bei der Anwendung von Wärme, Veränderungen hervorgerufen, weiterhin wird nur ein Teil zur Analyse herangezogen und schliesslich geht ein Teil und zwar ein sehr wichtiger, ja für pharmazeutische Zwecke der wichtigste, nämlich das ätherische Öl, beim Eindampfen verloren. Es sind dies alles Gründe, die mich immer wieder darauf zurückführen, die Droge so, wie sie ist, zu untersuchen und nicht erst noch andere Manipulationen vor der Analyse vorzunehmen. Da der Gehalt an ätherischem Öl, Harz, Gummi, Holzteilchen schwankt, so ist, wie ich schon bei Ammoniacum betonte, auch bei Galbanum eine quantitative Bestimmung einer qualitativen vorzuziehen. Es dürfte sich demnach empfehlen, mit der Zeit für alle Harze und Balsame und Gummiharze quantitative Methoden, wie die Bestimmung der Verseifungszahl, Säurezahl etc. auszuarbeiten und die zum Teil noch gebräuchlichen Einzelreaktionen oder besser „Reaktiönchen“ zu ersetzen. Dazu ist es allerdings nötig, wie ich es bei Perubalsam und Ammoniacum durchführte, neben der betreffenden Droge auch die Verfälschungen, welche man sich leicht selbst mischen kann, zur Untersuchung heranzuziehen.

Eine früher gebräuchliche und neuerdings von Evers in einer ausführlichen Arbeit (Pharm. Ztg. Nr. 81 1896) für Styrax empfohlene Untersuchungsmethode von Harzen war die Bestimmung der Jodzahl. Evers benützte bei Styrax die gereinigte Droge und hat gute Resultate erhalten. Wenn ich schon von vornherein gegen die Verwendung des alkohollöslichen Anteils aus den oben erörterten Gründen bin, so lege ich der Jodzahl bei Harzen, Gummiharzen und Balsamen solange keinen Wert bei, als sie nicht für den Nachweis von Verfälschungen der betreffenden Harze Anhaltspunkte liefert. Evers hat nur zwei verfälschte Sorten (mit Ricinusöl und Terpentin) untersucht. Es hätten auch noch andere Verfälschungen, wie Benzoë, Tolubalsam, Colophonium, Harzöle etc. zur Untersuchung herangezogen werden müssen. Die von ihm empfohlene Jodzahl hat sich jedoch, wie die Zahlen zeigen, nicht für den Nachweis der genannten Verfälschungen als brauchbar erwiesen. Als Identitätsreaktion ist die Jodzahl kaum nötig, da sie durch die Säure-Verseifungszahl etc. ersetzt wird. Schliesslich ist, wie meine ausführlichen Versuche gezeigt haben, diese Jodzahl keine Jodadditionszahl, sondern eine Zahl, welche überhaupt die Einwirkung von Jod auf die Harze veranschaulicht. Es erklären sich damit auch die grossen Differenzen in den Jodzahlen verschiedener Autoren. Dass zum geringsten Teil Addition, vielmehr Substitution und Oxydation stattfindet, habe ich schon früher klargelegt (Heft 5 dieser Berichte) und meine Annahme neuerdings durch eine Studie über die Hüblsche und Wallersche Jodadditionsmethode bestätigt gefunden. (Pharm. Ztg. Nr. 89, 1896.) Ich kann mich infolgedessen auch heute nicht Evers anschliessen, sondern verzichte auf die Bestimmung der Jodzahl, solange bessere Kriterien und vor allem bereits für Verfälschungen ausprobierte Methoden existieren. Ich liess darum schon bei Perubalsam, Ammoniacum und auch heute bei Galbanum die Bestimmung der Jodzahl fallen.

Ich erlaube mir zuerst über die Versuche zu berichten, welche sich auf die Verbesserung der Säurezahlen beziehen.

I. Säurezahlen.

Bisher bestimmte man die Säurezahlen so, dass man den alkohollöslichen Anteil des Galbanums verwendete. Da die dunkle und wohl nicht genügend verdünnte Lösung einen Umschlag nur sehr unsicher und ungenau zu erkennen gestattete, so resultierten ziemlich schwankende Zahlen, welche ausserdem nicht viel Wert hatten, deshalb weil sie von nur einem Teil der Droge bestimmt worden waren. Conrady hat (Archiv der Pharmacie 1893) zuerst den Vorschlag gemacht, die Säurezahl nach dem Reichertschen Prinzip bei der Butter zu bestimmen. Da der Vorschlagende keine Versuche dazu angestellt hat, konnte er nicht gleich mir beim Ammoniacum und diesmal wieder beim Galbanum zu der Erfahrung und dem notwendigen Schluss kommen, dass die Bestimmung durch einfache Destillation unmöglich ist. Auch beim

Galbanum gehen eine grosse Anzahl sauer reagierender riechender Bestandteile über, welche aber in Wasser unlöslich sind und sich schon während der Destillation verflüchtigen. Man erhält durch die einfache Destillation völlig ungleichmässige und unzuverlässige und vor allem viel zu niedrige Werte. Ich habe schon bei Ammoniacum ein Verfahren angegeben, welches nicht nur gut übereinstimmende Zahlen liefert, sondern welches auch bequem ausführbar ist. Dementsprechend ist meine Methode zur Bestimmung der Säurezahl bei Galbanum folgende: „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 $\frac{1}{2}$ wässriger Normal-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 Milligramme KOH lassen leicht die Säurezahl berechnen.“

„In diesem Falle giebt die Säurezahl die Menge Milligramme KOH an, welche 500 ccm Destillat von 0,5 Galbanum mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen.“

Warum statt 1 g Galbanum nur 0,5 g verwendet werden und warum genau 500 ccm abgezogen werden sollen, habe ich schon beim Ammoniacum erläutert.

Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte. Ich bestimmte stets zwei Säurezahlen nebeneinander von derselben Sorte und berechnete den Durchschnitt.

Tabelle 1.

	Säurezahlen		Durchschnitt
1.	74,48	72,52	73,50
2.	95,48	97,72	96,60
3.	114,80	113,60	114,20
4.	94,08	96,88	95,48
5.	95,20	97,44	96,32

Die Zahlen beweisen, dass die Bestimmung der Säurezahl nach meiner Methode brauchbare Resultate liefert, denn erstens stimmen die beiden Zahlen von einer Sorte sehr gut überein, andererseits lässt sich die Flüssigkeit im Gegensatz zu früher vorzüglich titrieren. Der Umschlag ist scharf und sicher zu fixieren.

Die Schwankungen der Säurezahlen der einzelnen Sorten erklären sich, wie beim Ammoniacum, aus dem verschiedenen Gehalt an ätherischem Öl. Da auch hier beim Galbanum der starke Geruch, also ein möglichst hoher Gehalt an ätherischem Öl den Wert der Droge speziell für pharmazeutische Zwecke bedingt, so ist, wie beim Ammoniacum mit der Bestimmung der Säurezahl nach meiner Methode ein

guter Anhaltspunkt zur Wertschätzung und Brauchbarkeit auf Güte neben der Geruchsprüfung selbst geschaffen. Ich glaube demnach ein stark riechendes und eine hohe Säurezahl gebendes Galbanum empfehlen zu können. Selbstredend müssen Säurezahl und Geruchsprüfung nicht im Gegensatz stehen, denn dann läge der Verdacht eines künstlichen Zusatzes einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure nahe. Der wässrige Kolbenrückstand riecht nach der Destillation kaum mehr, sodass tatsächlich die riechenden Bestandteile nach dem Abziehen von 500 cem abdestilliert sind. Dass die Säurezahlen eine Sorte untereinander auch grösseren Schwankungen unterworfen sein können, geht schon daraus hervor, dass die einzelnen Stücke mehr oder weniger Holzteilchen enthalten. Man sieht schon bei der Destillation, ob ein stark mineralisch oder mit Pflanzenresten verunreinigtes Galbanum vorliegt. Man kann nach der Destillation den fast geruchlosen Rückstand abfiltrieren, die Filtrerrückstände bei 100° trocknen, wiegen und dann eine Durchschnittszahl an Verunreinigungen feststellen. Dass vor dem Abwiegen das Galbanum möglichst fein in der Kälte zerrieben und gemischt werden muss, um eine möglichst gleichmässige Durchschnittsprobe zu gewinnen, ist wohl selbstverständlich.

Ebenso wie beim Ammoniacum schliesst diese Art der Bestimmung einer Säurezahl eine Fehlerquelle insofern in sich, als durch die heissen Wasserdämpfe eine gewisse Menge Säure durch Verseifung abgespalten werden dürfte. Die Zahlen wären demnach etwas hoch, was aber, da bei allen Bestimmungen die Bedingungen dieselben sind, nicht ins Gewicht fällt, und dass umsoweniger, als die zwei Bestimmungen einer Sorte gute Übereinstimmung zeigen.

Um die Brauchbarkeit meiner Säurezahlbestimmung für verfälschtes Galbanum auszuprobieren, stellte ich mir Galbanummischungen mit 5, 10 und 20 % Ammoniacum und Asa foetida her und bestimmte nach meiner Methode die Säurezahlen.

Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte:

Tabelle 2.

		Säurezahlen		Durchschnitt
1.	Galbanum m. 5 % Ammoniac.	75,60	83,44	75,52
2.	" " 10 " "	70,00	79,52	74,67
3.	" " 20 " "	59,92	64,40	62,16
4.	Galbanum m. 5 " Asa foet.	105,00	117,60	111,30
5.	" " 10 " " "	119,28	120,96	120,12
6.	" " 20 " " "	schon durch den Geruch wahrnehmbar, ebenso wie Nr. 4 und 5.		

Diese Zahlen zeigen, dass Verfälschungen mit Ammoniacum die Säurezahlen herabdrücken, während solche mit Asa foetida dieselben erhöhen. Schon 5 % Asa foetida lassen sich bei der Destillation deutlich durch den penetranten Geruch wahrnehmen. Da ich oben ein Galbanum mit hoher Säurezahl empfahl, dürfte noch besonders die

Probe auf *Asa foetida* durch den Geruch während der Destillation anzustellen sein, um auf diese Weise eine durch *Asa foetida* hervorgerufene hohe Säurezahl nicht fälschlich auf einen hohen Gehalt an ätherischem Öl zurückzuführen.

Für pharmazeutische Zwecke dürfte auch wie bei *Ammoniacum* ein Galbanum in massa einem solchen in lacrymis vorzuziehen sein.

II. Verseifungszahl.

Ich hatte seiner Zeit (diese Berichte, Heft 5) vorgeschlagen, zur völligen Verseifung und zur Erzielung perfekter Verseifungszahlen von dem Tschirchschen Verfahren Gebrauch zu machen und durch die heisse alkalische Flüssigkeit Wasserdämpfe zu leiten. Leider hat diese Methode ebenso wie beim *Ammoniacum* nicht zum Ziele geführt, oder richtiger gesagt über das Ziel hinausgeführt, da bereits mehr als Verseifung, nämlich Zersetzung eintrat. Stellt man auf obige Weise Verseifungszahlen her (vergl. diese Berichte, Heft 8 p. 268), so resultieren bei Verwendung ein und desselben Materials jedesmal andere und zwar viel zu hohe Zahlen. So erhielt ich bei einer Sorte Galbanum in drei nach einander angestellten Versuchen die Verseifungszahlen 224,00, 291,20, 221,20; da die Verhältnisse genau dieselben waren, so musste ich ebenfalls wie beim *Ammoniacum* diese abnorm hohen und so stark differierenden Zahlen als Zersetzungszahlen auffassen. Ich muss infolgedessen Conrady (Heft 6 dieser Berichte) beistimmen, welcher infolge der leichten Zersetzlichkeit des Umbelliferons diese Art der Verseifung für unbrauchbar hielt.

Es lag mir nach diesen Erfahrungen nicht ferne, zur Vermeidung von Zersetzung die fraktionierte Verseifung auf kaltem Wege, wie sie mir bei *Ammoniacum* gute Resultate geliefert hatte, anzuwenden. Die Fraktioniermethode versprach auch bei Galbanum Erfolg, weil sowohl Gummi, als Harz, also zwei von verschiedenen Kalilaugen — wässriger und alkoholischer — angreifbare Substanzen im Galbanum vorhanden sind.

Die fraktionierte Verseifung gestaltet sich analog der von mir schon bei *Ammoniacum* gegebenen Vorschrift folgendermassen:

„2 mal 1 g Galbanum werden zerrieben und mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew.) übergossen, dann je 25 ccm alkoholische $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge zugefügt und kalt unter häufigem Umschwenken in zwei verschlossenen Flaschen von 1 Liter Inhalt 24 Stunden stehen gelassen. Die eine Probe wird nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken sofort mit $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure und Phenolphthaleïn zurücktitriert. Diese Zahl ist die Harzzahl. Die zweite Probe wird weiter behandelt, und zwar setzt man 25 ccm wässrige $\frac{1}{2}$ Normal-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 $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure und Phenolphthaleïn unter Umschwenken zurück. Die so erhaltene Zahl repräsentiert eine

perfekte Verseifungszahl. Durch Subtraktion der Harzzahl von der Verseifungszahl erhält man die Gummizahl.“

Bei der ersten Titration, also der Feststellung der Harzzahl, lässt man nach erfolgtem Umschlag noch einige Minuten stehen und titriert die meist wieder schwach auftretende Rotfärbung noch zurück. Wenn es sich hierbei auch nur um einige Tropfen Säure mehr oder weniger handelt, so darf die meist noch einmal wiederkehrende Rotfärbung nicht unberücksichtigt bleiben. Dass man auch hier wieder von möglichst fein zerriebenem Galbanum ausgehen muss, um ein wirkliches Durchschnittsmuster beim Abwiegen zu bekommen, ist selbstverständlich.

Folgende Tabelle zeigt die von mir erhaltenen Werte, wie sie 5 reine Sorten von Galbanum lieferten. Ich führte jedesmal zwei Bestimmungen nebeneinander aus und berechne den Durchschnitt:

Tabelle 3.

	Harzzahl	Gummizahl	Verseifungszahl
1.	120,40	9,80	130,20
	124,60	16,80	141,30
	<u>D. 122,50</u>	<u>D. 13,30</u>	<u>D. 135,80</u>
2.	102,20	1,40	103,60
	113,40	15,40	128,80
	<u>D. 107,80</u>	<u>D. 8,4</u>	<u>D. 116,20</u>
3.	109,20	7,00	116,20
	107,80	25,20	133,00
	<u>D. 108,5</u>	<u>D. 16,1</u>	<u>D. 124,60</u>
4.	112,00	10,00	112,00
	114,80	7,10	121,80
	<u>D. 113,40</u>	<u>D. 8,5</u>	<u>D. 116,90</u>
5.	105,00	8,40	113,40
	114,80	8,40	123,20
	<u>D. 109,90</u>	<u>D. 8,4</u>	<u>D. 118,80</u>

Diese Zahlen liefern wieder den Beweis, dass nach der alkoholischen Lauge die wässrige noch eine weitere Einwirkung und Verseifung hervorruft.

Was die beiden Bestimmungen ein und derselben Sorte anbetrifft, so zeigen die Harzzahlen eine gute Übereinstimmung, die Verseifungszahlen nicht so gut, während die Gummizahlen als aus der Berechnung hervorgehend dementsprechend schwanken. Die Durchschnittszahlen, wie sie die beiden Bestimmungen nebeneinander geben, bewegen sich besonders bei den Verseifungs- und auch Harzzahlen in engen Grenzen. Die Schwankungen der Zahlen bei ein und derselben Sorte erklären sich daraus, dass die Verunreinigungen nicht völlig gleichmässig verteilt sind; es gelingt kaum, bei der schweren Pulverisierbarkeit des

Galbanums eine völlig exakte Mischung zur Entnahme eines Durchschnittsmusters herzustellen. Ausserdem scheint mir auch das Gummi und das Harz durchaus nicht völlig homogen im Galbanum gemischt zu sein. Das eine Stück giebt an Wasser mehr ab, als das andere. Dass bei der Verseifung auf kaltem Wege unter Hinzuziehung von Petrolbenzin, wie es Henriques zuerst erprobt hat, zwischen einzelnen Bestimmungen Differenzen auftreten, hat in der Diskussion meines letzten Vortrages Rimbach — wenn ich mich recht erinnere in Bezug auf Wachs — hervorgehoben. Wenn ich auch die zum Teil geringen Schwankungen, wie ich sie beobachtete, nicht allein auf die kalte Verseifungsmethode zurückführe — das umsomehr, als ich bei der Erprobung der kalten Verseifungsmethode bei einer sehr grossen Anzahl Gummiharze bisher nur vorzüglich stimmende Resultate erzielt —, sondern in anderen obenerwähnten Umständen den Grund suche, so empfiehlt es sich wie in jeder quantitativen Analyse gebräuchlich, wie ich es bei Ammoniacum schon that und heute wieder bei Galbanum durchführte, jedesmal 2 Bestimmungen von Harz, Gummi- und Verseifungszahl vorzunehmen und daraus den Durchschnitt zu berechnen, und als Norm anzugeben.

Die Durchschnittszahlen sind, besonders die der Verseifungszahlen gut untereinander stimmend und zeigen nur geringe, in der Droge selbst zu suchende Unterschiede.

Den grossen Vorteil hat jedenfalls die Verseifung auf kaltem Wege und die Fraktioniermethode, dass Zersetzungszahlen ausgeschlossen sind, und dass die Titration in allen Fällen glatt und leicht, vor allem mit exaktem Umschlag vor sich geht. Ich habe, wie schon oben erwähnt, die fraktionierte Verseifung bereits auf eine grosse Anzahl anderer Gummiharze und gummihaltige Harze ausgedehnt und werde mir gestatten, die Resultate demnächst mitzuteilen. Ich bemerke schon jetzt, dass alle bisher und augenblicklich in Untersuchung begriffenen Gummiharze, welche weniger mineralische und pflanzliche Verunreinigungen enthalten, sehr gut übereinstimmende Zahlen liefern.

Um die Brauchbarkeit meiner Fraktioniermethode ebenso wie beim Ammoniacum auch für die Verfälschungen von Galbanum auszuprobieren, stellte ich die verschiedenen Zahlen von obigen Mischungen mit Ammoniacum und Asa foetida fest. Wenn auch zum Nachweis von Asa foetida die Destillation mit Wasserdämpfen völlig genügt, so seien dennoch die Einflüsse auf die Harz-, Gummi- und Verseifungszahlen hier mit erwähnt.

Tabelle 4.

	Galbanum m.	Harzzahl	Gummizahl	Verseifungszahl
5 %	Ammoniacum	91,00	28,00	119,00
10 "	"	98,00	19,60	117,60
20 "	"	113,40	5,60	119,00
5 "	Asa foetida	98,00	19,60	117,60
10 "	"	99,40	11,20	110,60
20 "	"	82,60	23,80	106,40

Diese Zahlen zeigen zu denen von reinem Galbanum erhaltenen sehr geringe Unterschiede. Der Nachweis der Verfälschungen wird also nur durch die Bestimmung der Säurezahl ermöglicht. Die Harz-, Gummi- und Verseifungszahl hingegen bilden nur Identitätsreaktionen. Es sind dies Resultate, welche denen von Ammoniacum entgegenstehen.

Wenn die von mir heute vorgeschlagenen und an verschiedenen Handelssorten erprobten Untersuchungsmethoden auch von den versuchten die brauchbarsten und gleichmässigsten Resultate geliefert haben, so bedarf es noch weiterer Erfahrung, um meinen Untersuchungsmethoden für alle Fälle Zuverlässigkeit zusprechen zu können. Dass die Harzuntersuchungsmethoden der Verbesserung bedürftig sind, glaube ich schon jetzt zur Genüge an Perubalsam, Ammoniacum und Galbanum bewiesen zu haben.

Ich fasse die Resultate meiner Arbeit über Galbanum, wie folgt, kurz zusammen:

I. Die Säurezahl darf nicht direkt durch Destillation bestimmt werden, da sonst das meiste der flüchtigen Bestandteile verloren geht, sondern muss nach K. Dieterich durch Vorlage von Alkali und Zurücktitrieren ausgeführt werden.

II. Die so erhaltenen Säurezahlen sind etwas zu hoch, da jedenfalls durch die Wasserdämpfe neben der Überführung der sauren Bestandteile neue Säure abgespalten wird; es fällt dieser Fehler jedoch aus dem Grunde nicht ins Gewicht, weil bei allen Bestimmungen gerade dieselben Bedingungen obwalten.

III. Die Bestimmung der Säurezahl auf diese Weise hat zur früheren Methode den grossen Vorzug, dass sie einen völlig exakten Umschlag zu fixieren gestattet und das Galbanum in natura — nicht wie früher nur teilweise — zu verwenden erlaubt.

IV. Ein Galbanum mit hoher Säurezahl ist einem solchen mit niedriger Säurezahl aus dem Grunde vorzuziehen, weil das die Acidität des Destillates mit bedingende ätherische Öl den Geruch bildet und für pharmazeutische Zwecke besonderen Wert besitzt.

V. Bei hoher Säurezahl ist stets die Geruchsprobe auf *Asa foetida* auszuführen, da auch dieses eine höhere Säurezahl bedingt.

VI. Verfälschungen mit Ammoniacum drücken die Säurezahl herab.

VII. Verfälschungen mit *Asa foetida* erhöhen die Säurezahl. Die Verfälschung ist schon bei geringen Mengen während der Destillation am Geruch wahrnehmbar. Die Harz-, Gummi- und Verseifungszahlen sind zur Ermittlung von Verfälschungen nicht brauchbar, sondern nur als Identitätsreaktionen.

VIII. Zu starke Lauge und zu lange, besonders zu heisse Einwirkungsdauer ergeben keine Verseifungs-, sondern bereits Zersetzungszahlen. Die durch die Methode mit heissen Wasserdämpfen erhaltenen sehr hohen inkonstanten Zahlen stellen solche Zersetzungszahlen dar.

IX. Es ergibt bei Galbanum, wie bei Perubalsam und Ammoniacum eine geringe Abänderung der Methode verschiedene Zahlen, so dass genau nach einer Methode gearbeitet werden muss.

X. Bei den untersuchten Sorten hat die fraktionierte Verseifung nach K. Dieterich die besten Resultate ergeben. Sie hat den Vorteil, nicht nur perfekte und zum grossen Teil gut stimmende Zahlen, sondern auch einen vorzüglichen Umschlag bei der Titration zu liefern. Es wird dann neben der Verseifungszahl gleichzeitig die Harz- und Gummizahl erhalten. Zersetzungsprodukte sind bei dem kalten Weg ausgeschlossen.

XI. Da der Gehalt des Untersuchungsmaterials an Verunreinigungen schwankt und ein wirkliches Durchschnittsmuster, wegen der schweren Pulverisierbarkeit der Droge, schwierig herzustellen ist, so empfiehlt es sich stets, zwei Bestimmungen von Säure-, Harz-, Gummi- und Verseifungszahl nebeneinander auszuführen und den Durchschnitt beider Bestimmungen als Norm anzugeben.

XII. Die untersuchten Sorten von Galbanum zeigten Säurezahlen 73,5—114,20, Harzzahlen von 107,8—122,5, Gummizahlen von 8,4—16,1 und Verseifungszahlen von 116,2—135,80.

XIII. Auch bei der Bestimmung der Verseifungszahl und ihrer Komponenten: der Harz- und Gummizahl wird das Galbanum in natura, nicht wie früher bloss der alkohollösliche Teil verwendet.

XIV. Auch bei dieser Verseifungsmethode hat das Petrolbenzin wie bei Perubalsam und Ammoniacum die Verseifung begünstigt, da das Galbanum in Petrolbenzin teilweise löslich ist.

XV. Die Gummizahlen sind grossen Schwankungen unterworfen und sind dieselben um so höher, je niedriger die Harzzahlen und umgekehrt sind.

Die Untersuchung von Galbanum gestaltet sich dann folgendermassen:

1. Prüfung nach dem D. A. III;
 2. Verlust bei 100°;
 3. Asche in Prozenten;
 4. Bestimmung der Säurezahl
 5. " " Harzzahl
 6. " " Gummizahl
 7. " " Verseifungszahl
- } nach
K. Dieterich.

Die Bestimmung des alkohollöslichen und unlöslichen Anteils ist durch obige fraktionierte Verseifung überflüssig.

Gleichzeitig verlasse ich die als vorläufig mitgeteilte Untersuchungsmethode von Galbanum zu Gunsten obiger Modifikation.

Die ausser Ammoniacum und Galbanum untersuchten Gummiharze sind in der Studie über Säurezahlen und derjenigen über kalte und fraktionierte Verseifung enthalten und die dabei gemachten Erfahrungen und darauf gegründeten Methoden daselbst genau beschrieben.

Fassen wir unsere umfänglichen Arbeiten über die Balsame, Harze und Gummiharze zusammen, so ergeben sich folgende beachtenswerte Punkte für die Untersuchung derselben:

1. Es ist unter allen Umständen falsch, zur Analyse nur einen Teil des Harzes — beispielsweise nur den alkohollöslichen bei Styrax oder den Gummiharzen — zu verwenden; es müssen vielmehr alle Methoden darauf hinzielen, die Droge selbst verwenden zu lassen, weil sogar Lösen in Alkohol, Äther mit Hilfe von Wärme genügend ist, um Resultate hervorzubringen, welche nicht mehr der ursprünglichen Droge entsprechen.

2. Es sind darum alle Methoden, welche durch Zurücktitration verfahren, welche also das Alkali gleichzeitig als Lösungsmittel und als Bindungsmittel für Säure oder als Verseifungsmittel benützen, als gut zu bezeichnen.

3. Ebenso sind Verseifungsvorschriften auf kaltem Weg meist zuverlässiger, als solche auf heissem Weg, und zwar aus dem Grund, weil Zersetzungsprodukte bei ersterem Weg ausgeschlossen sind.

4. Die allgemeinen von den Fetten übertragenen Methoden sind allerdings für alle Harze anwendbar, aber es muss für jedes Harz die Methode — sei es zur Bestimmung der Säure- oder Ester- oder Verseifungszahl — dem Individuum besonders angepasst und dementsprechend gefasst werden.

5. Betreffs Bestimmung der Ester- und Verseifungszahl ist stets so zu verfahren, dass man einerseits die Säurezahl und anderer seits die Verseifungszahl in zwei getrennten Versuchen feststellt. Die Esterzahl ist dann als Differenz zu berechnen. Die Säurezahl und die Verseifungszahl beide in „einem“ Versuch festzustellen, muss als falsch bezeichnet werden. Da schon die Titration

bei den Harzen durch die dunkel gefärbten Lösungen gewisse Fehlerquellen mit sich bringt, so darf man nicht aus Bequemlichkeit auf den ersten Fehler direkt einen zweiten aufbauen. Verfährt man, wie oben angegeben, so vermindert man die Fehlerquelle.

6. Alle Werte sind auf die wasserhaltige, unveränderte Droge zu berechnen, und nicht wie es üblich war, auf die bei 100° C getrocknete, wasserfreie Droge.

7. Die Jodzahl hat für die Harze untergeordnete Bedeutung und kann wegfallen, in einzelnen Fällen muss sie sogar wegfallen, da sie leicht zu unzutreffenden Resultaten Anlass giebt.

8. Bei allen Titrationen ist in möglichster Verdünnung zu arbeiten und mit dem Wasserzusatz sehr vorsichtig zu verfahren, da im letzteren Fall unter Umständen Zersetzungen eintreten können.

9. Die kalte und fraktionierte Verseifung hat, ebenso wie bei den Fetten, eine Verbesserung in der Harzanalyse hervorgebracht. Der Unterschied gegenüber den Fetten besteht darin, dass letztere durch alkoholische Lauge allein, erstere — soweit kalt verseifbar — nur durch fraktionierte Verseifung, d. h. durch Einwirkung von wässriger und alkoholischer Lauge zusammen oder nacheinander verseift werden.

10. Alle quantitativen Methoden sind qualitativen Prüfungen vorzuziehen.

11. Endlich sei noch erwähnt, dass nur säurehaltige Harze lediglich Säurezahlen, diejenigen mit Ester nur Ester-, die mit beiden Säure- und Esterzahlen liefern können. Verseifungszahlen von esterfreien Harzen sind ebenso wertlos, als Säurezahlen von säurefreien Harzen. So sind Esterzahlen von Copal, Dammar, Sandarak wertlos.

* * *

Wir werden auch im kommenden Jahr den Harzen besondere Aufmerksamkeit widmen und werden auf den neu eingeschlagenen Wegen fortschreiten. Es müssen diese Untersuchungen um so interessanter sein, als gerade in den letzten Jahren die Chemie der Harze durch die wertvollen Arbeiten von Tschirch und seinen

Schülern um ein gutes Stück gefördert worden ist und wir beim Aufstellen von Untersuchungsmethoden nicht völlig mit unbekanntem Gemischen arbeiten müssen. Ebenso können wir es als einen Fortschritt in der Harzchemie begrüßen, dass die Chemische Revue für Harz- und Fettindustrie unter der Leitung von Dr. Rob. Henriques diesen Produkten besondere Aufmerksamkeit durch regelmässige Berichterstattung und Zusammenfassungen der Fortschritte auf diesem Gebiete geschenkt hat.

Vielleicht wird eine grosse Anzahl von Harzen durch alle diese Bestrebungen wieder an das Tageslicht gezogen und medizinisch verwendet; dass nur wenige Harze medizinisches Interesse haben und eine so grosse Anzahl Handelssorten völlig vom Markte verschwunden sind, glauben wir nicht zum geringsten Teil darauf zurückführen zu dürfen, dass gute Untersuchungsmethoden für diese Produkte fehlten und dass man ganz auf den Händler angewiesen war. Dass letztere wechselnde Produkte in den Handel brachten, unterliegt ebenso wenig einem Zweifel, als dass heute ebenfalls noch genügend darin gefälscht wird. Zum Glück haben die Methoden Fortschritte gemacht, sodass die Händler ihre gefälschte Ware nicht mehr so leicht anbringen können, und wir doch relativ reine und vor allem, soweit es bei diesen Naturprodukten möglich ist, konstante Mischungen in die Hände bekommen.

Dass die Harze als Gemenge in ihren Zusammensetzungen schwanken und auch ganz reine Ware nicht immer gleichmässig zusammengesetzt sein kann, ist eine bewiesene Thatsache. Es geht daraus zur Genüge hervor, dass die Normalzahlen für Harze alle nur in Form von „Grenzwerten“ nach oben und unten festgelegt werden können.

Die Methoden, welche nun aus unseren zahlreichen Versuchen hervorgegangen sind, bitten wir in ihrer genauen Fassung und übersichtlich zusammengestellt in der Abt. II. „Methoden“ sub Balsame, Harze und Gummiharze einzusehen.

Schluss der Abt.: Balsame, Harze und Gummiharze.



Bleiverbindungen.

Cerussa.

Es kam im Laufe des Jahres nur ein Posten zur Untersuchung, welcher die nachstehenden normalen Werte lieferte:

Nr.	% Glüh- rückstand	% in HNO_3 unlöslich
1	86,37	0,14

Minium.

Von Bleiglätte kam nur ein Posten zur Untersuchung und lieferte folgende normale Werte:

Nr.	% in HNO_3 unlöslich
1	0,57

Lithargyrum.

Die im Laufe des Jahres untersuchten Sorten ergaben folgende Werte:

Nr.	% Glühverlust	% in Essigsäure unlöslich	Bemerkungen
1	0,394	0,60	} Entsprechen alle den Anforderungen des D. A. III.
2	0,238	0,64	
3	0,402	0,58	
4	0,260	0,50	
5	0,250	0,60	
6	0,400	0,38	
7	0,430	0,36	
8	0,590	0,42	
9	0,390	0,395	
10	0,440	0,515	
11	0,805	0,36	
12	0,325	0,32	
13	0,734	0,28	
14	0,605	0,28	
15	0,631	0,26	
0,238—0,805		0,26—0,64	
Grenzzahlen.			

Zu diesen Zahlen ist etwas besonderes nicht zu bemerken, da sie alle normal sind.

Schluss der Abt.: Bleiverbindungen.



Über eine neue Reaction und einen neuen Körper aus dem Gambir-Catechu.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Bekanntlich befinden sich im Handel unter dem Namen „Catechu“ zwei Extrakte, welche zwar verwandt sind, aber nicht von ein und derselben Pflanze abstammen. Man unterscheidet das eigentliche Catechu, welches durch Auskochen des Splintholzes von *Acacia Catechu* gewonnen wird, und das Gambir-Catechu, welches von *Uncaria Gambir* stammt und das aus den Blättern und jungen Zweigen erhaltene Extrakt darstellt. Während das eigentliche Catechu gewöhnlich als Pegu-Catechu bezeichnet wird, führt das Gambir-Catechu schlechthin den Namen Gambir. Freilich giebt es zwischen diesen Produkten dem äusseren Aussehen nach gewisse Übergänge, die nach Flückiger dadurch entstehen, dass das helle Gambir-Catechu bei unvorsichtiger Behandlung dunkelfarbig und dann dem braunen Pegu-Catechu sehr ähnlich wird. Der Name „terra japonica“ kommt nur dem Gambir zu, da das Pegu-Catechu fälschlicherweise aus dem Grunde so bezeichnet wurde, weil es ebenfalls aus entfernten Gegenden kam. Dem Werte und dem Preise nach steht das Pegu-Catechu über dem Gambir, sodass es angezeigt scheint, Unterscheidungsmerkmale zwischen beiden festzustellen.

Das Deutsche Arzneibuch lässt unter dem einfachen Namen „Catechu“ sowohl das Extrakt von *Acacia Catechu*, als auch dasjenige von *Uncaria Gambir* verwenden. Es leistet mit dieser Lizenz der ohnedies schon leicht vorkommenden Verwechslung des Catechu „Pegu“ und Catechu „citrinum“ Vorschub. Als Identitätsreaktion für Catechu — ohne Angabe für welches — lässt das Deutsche Arzneibuch die alkoholische, sehr verdünnte Extraktlösung mit Eisenchlorid versetzen. Die Reaction auf eisengrünende Gerbstoffe geben allerdings im ersten Moment beide Handelssorten, sehr verschieden aber ist, wie ich zeigen werde, das Verhalten dieser Mischung nach einiger Zeit.

Weiterhin fasst das Deutsche Arzneibuch die Charakteristik des hellen (citrinum = Gambir) und braunen (fuscum = Pegu) Catechu einfach zusammen und sagt: „Bräunliche, innen hellere, zerreibliche Massen oder durch und durch dunkelbraune, bisweilen löcherige, grossmuschelartig brechende Blöcke.“

Der Aschengehalt beider Sorten wird dann auf höchstens 6 % festgesetzt.

*) Pharm. Centralhalle Nr. 52, 1896.

Ich habe mich mit den Unterschieden beider Handelssorten des Pegu-Catechu — als Catechu fuscum im Handel — und des Gambir-Catechu — als Catechu citrinum im Handel — näher beschäftigt und möchte an dieser Stelle nicht nur die dabei gemachten Erfahrungen mitteilen, sondern auch, was sehr nötig ist, eine neue und genaue Fassung des Textes für das Deutsche Arzneibuch vorschlagen.

Zuerst sei eine neue, sehr charakteristische Reaction erörtert, welche ich zufällig fand, als ich die Säure- und Verseifungszahl auf kaltem Wege nach der von mir für Harze erprobten und ausgearbeiteten Methode festzustellen versuchte. Ich sage „versuchte“, denn es gelang mir leider nicht, derartige Zahlen festzulegen, da die Lösung so dunkel war, dass von einem genauen Umschlag, selbst in grosser Verdünnung, nicht die Rede sein konnte. Als ich hierbei nach der von mir an anderer Stelle gegebenen Vorschrift (Ph. C. 37, 832) die Verseifung auf kaltem Wege mit alkoholischem und wässrigem Kali unter Hinzufügung von Petrolbenzin (spez. Gew. 0,700 bei 15° C) bewerkstelligte, bemerke ich, dass das Gambir-Catechu an das oben schwimmende Benzin einen Körper abgab, der in dieser Lösung im auffallenden Lichte eine prachttvolle, sehr intensive und mit der Zeit der Einwirkungsdauer der Lauge bis zu einem gewissen Punkte zunehmende grüne Fluorescenz zeigte. Sieht man in das Gefäss von oben herein, während das Licht auf die Flüssigkeit fällt, so tritt in der im durchfallenden Lichte völlig farblosen Benzinlösung auf dem dunklen Untergrund eine so auffallend starke und zwar grüne Fluorescenz auf, dass man unwillkürlich an die grüne Farbe einer zur Erregung von Röntgen-Strahlen erleuchteten Hittdorf'schen Röhre erinnert wird.

Merkwürdigerweise tritt diese Fluorescenzerscheinung nicht ohne Alkali ein; der in das Benzin übergehende Körper muss demnach erst durch das Alkali abgespalten werden.

Besonders bemerkenswert ist, dass diese Reaction nur das Gambir-Catechu (= citrinum des Handels) giebt, während Pegu-Catechu nicht die geringste Spur eines solchen Körpers mit Alkali abspaltet. Diese äusserst charakteristische Reaction lässt sich zur Unterscheidung beider Sorten und zur Identifizierung des Gambir vorzüglich verwenden. Da ich in der Litteratur, soweit mir dieselbe zur Verfügung stand, Angaben über einen in Lösung fluorescierenden Körper des Gambir nicht finden konnte, so habe ich diesen Körper isoliert und zwar dadurch, dass ich eine grössere Menge des Gambir mit wässriger Normal-Kalilauge löste und nach längerem Stehen mit Petrolbenzin ausschüttelte. Schon nach kurzer Zeit trat in der Benzinschicht die Fluorescenz auf und nahm immer mehr zu. Nach dreimaligem Ausschütteln war der fluorescierende Körper in das Benzin übergegangen, sodass beim letzten Ausschütteln eine Fluorescenz nicht mehr beobachtet wurde.

Ich verdunstete die intensiv fluorescierende Benzinlösung vorsichtig zur Trockne und erhielt eine harzige Masse, welche allerdings der Quantität nach sehr gering war. Die Masse wurde bald hart und spröde, blieb amorph und erwies sich als stickstofffrei. Ein alkaloidartiger Körper, überhaupt

eine stickstoffhaltige Base, welche durch das Alkali in Freiheit gesetzt wurde, liegt demnach nicht vor. Es scheint mir vielmehr ein stickstofffreies Spaltungsprodukt, eines im Catechu als Doppelverbindung vorkommenden Produktes vorzuliegen. Dass thatsächlich dieser interessante Körper erst durch Abspaltung vermittelt Kalilauge entsteht, bewies ich dadurch, dass ich das Gambir ohne Alkali mit Benzin auszog. Dieses Benzin fluorescierte nicht im geringsten, sowie ich jedoch zu der Mischung von Gambirextrakt und Benzin Alkali: Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak zusetzte, trat die Fluorescenz nach dem Umschütteln im Benzin auf. Auch schien es mir, als ob Ammoniak noch besser wirkte als Kalilauge, denn das mit Ammoniak durch das Benzin aufgenommene Spaltungsprodukt zeigte in Lösung die entschieden intensivste Fluorescenz. Dass der von mir isolierte Körper thatsächlich der Träger und die Ursache der Fluorescenzerscheinung war, konnte ich daraus beweisen, dass der Körper auch im Alkohol, Chloroform, Äther, Petroläther löslich war und dann ebenso wieder dieselben Fluorescenzerscheinungen in diesen verschiedenen Lösungsmitteln zeigte. Am intensivsten fluorescierte die alkoholische Lösung. In Wasser war der Körper unlöslich. Er verbrannte leicht und roch dabei sehr stark nach verbranntem Kautschuk.

Ich habe drei Sorten Gambir auf diesen Körper hin untersucht und ihn jedesmal wieder durch Fluorescenzerscheinungen nachweisen können. Dem gegenüber verhalten sich die Pegu-Catechusorten völlig entgegengesetzt. Dieselben geben unter keinen Umständen obige charakteristische Erscheinung.

Ich habe weiterhin eine stattliche Anzahl von Harzen, Gummiharzen, Balsamen, Extrakten etc. auf diese Reaction geprüft und konnte in keinem einzigen der folgenden Produkte einen fluorescierenden Körper, welcher durch Alkali abgespalten wurde, nachweisen.

Ich zog zur Prüfung folgende Produkte heran:

- Perubalsam (8 reine und 20 verfälschte Balsame),
- Ammoniacum (8 reine und 12 verfälschte Sorten),
- Galbanum (8 reine und 16 verfälschte Sorten),
- Mastix (4 Sorten),
- Bdellium (3 Sorten),
- Myrrha (6 reine und 2 verfälschte Sorten),
- Lactucarium (5 Germanicum-, 2 Anglicum-Sorten, 1 Gallicum-Sorte),
- Sanguis Draconis (4 Palmen- und 3 socotrinische Sorten),
- Euphorbium (5 Sorten),
- Gutti (5 Sorten),
- Olibanum (6 reine, 6 verfälschte Sorten),
- Colophonium (4 Sorten),
- Tacamahaca (2 Sorten),
- Asa foetida (1 Sorte),
- Dammar (8 reine Sorten, 2 verfälschte),

Guajakharz (1 Sorte),
 Sandarak (3 Sorten),
 Gummi Arabicum (4 reine, 4 verfälschte Sorten),
 Blauholzextrakt (2 Sorten),
 Kastanienextrakt
 Quercitronextrakt
 Knoppernextrakt
 Rotholzextrakt
 Sandelholzextrakt
 Kino
 Aloë hepatica und
 Aloë capensis

} (je eine Sorte).

Da ich bei keinem dieser Körper die Fluorescenzreaktion erhielt, so glaube ich, obige Reaction für Gambir allein als charakteristisch bezeichnen zu dürfen.

Weitere Unterschiede zwischen beiden Catechusorten sind folgende:

Kocht man Gambir in alkoholischer Lösung mit starker Salzsäure (circa 10 Tropfen auf 10 ccm einer 2prozentigen Lösung), so färbt sich die hellrote Lösung nach 10 Minuten im Dampfbade blutrot. Pegu-Catechulösung hat schon eine rote Farbe, die nach dem Kochen mit Salzsäure und Zusatz von Wasser fast verschwindet, was bei Gambir nicht der Fall ist.

Auch im Verhalten gegen Eisenchlorid zeigen beide Sorten grosse Unterschiede.

Gambir wird in verdünnter alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid ebenso grün wie Pegu-Catechu; letzteres wird aber fast gleichzeitig missfarbig und braun und giebt einen Niederschlag, der dunkelbraun aussieht und mit Alkalien blauviolett wird. Die grüne Farbe beim Gambir, wie sie Eisenchlorid hervorruft, bleibt viel länger bestehen, ist auch weit heller und intensiver, als diejenige des Pegu-Catechu.

Eisenoxydulsalze färben die Lösung von Gambir grün, diejenige von Pegu-Catechu grau und erzeugen einen missfarbigen Ton.

Alkoholische Kalilauge bringt in der verdünnten spirituösen Lösung des Pegu-Catechu sofort eine violette Fällung hervor, während bei einer Lösung von Gambir unter denselben Umständen nur eine gelbweisse Fällung eintritt. Kocht man beide alkalische Flüssigkeiten nebeneinander im Dampfbade, so scheidet sich beim Pegu-Catechu sofort ein schwarzer Harzniederschlag aus, während die überstehende Schicht blutrot gefärbt ist. Gambir zeigt ein ganz anderes Verhalten, indem die Flüssigkeit beim Kochen nicht klar wird, sondern trübe, jedoch hellfarbig bleibt.

Im allgemeinen unterscheiden sich beide Catechusorten schon durch ihre Löslichkeit. Das Gambir ist leicht und völlig klar in Alkohol — wenn auch nur teilweise — löslich, das Pegu-Catechu löst sich weit schwerer, dunkler und trübe. In Wasser ist letzteres dafür leichter löslich, als ersteres.

Neben einer Bestimmung der pflanzlichen Reste lässt das Deutsche Arzneibuch noch eine Aschebestimmung ausführen und giebt als Grenze 6% Asche an. Diese Zahl ist meinen Erfahrungen nach zu hoch gegriffen und entspricht schon deshalb nicht den Thatsachen, weil Gambir im allgemeinen viel aschereicher ist als Pegu-Catechu. 6% Asche habe ich aber nicht einmal bei einer geringen Handelssorte von Gambir gefunden. Ein einigermaßen gutes, für pharmazeutische Zwecke brauchbares und zur Prüfung nach dem Arzneibuch qualifizierbares Gambir darf nicht über 5% Asche, ein Pegu-Catechu nicht über 4% Asche haben. Flückiger führt für Gambir 2,6 bis 3,75% und für Pegu-Catechu sogar nur 0,6% Asche an.

Ich habe mehrere Handelssorten auf Asche untersucht und folgenden Prozentgehalt gefunden:

I.		Asche
Catechu citrinum (Gambir)	in cubulis . . .	4,20%
" "	" pulveratum . . .	4,48 "
" "	" in massa . . .	4,6 "
II.		
Catechu fuscum (Pegu)	2,42 "
" "	" pulveratum . . .	4,25 "

Das als „pulveratum“ bezeichnete Catechu zeigt einen zu hohen Aschegehalt gegenüber dem „in massa“. Im Übrigen geht aus diesen Zahlen hervor, dass die Werte, wie 5% Asche für Gambir, und 4% Asche für Pegu-Catechu reichlich hoch genug sind, um der Wirklichkeit zu entsprechen. In keinem Falle ist es richtig, wie das Deutsche Arzneibuch es durchführt, diese beiden Sorten als gleichgeartet und gleichwertig zu behandeln und zwei so verschiedene Körper „einer“ Prüfung und Identitätsreaction zu unterwerfen.

Ich fasse auf Grund meiner Versuche über Catechu die Identitäts- und Prüfungsmethode folgendermassen:

Catechu.

„Das sowohl aus den Blättern von *Uncaria Gambir* gewonnene und Gambir = *Catechu citrinum* genannte Extrakt, als auch das aus dem Splintholz der *Acacia Catechu* gewonnene und Pegu-Catechu = *Catechu fuscum* genannte Extrakt.

Gambir-Catechu stellt erdige weissliche Massen dar, die mit Glycerin angerieben bei 200maliger Vergrösserung krystallinisch erscheinen. Der Geschmack ist bitterlich, zuletzt süsslich. Eisenchlorid ruft in der verdünnten, weingeistigen Lösung eine grüne Färbung hervor, die nicht sofort in Braun übergeht.

Versetzt man 3g Gambir mit 25ccm wässriger Normal-Kalilauge, 100ccm Wasser und 50ccm Benzin von spez. Gew. 0,700 und schüttelt einige Male im Scheidetrichter um, so zeigt nach Trennung beider

Schichten das Benzin im auffallenden Lichte eine mit der Einwirkungsdauer der Lauge zunehmende intensiv grüne Fluorescenz.

Die beim Kochen von 20 Teilen Gambir mit 200 Teilen Weingeist zurückbleibenden Pflanzenteile dürfen, bei 100° getrocknet, nicht mehr als 3 Teile betragen.

100 Teile Gambir dürfen nicht mehr als 5 Teile Asche hinterlassen.

Pegu-Catechu stellt dunkelbraune Massen oder Blöcke von grossmuscheligen Bruch dar, die mit Glycerin angerieben bei 200maliger Vergrößerung mehr oder weniger krystallinische Struktur zeigen.

Eisenchlorid ruft in der verdünnten, weingeistigen Lösung eine grüne Farbe hervor, die sofort in Braun übergeht. Der hierauf entstehende Niederschlag wird mit Alkalien blauviolett.

Pegu-Catechu zeigt in alkalischer Lösung keinesfalls die Fluorescenzreaction des Gambir.

Die pflanzlichen Rückstände, wie oben bestimmt, dürfen 3 Teile nicht überschreiten, die Asche von 100 Teilen Pegu-Catechu nicht mehr als 4 Teile betragen.“

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die Tinctura Catechu und ihre Beschreibung durch das Deutsche Arzneibuch. Auch hier ist der Text unklar und den Thatsachen nicht entsprechend. Das Deutsche Arzneibuch bezeichnet die Tinctura Catechu als dunkelrotbraun und giebt eine Reaction mit Eisenchlorid und Kaliumchromatlösung an. Die Farbenbeschreibung und die Eisenchlorid-Reaction in dieser Fassung sind für eine aus Pegu-Catechu dargestellte Tinctur, die Kaliumchromat-Reaction für eine aus Gambir-Catechu bereitete Tinctur zutreffend.

Da das Deutsche Arzneibuch sowohl Gambir-, als Pegu-Catechu zulässt, müsste auch hier eine getrennte Identifizierung der aus verschiedenem Material hergestellten Tincturen stattfinden. Obendrein ist die Eisenchlorid-Reaction und vor allem die Kaliumchromat-Reaction durchaus unsicher, wenn sie, wie das Arzneibuch vorschreibt, mit der Tinctur selbst ausgeführt wird. Die aus Pegu-Catechu hergestellte Tinctur ist schon so dunkelbraun, dass es nicht gut möglich ist, eine eintretende Rotfärbung ohne vorheriges Verdünnen zu beobachten. Ausserdem giebt die Tinctur direkt mit Kaliumchromat eine rotviolette Fällung. Die Gambirtinctur giebt nach der Verdünnung mit gleichen Teilen Wasser mit Eisenchlorid eine grüne haltbare Färbung und mit Kaliumchromatlösung nach dem Erwärmen im Dampfbad eine sehr schöne dunkelrote Farbe. Man ersieht hieraus, dass die Beschreibung der Tinctur im Arzneibuch nicht nur ungenau, sondern zum Teil falsch ist und den Thatsachen nicht entspricht.

Es ist in erster Linie nötig, bei allen Prüfungen, seien sie für eine aus Gambir- oder Pegu-Catechu hergestellte Tinctur, das Untersuchungsmaterial mit gleichen Teilen Wasser zu verdünnen und dann erst das Reagens zuzusetzen. Zur Unterscheidung von Pegu- und Gambir-Catechutinctur lässt sich wieder die von mir oben beschriebene Fluorescenzerscheinung heranziehen. Man verdünnt 20 ccm der Tinctur mit 80 ccm Wasser, fügt 5% Natronlauge, 50 ccm Benzin hinzu und

schüttelt gut um. Die aus Gambir hergestellte Tinctur zeigt wieder durch das Benzin die grüne Fluorescenz, während die Pegu-Catechutinctur keinerlei Reaction beobachten lässt.

Ich habe von Pegu-Catechutinctur auch Säure- und Verseifungszahlen festgestellt (vergl. auch Ph. C. **37**, Nr. 42) und fand als Säurezahlen 22,12 bis 22,68 und als Verseifungszahlen 79,80 bis 82,00 (Verhältnis 1:3,5).

Ich gebe der Charakteristik von Tinctura Catechu folgende Fassung als Ersatz der mangelhaften Beschreibung im Deutschen Arzneibuch:

Tinctura Catechu.

„Zu bereiten entweder aus einem Teil grob gepulverten Pegu-Catechu mit fünf Teilen verdünntem Weingeist oder aus einem Teil grob gepulverten Gambir-Catechu mit fünf Teilen verdünntem Weingeist.

Die Pegu-Catechutinctur sei von dunkelbrauner Farbe und in dünner Schicht durchsichtig, ohne hervortretenden Geruch, von sehr zusammenziehendem Geschmack und saurer Reaction. 10 ccm Tinctur zeigen mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt eine schmutzigrüne Farbe. 10 ccm Tinctur mit gleichen Teilen Wasser verdünnt und mit 10 Tropfen Kaliumchromatlösung im Dampfbade erhitzt zeigen eine Zunahme der schon bestehenden Rotfärbung.

Die Gambir-Catechutinctur sei von hellrotbrauner Farbe und schon unverdünnt durchsichtig. 10 ccm Tinctur zeigen nach Verdünnung mit gleichen Teilen Wasser durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung eine länger bleibende Grünfärbung. Dieselbe Menge obiger Verdünnung wird beim Erhitzen mit 10 Tropfen Kaliumchromatlösung im Dampfbade dunkelkirschrot. Schüttelt man 20 ccm Tinctur mit 80 ccm Wasser, 5 ccm Natronlauge und 50 ccm Benzin, so zeigt das Benzin schon nach kurzer Zeit im auffallenden Lichte eine intensiv grüne Fluorescenz.“

Seit dem Erscheinen obiger Veröffentlichung ist es uns gelungen, diesem interessanten fluorescierenden Körper näher zu treten und werden wir uns demnächst gestatten, über die Resultate zu berichten. Die vorstehende Abhandlung sollte in erster Linie den Zweck haben, die unbrauchbare Fassung des Deutschen Arzneibuchs richtig zu stellen.

Interessant ist es, dass nach den neueren Forschungen von M. Körner*) auch ein anderer pflanzlicher Körper und zwar ein dem Catechu völlig fernstehender, nämlich die Agaricinsäure, eine Fluorescenz und zwar eine blaue zeigt. Freilich zeigt dieser Körper die Fluorescenz direkt und zwar in wässriger Lösung.

*) Pharm. Ztg. 1896, 638.

Colla piscium.

Es wurde im Laufe des Jahres nur ein grosser Posten eingethan; derselbe ergab folgende Werte:

Nr.	% Feuchtigkeit	% in Wasser unlöslichen Rückstand
1	20,59	21,96—22,70

Die Zahlen sind normal; selbstredend sehen wir bei der Beurteilung auf eine möglichst weisse und geruchlose Ware, die so wenig als möglich wasserunlöslichen Rückstand und wenig Feuchtigkeit enthält.



Fette und Öle nebst Fettsäuren und Ölsäuren.

A. Fette und Fettsäuren.

Es sind im Laufe des Jahres über Fette und Fettsäuren aus dem hiesigen Laboratorium folgende beide Originalarbeiten hervorgegangen:

Untersuchung von reinen und verfälschten Fetten durch Bestimmung der Kritischen Temperatur.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

In Nr. 32 der Pharm. Zeitung teilt Dr. Weiss eine — wenn auch nicht ganz neue — Methode zur Untersuchung von Fetten mit, indem er empfiehlt, die Kritische Temperatur derselben zu bestimmen. Unter der Kritischen Temperatur (der Name dürfte nicht glücklich gewählt sein, da mit Kritischer Temperatur — wenn auch bei Gasen — in der Chemie schon etwas Anderes bezeichnet wird) versteht Weiss den Temperaturgrad, bei welchem sich 5 g Fett, in einer Mischung von je 10 cem Alkohol (90 %) und Äther heiss gelöst, wieder ausscheiden. Die Firma Büchler in Breslau hat zu diesem Zwecke Flaschen mit eingeschliffenem Thermometer konstruiert, welche den Druck der erhitzten Alkohol-Äthermischung bis 60° C aushalten und durch Bajonettverschluss der Verdunstung von Äther entgegenwirken. Wenn diese Flaschen, ich benutzte 4 Stück, auch noch der Vervollkommnung bedürfen, da die Thermometer nicht sorgfältig genug eingeschliffen sind und die Ränder am Flaschenhals bei der Erwärmung leicht abspringen, so ist trotzdem mit einiger Übung das Arbeiten als bequem zu bezeichnen.

Weiss hat Butter, Öle, Wachssorten auf diese Art untersucht und Zahlen angegeben, welche ziemlich mit den von mir gefundenen übereinstimmen. Leider ist die Anzahl der von Weiss untersuchten Fette nur klein und die Beurteilung und Brauchbarkeit der Weiss'schen

*) Pharm. Centralhalle Nr. 31, 1896.

Methode für Verfälschungen noch nicht ausprobiert. Ich habe es unternommen, die Fette und Wachssorten in weit grösserer Zahl, wie sie in der Originalarbeit aufgeführt sind, nach der Weiss'schen Methode zu untersuchen und habe gleichfalls die Kritische Temperatur bei einer stattlichen Anzahl von Verfälschungen bestimmt, sodass ich in der Lage bin, über die Brauchbarkeit dieser Methode ein Urteil zu fällen.

Ich gestatte mir die einzelnen untersuchten Fette, Öle, Wachssorten etc. aufzuführen und die nötigen Bemerkungen daran zu knüpfen resp. dort zum Vergleich die von Weiss erhaltenen Zahlen beizufügen, wo solche in der Originalarbeit verzeichnet sind.

Zur praktischen Ausführung möchte ich noch bemerken, dass nach dem Abwägen von 5 g des betreffenden Fettes und Hinzufügen von 10 ccm Alkohol 90 % und Äther der Bajonettverschluss noch verparaffiniert wurde und die Erhitzung nur so lange fortgesetzt wurde, bis eben die Lösung erfolgt war. Die Flasche wurde nun durch Umschwenken unterkühlt, bis die Ausscheidung, welche sich durch die vorher eintretende Opalescenz und Auftreten von Wolken in der Flüssigkeit anzeigt, mit einem Male erfolgte. Ein ruhiges Hinstellen ist keinesfalls praktisch, da die Ausscheidung nur allmählich und nicht völlig präzise eintritt.

I. Kritische Temperatur reiner Materialien.

1. *Adeps suillus D. A. III.*

Gef. Krit. Temperaturen: 39°, 39,5°, 41,5°, 41°, 40°, 40,3°, 40°, 41°, 41,3°, 41°, 39,9°, 39,9°, 40,5°, 39°.

Grenzzahlen: 39°—41,3° nach K. Dieterich.

„ 39° „ Dr. Weiss.

2. *Adeps suillus, amerikanisch.*

Gef. Krit. Temperaturen: 33°, 33°, 33°.

Grenzzahlen: 33° nach K. Dieterich.

„ — „ Dr. Weiss.

3. *Adeps Lanae.*

Gef. Krit. Temperatur: 44,5°.

Grenzzahlen: 44,5° nach K. Dieterich.

„ — „ Dr. Weiss.

4. *Cera alba.* Krit. Temperatur nicht bestimmbar, da die nach Weiss angefertigten Flaschen resp. dessen Thermometer nur bis 60° gehen, während weisses Wachs erst bei einer höher liegenden Temperatur in Äther-Alkohol löslich zu sein scheint.

Deshalb unter Anwendung von nur 1 g versucht, jedoch ohne Resultat, da nur allmähliche Ausscheidung eintritt.

5. *Cera flava.* Bestimmung aus demselben Grund, wie bei *Cera alba* nicht möglich. Weiss giebt als

Gef. Krit. Temperaturen: 64°—68° an, bemerkt aber gleichfalls, dass die Bestimmung ungenau ist, da nur eine allmähliche Ausscheidung erfolgt.

6. *Cera japonica*.
 Gef. Krit. Temperaturen: 28,5⁰, 28,3⁰, 28,0⁰, 28,5⁰, 28,5⁰.
 Grenzzahlen: 28,0⁰—28,5⁰ nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
 Ausscheidung nicht völlig präcis, da zuerst Körnchen ausfallen.
7. *Cetaceum*.
 Gef. Krit. Temperatur: 31,7⁰.
 Grenzzahlen: 31,7⁰ nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
 Ausscheidung nicht völlig präcis, sondern allmählich.
8. *Lanolin*.
 Gef. Krit. Temperatur: 55⁰.
 Grenzzahlen: 55⁰ nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
9. *Oleum Gossypii*. Cotton-Baumwollsamensöl **1895**.
 Gef. Krit. Temperatur: 26,5⁰.
 Grenzzahlen: 26,5⁰ nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
10. *Oleum Gossypii*. Cotton-Baumwollsamensöl **1884**.
 Nicht bestimmbar.
11. *Himbeerkernelöl*.
 Gef. Krit. Temperatur: 20⁰.
 Grenzzahlen: 20⁰ nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
12. *Oleinum album*.
 Krit. Temperatur nicht bestimmbar.
13. *Oleinum flavum*.
 Krit. Temperatur nicht bestimmbar.
14. *Oleum Amygdalarum dulcium D. A. III*.
 Gef. Krit. Temperatur: 33,5⁰.
 Grenzzahlen: 33,5⁰ nach K. Dieterich.
 „ 32,2⁰ „ Dr. Weiss.
15. *Oleum Amygdalarum gallicum*.
 Gef. Krit. Temperatur: 33,5⁰.
 Grenzzahlen: 33,5⁰ nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
16. *Oleum Arachidis*.
 Gef. Krit. Temperatur: 26,0⁰.
 Grenzzahlen: 26,0⁰ nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
17. *Oleum Arachidis 1884, hell*.
 Gef. Krit. Temperatur: 21,4⁰.
 Grenzzahlen: 21,4⁰ nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.

18. *Oleum Arachidis 1884, dunkel.*
 Krit. Temperatur nicht bestimmbar.
19. *Oleum Cacao.*
 Gef. Krit. Temperaturen: 44,2^o, 44,7^o, 42,0^o, 42,1^o, 42,3^o,
 42,5^o, 42,5^o, 42,0^o, 42,5^o.
 Grenzzahlen: 42,0^o—44,7^o nach K. Dieterich.
 „ 43,0^o „ Dr. Weiss.
20. *Oleum Cocos.*
 Krit. Temperatur nicht bestimmbar.
21. *Oleum Cucurbitae.*
 Gef. Krit. Temperatur: 25,0^o.
 Grenzzahlen: 25,0^o nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
22. *Oleum Fagi sylvestris.*
 Gef. Krit. Temperatur: 32,8^o.
 Grenzzahlen: 32,8^o nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
23. *Oleum Jecoris aselli album.*
 Gef. Krit. Temperaturen: 35,4^o, 34,4^o, 36,0^o.
 Grenzzahlen 34,4^o—36,0^o nach K. Dieterich.
 „ 34,2^o „ Dr. Weiss.
24. *Oleum Jecoris aselli citrinum.*
 Gef. Krit. Temperatur: 28,2^o.
 Grenzzahlen: 28,2^o nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
25. *Oleum Lini.*
 Gef. Krit. Temperatur: 23,5^o.
 Grenzzahlen: 23,5^o nach K. Dieterich.
 „ 23,5^o „ Dr. Weiss.
26. *Oleum nucum Juglandis.*
 Gef. Krit. Temperatur: 21,9^o.
 Grenzzahlen: 21,9^o nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.
27. *Oleum Nucistae.*
 Krit. Temperatur nicht bestimmbar, da überhaupt keine klare
 Lösung eintritt, sondern die Mischung trübe bleibt.
28. *Oleum Olivarum provinciale oo.*
 Gef. Krit. Temperatur: 35,4^o.
 Grenzzahlen: 35,4^o nach K. Dieterich.
 „ 34,9^o „ Dr. Weiss.
29. *Oleum Olivarum viride.*
 Gef. Krit. Temperaturen: 30,0^o, 30,3^o, 30,5^o, 30,0^o, 30,5^o,
 30,5^o, 30,0^o, 30,5^o.
 Grenzzahlen: 30,0^o—30,5^o nach K. Dieterich.
 „ — „ Dr. Weiss.

30. *Oleum Olivarum viride cum oleo Ricini.*
 Gef. Krit. Temperatur: 25,0°.
 Grenzzahlen: 25,0° nach K. Dieterich.
 " — " Dr. Weiss.
31. *Oleum Olivarum album.*
 Gef. Krit. Temperatur: 25,4°.
 Grenzzahlen: 25,4° nach K. Dieterich.
 " — " Dr. Weiss.
32. *Oleum Papaveris.*
 Gef. Krit. Temperatur: 27,0°.
 Grenzzahlen: 27,0° nach K. Dieterich.
 " 28,4° " Dr. Weiss.
33. *Oleum Ricini.*
 Krit. Temperatur nicht bestimmbar.
34. *Oleum Raparum.*
 Gef. Krit. Temperatur: 46,7°.
 Grenzzahlen: 46,7° nach K. Dieterich.
 " 40,0° " Dr. Weiss.
35. *Oleum Sesami.*
 Gef. Krit. Temperatur: 33,0°.
 Grenzzahlen: 33,0° nach K. Dieterich.
 " — " Dr. Weiss.
36. *Palmöl.*
 Krit. Temperatur nicht bestimmbar, da nur allmähliche Aus-
 scheidung erfolgt.
37. *Paraffinum solidum.*
 Krit. Temperatur nicht bestimmbar.
38. *Paraffinum liquidum album.*
 Krit. Temperatur nicht bestimmbar.
 Weiss giebt für dasselbe 66,0° an.
39. *Paraffinum liquidum flavum.*
 Krit. Temperatur nicht bestimmbar.
40. *Presstalg.*
 Gef. Krit. Temperaturen: 41,6°, 44,8°, 45,0°, 45,0°.
 Grenzzahlen: 41,6°—45,0° nach K. Dieterich.
 " — " Dr. Weiss.
41. *Rindstalg, deutsch.*
 Gef. Krit. Temperaturen: 41,5°, 41,0°, 40,6°.
 Grenzzahlen: 40,6°—41,5° nach K. Dieterich.
 " 42,0° " Dr. Weiss.
42. *Rindstalg, australisch.*
 Gef. Krit. Temperatur: 37,5°.
 Grenzzahlen: 37,5° nach K. Dieterich.
 " — " Dr. Weiss.

43. *Hammeltalg, deutsch.*

Gef. Krit. Temperaturen: 41,0°, 42,9°, 40,9°, 43,0°, 43,0°,
42,9°, 41,0°, 41,0°, 40,9°, 41,0°, 41,0°, 41,7°, 41,9°, 41,7°,
41,7°, 42,0°.

Grenzzahlen 40,9°—430° nach K. Dieterich.

— „ Dr. Weiss.

44. *Hammeltalg, australisch.*

Gef. Krit. Temperatur: 43,5°.

Grenzzahlen: 43,5° nach K. Dieterich.

— „ Dr. Weiss.

45. *Vaselinum flavum.*

Krit. Temperatur nicht bestimmbar.

Im allgemeinen stimmen diese Zahlen mit den von Weiss gefundenen — soweit bei der geringen Anzahl von Fetten, wie sie Weiss untersuchte, ein Schluss möglich ist — überein.

Die Werte einzelner Materialien sind Schwankungen bis zu 3 und 4 Grad unterworfen und kann die Bestimmung der Kritischen Temperatur nur eine beschränkte Anwendung finden; besonders geeignet erscheint sie für Öle und Fette, während feste Körper, Wachse etc. durch ihre schwere Löslichkeit in Äther-Alkohol so gut wie keine Resultate gaben.

Eine weitere interessante, allerdings gegen die Brauchbarkeit der Methode sprechende Thatsache ist die, dass die Kritische Temperatur je nach dem Alter des betreffenden Öles sinkt oder sich durch die dunklere Farbe nicht mehr bestimmen lässt und dass ein und dasselbe Öl frisch gepresst und einige Jahre alt ganz verschiedene Zahlen liefert. Die Kritische Temperatur scheint demnach vom Alter des Untersuchungsmaterials beeinflusst zu sein und das ist bei den ohnedies geringen Unterschieden der einzelnen Öle und den zum Teil ziemlich weit liegenden Grenzzahlen eine Thatsache, die die Verwendung der Kritischen Temperatur in ungünstigem Licht erscheinen lässt. Trotz dieser zahlreichen gegen 100 Bestimmungen reiner Materialien wäre ein Urteil zu verfrüht, bevor nicht die Brauchbarkeit der Weiss'schen Methode bei Verfälschungen erprobt wurde. Ich stellte mir für diesen Zweck gegen 60 Verfälschungen derselben oben untersuchten Fette mit den gebräuchlichsten und für eine Untersuchung wichtigsten Materialien her und bestimmte die Kritische Temperatur.

II. Kritische Temperatur von verfälschten Materialien.

1. *Adeps suillus D. A. III* (Krit. Temp: 39,0—45,0 nach K. D., 39,0 nach W.)

verfälscht mit:	Krit. Temp.
a) Oleum Sesami 5%	32,0°
b) Paraffinum liquidum 5%	33,5°
c) Paraffinum 5%	34,5°
d) Sebum bovinum 5%	31,9°
e) „ olive 5%	31,7°
f) Presstalg 50%	33,6°

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass Verfälschungen von schon 5% die Kritische Temperatur deutlich herabdrücken und speziell Rindstalg und Hammeltalg auf diese Weise leicht nachgewiesen werden können. Jedenfalls ist eine unter 39,0° liegende Kritische Temperatur bei Schweinefett auffällig und mahnt zur Vorsicht. Schmelzpunkt, Refraktometerzahl, Jodzahl, Löslichkeitsverhältnisse werden dann im Verein mit der Kritischen Temperatur ein massgebendes Urteil gestatten.

2. *Adeps suillus, amerikanisch* (Krit. Temp. 33,0° nach K. D.)

verfälscht mit	Krit. Temp.
a) Sebum bovinum 10%	38,2°
b) Fettsäuren aus ersteren und letzteren liessen eine Bestimmung nicht zu.	

Ein Zusatz von Rindstalg erhöht demnach die kritische Temperatur im Gegensatz zu deutschem Schweinefett, bei welchem ein Zusatz von Rindstalg die Kritische Temperatur herabdrückt.

3. *Oleum Amygdalarum dulcium* (Krit. Temp.: 33,5° nach K. D., 32,2° nach W.)

verfälscht mit:	Krit. Temp.
a) Oleum Lini 5%	33,5°
b) Oleum Papaveris 5%	37,7°
c) Oleum Olivarum I 5%	33,9°
d) Oleum Sesami 5%	32,9°
e) Paraffinum liquidum 5%	33,8°

Man ersieht aus den erhaltenen Zahlen, dass bei der Untersuchung von Mandelöl die Kritische Temperatur völlig unbrauchbar ist, da die verschiedensten Zusätze gar keine oder nur sehr minimale Änderungen in der Zahl hervorbringen.

4. *Oleum Arachidis* (Krit. Temp. 21,0°—26,0° nach K. D.)

verfälscht mit:	Krit. Temp.
a) Acidum oleïnicum 10%	28,0°
b) Oleum Cotton 10%	33,1°
c) Oleum Sesami 10%	35,1°
d) „ „ 30%	34,4°

Die erhaltenen Werte sind sämtlich höher; sogar bedeutend höher bei b, c und d, als bei reinem Arachisöl. Es wird also hier für die erwähnten Verfälschungen die Kritische Temperatur eine gute Handhabe zur Beurteilung auf Reinheit liefern.

5. *Oleum Cacao* (Krit. Temp.: 42,0°—44,7° nach K. D., 43,0° nach W.)

verfälscht mit:	Krit. Temp.
a) Sebum ovile 5%	42,0°
b) Adeps 5%	42,4°
c) Sebum bovinum	42,5°

Bei dem sehr wichtigen und häufig verwendeten Oleum Cacao bietet demnach die Kritische Temperatur keine Handhabe zum Nachweis von Verfälschungen, da die für reines Kakaoöl geltenden Zahlen überhaupt nicht von zugesetzten Materialien beeinflusst werden.

6. *Oleum Jecoris aselli* (Krit. Temp.: 28,2°—36,0° nach K. D., 34,0° nach W.)

verfälscht mit:	Krit. Temp.
a) Oleum Sesami 5 ‰	35,5° 35,6°

Für Leberthran gilt dasselbe, wie unter 5 für Kakaöl Gesagte.

7. *Oleum Olivarum provinciale oo* (Krit. Temp. 35,4° nach K. D., 34,9° nach W.)

verfälscht mit:	Krit. Temp.
a) Oleum Arachidis 5 ‰	32,0°
b) „ „ 10 „	32,4°
c) „ „ 20 „	32,2°
d) Oleum Sesami 5 „	31,5°
e) „ „ 10 „	31,5°
f) „ „ 20 „	31,5°

Die Zahlen zeigen deutlich, dass durch Verfälschungen die Kritische Temperatur beim Olivenöl sinkt, allerdings in nur sehr geringem Masse, sodass, in Anbetracht des Einflusses, den das Alter des Öles auf die Zahl ausübt, ein massgebendes Urteil allein auf Grund einer um 2 Grad von der Norm verschiedenen Temperatur sehr gewagt erscheint. Es bietet auch hier die Kritische Temperatur keine Verbesserung der bisher üblichen Untersuchungsmethoden.

8. *Oleum Olivarum II* (Krit. Temp.: 30,0° bis 35,4° nach K. D.)

verfälscht mit:	Krit. Temp.
a) Oleum Arachidis 5 ‰	—
b) „ „ 10 „	—
c) „ „ 20 „	—

Während das unverfälschte Oleum Olivarum II eine Kritische Temperatur zu bestimmen gestattet, ist es bei dieser Verfälschung nicht möglich. Erfolgt also eine klare Lösung beim Erwärmen nicht, so ist ein Schluss auf Verfälschung mit Arachisöl berechtigt.

9. *Oleum Nucistae* (Bestimmung nicht möglich).

Weder das reine Öl, noch damit hergestellte Verfälschungen mit Sesamöl, Olivenöl, Adeps, Sebum ovile, Sebum hovinum ergaben eine Kritische Temperatur, da in keinem Falle Lösung erfolgte. Die Kritische Temperatur ist also auch für diese viel gebrauchte Droge unbrauchbar.

10. *Oleum Ricini*.

Weder das reine, noch die Verfälschungen mit Oleum Olivarum und Oleum Sesami liessen die Bestimmung der Kritischen Temperatur zu.

11. *Sebum bovinum* (Krit. Temp.: 40,6°—41,5° nach K. D., 42,0° nach W.)

	verfälscht mit:	Krit. Temp.
a)	Cera japonica 1 0/0	41,0°
b)	„ „ 5 „	38,8°
c)	„ „ 10 „	38,0°
d)	„ „ 20 „	36,7°
e)	Cottonöl 50 „	33,0°

Ich habe schon in Nr. 30 der pharmazeutischen Centralhalle darauf hingewiesen, dass bei der von Cracau erwähnten, wenn auch unwahrscheinlichen Verfälschung des Rindstalg mit Japanwachs die Kritische Temperatur ein gutes Kriterium bildet und die Zahl bei Vorhandensein von Japanwachs herabgedrückt wird.

12. *Oleum Rapae* (Krit. Temp. 46,7° nach K. D., 40,0° nach W.)

	verfälscht mit	Krit. Temp.
a)	Cottonöl 5 0/0	44,0°
b)	„ 10 „	44,0°
c)	„ 20 „	44,0°
d)	Oleum Sesami 5 0/0	43,5°
e)	„ „ 10 „	43,5°
f)	„ „ 20 „	43,5°
g)	Oleum Olivarum II 5 0/0	44,0°
h)	„ „ II 10 „	43,0°
i)	„ „ II 20 „	45,0°

Auch beim Rüböl, welches für Zoll- und Steuerbehörden auf Reinheit untersucht werden muss, ist die Kritische Temperatur nicht brauchbar. Auch hier scheinen mir nach Dr. Weiss Öle verschiedenen Alters vorgelegen zu haben, da die Zahlen um 7 Grade differieren.

Fasse ich diese ganzen Untersuchungen zusammen, so lässt sich das Urteil dahin aussprechen, dass die Bestimmung der Kritischen Temperatur nach Dr. Weiss bei Ölen und Fetten selbst als Identitätsreaktion eine untergeordnete Bedeutung besitzt, da die Zahlen selbst zu schwankend und vom Alter des Untersuchungsmaterials abhängig sind. Für Verfälschungen ist diese Methode nur in sehr beschränktem Masse brauchbar, da sie gerade bei wertvollen Materialien wie Olivenöl, Ricinusöl, Oleum Nucistae, Oleum Jecoris aselli, Oleum Cacao, Oleum Amygdalarum im Stiche lässt und nur dort Unterschiede liefert, wo es sich um minderwertigere Materialien handelt.

Wenn die Kritische Temperatur auch zur Untersuchung in zweifelhaften Fällen neben Jodzahl, Schmelzpunkt etc. herangezogen werden kann, so ist sie allein nur in sehr wenig Fällen im stande, eine Verfälschung nachzuweisen und kann deshalb als eine Verbesserung der augenblicklich gebräuchlichen Methoden nicht bezeichnet werden.

Über kritische Temperaturen von Fettsäuren.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Nachdem E. Dieterich nachgewiesen hatte (Helfenberger Annalen 1895 sub Glyceride der Fettsäuren), dass die Fettsäuren aus Fetten und Ölen grösstenteils in der Jodzahl, Schmelzpunkt und Refraktometerzahl Unterschiede zum Ausgangsmaterial zeigen, musste es interessieren, auch die kritischen Temperaturen der Fettsäuren, wie sie aus ihren respektiven Glyceriden gewonnen werden können, festzustellen. Ich habe in Nr. 31 der Pharm. Centralhalle 1896 eine grosse Zahl Fette und Öle vermittelt Bestimmung der kritischen Temperatur nach Weiss untersucht und die zur Identifizierung oder Untersuchung auf Reinheit eines Öles oder Fettes nur teilweise brauchbaren Werte mitgeteilt. Es sei mir heute gestattet, die Resultate mitzuteilen, welche die aus den von mir untersuchten Ölen und Fetten hergestellten Fettsäuren geliefert haben und in welchem Verhältnis Fettsäure und Ausgangsmaterial weiter zu einander stehen.

Ich schicke gleichzeitig voraus, dass die entsprechenden Fettsäuren so dargestellt wurden, dass das Öl oder Fett mit Kalilauge verseift und mit Salzsäure ausgefällt wurde. Die ausgeschiedene Fettsäure wurde sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und so zur Bestimmung der kritischen Temperatur herbeigezogen.

Ich hatte schon bei Wachs in Nr. 31 der Pharm. Centralhalle 1896 Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dass es bei verschiedenen Untersuchungsmaterialien nötig sei, die Weiss'sche Methode abzuändern. Während beispielsweise Wachs sehr schwer in der Äther-Alkoholmischung löslich ist, so lösen sich die Fettsäuren schon in der Kälte klar auf. Es machte sich demnach notwendig, die Lösungsflüssigkeit abzuändern und verdünnten Spiritus anzuwenden.

Man verfährt zur Bestimmung der kritischen Temperatur von Fettsäuren so, dass man an Stelle der Mischung von Alkohol und Äther nach Weiss eine Mischung von 75 Teilen 90 prozentigem Spiritus und 25 $\frac{1}{10}$ Wasser nach K. Dieterich nimmt. 5 g Substanz werden dann mit 20 ccm der K. Dieterich'schen Mischung erwärmt. Wenn sich auch nicht alle Fette und Öle, resp. die aus ihnen hergestellten Fettsäuren so bestimmen lassen, so ist doch die grössere Zahl in dieser Mischung erst in der Hitze löslich und somit die Möglichkeit einer kritischen Temperatur gegeben.

*) Pharm. Centralhalle Nr. 39, 1896.

Folgende Tabelle vereinigt die kritischen Temperaturen der Fettsäuren mit denen der Ausgangsmaterialien nach K. Dieterich und Weiss.

Betrachten wir zuerst die Resultate der Tabelle A, also der un- verfälschten Öle und Fette, so ergibt sich die interessante Beobachtung, dass durchweg die kritischen Temperaturen der Fettsäuren bedeutend tiefer als die der Ausgangsmaterialien liegen. Leider finden sich auch hier eine Reihe von Ölen, deren Fettsäuren auch in der Dieterichschen Mischung leicht löslich sind und weder nach der Weiss'schen, noch der modifizierten Dieterichschen Methode eine kritische Temperatur geben. Es muss auch hier der Bestimmung der Fette vermittelt kritischer Temperatur der Fettsäuren nachgesagt werden, dass sie nur beschränkt anwendbar ist. Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass das Oleum Palmarum eine kritische Temperatur nicht giebt, wohl aber die daraus hergestellten Fettsäuren.

Was weiterhin die Resultate der verfälschten Materialien betrifft, so finden wir mit Ausnahme von Adeps die von mir bereits ausgesprochene Beobachtung auch bei den Fettsäuren bestätigt, dass nämlich Verfälschungen die kritische Temperatur meistens stets herab-

A. Reine Materialien.

	I.		II.		Kritische Temperatur Grad Celsius.
	Fettsäuren aus: nach K. Dieterich		Ausgangsmaterial α) nach K. Dieterich:	β) nach Weiss:	
1. Adeps suillus	27,5 ⁰		39 ⁰ —41,3 ⁰	39 ⁰	}
2. Kakaoöl	35,5 ⁰		42 ⁰ —44 ⁰	43 ⁰	
3. Presstalg	37 ⁰		41,6 ⁰ —45 ⁰	—	
4. Sebum bovinum	31,4 ⁰		40,6 ⁰ —41,5 ⁰	42 ⁰	
5. „ ovile	35,3 ⁰		40,9 ⁰ —43 ⁰	—	
6. Ol. Amygdalarum gall.	21,6 ⁰		33,5 ⁰	—	
7. „ „ D. A. III.	17,2 ⁰		38,5	—	
8. „ Arachidis	25,3 ⁰		26 ⁰	—	
9. „ Cocos nicht bestimmbar			—	—	
10. „ Cucurbitae	„	„	25 ⁰	—	
11. „ Fagi silvestris	„	„	32,8 ⁰	—	
12. „ Jecoris Aselli alb „	„	„	34,4 ⁰ —36 ⁰	34,2 ⁰	
13. „ „ „ citrin. „	„	„	28,2 ⁰	—	
14. „ nucum Juglandis „	„	„	21,9 ⁰	—	
15. „ Olivarum prov. 00 „	„	„	35,4 ⁰	34,9 ⁰	
16. „ „ 1	„	„	—	—	
17. „ „ viride den „	„	„	25 ⁰	—	
18. „ „ album	„	„	25,4 ⁰	—	
19. „ Palmarum	27,5 ⁰		—	—	
20. „ Rapae	41,5 ⁰		46,7 ⁰	40 ⁰	
21. „ Rubi Idaei	23 ⁰		20 ⁰	—	

B. Verfälschte Materialien.

		Fettsäuren aus:		Ausgangsmaterial		} Kritische Temperatur Grad Celsius.
		nach		α) nach	β) nach	
		K. Dieterich:		K. Dieterich:	Weiss:	
1.	Adepsuillus	+ Presstalg	1+1	31,5 ⁰	33,6 ⁰	—
2.	" "	+ Rindstalg	1+1	28,6 ⁰	—	—
3.	" "	+ Hammeltalg	1+1	31,8 ⁰	—	—
4.	Presstalg	+ Cottonöl	.	30 ⁰	—	—
5.	" "	+ Rindstalg	.	28,5 ⁰	—	—
6.	Ol. Raparum	+ 10 ⁰ / ₁₀₀ Ol. Sesami		38 ⁰	43,5 ⁰	—
7.	" "	+ 20 " "	" "	34,6 ⁰	43,5 ⁰	—
8.	" "	+ 10 " "	Arachidis	37,8 ⁰	—	—
9.	" "	+ 20 " "	" "	34,8 ⁰	—	—
10.	" "	+ 10 " "	Papaveris	37,1 ⁰	—	—
11.	" "	+ 20 " "	" "	34,4 ⁰	—	—
12.	" "	+ 10 " "	Lini	37 ⁰	—	—
13.	" "	+ 20 " "	" "	33,2 ⁰	—	—
14.	" "	+ 10 " "	Cottonöl	34,9 ⁰	44 ⁰	—
15.	" "	+ 20 " "	" "	28,8 ⁰	44 ⁰	—

drücken. Ausserdem liegen die kritischen Temperaturen der aus den Mischungen hergestellten Fettsäuren wiederum tiefer, als die der Ausgangsmaterialien. Es wäre mit dieser meiner Beobachtung auch eine zweite Erfahrung erklärt: Ich führte in Nr. 31 der Pharm. Centralh. 1896 aus, dass das Alter der Öle auf die kritische Temperatur von grossem Einfluss sei; nachdem ich mit den Fettsäuren grosse Differenzen erhalten habe, glaube ich auf die grössere Menge freier Säure in älterem Öle auch jene von mir beobachteten Unterschiede der Zahlen zurückführen zu dürfen. Dass das Alter der Öle auch auf andere Untersuchungsergebnisse von grossem Einfluss ist und dass deshalb übereinstimmende Resultate nur schwierig erhalten werden können, habe ich schon an anderer Stelle ausgeführt (vergl. Pharm. Centralh. 1896, Nr. 37: K. Dieterich, „Verhalten verschiedener Öle gegen Molybdänschwefelsäure“).

Ich bin auch jetzt nach diesen auf die Fettsäuren ausgedehnten Versuchen nicht in der Lage, die Bestimmung der kritischen Temperatur an der Hand der Weiss'schen oder modifizierten Dieterich'schen Methode für den Nachweis von Verfälschungen als allein massgebend hinzustellen. Ich gebe aber gern zu, dass die Bestimmung der kritischen Temperatur des Fettes selbst nach Weiss oder der Fettsäuren nach Dieterich einen weiteren Baustein zur Beurteilung auf Reinheit oder zur Identifizierung des Untersuchungsmaterials liefern wird.

Vor allem ist es interessant, dass bei den Fettsäuren zwischen der Refraktometerzahl und Jodzahl einerseits und der kritischen Temperatur andererseits gleiche Beziehungen bestehen, dass nämlich alle grosse Unterschiede zu den korrespondierenden unzersetzten Glyceriden zeigen:

Während die Jodzahlen der Fettsäuren meist höher als die der respektiven Fette liegen, sinken die Werte der Refraktometerzahl und der kritischen Temperatur unter die der Fette. Man ist also durch die Bestimmung der Jod-Refraktometerzahl und kritischen Temperatur sowohl der Fette als der aus ihnen hergestellten Fettsäuren in stand gesetzt, einen massgebenden Rückschluss auf die Reinheit derselben zu ziehen und empfiehlt es sich, ausser dem Glycerid selbst stets auch die daraus hergestellten Fettsäuren zur Untersuchung heranzuziehen.

Da die Hinzuziehung der Fettsäuren zur Analyse der Fette für die Kenntnis der ersteren selbst einen sehr nötigen Beitrag liefert, so glaubten wir, die vorstehenden Zahlen und Resultate nicht der Öffentlichkeit vorenthalten zu dürfen. Die Kenntnis und Charakteristik der einzelnen Fettsäuren — in diesem Falle der wasserunlöslichen, da die wasserlöslichen beim Auswaschen entfernt werden — liegt noch so im Dunklen, dass die Berechnung wohl manche Werte voraussagen lässt, im grossen ganzen aber ein zuverlässiges praktisches Zahlenmaterial noch fast gänzlich fehlt. Einen Beitrag zur näheren Charakteristik der wasserunlöslichen Fettsäuren wollten wir mit vorstehender Arbeit liefern.

Bevor wir über die Resultate der Fette und Fettsäuren berichten, welche als Rohprodukte zur Weiterverarbeitung kamen, möchten wir noch einige Worte über die neue Schmelzpunktbestimmung von van Ledden-Hulsebosch*) anfügen. Das Verfahren desselben zur Schmelzpunktbestimmung von Fetten ist folgendes:

„Bei mässiger Temperatur schmelzende Fette oder dergl. werden in kleinen Partikelchen auf ein kleines Schälchen (Uhrglasform) aus Aluminiumblech geschüttet, und dieses auf der Oberfläche des Wassers in einem Becherglase, das vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt wurde, schwimmen gelassen. Ein empfindliches Thermometer mit grossem Quecksilberbehälter taucht in die oberen Schichten des Wassers im Becherglase, während die Fettstäubchen im Aluminiumschälchen und die Quecksilbersäule mit einer grossen Handlupe beobachtet werden. In dem Augenblicke, wo die weissen undurchsichtigen Stäubchen glänzend und durchsichtig werden, was momentan geschieht, wird die Temperatur abgelesen.“

*) Chemiker-Ztg. Rep. Nr. 13.

Es ist hier dieselbe Frage zu erörtern, wie bei der Schmelzpunktbestimmung eines Fettes in der Capillare: Wie weit soll die Capillare sein? und in diesem Fall: Wie gross sollen die Fettpartikelchen sein? Es liegt klar auf der Hand, dass grössere Stückchen Fett nicht auf einmal schmelzen, sondern an den Rändern beginnen, währenddessen die ganz kleinen Stückchen schon geschmolzen sind. Welche sollen nun als Norm angenommen werden?

Bei diesen Betrachtungen und bei der etwas humoristischen Forderung, „Fettstäubchen“ herzustellen, dürfte die neue Schmelzpunktbestimmung kaum als Verbesserung anzusehen sein.

Acidum stearanicum.

Die im Laufe des Jahres untersuchten Sorten ergaben folgende Werte:

Nr.	Schmelzpunkt °C	Auf % Stearinsäure berechnet	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	52	104,00	205,07	6,57	211,64
2	—	103,98	205,04	6,49	211,53
3	51	106,13	209,27	3,72	212,99
4	—	105,55	208,12	2,75	210,87
5	51,5	104,33	207,18	1,38	208,56
6	—	104,78	207,45	3,12	210,57
7	51,5	106,05	209,12	6,72	215,84
8	—	106,14	209,29	6,01	215,30
51—52		103,98—106,14	205,04—209,29	1,38—6,72	208,56—215,84

Grenzzahlen.

Wir machen darauf aufmerksam, dass die Berechnung der Säurezahl auf Stearinsäureprocente selbstredend nur ungefähre Anhaltspunkte liefert, da neben der Stearinsäure noch unzersetzte Glyceride und andere Verunreinigungen vorhanden sind. Um hier — wie es bei der Ölsäure geschah — jedem Missverständnis vorzubeugen, werden wir künftighin die Säurezahl allein angeben und dieselbe nicht mehr auf Stearinsäure umrechnen.

Alle oben mitgeteilten Zahlen bewegen sich in normalen Grenzen.

Adeps suillus.

Die Anzahl der untersuchten Proben von Schweinefett — selbst ausgelassen und gekauft — war auch in diesem Jahre sehr reichlich. Wir gestatten uns, in folgenden Tabellen die erhaltenen Werte mitzuteilen:

Adeps suillus	Nr.	Schmelz- punkt °C	Säurezahl	J o d z a h l		Refrakto- meterzahl b. 40° C	Kritische Tempe- ratur n. Weiss °C	Probe nach Welmans	Salpeter- säure- Probe
				nach Hübl	nach Hübl-Waller				
Selbst ausgelassen.	1	39,0	1,230	{ 53,64 53,64	—	49,0	—	—	—
	2	43,5	1,008	{ 52,04 52,71	—	48,2	—	—	—
	3	42,0	1,170	{ 52,31 52,71	—	48,3	—	—	—
	4	{ 43,5 44,0	0,560	{ 49,41 48,81	—	47,8	—	—	—
	5	43,0	0,672	{ 48,19 48,46	—	47,7	—	—	—
	6	42,5	0,392	{ 49,96 49,56	—	48,1	—	—	—
	7	42,5	0,840	{ 47,83 48,31	—	47,5	—	—	—
	8	43,0	1,680	{ 51,20 50,16	—	48,2	—	—	—
	9	43,0	0,896	{ 54,98 55,08	—	49,0	—	—	normal
	10	43,5	0,952	{ 50,16 49,97	50,07 50,32	48,5	—	—	"
	11	43,0	1,008	{ 48,89 49,63	49,32 49,35	48,0	—	—	"
	12	42,5	2,408	{ 49,87 49,80	49,22 48,30	48,0	—	—	"

Adeps suillus	Nr.	Schmelz- punkt °C	Säurezahl	J o d z a h l		Refrakto- meterzahl b. 40° C	Kritische Tempe- ratur n. Weiss °C	Probe nach Welmans	Salpeter- säure- Probe
				nach Hübl	nach Hübl-Waller				
S e l b s t a u s g e l a s s e n .	13	42,0	0,672	{ 50,86 50,74	49,42 49,67	48,2	39,0	—	normal
	14	43,5	0,840	{ 50,85 50,04	48,78 49,10	48,1	39,5	—	„
	15	43,5	0,672	{ 48,63 49,62	47,78 48,56	48,0	41,5	—	„
	16	{ 43,0 43,5	0,728	{ 48,78 49,26	49,42 49,10	48,5	41,0	—	„
	17	42,5	0,616	52,92	51,67	48,7	40,0	—	„
	18	43,0	0,672	51,13	51,75	48,9	40,3	—	„
	19	{ 42,5 43,0	0,560	52,78	49,72	48,8	40,0	—	„
	20	42,5	0,560	51,32	51,39	48,1	41,0	—	„
	21	43,0	0,672	51,50	51,10	48,0	41,2	—	„
	22	43,5	0,560	51,69	50,97	48,1	41,0	—	„
	23	42,5	0,560	50,01	48,96	48,0	39,9	—	„
	24	42,5	0,616	52,33	51,63	48,6	39,9	—	„
	25	43,0	0,392	52,57	52,87	48,2	40,5	—	„
	26	42,5	2,464	54,04	53,21	48,8	39,0	—	„
	27	42,5	0,728	51,24	50,30	48,2	—	—	—
	28	42,0	1,064	51,82	50,44	—	—	—	—
	29	42,5	0,952	51,55	53,49	—	—	—	normal

Adeps suillus	Nr.	Schmelzpunkt °C	Säurezahl	J o d z a h l		Refraktometerzahl b. 40° C	Kritische Temperatur n. Weiss °C	Probe nach Welmans	Salpetersäure-Probe
				nach Hübl	nach Hübl-Waller				
Selbst ausgelassen.	30	43,0	2,016	54,29	52,59	—	—	—	—
	31	42,5	0,784	51,40	50,43	—	—	—	—
	32	43,0	0,672	50,48	50,15	—	—	—	—
	33	—	0,560	—	—	—	—	—	—
	34	—	0,616	—	—	—	—	—	—
	35	—	0,560	—	—	—	—	—	—
	36	—	0,784	—	—	—	—	—	—
		39,0— 44,0	0,392— 2,464	47,83— 55,08	47,78— 53,49	47,5— 49,0	39,0— 41,5	—	—
Grenzzahlen.									
Gekauft. (Amerikanisch.)	1	41,0	1,904	{ 62,70 62,44	—	50,0	—	negativ	normal
	2	40,0	3,690(!)	{ 63,22 62,56	—	49,6	—	"	"
	3	37,0	1,400	{ 60,40 60,53	—	50,0	—	"	—
	4	36,0	1,512	{ 61,18 59,81	—	50,0	—	"	—
	5	38,0	1,400	{ 60,81 61,86	—	49,9	—	"	—
	6	37,0	1,456	{ 60,96 60,86	—	49,8	—	"	—
	7	39,0	1,400	{ 60,84 61,90	—	49,5	—	"	—
	8	37,0	1,400	{ 60,96 61,42	—	50,0	—	"	—
	9	37,5	1,400	{ 61,25 60,92	—	49,7	—	"	—

Adeps suillus	Nr	Schmelz- punkt ° C	Säurezahl	J o d z a h l		Refrakto- meterzahl b. 40° C	Kritische Tempe- ratur n. Weiss ° C	Probe nach Welmans	Salpeter- säure- Probe
				nach Hübl	nach Hübl-Waller				
Gekauft. (Amerikanisch.)	10	38,0	1,456	{ 59,78 59,65	—	49,5	—	negativ	—
	11	39,0	1,400	{ 60,49 59,55	—	50,0	—	„	—
	12	40,0	1,344	{ 59,47 59,53	—	50,5	—	„	—
	13	40,0	1,512	{ 59,23 60,09	—	50,4	—	„	—
	14	40,5	2,016	{ 61,14 61,06	{ 60,39 61,15	50,3	33,0	„	normal
	15	40,0	1,904	{ 60,79 61,65	60,57 60,42	50,3	33,0	„	„
	16	39,5	1,960	{ 60,88 61,13	61,31 60,70	50,5	33,0	„	„
	17	37,0	1,904	{ 64,97 65,39	65,57 65,32	—	—	„	—
	18	38,0	1,344	{ 67,69(!) 65,94	67,18(!) 66,04	—	—	„	—
	19	40,0	1,288	{ 63,81 63,50	63,19 64,19	—	—	„	—
	20	35,0	1,904	{ 66,69(!) 67,88	68,64(!) 67,64	—	—	„	—
	21	{ 36,0— 36,5	2,184	{ 64,04 64,99	66,26 65,76	51,1	—	„	—
	22	43,0	1,008	{ 80,16(!) 79,16	80,14(!) 80,47	53,3	—	„	—
	23	33,0	{ 1,568 1,624	{ 66,68(!) 66,83	66,92(!) 66,54	—	—	schwach- grün	—
	24	38,0	2,128	{ 66,69(!) 67,20	66,82(!) 67,03	—	—	negativ	—
	25	39,0	2,912	{ 66,99(!) 67,18	66,58(!) 66,96	—	—	„	—
	26	39,5	1,456	{ 66,97(!) 66,44	67,55(!) 67,41	—	—	„	—

Adeps suillus	Nr.	Schmelz- punkt ° C	Säurezahl	J o d z a h l		Refrakto- meterzahl b. 40° C	Kritische Tempe- ratur n. Weiss ° C	Probe nach Welmans	Salpeter- säure- Probe
				nach Hübl	nach Hübl-Waller				
Gekauft. (Amerikanisch.)	27	45,0	1,176	{ 52,86 52,09 ⁽¹⁾	{ 52,01 51,95 ⁽¹⁾	—	—	negativ	—
	28	45,0	1,848	{ 49,92 49,92 ⁽¹⁾	{ 49,29 49,85 ⁽¹⁾	—	—	"	—
	29	45,0	2,128	{ 51,81 51,65 ⁽¹⁾	{ 51,39 51,46 ⁽¹⁾	—	—	"	—
		36,0— 41,0	1,288— 2,184	59,23— 65,39	60,39— 66,26	49,5— 50,5	33,0	—	—

Grenzzahlen.

NB. Die Grenzzahlen beziehen sich nur auf die nicht beanstandeten Werte!

Auf den Unterschied zwischen selbstausgelassenem und gekauftem Amerikan. Schweinefett hat schon E. Dieterich in den Annalen 1895 hingewiesen. Auch diesmal finden wir die Erfahrung bestätigt, dass die amerikanischen Sorten korrespondierend höhere Jodzahl und niedrigere Schmelzpunkte zeigen. Ebenso wie im vergangenen Jahr mussten auch diesmal eine Anzahl amerikanische Muster beanstandet werden. Dieselben zeigten zum Teil abnorm hohe Jodzahl, zum Teil gaben sie eine verdächtige Farbenreaktion mit Welmans Reagens. Teilweise auch lagen die Jodzahlen wieder abnorm niedrig.

Betreffs der Jodzahl möchten wir schon an dieser Stelle bemerken, dass wir in Zukunft nurmehr die Jodzahl mit der Hübl-Wallerschen Lösung herstellen werden. Diese Lösung hat vor der Hüblschen den Vorzug, haltbarer zu sein und mindestens ebenso gut übereinstimmende Zahlen zu geben. Wir werden später unter „Ölsäure“ dieser Frage in ausführlicher Weise näher kommen und wollen hier nur die Thatsache anführen.

Betreffs der Refraktometerzahl haben wir die Erfahrung gemacht, dass dieselbe zu Identifizierungen wohl brauchbar ist, bei Verfälschungen aber nur sehr geringe, meistens gar keine Anhalte bietet. Wir lassen daher in Zukunft diese Bestimmung fortfallen und stützen uns auf die anderen Punkte der Untersuchung, speziell auf die Jodzahl, welche sich zum Nachweis von Verfälschungen als am brauchbarsten erwiesen hat.

Presstalg

(aus Rindstalg)

Die untersuchten Sorten ergaben uns folgende Zahlen:

Nr.	Schmelzpunkt ° C	Refraktometerzahl b. 50° C	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Hübl-Waller
1	54,0	33,1	0,392	{ 18,46 17,60	{ 17,46 17,50
2	53,0	36,9	0,728	20,43	20,64
3	53,5	37,0	0,784	20,99	21,73
4	53,0	37,0	0,784	19,51	19,76
<hr/> 53,0—54,0 33,1—37,0 0,392—0,784 17,60—20,99 17,46—21,73 <hr/> Grenzzahlen.					

Die Zahlen bewegen sich beim Presstalg in normalen Grenzen.

Sebum bovinum.

Nachdem Cracau eine angebliche Verfälschung von Rindstalg mit Japanwachs beschrieben und ein Verfahren zum Nachweis dieser Verfälschung angegeben hatte, war für uns Veranlassung, das Verfahren von Cracau näher zu prüfen. Die Resultate sind in folgender Arbeit niedergelegt:

Über den Nachweis von Japanwachs im Rindstalg.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Anschliessend an das längere Kapitel „Schmalzuntersuchung“ in Nr. 27 der Pharm. Ztg. 1876 macht Cracau auf eine jetzt häufig vorkommende Verfälschung des südamerikanischen Rindertalgs mit Japanwachs aufmerksam. Als eine sehr einfache und durchaus zuverlässige Untersuchungsmethode wird dann vom Verfasser empfohlen, 50 g des gefälschten Talges gerade bis zum Schmelzen in einem Becherglase zu erwärmen und dann in kleinen Portionen bis zu 400 g Äther hinzuzufügen und eine Stunde bei Seite zu stellen. Bei Anwesenheit von Japanwachs soll sich dieses nach einer halben bis dreiviertel Stunde als feiner Niederschlag ausscheiden, den man dann auf einem Filter sammeln, auswaschen und durch Bestimmung des Schmelzpunktes, der Säure-, Ester- und Verseifungszahl als Japanwachs charakterisieren kann. (Ph. C. **37**, 393.)

Diese Angaben wurden im hiesigen analytischen Laboratorium von Herrn Chemiker H. Mix nachgeprüft und folgendes gefunden:

Es wurden aus deutschem, selbstaugelassenen Rindstalg (eine grössere Menge ausländischer Rindstalg war gerade nicht zur Verfügung) und reinem Japanwachs vier Verfälschungen und zwar mit 1, 5, 10 und 20 % Japanwachs hergestellt. Mit je 50 g dieser Verfälschungen wurde nach Cracau das Japanwachs mit Äther nachzuweisen versucht. Leider resultierte in keinem der vier Fälle — weder sogleich, noch nach $\frac{1}{2}$ Stunde oder einer Stunde — auch nur der geringste Niederschlag. Nicht einmal nach 48 Stunden war eine Ausscheidung erfolgt.

Da auf diese Weise — trotzdem genau nach Cracau gearbeitet worden war — das gewünschte Resultat nicht erzielt werden konnte und — so wie ich die Methode verstehe — Cracau sein Verfahren

*) Pharm. Centralhalle Nr. 30, 1896.

auf der Schwerlöslichkeit von Japanwachs in Äther gründete, wurde noch folgender Versuch angestellt: 50 g Japanwachs wurden mit Äther behandelt und 48 Stunden stehen gelassen. Es erfolgte nicht einmal bei reinem Japanwachs, einer 100⁰/₀ Verfälschung gleichbedeutend, ein Niederschlag. Die Cracausche Methode ist nach diesen Versuchen als völlig unbrauchbar zu bezeichnen.

Cracau hat weiterhin auf Grund seiner Untersuchungen der Jodzahl bei Rindertalg den Wert abgesprochen, indem er ausführt, dass diese nicht im stande sei, Verfälschungen nachzuweisen.

Ich stellte in dieser Richtung gleichfalls Versuche an, indem ich die Bestimmung der kritischen Temperatur nach Weiss, Refraktometerzahl, Schmelzpunkt und Jodzahl bei reinem Rindertalg, Japanwachs und Vermischungen beider bestimmte.

Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Zahlen:

	I. Reiner Rindertalg.	II. Reines Japanwachs.	III. Rindertalg + 1 ⁰ / ₀ Japanwachs.	IV. Rindertalg + 5 ⁰ / ₀ Japanwachs.	V. Rindertalg + 10 ⁰ / ₀ Japanwachs.	VI. Rindertalg + 20 ⁰ / ₀ Japanwachs.	
Kritische Temperatur	41,0° C	28–28,5° C	41,0° C	38,8° C	38,0 C	36,7° C	
Refraktometerzahl	40,6° b. 50° C	41,1° b. 50° C	40,6° b. 50° C	40,6° b. 50° C	40,6° b. 50° C	40,5° b. 50° C	
Schmelzpunkt . . .	46–46,5° C	53,5° C	45,5° C	45,5° C	45° C	45,5° C	
Hüblsche	} Jodzahl	37,948	7,791	38,193	36,332	34,779	31,965
Hübl- Wallersche		38,281	8,782	38,045	36,100	34,847	31,580
		37,682 37,865	8,628 8,336	37,893 37,263	37,298 36,990	35,995 34,490	31,980 32,280

Diese Tabelle zeigt deutlich, dass der Schmelzpunkt und die Refraktometerzahl in keiner Weise die fremden Beimengungen andeuten, die kritische Temperatur hingegen und die Jodzahlen zeigen schon bei einer 5⁰/₀ Verfälschung Unterschiede, die je nach der Menge des zugesetzten Japanwachses steigen. Jodzahl und kritische Temperatur stehen also in umgekehrtem Verhältnis zur Verfälschung: Je grösser die letztere, desto niedriger die ersteren. Ich kann mich also auch hier nicht der Ansicht Cracaus anschliessen, sondern muss Jodzahl und kritische Temperatur für gröbere Verfälschungen als wertvoll bezeichnen.

Zum Schluss möchte ich mir gestatten, für die völlig unbrauchbare obige Methode einen Ersatz zu bringen und zwei Verfahren zu empfehlen, die ich ausgearbeitet und ausprobiert habe. Dieselben sind ebenso einfach ausführbar, als sie — besonders im Verein mit Jodzahl und kritischer Temperatur — Verfälschungen mit Japanwachs von 5⁰/₀ ab sicher anzeigen.

Während nämlich sowohl Japanwachs, wie Rindertalg in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff

löslich sind, ist ersteres: das Japanwachs in Petroläther nur teilweise und auch dann nur schwer löslich und giebt völlig trübe Lösungen. Versetzt man infolgedessen 25 g des zu untersuchenden Fettes mit 75 g Petroläther und erwärmt, so giebt reiner Rindertalg eine völlig goldklare Lösung, die nach dem Erkalten noch nach Stunden völlig klar bleibt und im höchsten Fall einige krystallinische Ausscheidungen bei stets goldklarer überstehender Flüssigkeit zeigt.

Ganz anders verhält es sich mit Japanwachs oder mit einem mit diesem verfälschten Rindertalg.

Derselbe giebt: 25 g Fett in 75 g Petroläther gelöst, eine völlig trübe Lösung, die selbst bei längerem Kochen nicht klar wird und stets weiss, undurchsichtig und emulsionsartig aussieht. Giebt also Rindertalg mit Petroläther keine völlig goldklare Lösung, sondern eine solche, die auch nur opalesciert (bei 1%) oder gar völlig trübe ist (5 und 10%), so darf man mit Sicherheit auf Japanwachs schliessen.

Eine zweite, ebenso einfache Reaktion auf Japanwachs ist die Boraxprobe, wie sie beim Wachs Anwendung findet. Kocht man 0,5 g des Fettes mit 20 ccm einer gesättigten Boraxlösung und lässt erkalten, so zeigt reiner Rindertalg eine völlig klare wässrige Schicht und die darauf schwimmende, vom Wasser völlig getrennte Fettschicht. Ist auch nur 5% Japanwachs dabei, so tritt weder Trennung noch Klärung ein, sondern Fett und Boraxlösung bleiben als weisse Emulsion vermischt, welche völlig undurchsichtig ist.

Hat man einen Rindertalg nach diesen Reactionen geprüft, so werden Verfälschungen, wenn sie nicht unter 3% herunter gehen, sicher nachgewiesen. Sind grössere Beimengungen von Japanwachs dabei, so genügt allein der Geruch und die Beobachtung, ob der betreffende Rindertalg klar schmilzt, um den Fremdkörper nachzuweisen.

Unserer Ansicht nach kommen derartige Verfälschungen kaum vor; sollten dieselben vorgenommen werden, so ist man an der Hand obiger Angaben in stand gesetzt, eine sachgemässe Prüfung vorzunehmen.

Sebum bovinum.

Die im Laufe des Jahres untersuchten Proben von Rindstalg gaben uns folgende Werte:

Nr.	Schmelzpunkt ° C	Refraktometerzahl b. 50° C	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Hübl-Waller					
1	46,5	42,1	3,304	39,59—39,98	—					
2	47,5	40,5	4,088	39,10—39,42	—					
3	46,5—47,0	39,9	3,864	39,21—39,81	—					
4	45,5—46,0	40,1	3,808	39,48—39,55	—					
5	45,0	41,0	1,230	40,60—41,14	41,04—41,10					
6	44,0	41,5	1,344	40,91—41,80	42,33—42,66					
7	46,5	41,5	—	—	—					
8	47,5	—	1,456	37,66	37,18					
9	46,5	40,3	6,944(!)	39,89—40,20	39,93—40,15					
10	46,5	—	2,520	37,77	37,77					
11	46,5	—	2,296	36,79	37,32					
12	47,0	—	3,584	37,67	37,92					
13	46,5	—	1,904	39,49	40,13					
14	46,5	—	1,904	38,77	39,72					
15	46,5	—	1,792	39,12	39,88					
16	46,5	—	2,520	37,37	38,42					
17	46,5	—	3,360	37,51	38,63					
18	46,5	—	1,512	36,58	36,37					
19	45,5	—	1,618	38,19	38,15					
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">44,0—47,5</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">39,9—42,1</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">1,230—4,088</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">36,58—41,80</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">36,37—42,66</td> </tr> </table>						44,0—47,5	39,9—42,1	1,230—4,088	36,58—41,80	36,37—42,66
44,0—47,5	39,9—42,1	1,230—4,088	36,58—41,80	36,37—42,66						

Grenzzahlen.

Auch bei Rindstalg lassen wir in Zukunft die Bestimmung der Refraktometerzahl fallen und benutzen zur Feststellung der Jodzahl nur die Hübl-Wallersche Jodlösung.

Die in obiger Tabelle mitgeteilten Zahlen sind bis auf Nr. 9, — welches eine abnorm hohe Säurezahl zeigt — normal und geben zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass.

Sebum ovile.

Auch die von Hammeltalg untersuchten Proben gaben nur normale Werte:

Nr.	Schmelzpunkt ° C	Refraktometerzahl b. 50° C	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Hübl-Waller
1	49,5	41,5	1,230	38,15—38,52	—
2	48,5—49,0	41,2	1,060	37,09—37,25	—
3	48,0	42,2	1,450	38,30	—
4	48,0	40,5	1,060	37,66—38,33	—
5	48,5	40,0	1,008	37,88—37,93	—
6	49,0	—	0,896	35,38—35,85	—
7	47,5—48,0	41,0	0,952	38,54—39,82	39,13—40,18
8	48,0	41,2	1,176	39,53—39,89	38,69—39,41
9	45,0	40,8	1,344	40,19—40,48	40,09—40,23
10	47,5	41,5	1,176	39,41—39,69	40,01—40,16
11	47,5	41,7	1,288	40,36—40,69	39,69—40,41
12	48,0—48,5	41,0	1,456	39,36—39,60	38,76—38,37
13	48,5	40,2	1,344	37,38	36,43
14	48,5	40,3	1,456	35,78	35,12
15	48,5	40,1	1,232	36,66	36,94
16	49,0	39,9	1,456	38,52	37,00
17	49,0	40,0	1,680	37,28	38,68
18	48,5	40,0	1,568	39,58	39,69
19	47,5	41,0	1,456	41,73—41,97	40,21—40,36
20	48,5	41,7	1,176	37,06	36,73
21	48,5	42,0	1,400	38,93	39,85
22	49,5	42,1	1,176	36,45	36,08
23	48,0	41,7	1,568	38,93	38,10
24	48,5	42,0	1,288	37,89	35,76
25	48,5	—	1,120	37,61	36,88
26	48,5	—	2,016	38,01	36,84
27	48,0	—	2,632	36,49	36,49
28	49,0	—	1,792	36,90	37,26

Nr.	Schmelzpunkt ° C	Refraktometerzahl b. 50° C	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Hübl-Waller
29	49,0	—	1,961	35,89	35,83
30	49,0	—	1,232	36,48	36,15
31	48,5	—	3,192	34,66	34,88
32	49,0	—	1,736	36,12	35,73
33	49,0	—	2,576	36,43	35,76
34	48,0	—	2,016	39,21	38,19
35	48,5	—	1,960	38,43	38,62
36	48,0	—	1,960	38,51	39,24
37	48,0	—	2,184	38,04	37,41
38	48,0	—	1,120	38,73	38,58
39	48,0	—	1,176	37,92	38,56
40	49,0	—	1,176	37,70	37,82
41	47,5	—	1,680	39,24	37,80
42	48,5	—	1,848	39,18	36,75
43	48,0	—	1,176	36,96	36,25
44	48,0	—	1,904	37,71	36,37
45	49,0	—	1,904	35,22	35,25
46	48,0	—	1,008	38,91	38,34
47	48,5	—	1,008	36,54	35,96
48	48,0	—	1,064	37,51	37,41
49	48,5	—	1,008	37,14	36,62
50	48,5	—	1,064	36,48	37,49
51	49,5	—	1,736	38,63	38,03
52	48,0	—	1,680	40,82	39,30
53	48,0	—	1,790	38,26	37,27
54	48,0	—	1,064	38,90	39,51
55	48,5	—	0,896	35,70	37,34
56	48,0	—	1,008	36,18	36,88
57	48,5	—	0,952	39,35	39,51
58	49,0	—	1,008	39,99	39,64
59	49,0	—	1,288	38,77	38,82
45,0—49,5		39,9—42,2	0,896— 3,192	34,66—41,97	34,88—40,41

Grenzzahlen.



Wollfette.

Adeps lanae N. W. K.

Die beiden Muster gaben folgende Werte:

	Säurezahl	% Verlust bei 100° C	% Asche
Adeps lanae . . .	2,520	0,04	0,00
” ” . . .	2,744	0,39	0,00
” ” II . . .	4,088	0,84	0,17

Die Säurezahlen beim Adeps lanae, besonders der zweiten Sorte liegen viel höher, als wie beim Lanolinum anhydricum.

Lanolinum B. J. D.

	Nr.	Säurezahl	$\frac{\circ}{\circ}$ Verlust bei 100° C	$\frac{\circ}{\circ}$ Asche
Lanolinum anhydricum	1	1,344	—	—
	2	0,784	0,804	0,00
	3	0,616	—	—
	4	0,560	0,967	0,00
	5	0,672	0,585	0,00
	6	0,672	—	—
	7	0,616	—	—
	8	0,616	0,645	0,00
	9	0,672	1,900	0,00
	10	0,616	1,320	0,00
	11	0,616	2,430	0,00
	12	0,560	2,150	0,00
	13	0,616	—	—
		0,560—1,344	0,645—2,430	„0“

Grenzzahlen.

Trotzdem in diesem Jahre eine sehr grosse Anzahl von Arbeiten über Wollfette erschienen sind und die Discussionen über die Zusammensetzung dieser Produkte, über die Untersuchung und über die Jodzahlen und Verseifungszahlen schier kein Ende nehmen wollten, so halten wir doch die Arbeiten in dieser Richtung noch nicht für genügend abgeschlossen, um von unserer bisherigen Untersuchungsweise abzuweichen. Ausserdem spielen diese chemischen Konstanten beim Wollfett für uns insofern eine untergeordnete Rolle, als wir speziell nach dem physikalischen Verhalten kaufen; d. h. wir bevorzugen möglichst weisse, säurefreie und geruchlose Ware vor solcher mit anderen Eigenschaften.

Schluss der Abt.: Fette und Wollfette.



B. Öle und Ölsäuren.

Wir gestatten uns zuerst, die allgemeinbezüglichen Originalarbeiten vorzuschicken:

Über die Emulgierbarkeit von *Oleum Raparum* und Verfälschungen desselben.

Von *EUGEN DIETERICH*.

	2 T. Öl + 3 T. Kalkwasser	2 + 6
<i>Oleum Raparum</i>	Emulsion beständig	Emulsion beständig
„ <i>Papaveris</i>	„ „	Unvollständige Trennung
„ <i>Raparum</i> + 10% <i>Ol.Papav.</i>	„ „	„ „
„ „ + 20% „ „	„ „	Vollständige Trennung
„ <i>Sesami</i>	Vollständige Trennung	—
„ <i>Raparum</i> + 10% <i>Ol.Sesami</i>	Emulsion beständig	Tropfenabscheidung
„ „ + 20% „ „	„ „	Unvollständige Trennung
„ <i>Cotton</i>	Vollständige Trennung	—
„ <i>Raparum</i> + 10% <i>Ol.Cotton</i>	Emulsion beständig	Unvollständige Trennung
„ „ + 20% „ „	„ „	„ „
„ <i>Lini</i>	Emulsion beständig	Vollständige Trennung
„ <i>Raparum</i> + 10% <i>Ol. Lini</i>	„ „	Unvollständige Trennung
„ „ + 20% „ „	„ „	Tropfenabscheidung
„ <i>Arachidis</i>	Emulsion beständig	Emulsion beständig
„ <i>Rapar.</i> + 10% <i>Ol.Arachidis</i>	„ „	Tropfenabscheidung
„ „ + 20% „ „	„ „	„

Die Resultate dieser Studie lassen sich dahin zusammenfassen, dass im allgemeinen das Rüböl die haltbarsten Emulsionen giebt; schon ein Zusatz von Mohnöl drückt die Emulsionsfähigkeit ebenso herab, wie ein solcher von Cottonöl und Sesamöl. Cottonöl, welches allein nicht emulgierbar ist, wird in der Vermischung mit Rüböl emulsionsfähig. Wenn auch diese Daten nicht zum Nachweis von Verfälschungen dienen können, so liefern sie doch einen Beitrag zur Charakteristik der einzelnen Öle. Diese Arbeit bildet eine Fortsetzung der grossen Arbeit von E. Dieterich über die Emulgierbarkeit von Ölen (vergl. Helfenberger Annalen 1895, pag. 54 ff.).

2 + 8	2 + 10	2 + 15
Tropfenabscheidung	Unvollständige Trennung	Vollständige Trennung
Vollständige Trennung	—	—
” ”	—	—
—	—	—
—	—	—
Unvollständige Trennung	Vollständige Trennung	—
Vollständige Trennung	—	—
—	—	—
Vollständige Trennung	—	—
” ”	—	—
—	—	—
Vollständige Trennung	—	—
” ”	—	—
Unvollständige Trennung	Unvollständige Trennung	Vollständige Trennung
Vollständige Trennung	—	—
” ”	—	—

Über die Farbenreaction verschiedener Öle mit Molybdän- schwefelsäure.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Van Engelen empfiehlt in der Chem.-Zeitung 1896, 20, 440 molybdänschwefelsaures Natrium zum Nachweis von Arachisöl. Letzteres soll mit einer Lösung von molybdänsaurem Natrium in Schwefelsäure eine stark purpurne Färbung geben. Weiterhin behauptet van Engelen, dass dieselbe Färbung mit Olivenöl, Sesamöl und Mandelöl nicht stattfindet, sodass eine Verfälschung von obigen Ölen mit Arachisöl durch das Verhalten gegen molybdänschwefelsaures Natrium nachgewiesen werden könnte.

Da unserem hiesigen analytischen Laboratorium eine stattliche Anzahl echter Öle und Ölmischungen, welche absichtlich verfälschten Ölen gleichkommen, zu Gebote stehen, so lag es nicht nur nahe, obige Angaben nachzuprüfen, sondern auch das Verhalten zahlreicher anderer Öle und Ölmischungen gegen molybdänschwefelsaures Natrium zu studieren. Es schien uns das um so wichtiger, als die Farbenreaction, welche van Engelen für Arachisöl angiebt, erst dann als für Arachisöl allein charakteristisch und zum Nachweis desselben brauchbar erscheint, wenn keines der anderen Öle dieselbe oder eine ähnliche Farbenreaction liefert.

Ich gestatte mir, im einzelnen das Verhalten der Öle gegen molybdänschwefelsaures Natrium zu besprechen:

A. Reine Öle.

1. *Oleum Arachidis*. Versetzt man 10 g des Arachisöles mit 10 Tropfen einer Lösung von 1 g molybdänsaurem Natrium in 100 g konzentrierter Schwefelsäure und schüttelt das Reagensrohr um, so erhält man folgende Farbenreactionen:

- | | | | |
|----|---------------|-----------------------|---------------|
| a) | Ol. Arachidis | 1896 (Gehe & Co.): | violettrot, |
| b) | " | hell 1884: | schwarzbraun, |
| c) | " | dunkel 1884: | schwarzbraun, |
| d) | " | K. † V 1885: | dunkelbraun, |
| e) | " | Indisch. M. 1895: | dunkelbraun, |
| f) | " | Ostafrikan. B. 1895: | violettrot, |
| g) | " | Ostafrikan. M. 1895: | violettrot, |
| h) | " | Westafrikan. B. 1895: | violettrot, |
| i) | " | Westafrikan. M. 1895: | violettrot. |

*) Pharm. Centralhalle Nr. 37 1896.

Leider muss ich auch bei dieser Untersuchungsmethode ebenso, wie bei der Bestimmung der kritischen Temperatur (vergl. K. Dieterich, Bestimmung der kritischen Temperatur bei Fetten, Ph. C. 1896, Nr. 31) konstatieren, dass das Alter der Öle eine grosse Rolle spielt und dass nur frisches Arachisöl die wirklich charakteristische Farbenreaction giebt. Leider lässt sich nicht entscheiden, ob die Farbenreaction bei älteren Ölen durch die dunklere Farbe verdeckt wird, oder ob die grössere Menge freier Säure die Bildung der rotvioletten Farbe verhindert, oder dieselbe wieder zersetzt.

Jedenfalls geben nur frischere Arachisöle — in- und ausländische — diese Reaction, während ältere Öle sich wie eine Unzahl anderer Öle verhalten, sich also nicht auf obige Art von letzteren unterscheiden lassen.

2. *Oleum Amygdalarum dulcium Gallicum* giebt unter denselben Verhältnissen eine schwarzbraune Farbe.

3. *Oleum Amygdalarum dulcium* D. A.-B. III giebt unter denselben Verhältnissen rotviolette Farbe.

Van Engelen behauptet, dass *Oleum Amygdalarum* die rotviolette Farbe nicht gebe. Ich muss dem nicht nur widersprechen, sondern einerseits konstatieren, dass das von mir geprüfte *Oleum Amygdalarum dulcium* D. A.-B. III dieselbe — wenn auch nicht ganz, so intensive — Farbenreaction wie Arachisöl giebt, und das andererseits das Verhalten gegen molybdänschwefelsaures Natrium zur Unterscheidung von *Oleum Amygdalarum Gallicum* und *Oleum Amygdalarum* D. A.-B. III herangezogen werden kann. Vielleicht nimmt das Deutsche Arzneibuch diese Reaction als Identitätsreaction auf.

Wenn ich die Farbe, welche das gallische Mandelöl wie auch altes Arachisöl mit molybdänschwefelsaurem Natrium giebt, schwarzbraun nenne, so bezeichne ich damit nur, dass sofort Verkohlung und Schwärzung eintritt; eine Farbenreaction im eigentlichen Sinne kann nur die des frischen Arachisöls und des Mandelöls D. A.-B. III genannt werden.

4. *Oleum Gossypii*,

- | | | |
|---------------------|------|-----------------|
| a) Baumwollsamensöl | 1884 | } schwarzbraun. |
| b) „ | 1895 | |

5. *Oleum Cucurbitae* giebt mit molybdänschwefelsaurem Natrium eine schöne grüne Farbenreaction.

Tropft man zu 10 g des roten Öles 10 Tropfen der molybdänschwefelsauren Natriumlösung, so tritt beim Umschwenken eine vorübergehend schön grüne Färbung auf. Es ist somit für *Oleum Cucurbitae* mit dieser Reaction eine Farbenidentitätsreaction geschaffen.

6. *Oleum vagi silvestris* giebt unter denselben Verhältnissen eine schwarzbraune Farbe.

7. *Oleum Jecoris Aselli* wird mit molybdänschwefelsaurem Natrium

- | | |
|----------------------------|---|
| a) Ol. Jecoris Aselli alb. | } schön violettrot,
} dann braunrot. |
| b) „ „ „ „ citr. | |

Es giebt also neben frischem Arachisöl und neben Mandelöl D. A.-B. III auch Leberthran die charakteristische rotviolette Färbung.

Das Deutsche Arzneibuch hat augenblicklich eine ähnliche Reaction mit Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure aufgenommen, es wäre zu empfehlen, auch diese Reaction als weiteren Identitätsbeweis für Leberthran aufzunehmen. Ein Beweis für die Reinheit des Leberthranes ist diese Reaction, wie ich später zeigen werde, nicht

8. *Oleum Lini* giebt unter denselben Verhältnissen eine schwarzbraune Farbe.

9. *Oleum Nucum Juglandis* giebt unter denselben Verhältnissen eine schwarzbraune Farbe.

10. *Oleum Olivarum album*,

11. *Oleum Olivarum Prov. oo*,

12. *Oleum Olivarum I*,

13. *Oleum Olivarum II*,

14. *Oleum Olivarum viride denat.* geben sämtlich eine schwarzbraune Farbe, eine eigentliche Farbenreaction tritt nicht ein. Es stimmen in diesem Punkte meine Resultate mit denen von van Engelen überein.

15. *Oleum Papaveris* giebt unter denselben Verhältnissen eine schwarzbraune Farbe.

16. *Oleum Raparum* giebt unter denselben Verhältnissen eine schwarzbraune Farbe.

17. *Oleum Ricini* giebt mit dem molybdänschwefelsaurem Natrium eine schwach grünliche Farbe, welche als für Ricinusöl speziell charakteristisch bezeichnet werden muss. Diese Reaction wäre ebenfalls als Identitätsreaction für das Deutsche Arzneibuch zu empfehlen, neben derjenigen, welche augenblicklich vom D. A.-B. III mit Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure zur Prüfung auf Reinheit vorgeschrieben ist.

18. *Oleum Rubi Idaci*. Das aus den Himbeerkernen gewonnene fette Öl giebt mit molybdänschwefelsaurem Natrium eine schöne olivengrüne Farbe. Da dieses Himbeerkernöl im Handel nicht existiert, so hat die Reaction nur theoretisches Interesse. Sollte eine Verfälschung von Olivenöl mit diesem Öle einmal vorkommen, so ist mit dieser Reaction eine gute Handhabe gegeben, Himbeerkernöl im Olivenöl nachzuweisen. Meine in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben sehr gute Resultate: Versetzt man Olivenöl, welches — wie schon oben erwähnt — mit dem genannten Reagens schwarzbraun wird, mit einigen Tropfen des Himbeerkernöles, so tritt bei dieser Mischung mit obigem Reagens sofort die besonders in dünner Schicht gut sichtbare intensiv grüne Farbenreaction des Himbeerkernöles hervor.

19. *Oleum Sesami* giebt mit molybdänschwefelsaurem Natrium eine olivengrüne Färbung; es stimmen meine Resultate auch hier mit van Engelen, welcher zwar keine Farbenreaction für Sesamöl an giebt, aber anführt, dass Sesamöl keine rotviolette Farbenreaction wie Arachisöl giebt, überein.

Über die Verwendbarkeit dieser Reaction zum Nachweis von Sesamöl in Olivenöl werde ich weiter unten berichten.

B. Verfälschte Öle.

Da die Reaction, welche Arachisöl mit dem molybdänschwefelsaurem Natrium giebt, von van Engelen speziell zum Nachweis von diesem Öle in Mandel- und Olivenöl empfohlen wird, so stellte ich mir Mischungen her aus diesen Ölen und prüfte ihr Verhalten gegen obiges Reagens:

1. *Oleum Amygdalarum* + 10 % *Oleum Arachidis* ergab ein völlig negatives Resultat, da keine Spur von rotvioletter Farbe auftrat, sondern einfach wie bei *Oleum Amygdalarum dulcium Gallicum* Schwärzung erfolgte.

Ebenso negativ waren die Versuche einer Mischung von

2. *Oleum Amygdalarum* + 20 % *Oleum Arachidis*. Ich muss auf Grund dieser Untersuchungen die van Engelen'sche Behauptung, die Farbenreaction des Arachisöles sei zum Nachweise desselben im Mandelöl verwendbar, als unzutreffend bezeichnen.

Mischungen von Mandelöl mit

3. *Paraffinöl*, 4. *Mohnöl*, 5. *Leinöl*, 6. *Olivenöl* ergaben sämtlich ein negatives Resultat, da die rotviolette Farbe, wie sie reines Mandelöl giebt, nicht eintrat, sondern Schwärzung der Ölmischung stattfand; es scheint demnach ein absichtlich als Verfälschung zugesetztes anderes Öl oder Paraffin die rotviolette Farbenreaction des Mandelöles D. A.-B. III aufzuheben, so dass der Nichteintritt obiger Farbenreaction auf Unreinheit des Mandelöles deutet. Es wäre demnach zu empfehlen, nicht nur im Deutschen Arzneibuche die rotviolette Farbenreaction des Mandelöles mit molybdänsaurem Natrium als Identitäts-, sondern auch als Reinheitsprüfung anzuführen.

Anders verhält es sich mit

7. *Oleum Jecoris Aselli* + 5 % *Olivenöl* und

8. *Oleum Jecoris Aselli* + 5 „ *Sesamöl*.

Bei beiden Mischungen tritt trotz der zugesetzten Verfälschung die für Leberthran charakteristische rotviolette Farbe hervor. Diese Farbenreaction ist also nur als Identitäts-, nicht als Reinheitsprüfung brauchbar.

9. *Oleum Ricini* + 5 % *Sesamöl* und

10. *Oleum Ricini* + 5 „ *Olivenöl* geben beide mit obigem Reagens eine deutlich dunkelgrüne Farbe, zum Unterschied von reinem Ricinusöl, welches nur eine schwach grüne Farbe liefert. Es empfiehlt

sich, bei dieser Farbenreaction ein notorisch reines Ricinusöl als Vergleichsmaterial heranzuziehen. Selbstredend ist die Stärke und Intensität der grünen Farbenreaction nicht allein im stande, Verfälschungen nachzuweisen, da es immerhin möglich ist, dass andere Ricinusöle, als das mir vorliegende, auch eine intensivere Grünfärbung zeigen.

Nachdem ich oben für Sesamöl die charakteristische grüne Farbenreaction beschrieben habe, während Olivenöl nur schwarz wurde, also eine eigentliche Farbenreaction nicht lieferte, musste es von besonderem Interesse sein, zu prüfen, ob die obige Sesamölreaction sich zum Nachweis in Olivenöl eigne.

Leider sind die Versuche mit

11. *Oleum Olivarum* + 5% *Sesamöl*,

12. *Oleum Olivarum* + 10 „ *Sesamöl*,

13. *Oleum Olivarum* + 20 „ *Sesamöl* alle negativ ausgefallen,

da sich in keinem Falle die Farbenreaction des Sesamöles — nicht einmal bei einem Zusatz von 20% — erkennen liess.

Van Engelen behauptet weiterhin, dass die charakteristische Reaction des Arachisöles zum Nachweis desselben im Olivenöl verwendbar sei.

Ich prüfte deshalb

14. *Oleum Olivarum* + 5% *Oleum Arachidis*,

15. *Oleum Olivarum* + 10 „ *Oleum Arachidis*,

16. *Oleum Olivarum* + 20 „ *Oleum Arachidis* auf ihr Verhalten

gegen molybdänschwefelsaures Natrium. Leider konnte ich in keinem Falle die rotviolette Farbenreaction des Arachisöles erhalten, es trat nur Schwärzung ein.

Nach diesen Versuchen muss ich auch diese Behauptung van Engelen als nicht zutreffend bezeichnen.

Da ich oben für Sesamöl eine charakteristische Farbenreaction, und zwar eine grüne, für *Oleum Arachidis* aber eine rotviolette gefunden hatte, so liess sich erwarten, dass beide Öle gemischt eine noch intensivere Farbenreaction ergeben würden. Es wurde jedoch -- wie beim Mandelöl — das interessante Resultat erhalten, dass nämlich beide Öle gemischt keine Farbenreaction mehr gaben, obgleich beide allein eine solche gegeben hatten.

Fasse ich diese Untersuchungen kurz zusammen, so ergibt sich daraus, dass neben Arachisöl noch mehrere andere Öle — teils dieselbe — teils eine andere charakteristische Farbenreaction mit molybdänschwefelsaurem Natrium geben, welche teils zum Nachweis von Verfälschungen verwendbar sind, teils nur als Identitätsreaction Bedeutung besitzen. Die Resultate von van Engelen stimmen nur bis auf die Reaction des Arachisöles mit den meinigen überein, keinesfalls aber lässt sich, wie van Engelen behauptet, die Arachisölreaction zum Nachweis desselben in Oliven- oder Mandelöl verwerten.

Über Pfirsichkernöl.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Es existiert eine grössere Anzahl von Ölen, welche, so nahe sie uns liegen, einer näheren Untersuchung noch bedürfen. Gerade solche Öle, welche aus Früchten, wie wir sie täglich geniessen, resp. aus deren Samen gepresst werden, sind meist nur dem Namen nach bekannt, ohne dass über ihre Zusammensetzung Eingehenderes veröffentlicht worden wäre. Zu diesen Ölen gehört auch das Pfirsichkernöl, wie es aus den Samen der Pfirsiche durch kaltes Pressen resultiert. Es muss die Untersuchung und Identifizierung dieses Oleum Persicorum um so näher liegen, als dasselbe neben dem Aprikosenkernöl zur Verfälschung, oder richtiger gesagt, zur Vermischung des Mandelöles benutzt wird.

Einige kurze Angaben über Pfirsichkernöl finden sich im Benedict, Analyse der Fette: Spez. Gew. bei $15,5^{\circ}$ 0,9232 (Maben). Bei -20° noch flüssig (Maben). Da es als Verfälschung von Mandelöl dient, giebt Benedict als Unterscheidung und Nachweis von Pfirsichkernöl folgendes an: Versetzt man 1 Teil Mandelöl mit 5 Teilen einer Säuremischung aus gleichen Teilen Schwefelsäure, roter Salpetersäure und Wasser, so wird dasselbe schwach gelblich, emulsionsartig; Pfirsichkernöl wird mit obigem Reagens pfirsichblütenrot. Mit dieser Reaction sollen noch 5 % Pfirsichkernöl im Mandelöl nachweisbar sein (Bieber).

Mit Salpetersäure (1,40 spez. Gew.) allein giebt Mandelöl ein blassgelbes Liniment, Pfirsichkernöl dagegen eine Rotfärbung.

Ob zu allen diesen Reactionen frisch gepresstes oder altes Öl verwendet wurde, ist nicht erwähnt, trotzdem es, wie ich zeigen werde, auf die Resultate von höchstem Einfluss ist.

Zur Untersuchung stellte ich mir aus frischen Pfirsichkernen, resp. den darin enthaltenen Samen, frisch gepresstes, und zwar langsam und kalt gepresstes Öl her, welches ich mit getrocknetem Chlornatrium behandelte, so entwässerte und dann zur Analyse verwendete.

Die Ausbeute an Öl aus den zerkleinerten Samen betrug ungefähr 10 bis 12 %₁₀. Das auf diese Weise frisch erhaltene Pfirsichkernöl war von gelblich grüner Farbe und roch ganz gering nach Bittermandelöl resp. Blausäure. Ob durch die Spuren von Wasser, wie sie in den Kernen enthalten waren, unter dem Druck der Presse schon eine

*) Pharm. Centralhalle Nr. 46. 1896.

Spaltung des Amygdalins stattgefunden hatte, lasse ich dahin gestellt. Jedenfalls roch das frische Öl nach Blausäure, während ich diese Wahrnehmung beim Pressen von Mandelöl aus bitteren Mandeln an dem frisch gepressten Öl nicht machen konnte. Der Nachweis der Blausäure gelang im Pfirsichkernöl nicht, sodass es wohl nur Spuren sein können, welche sich im frisch gepressten Öl finden.

Die Löslichkeitsverhältnisse des frisch gepressten Pfirsichkernöls waren folgende:

Schwefelkohlenstoff	löslich,
Chloroform	„
Amylalkohol	„
Aceton	„
Benzol	„
Essigäther	„
Petroläther	teilweise löslich,
Alkohol	unlöslich,
Methylalkohol	„

Eine Farbenreaction mit Molybdänschwefelsäure, wie ich sie für verschiedene andere Öle als charakteristisch angegeben habe (K. Dieterich, über Farbenreactionen verschiedener Öle mit Molybdänschwefelsäure, Ph. C. **37**, Nr. 36), tritt bei Pfirsichkernöl nicht ein, es findet nur Schwärzung statt.

Die von mir bestimmten Jodzahlen des frisch gepressten Pfirsichkernöls betragen

nach Hübl	109,682	109,705
„ Hübl-Waller	108,933	107,876.

die Refraktometerzahl des frisch gepressten Pfirsichkernöls betrug bei

50° C	52,2,
40° C	58,5,
25° C	67,2,

die Säurezahl der frisch gepressten Pfirsichkernöls betrug:

6,529	5,463
-------	-------

Die Esterzahl:

156,595	161,161.
---------	----------

Die Verseifungszahl:

163,124	166,624.
---------	----------

Die kritische Temperatur:

41° C.

Zum Vergleich füge ich die Zahlen bei, so weit sie sich in den Helfenberger Annalen 1895 finden, welche altes Pfirsichkernöl geliefert hat.

Pfirsichkernöl, gelagert, nicht frisch gepresst:

Jodzahl nach Hübl	98,64	98,13
Spez. Gew. bei 90° C	0,899.	

Fettsäuren aus gelagertem, nicht frischem Pfirsichkernöl:

Schmelzpunkt: 8,5^o bis 9^o C.

Erstarrungspunkt: 7^o C.

Refraktometerzahlen:

bei 25 ^o C	51,5,
„ 40 ^o C	57,0,
„ 50 ^o C	65,7.

Betrachtet man diese Resultate neben den meinigen, so zeigt sich wie ich schon bei der Bestimmung der kritischen Temperaturen bei Ölen (K. Dieterich, Untersuchung von Fetten vermittelt Bestimmung der kritischen Temperatur, Ph. C. **37**, Nr. **33** und **37**) betont habe, dass das Alter der Öle auf den Ausfall der Untersuchung von höchstem Einfluss ist. Ich führte aus, dass vielleicht die mit dem Alter zunehmende Säure Schuld an diesen Differenzen sei. Wenn man die Refraktometerzahl der Fettsäuren aus altem, also nicht frisch gepresstem *Oleum Persicorum* mit den Refraktometerzahlen des frisch gepressten Öles vergleicht, so ergibt sich, dass die Werte des ersteren, resp. der daraus hergestellten Fettsäuren verschieden sind von letzteren, noch grössere Differenzen zeigen aber die Jodzahlen. Leider sind weder die Refraktometerzahlen, noch Säure-, Ester- und Verseifungszahl von jenem alten Öl nicht konstatiert worden. Nichtsdestoweniger hat diese Untersuchung wiederum den Beweis erbracht, dass die Zahlen, wie sie die Untersuchung vermittelt Jodzahl, Refraktometerzahl, Säurezahl, Esterzahl, Verseifungszahl liefert, nicht übereinstimmende sein können, da stets oder zum grössten Teil Öle verschiedenen Alters vorliegen und vorgelegen haben. Wenn, wie schon vor mir nachgewiesen wurde, die Säure von grossem Einfluss auf das Resultat der Untersuchung ist und wenn die Differenzen bei frischem und altem Öl, wie ich annehme, auf eine höhere Acidität zurückzuführen ist, so muss es von Interesse sein, die Einflüsse der freien Säuren auf die Resultate noch weiter zu studieren und die Fette einerseits zu entsäuren — wie Hefelmann und vor ihm Andere vorschlugen —, andererseits aber auch die aus den Glyceriden durch Verseifung hergestellten Fettsäuren zu untersuchen. Dass diese Heranziehung wohl im stande ist, die anderen Untersuchungen in Zweifelsfällen zu komplettieren und die Untersuchung der Fettsäuren, speziell der Ölsäuren der Mühe lohnt, wird eine demnächst erscheinende mit Zahlenmaterial belegte Studie über Ölsäuren behandeln.

Ich habe schon oben erwähnt, dass das Pfirsichkernöl zur Vermischung von Mandelöl dient. In welcher Weise sich Mandelöl und Pfirsichkernöl — frisch und alt unterscheiden, möge umstehende Tabelle erläutern.

	frisches Pfirsichkernöl:		altes Pfirsichkernöl:	Mandelöl:
Erstarrungspunkt:	unter -20°			-15 bis 20°
Jodzahl nach Hübl	109,682	109,705	98,64	93,76 93,92
„ „ Hübl-Waller	108,933	107,876	98,13	—
Krit. Temperatur nach Weiss	—		—	32,2
„ „ K. Dieterich	41		—	33,5
Refraktometerzahl bei 25°	67,2		65,7	64 ^o
„ „ „ 40°	58,5		57,0	56 ^o
„ „ „ 50°	52,2		51,5	50,6
Verhalten gegen			der Fettsäuren	
Molybdänschwefelsäure	schwarz		—	gelblich
Salpeter- u. Schwefelsäure	rot		rot	„
Salpetersäure allein	rot		rot	„
Säurezahl	6,529	5,463	—	—
Esterzahl	156,595	161,161	—	—
Verseifungszahl	163,124	166,624	—	—
Spezifisches Gewicht	—		0,899 (bei 90°C)	0,917—0,918

Noch möchte ich bemerken, dass die Ölkuchen, welche von der Presse restierten und fasst ölfrei waren, stark nach Blausäure rochen, was die Placenta Amygdalarum amararum nicht that. Ob das Amygdalin in den Pfirsichkernen leichter zugänglich ist, oder ob eine grössere Menge Emulsin vorhanden ist, lasse ich dahingestellt.

Es lag mir nun nicht fern, die Menge der Blausäure festzustellen und eine Aqua Persicorum analog der Aqua Amygdalarum herzustellen.

90 g der ölfreien Kuchen wurden vorsichtig abdestilliert, die Destillate vereinigt und titriert. Sie verbrauchten in Summe 7,70 $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung = 0,04158 g Blausäure. 100 g Pfirsichkerne liefern demnach 0,0462 g Blausäure. Der Gehalt an Amygdalin scheint demnach weit hinter dem der Bittermandelkuchen zurück zu stehen.

Acidum oleïnicum crudum

(flavum et album).

Bevor wir die erhaltenen Resultate mitteilen und besprechen, gestatten wir uns noch vorher eine Studie über die Ölsäuren des Handels mitzuteilen:

Studie über die Hübl'sche Jodadditionsmethode und ihre Modifikation durch Waller.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Wenn die komplizierten Vorgänge, welche bei der Einwirkung der Hübl'schen oder Waller'schen Jodlösung auf Fette stattfinden, auch noch nicht völlig aufgeklärt sind, so haben doch die Arbeiten verschiedener Autoren soweit Klarheit geschaffen, dass die Jodzahl nicht im eigentlichen Sinne die Menge des addierten Jods repräsentiert, sondern die ganze Haloidmenge, also Jod und Chlor, resp. Chlorjod. Waller weist in seinen ausführlichen Arbeiten (Chem. Ztg. 1895, Nr. 80) speziell darauf hin, dass die Jodzahl nur zum Teil der Theorie entsprechen kann, weil eben nicht nur Jod addiert wird. Schweissinger und Mahrzahn (Pharm. Centralhalle 1887, Nr. 12) nehmen als Zwischenprodukte verschiedene Quecksilberdoppelverbindungen — sie sprechen von dreien — an. Mahle (Chem. Ztg. 1895, Nr. 79) erklärt die stattfindenden Reactionen folgendermassen: Ein Teil des Jods wird zunächst vom Öl absorbiert und leitet damit die Reaction ein, nach welcher die Umsetzung des Quecksilberchlorids in Quecksilberjodid und freies Chlor verläuft. Die im Alkohol enthaltene Wassermenge verhindert jedoch, dass das Chlor vollständig vom Öl absorbiert wird, es wird Salzsäure gebildet, Sauerstoff wird frei, dieser wird ganz oder teilweise von den vom Jod und Chlor noch nicht angegriffenen ungesättigten Fettsäuren absorbiert und macht eine weitere Absorption von Chlor und Jod unmöglich.

Meine in dieser Richtung angestellten Untersuchungen haben die Mahlesche Ansicht, wenn auch auf einem anderen Wege, bestätigt. Ich stellte nämlich Versuche an, die stark veränderliche Hübl'sche Jodlösung durch eine haltbarere zu ersetzen, indem ich Jod aus einer

*) Pharm. Ztg. 1896. Nr. 93.

alkoholischen Lösung von Jodkalium durch eine ebensolche von Eisenchlorid ausfällt und diese Jod, Kaliumchlorid, Eisenchlorür und Alkohol enthaltende Flüssigkeit mit der Chloroform-Fettlösung zusammenbrachte. Da stets ein blinder Versuch nebenher ging, so war nicht einmal eine eingestellte Eisenchloridlösung, noch eine eingestellte Jodkalilösung nötig. Der blinde Versuch ergab die Menge des ausgeschiedenen Jods. Ich nahm trotzdem bei einem weiteren Versuch, um der Hüblschen Lösung gleichzukommen, so viel Eisenchlorid und Jodkali, dass genau die Mengenverhältnisse der Hüblschen Flüssigkeit resultierten. Die Versuche versprachen schon deshalb Erfolg, weil das Jod in statu nascendi weit stärker wirken musste, als in der Form der Hüblschen Lösung. Leider fand auf diesem Wege, trotzdem die Verhältnisse von Jodkali und Eisenchlorid genau der Menge Jod in der Hüblschen Lösung entsprechend waren, auch nicht die geringste Jodaddition statt. Ich setzte nun Quecksilberchlorid zu und liess noch zwei Stunden stehen. Jetzt war, wenn auch nur teilweise, Addition eingetreten. Dass nur teilweise Aufnahme des Jods stattfand, erkläre ich mir daraus, dass das Eisenchlorür auf das Quecksilberchlorid in dem Sinne einwirkte, dass Eisenchlorid und Kalomel gebildet wurden, wodurch eine Abspaltung von Chlor und Bildung von Chlorjod verhindert wurde, resp. nur teilweise erfolgte. Dass ohne den Quecksilberchloridzusatz eine Addition überhaupt nicht stattfand, erkläre ich mir daraus, dass das Eisenchlorür sich auf Kosten des Jods wieder oxydierte und auch das überbleibende Jod nicht addiert wurde, weil das Sublimat für Chlorabspaltung und Bildung von Chlorjod fehlte. Jedenfalls bestätigen die Versuche einerseits die Hüblsche Beobachtung, dass Jod — selbst in statu nascendi — nur sehr wenig auf die Fette einwirkt und weiterhin die Mahlesche Theorie, wie ich sie oben erwähnt habe. Endlich ergibt sich daraus, dass erst das Chlor, dann Jod, resp. Chlorjod auf das Fett wirkt und dass die Jodzahlen keine Jod-, sondern Haloidzahlen sind. Ein weiterer Schluss ist der, dass nach diesen Erfahrungen die theoretisch berechneten Jodzahlen mit den praktischen erhaltenen nur annähernd stimmen können.

Hefelmann hält die Bestimmung der Jodzahlen der Fettsäuren, überhaupt die Heranziehung der Fettsäuren zur Untersuchung neben den Fetten selbst (vergl. Pharm. Centralhalle 1896, Nr. 43 und 44) aus dem Grunde für überflüssig, weil die Theorie zum grössten Teile die zu erwartenden Werte ergäbe und die Ausführung dieser Untersuchungen nichts Neues bringe. Nach den von Hübl, Waller, Mahle und mir gemachten Erfahrungen dürfte dieser Ausspruch zu weit gefasst sein, da die Praxis andere Resultate ergibt, als die Theorie.

Dass bei der Einwirkung von Jod in Form der Hüblschen Lösung auf andere Körper, beispielsweise Harze, welche ungesättigte Körper, wie Zimtsäure, die theoretisch 2 Jod zu addieren vermag, enthalten, neben Addition auch Substitution und Oxidation stattfindet, habe ich an anderer Stelle ausgeführt (Berichte der Pharm. Gesellsch. 1896, Heft 5). Ich will nur erwähnen, dass, wie meine Versuche zeigten,

reine Zimtsäure auf die Hüblsche Lösung überhaupt nicht reagiert. Da nun nach dem heutigen Stand der Chemie der Harze die Zimtsäure in fast allen Harzen vorkommt und andere ungesättigte Verbindungen — vorläufig — nicht näher bekannt sind, so findet bei den Harzen, deren Jodzahlen teilweise festgestellt wurden, eine Addition entweder nicht statt, oder nur Substitution und Oxydation, oder aber es müssen in allen zimtsäurehaltigen Harzen neben ersteren auch andere ungesättigte Verbindungen existieren, auf welche die Hüblsche Jodlösung einwirkt. Ich glaube, dass deshalb bei der Einwirkung der Hüblschen Lösung auf Harze und auch auf Fette nicht schlechthin eine blosser Addition, sondern ein komplizierterer Vorgang stattfindet, als bisher bekannt, und dass ein grosses aus der Praxis stammende Zahlenmaterial mehr als eine theoretische Berechnung berufen ist, das entscheidende Wort zu sprechen.

Ich habe oben auf die grosse Veränderlichkeit der Hüblschen Lösung hingewiesen und habe über einen negativ verlaufenen Verbesserungsversuch berichtet. Von Waller ist vor längerer Zeit eine neue verbesserte Methode veröffentlicht worden, welche schon vor einem Jahr im analytischen Laboratorium der Chemischen Fabrik in Helfenberg dadurch ausprobiert worden ist, dass neben der Hüblschen Jodzahl auch die Wallersche festgestellt wurde und zwar jedesmal in vier Versuchen nebeneinander. Waller führt aus, dass bei der Einwirkung von Jodlösung auf die Fette durch das Wasser des Alkohols Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff gebildet würden unter Freiwerden von Sauerstoff, welcher letzterer die ungesättigte Verbindung zum Teil oxydiert und so der Bestimmung entzieht. Als Resultat erhält man zu niedrige Jodzahlen. Um diesen Missstand zu vermeiden, hat Waller der Hüblschen Lösung Salzsäure zugesetzt, um so das Wasser zu binden und die Bildung von freier Säure und Sauerstoff bei der Einwirkung auf das Fett zu vermeiden. Die Wallersche Lösung erhält einen Zusatz von 5 $\frac{0}{10}$ Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19. Durch diesen Zusatz erreicht Waller einerseits grössere Haltbarkeit, andererseits vermeidet er eine teilweise Oxydation der ungesättigten Verbindung. Folgerichtig müssten dann die Zahlen nach der Wallerschen Methode höher liegen, als die nach der Hüblschen, da nichts von der ungesättigten Verbindung verloren geht.

Es ist nicht Zweck dieser Arbeit, die im Laufe der Zeit im hiesigen Laboratorium erhaltenen Zahlen aufzuführen — ich verweise auf die Helfenberger Annalen 1895 und auf das demnächst erscheinende erste Dezennium der Helfenberger Annalen und auf die ebenfalls in Sicht befindlichen Helfenberger Annalen 1896. — Ich hatte vielmehr nur das Bestreben, einen Beitrag zur Entscheidung der Frage zu liefern, welche von den beiden Methoden, die Hüblsche oder die Wallersche, die bessere ist.

Nach den bisher gemachten praktischen Erfahrungen liegen die Wallerschen Jodzahlen zum grösseren Theile tiefer, als die Hüblschen. Weiterhin sind sie denselben Schwankungen untereinander unterworfen. Wie ich oben ausführte, müsste die Theorie bei der Wallerschen

Methode höhere Werte als bei der Hübl'schen Methode erwarten lassen. Auf welche Weise sich diese Widersprüche vielleicht erklären lassen, werde ich weiter unten ausführen. Meine nun zu beschreibenden Versuche sollen zur Entscheidung obiger Frage einen bescheidenen Beitrag auf theoretischem und praktischem Wege liefern und ausserdem einige bemerkenswerte Notizen über die Reinheit und den Wert der verschiedenen Handelssorten von Ölsäure hinzufügen.

Ich untersuchte zu diesem Zweck eine grosse Anzahl Ölsäuren, wie sie im Handel existieren und bestimmte sowohl nach Waller als auch nach Hübl in mehreren nebeneinander gleichzeitig ausgeführten Versuchen die Jodzahl, ausserdem die Esterzahl, Verseifungszahl und vor allem die Procente an Ölsäure. Aus der Menge der letzteren wurde die theoretische Jodzahl berechnet und zum Vergleich herangezogen. Welche Resultate diese Ölsäuren gaben und welche Schlüsse sie auf die Wallersche und Hübl'sche Methode zu ziehen gestatten, soll nachfolgende Tabelle I der Ölsäuren des Handels, II der selbst gereinigten Ölsäuren erläutern:

I. Ölsäuren des Handels.

Handels- sorte.	Procente Ölsäure	Gefundene Waller'sche Jodzahl nebst Durch- schnitt	Gefundene Hübl'sche Jodzahl nebst Durch- schnitt	Ester- zahl	Ver- seifungs- zahl	Auf Procente Ölsäure „berech- nete“ Jodzahl	Differenz der H.schen und W.schen Jodzahl zur berechneten Jodzahl	Welche Zahl kommt der berech- neten Jodzahl am nächsten?	Ist die W.sche Jodzahl höher als die H.sche
1 Purissimum K.	99,363	101,08	101,203	9,32	206638	89,533	H.: 11,845 + W.: 11,726	die Waller'sche	nei
	99,445	101,438	101,554	9,55	207,03				
		D. 101,259	D. 101,378						
2 Purissimum M.	92,967	82,630	85,035	10,04	194107	83,586	H.: 1,222 + W.: 1,225 +	beide gleich	nei
	92,638	82,033	84,581	9,47	193433				
		D. 82,331	D. 84,808						
3 Purissimum S.	53,858	100,04	99,04	89,927	196880	48,44	H.: 51,455 + W.: 51,905 +	die Hübl'sche	ja
	53,707	100,65	100,65	90,904	197575				
		D. 100,345	D. 99,895						
4 Purissimum R.	95,62	83,25	85,32	8,733	198619	86,15	H.: 1,605 — W.: 2,44 —	die Hübl'sche	nei
	96,69	84,17	83,77	7,633	197654				
		D. 83,71	D. 84,54						
5 Purissimum M. B.	94,20	95,84	96,27	17,034	204099	85,104	H.: 11,916 + W.: 11,561 +	die Waller'sche	nei
	94,77	97,49	97,87	16,805	205005				
		D. 96,665	D. 97,02						
6 Purissimum „Crystalli- satum“ (10 gr 20 M.) S.	96,290	99,16	101,84	19,216	210430	86,69	H.: 15,06 + W.: 12,47 +	die Waller'sche	nei
	96,203	99,16	101,54	19,569	210612				
		D. 99,16	D. 101,69						

II Selbstgereinigte Ölsäuren.

	Ölsäure	Prozente Ölsäure	Gefundene Wallersche Jodzahl nebst Durchschnitt	Gefundene Hüblsche Jodzahl nebst Durchschnitt	Auf Prozente Ölsäure „berech- nete“ Jodzahl	Differenz der H.schen und W.schen Jodzahl zur berechneten Jodzahl	Welche Zahl kommt der berechneten Jodzahl am nächsten?	Ist die Wallersche Jodzahl höher als die Hüblsche
1	Einmal depuriert	95,62	81,21	81,82	86,15	H.: 4,53 —	die Wallersche	nein
		95,69	81,37	81,42		W.: 4,4 —		
		D. 81,28	D. 81,62					
2	Mit Blutkohle entfärbt	88,30	76,39	74,96	79,53	H.: 4,52 —	die Wallersche	ja
			75,43	75,07		W.: 3,61 —		
			D. 75,92	D. 75,01				
3	Ohne Blutkohle 2×depuriert	90,93	81,21	80,16	81,96	H.: 1,904 —	die Wallersche	ja
			81,37	80,96		W.: 0,68 —		
			D. 81,28	D. 80,056				

Betrachtet man die Ergebnisse, wie sie in Tabelle I verzeichnet sind, so fällt sofort auf, dass die als „Purissima“ im Handel befindlichen Ölsäuren durchaus nicht diesen Namen verdienen. Eine sogenannte krystallisierte Ölsäure, deren enorm hoher Preis (10 g 20 Mk.) und deren Name für die Reinheit garantieren sollte, zeigte vor den anderen Sorten keinen merklichen Vorzug. Alle diese Ölsäuren enthalten neben unzersetztem Glycerid andere Säuren, welche auf dem bisher üblichen Wege, trotz der Versicherung „frei von Linol- und anderen Säuren“ nicht entfernt werden konnten. Diese selbst depurierten Ölsäuren stellte ich so dar, dass ich nach der bekannten Methode die alkoholische Lösung der Ölsäure R. (Nr. 4 der Tabelle) mit Bleizucker fällte, das ölsäure Blei in Äther löste und auf diese Art von stearin- und palmitinsäurem Blei befreite. Die Ätherlösung wurde eingedampft, das ölsäure Blei in Alkohol gelöst und krystallisiert. Merkwürdigerweise ging nicht alles ölsäure Blei in Lösung, sodass noch andere Salze vorhanden sein mussten. Die Bleiverbindung wurde mit Salzsäure zersetzt, mit Äther nochmals nach dem Auswaschen bis zur neutralen Reaction aufgenommen und getrocknet. Ein Teil wurde einmal, ein Teil zweimal depuriert, ein Teil mit und ein letzter Teil ohne Blutkohle gereinigt. Die Prozente an reiner Ölsäure sinken mit der Reinigung, sodass es nicht möglich zu sein scheint, durch den Reinigungsprozess eine Ölsäure von 100% herzustellen. In dem Masse, wie andere Säuren entfernt werden, kommt die gefundene Jodzahl der berechneten Jodzahl näher. Dass jedenfalls bei dem Reinigungsprozess, speziell demjenigen mit Blutkohle, eine Oxydation stattfindet, geht schon aus der Farbenänderung von Dunkelbraun in Hellbraun hervor, ausserdem daraus, dass der Prozentsatz an Ölsäure sinkt. Welcher Art die neben unzersetztem Glycerid, jedenfalls auf Kosten der Ölsäure gebildeten Verbindungen sind, ist noch zu erforschen. Nach diesen

Erfahrungen ist die Ölsäure nicht nur deshalb schwer rein zu erhalten, weil sie quantitativ von anderen verwandten Säuren schwer getrennt werden kann, sondern auch deshalb, weil sie leichter zersetzlich ist, als man im allgemeinen annimmt. Ein Reinigungsverfahren auf kaltem Wege wird einem auf heissem Wege und einer Entfärbung mit Blutkohle vorzuziehen sein. Die als „Crystallisatum“ bezeichnete sehr teure Ölsäure, welche ich oben schon erwähnte, war dunkler als andere Marken, was auf eine oft wiederholte Reinigung schliessen lässt und zwar ohne Anwendung eines Entfärbungsmittels, wie Kohle. Auch ich machte die Erfahrung, dass die wiederholte Reinigung eine dunklere Farbe hervorbringt.

Was nun die Jodzahlen der verschiedenen Sorten anbetrifft, so sind die Differenzen zur berechneten Jodzahl in den meisten Fällen bei der Hüblschen Jodzahl grösser, als bei der Wallerschen. Andererseits ist aber die Wallersche in mehreren Fällen nicht, wie die Theorie erwarten lässt, höher als die Hüblsche Jodzahl, sondern niedriger. Höher ist die Wallersche Zahl, also der Theorie entsprechend, bei den selbstgereinigten Ölsäuren, welche Jodzahlen zeigen, die der theoretisch berechneten am nächsten liegen, bei der letzten Nummer sogar fast gleichkommen. Es drängt sich folgerichtig die Vermutung auf, dass die Wallerschen Jodzahlen je nach der Reinheit des Fettes der Theorie entsprechend höher liegen, während die unreinen Rohfette meist Wallersche Zahlen ergeben, die unter der Hüblschen Jodzahl liegen.

Diese Differenzen zwischen Theorie und Praxis liefern den Beweis, dass die Untersuchung der Fettsäuren selbst und ihre Heranziehung zur Untersuchung wohl der Mühe lohnt und ein grosses Zahlenmaterial mit der Zeit zweifelsohne ein Supplement zur Beurteilung eines Fettes zu liefern im stande sein wird.

Nachdem meine Untersuchungen ergeben haben, dass die Wallerschen Jodzahlen in weit mehr Fällen der theoretisch berechneten Jodzahl nahe kommen, als die Hüblschen (eine vollständige Übereinstimmung dürfte deshalb nicht zu erwarten sein, weil die Theorie nur die Jodmenge, die Praxis aber die Jod- und Chlor-, überhaupt die Haloidmenge feststellt) und dass weiterhin die Wallersche Lösung eine grössere Haltbarkeit hat, als die Hüblsche, so sinkt die Wagschale zu Gunsten der Wallerschen Methode, und lässt sie als eine Verbesserung der Hüblschen Methode erscheinen.

Erst nachdem noch andere Arbeiten und noch grösseres Zahlenmaterial meine Arbeit bestätigt haben werden, kann zur definitiven Entscheidung dieser gewiss interessanten Frage geschritten werden.

Acidum oleïnicum crudum album.

Die im Laufe des Jahres erhaltenen Werte sind folgende:

% Ölsäure	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Refrakto- meterzahl b. 25° C
102,12	202,79	4,77	217,56	79,98	—	49,0
97,92	194,46	5,41	199,87	79,91	—	48,8
97,32	193,26	4,55	197,81	82,30	—	49,1
98,30	195,22	4,35	199,57	79,37	—	48,3
97,89	194,39	3,57	197,96	81,13	—	49,0
98,21	195,04	5,48	200,52	79,70	—	48,8
95,48	189,60	8,54	198,14	73,78	72,42	—
95,48	189,60	7,42	197,02	73,04	73,29	—
96,76	192,16	6,30	198,46	78,10	78,15	49,7
96,42	191,48	5,22	196,70	78,31	78,37	50,1
96,28	191,19	11,17	202,36	78,06	77,81	49,9
96,42	191,47	4,98	196,45	78,39	77,21	50,0
96,65	191,93	3,86	195,79	78,32	77,07	50,1
98,38	—	—	—	78,56—78,68	77,54—78,26	—
94,35	187,36	5,42	192,78	71,97	72,46	48,1
93,65	185,97	5,03	191,00	72,07	71,60	48,1
95,23	189,11	4,13	193,24	72,00	71,60	—
94,49	187,63	4,39	192,02	74,35	72,05	—
94,97	188,59	4,44	193,03	72,66	71,68	—
94,41	187,47	4,64	192,11	74,29	72,99	—
94,86	188,37	3,58	191,95	73,14	75,95	—
93,65—102,12	185,97-202,79	3,57-11,17	191,00-217,56	71,97-82,30	71,60—78,37	48,1—50,1

Grenzzahlen.

Acidum oleïnicum crudum flavum.

Nr.	% Ölsäure	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Hübl- Waller	Refrakto- meterzahl b. 25° C	
1	92,09	182,87	10,57	193,44	90,89	—	55,1	
2	92,13	182,97	11,38	194,35	90,52	—	54,0	
3	93,51	185,69	8,65	194,34	90,58	—	53,8	
4	90,14	179,00	9,13	188,13	90,37	—	54,8	
5	92,47	183,00	10,67	194,31	91,26	—	55,0	
6	92,54	183,77	8,77	192,54	91,23	—	55,0	
7	92,07	182,83	15,66	198,49	85,22	85,12	—	
8	92,16	183,01	17,85	200,86	85,50	84,46	53,6	
9	93,24	185,16	13,10	198,26	83,95	84,57	53,7	
10	93,23	185,13	10,41	195,54	85,43	83,80	53,7	
11	93,17	185,01	11,04	196,05	84,67	84,40	53,6	
12	93,71	186,09	7,28	193,37	83,92	83,25	53,6	
13	93,60	185,88	6,53	192,41	83,73	83,67	53,6	
14	91,00	180,72	10,98	191,70	84,01	83,42	—	
15	91,73	182,16	10,82	192,98	83,57	83,80	—	
16	92,19	183,09	9,11	192,20	85,34	84,57	—	
17	92,80	184,28	8,35	192,63	85,79	84,24	—	
18	92,89	184,45	7,52	191,97	84,19	82,88	—	
19	92,78	184,24	7,88	192,12	85,77	83,51	—	
20	92,93	184,54	7,54	192,08	86,14	84,20	—	
90,14—93,71		179,00	186,09	6,53—17,85	188,13—200,86	83,57—91,26	82,88—85,12	53,6—55,1

(Grenzzahlen.)

Die erhaltenen Zahlen bewegen sich in normalen Grenzen. Wir möchten noch betreffs der Jod- und Refraktometerzahl bemerken, dass wir die erstere nunmehr mit der Hübl-Wallerschen Lösung bestimmen werden, während wir die Refraktometerzahl ganz fallen lassen können. Es lässt sich insofern aus letzteren Zahlen ein Schluss ziehen, als bei der Acidum oleïnicum flavum mit dem

Fallen der Jodzahl im allgemeinen auch die Refraktometerzahl sinkt. Auch bei Acidum oleïnicum album korrespondieren im allgemeinen niedrige Jodzahlen mit niedrigen Refraktometerzahlen. Die von E. Dieterich in den Helfenberger Annalen 1895 erwähnte Erfahrung, dass der hohe Estergehalt, gleichbedeutend einer niedrigen Säurezahl, mit einer hohen Refraktometerzahl korrespondiere, konnten wir im Verfolg der Bestimmung der Refraktometerzahl nicht weiter aufrecht erhalten. Überhaupt lässt sich die Reinheit der Ölsäure weder nach der Refraktometerzahl beurteilen, noch lassen sich stets zutreffende Normen und Beziehungen zwischen den anderen Werten und der Refraktometerzahl feststellen.

Nachdem weiterhin die Berechnung der Säurezahl auf Prozente Ölsäure zu wirklichen und absichtlichen Missverständnissen geführt hat, lassen wir in Zukunft die, wie schon vorher ausgeführt, nur ungefähre Angabe der Ölsäure fallen.

Oleum Cacao.

Nr.	Schmelzpunkt ° C	Refraktometerzahl bei 40 ° C	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Hübl - Waller
1	27,5—28,0	—	$\left. \begin{array}{l} 9,24 \\ 9,80 \end{array} \right\}$	34,86 - 35,09	—
2	28	—	10,08	34,56—34,57	—
3	28,5	—	13,16	34,85—35,37	—
4	29,5	—	12,88	35,01—35,27	—
5	29,5—30,0	46,0	14,56	34,70—35,01	34,51—34,82
6	31,0	47,0	11,76	34,99—35,56	34,91—35,28
7	33,5	46,9	16,24	37,28	36,20
8	34,0	47,0	14,00	34,56	33,73
9	33,0	46,5	16,80	33,00	33,73
10	33,0	47,3	14,00	36,33	36,79
11	32,5	74,0	15,68	36,32	36,21
12	32,0	46,9	14,56	36,29	36,59
13	32,5	46,9	15,12	32,88	33,84
14	33,0	47,0	17,96	35,13	34,75
15	33,0	47,0	16,80	35,55	36,59
16	32,0	47,3	17,92	35,36	35,54
17	32,0	47,3	14,00	33,23	33,51
18	33,0	46,5	14,00	33,88	34,01
19	32,0	46,9	16,24	32,09	32,20
20	32,0	47,0	16,80	35,72	35,52
21	28,5	—	14,28	35,01—35,04	36,17 - 36,54
22	29,0	—	9,24	33,63 - 33,75	34,39 - 34,58
<hr/> 27,5—34,0 46—47,3 9,24—17,96 32,09—37,28 32,20—36,59 <hr/>					

Grenzzahlen.

Die erhaltenen Werte zeigen normale Grenzen.

Filsinger*) hat sich ebenso, wie A. Strohl**) mit der

*) Zeitschrift für Analyt. Chem. 1896, 35, S. 166.

**) Ebendasselbst 1896, 35, S. 517.

Untersuchung der Kakaobutter näher beschäftigt. Während letzterer als Grenzdiodzahlen 32,8—41,7 fand (die ebenfalls kursierende Zahl 51! dürfte auf einem Druckfehler beruhen), giebt Filsinger in Übereinstimmung mit Beckurts und Henking als äusserste Grenzen der Jodzahl 33,5—37,5 an. Wir können uns der Filsingerschen Ansicht anschliessen, indem wir auf Grund unserer Zahlen Grenzwerte der Jodzahlen von 32,09—37,28 (Hübl) und 32,30—36,59 (Hübl-Waller) aufstellen können, in Übereinstimmung mit E. Dieterich, Dezzennium der Helfenberger Annalen 1896, p. 79, welcher 27,9—39,05 als Jodzahlen angiebt. Filsinger weist weiter darauf hin, dass bei Kakaobutter mit steigender Säurezahl auch die Jodzahl erhöht werde*), da Fettsäuren mehr Jod addieren, als Neutralfette. Theoretisch ist das richtig, praktisch können wir Filsinger nicht Recht geben. Wir fanden beispielsweise, dass eine Kakaobutter mit der Säurezahl 17,96 die Jodzahl 35,13 (Hübl) und 34,75 (Hübl-Waller) und eine solche mit der Säurezahl 11,76, die die Jodzahl 35,56 (Hübl) und 35,28 (Hübl-Waller) hatte. Dieser Versuch steht zur Filsingerschen Regel in Widerspruch. Wir haben allerdings, wie die vorstehende Tabelle zeigt, auch Fälle gehabt, wo eine hohe Säurezahl auch eine höhere Jodzahl zeigte; eine Regel darauf zu gründen scheint uns mindestens gewagt. Als Refraktometerwerte erhielten wir Zahlen von 46—47,3 bei 40° C. Besondere Schlüsse aus diesen Werten auf die Reinheit der Kakaobutter zu ziehen, war uns nicht möglich. Wir konnten aber in Übereinstimmung mit A. Strohl in vielen, wenn auch nicht allen Fällen konstatieren, dass zwischen Refraktometerzahl und Jodzahl insofern ein Korrespondenz besteht, als eine niedrige Jodzahl auch einer niedrigen Refraktometerzahl zu entsprechen scheint.

*) Zeitschrift für öffentl. Chemie 1897, Heft 3, p. 36.

Oleum Nucistae.

Nr.	Schmelzpunkt " C	Jodzahl nach		Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
		Hübl	Hübl-Waller			
1	43,5	{ 46,48	—	{ 93,50 (!)	{ 137,62	{ 231,12
	—	{ 46,63	—	{ 90,59 (!)	{ 134,87	{ 225,46
2	42,5	{ 48,89	—	115,44 (!)	87,25	202,69
	—	{ 46,03	—			
3	43,0	49,57	45,75	115,77 (!)	71,61	187,38
4	42,5	51,03	45,64	116,00 (!)	80,00	196,00
5	42,5	51,51	47,02	114,16 (!)	79,91	194,07
6	43,0	53,86	48,56	114,36 (!)	76,66	191,02
7	45,0	54,25	42,12	44,48	130,21	174,69
8	45,5	46,37	35,94	43,47	193,85	237,32
9	42,5	48,65	39,96	47,55	137,21	184,76
10	43,0	54,90	46,31	43,18	160,11	203,29
11	44,0	54,17	45,44	44,38	145,58	189,96
42,5—45,5		46,03—54,90	35,94—48,56	43,18—47,55	130,21—193,85	174,69—237,32

Grenzzahlen.

Die erhaltenen Resultate stimmen mit den vorjährigen sehr schlecht überein, trotzdem die betreffenden Sorten — mit Ausnahme der ersten sieben — als normal bezeichnet werden können. Im Vorjahre fanden wir weit niedrigere Schmelzpunkte (36,5 bis 37,5°) und nicht so hohe Säurezahlen. Die sieben ersten Sorten zeigen eine abnorm hohe Säurezahl, ohne dass, wie die Theorie erwarten liesse (vergl. Ol. Cacao), die Jodzahlen entsprechend höher gegenüber den Sorten mit niedriger Säurezahl wären. Da es bei Oleum Nucistae darauf ankommt, eine möglichst säurefreie, dabei aber stark und kräftig riechende Sorte zu erhalten, so dürfte es wohl lohnend sein, das ätherische Öl durch Wasserdämpfe überzutreiben und zu bestimmen. Wir werden Versuche in dieser

Richtung anstellen und zu ergründen suchen, ob wir dabei zu Daten gelangen, welche bessere und übereinstimmendere Zahlen geben und einen Schluss auf das Untersuchungsmaterial selbst betreffs Reinheit und Brauchbarkeit zu pharmazeutischen Zwecken gestatten.

Die Untersuchungsmethode, speziell die Bestimmung der Säurezahl haben wir dahin verbessert, dass wir nicht mehr das Oleum Nucistae mit heissem Alkohol kochen und heiss titrieren, sondern dass wir 1 g in einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Chloroform lösen und nun auf kaltem Weg arbeiten. Erstens hat diese Methode den Vorzug, jede Veränderung durch das Kochen auszuschliessen und dann eine vollständige Lösung zu erzielen. Bei der alten Methode wurde trotz Kochen eine wirkliche Lösung nicht erreicht, sodass die Titration ungenau und der Umschlag nicht völlig scharf war.

Oleum olivarum.

Die im Laufe des Jahres untersuchten Proben lieferten folgende Werte:

	Nr.	Refrakto- meterzahl b. 25° C	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Hübl-Waller
	1	59,8	80,97	—
	2	60,0	81,84	—
	3	61,0	84,26	—
	4	61,0	84,58	—
	5	60,1	80,30	—
	6	61,0	85,01	—
	7	61,0	84,13	—
	8	59,5	79,82	—
	9	61,0	84,38	—
	10	61,0	83,69	—
	11	61,0	82,59—82,65	—
	12	61,5	84,34	—
	13	61,2	82,29	—
commune . . .	14	61,5	83,44	—
	15	61,2	81,82	—
	16	61,8	84,49—84,57	83,40—83,60
	17	61,5	83,73—84,56	84,06—85,30
	18	61,8	83,22—83,29	83,81—84,76
	19	61,9	83,73—84,05	84,26—84,27
	20	62,0	83,47—83,89	83,15—83,82
	21	61,5	84,05—84,36	83,21—84,14
	22	61,5	83,88—84,75	81,79—82,58
	23	61,9	83,77—84,17	83,00—84,49
	24	61,5	84,67—84,95	83,00—84,49
	25	61,8	83,72—84,99	84,57—85,16
	26	61,8	83,88—84,49	83,33—84,51
	27	—	84,48—85,88	83,91—83,98
		59,5—62,0	79,82—85,88	81,79—85,30
			Grenzzahlen.	

	Nr.	Refrakto- meterzahl b. 25° C	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Hübl-Waller
provinciale (Bari)	1	62,1	84,86—84,96	—
	2	62,0	83,97—84,08	—
	3	—	80,18—81,08	80,37—81,36
	4	—	81,32	83,11
	5	61,0	82,24—83,55	—
	6	—	83,08	82,29
	7	—	82,35	83,62
	8	—	81,84	81,58
	9	—	82,38	81,64
	10	—	81,71	83,26
		61,0—62,1	80,18—84,96	80,37—83,62
Grenzzahlen.				

Die durchaus normalen Resultate geben zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass. Die Baudouinsche Prüfung auf Sesamöl, resp. die Modifikation nach Carlinfanti war in allen Fällen negativ, ebenso wie die Elaïdinprobe im allgemeinen befriedigend ausfiel.

Die Bestimmung der Refraktometerzahl giebt bei Verfälschungen keinen Anhaltspunkt, weshalb wir sie wohl in Zweifelsfällen heranziehen, für gewöhnlich aber fallen lassen.

Die Hübl-Wallerschen Jodzahlen liegen fast alle tiefer, als die nach Hübl, in der Übereinstimmung untereinander zeigen sich zu letzteren keine Unterschiede.

Oleum Jecoris aselli.

Die erhaltenen Werte bitten wir aus folgender Tabelle einzusehen.

Nr.	Refraktometer- zahl b. 25° C	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Hübl-Waller
			nach 24 Std.	nach 24 Std.
1	78,3	1,904	127,18—131,84	127,00—131,31
2	73,5	0,896	122,02—122,04	120,39—121,09
3	78,8	1,288	130,07—133,57	126,07—129,35
4	77,5	0,840	126,53—126,70	125,17—126,70
5	—	0,952	—	nach 2 Std. 116,33—122,57
6	—	1,344	—	115,79—117,19
7	—	0,784	—	115,38—118,69
Grenzzahlen.				
	73,5—78,8	0,784—1,904	122,02—133,57	115,38—131,31

Betreffs Bestimmung der Jodzahl bemerken wir, dass die praktische Ausführung so geschehen muss, dass die Jodlösung mit dem Öl nur 2 Stunden in Berührung bleiben darf, ebenso wie es bei anderen Ölen geschieht. Wir haben früher 24 Stunden Einwirkungsdauer probiert, weil wir annahmen, dass weniger bei Ölen mit so hoher Jodzahl nicht genüge, um eine Addition in vollem Masse herbeizuführen. Wir haben jedoch gefunden, dass 2 Stunden ausreichen, und dass die längere Einwirkungsdauer Verluste an Jod herbeiführte und aus diesem Grunde zu verwerfen ist.

Bei der Beurteilung des Leberthrans lassen wir uns in erster Linie vom Geruch und Geschmack leiten. Ein möglichst heller, geruchloser und milde, nicht kratzend schmeckender Thran ist jedem anderen, wenn er auch den obigen Zahlen entspricht, vorzuziehen. Auf die Güte und Brauchbarkeit des Thranes für pharmazeutische Zwecke einen Schluss aus obigen Bestimmungen allein zu ziehen, wäre ebenso gewagt, als wenn wir einen Thran

mit obigen Geruchs- und Geschmackseigenschaften ohne chemische Untersuchung für rein bezeichnen wollten. Es müssen gerade beim Thran physikalische und chemische Prüfungen Hand in Hand gehen.

Es sind im Laufe des Jahres verschiedene Arbeiten über Leberthran erschienen; dieselben bezwecken, wie diejenige von W. Dulière*), vermittelst der Jodzahl Unterschiede und Anhaltspunkte zur Beurteilung guter und minderwertiger Sorten festzustellen. Mit demselben Prinzip geht A. Jorissen**) in seinen ausführlichen Arbeiten über Leberthrane vor. Allerdings haben alle diese Arbeiten bemerkenswertes Material geschaffen, das Problem aber bisher nicht gelöst, Nase und Zunge durch chemische Untersuchungsmethoden zu ersetzen.

Zur Bestimmung des Jods im Leberthran hat Gorges***) vorgeschlagen, 25 g Thran in Gegenwart von 25 g Kalisalpeter durch eine Lösung von 5 g Kalihydrat in 25 g Alkohol zu verseifen, die Seife vollständig auszutrocknen, dann in einer Muffel zu veraschen und die graue Asche durch kurzes Glühen weiss zu brennen. Die Asche soll dann mit Säure bis zur schwach-sauren Reaction versetzt, die erhaltene Lösung mit 5 ccm Eisenchloridlösung gemischt und das freigemachte Jod durch Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden. Die Jodlösung wird von der übrigen Flüssigkeit getrennt und das Jod mit $\frac{1}{100}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Wir können durch unsere Versuche bestätigen, dass für das schnelle Veraschen — vorausgesetzt, dass eine Muffel verwendet wird — der Kalisalpeter grosse Vorteile bietet. Das Veraschen mit Kaliumhydroxyd allein geht sehr schwer und langsam vor sich. Man darf aber keinesfalls eine offene Schale verwenden, da sonst der Salpeter Verluste herbeiführt, indem er zu heftig wirkt. Gegen die Bestimmung des Jods selbst müssen wir anführen, dass bei den geringen Jodmengen die Ausschüttlung mit Schwefelkohlenstoff zeitraubend ist und nur Verluste herbeiführt. Wir verfahren so, dass wir die Schmelze direkt mit Wasser lösen, schwach ansäuern und mit AgNO_3 füllen. Das AgJ waschen wir gut aus — bis das Waschwasser mit Salzsäure keinen Nieder-

*) Annales de Pharm. Louvain 41.

**) Journal de Pharm. de Liège.

***) Journal de Pharm. et Chimique Nr. 5.

schlag mehr giebt, und wiegen das Ag J als solches. Letzteres Verfahren giebt keine Verluste und ist weit einfacher.

* * *

Weitere Öle sind in diesem Jahre nicht zur Untersuchung gekommen, einige officinelle wurden nur nach dem Deutschen Arzneibuch geprüft und gaben zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass.

Als Programm für die kommenden Monate haben wir uns vor allem Versuche über kalte Verseifung vorgenommen. Die wertvollen Arbeiten von R. Henriques*) haben für die Analyse der Fette und Öle — auch Wachse — eine grosse Vereinfachung insofern geschaffen, als H. nachwies, dass die meisten der erwähnten Körper unter bestimmten Bedingungen schon auf kaltem Wege verseift werden.

Betreffs Bestimmung der Jodzahlen gedenken wir nur mehr die Hübl'-Waller'sche Lösung zu verwenden und betreffs Bestimmung der Refraktometerzahlen bemerken wir, dass wir nur in Zweifelsfällen diese Werte heranziehen werden, da sie wohl als Identitätsbeweise dienen können, in den geringeren Fällen aber auf die Reinheit des Untersuchungsmaterials einen massgebenden Rückschluss gestatten.

*) Zeitschrift für angew. Chemie 1895, Hefte 8, 14, 24.

Schluss der Abt.: Öle und Ölsäuren.



Gummi arabicum.

Von den in unserem Betrieb verbrauchten Gummi kamen nur 2 Sorten zur Untersuchung, welche wir ausser nach dem äusseren Aussehen auf ihren Aschegehalt prüften; wir erhielten folgende Zahlen:

1. 4,78% Asche
2. 0,33 „ Asche.

Da auch gute Sorten unter Umständen hohen Aschegehalt zeigen und die Bestimmung der Asche allein keinen wirklichen Schluss auf die Güte der Droge gestattet, — besonders dort, wo Kunstgummi vorliegt — haben wir vom Gummi arabicum eine Säurezahl nach der K. Dieterichschen Methode und zwar folgendermassen bestimmt: 1 g des möglichst fein zerriebenen Gummi — der ganzen Menge als Durchschnittsmuster entnommen — übergiesst man mit 10 ccm wässriger $\frac{n}{2}$ Kalilauge und 10 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge und lässt 24 Stunden ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit titriert man mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Es ist erstens nötig, sowohl wässrige, als alkoholische Lauge zusammenzunehmen, weil sonst mit einer allein zu niedrige Zahlen resultieren, und dann ist es zweitens erforderlich, zurückzutitrieren und zwar nach dem Stehenlassen innerhalb des Zeitraumes von 24 Stunden. Titriert man direkt, so erhält man abermals zu niedrige Zahlen. Da das Gummi in der Hauptsache aus sauren Kalksalzen besteht, so geht die Umsetzung und wahrscheinliche Bildung von neutralem Kalk- und Kalisalz erst allmählich vor sich und nicht vollständig, wenn man direkt titriert.

Um nun zu konstatieren, ob diese Art der Bestimmung einer Säurezahl beim Gummi irgend welche Unterschiede und Anhaltspunkte bei Sorten verschiedener Güte und vor allem bei verfälschten Mustern ergäbe, bestimmten wir die Säurezahl bei einem guten, einem minderwertigen und einem mit *Bdellium* verfälschten Gummi.

Es ergaben sich folgende Werte:

		Säurezahl nach K. Dieterich	
Gummi arabicum	I	18,20	15,40
rein weiss			
Gummi arabicum	II	19,80	16,80
gelblich			

		Säurezahl nach K. Dieterich	
Gummi arabicum	I	44,80	42,00
+10% Bdellium			
Gummi arabicum	II	28,60	29,40
+10% Bdellium			

Wenn auch diese Zahlen erst den Anfang zur Aufstellung von Grenzwerten bilden sollen, so scheinen doch nach diesen Versuchen die Säurezahlen guter und unverfälschter Sorten niedriger zu liegen als diejenigen der verfälschten. Wir haben speziell Bdellium gewählt, weil dieses ein beliebtes Mittel zur Beimischung bildet und sich schwerer zu erkennen giebt als beispielsweise Dextrin.

Wir gedenken in diesem Sinne das Gummi arabicum weiter zu untersuchen und finden hoffentlich an noch grösserem Zahlenmaterial obige Erfahrungen bestätigt.

Manna.

Die im Laufe des Jahres erhaltenen Zahlen sind folgende:

Nr.	% Feuchtigkeit	% in Weingeist unlöslich	% in Weingeist löslich
1	9,40	3,88	86,86
2	8,85	7,67	83,47
3	5,16	12,08	84,81
4	9,62	14,26	76,41
5	9,49	3,88	85,08
	5,16—9,62	3,88—14,26	76,41—86,86
	Grenzzahlen.		

Die Bestimmung des alkoholöslichen Anteils kommt einer Rohanalyse auf Mannit gleich und giebt über den Wert der Manna guten Aufschluss. Wir wählen nur Sorten, welche mindestens 70% Rohmannit ergeben. Auch das Deutsche Arzneibuch, welches nur eine qualitative Prüfung auf Mannit ausführen lässt, müsste eine quantitative Bestimmung des Mannits vornehmen lassen. Sorten mit wenig Feuchtigkeit und viel Mannit sind selbstredend die besten.

Mel.

Im Anschluss an die Untersuchungen, welche K. Dieterich*) auf mikroskopischem Wege über den Kunsthonig anstellte, konnten wir diesmal durch die wertvollen Resultate von E. Beckmann**) auch eine chemische Untersuchung des Kunsthonigs vornehmen.

Über die Bestandteile von Kunsthonig und sein Nachweis.***)

Von Dr. KARL DIETERICH.

E. Beckmann hat in seinen Beiträgen zur Prüfung des Honigs (*Zeitschrift für analyt. Chemie* 1896, S. 263) wertvolle Anhaltspunkte zum Nachweis von Handelsdextrin, Stärkesirup, festen Stärkezucker und Melasse geliefert. Der Nachweis dieser zum Verfälschen des Honigs und für die Herstellung von Kunsthonig verwendeten Kohlenhydrate lässt sich nach E. Beckmann laut mir vorliegendem Sonderabdruck kurz, wie folgt, bewerkstelligen:

I. Handelsdextrin und Stärkesirup giebt mit Methylalkohol reichliche, an den Wandungen des Glases anhängende Fällungen, während reiner Honig mit Methylalkohol nur geringe Mengen von Flocken ausscheidet; die sich bald zu Boden setzen. Die Fällung aus Handelsdextrin und Stärkesirup färbt sich mit Jodlösung intensiv rot bis violett (Amylo-Erythro-Dextrin). Bringt man Handelsdextrine in Jodlösung, so wird letztere heller gefärbt, während reiner Honig Jodlösung fast unverändert lässt.

II. Fester Stärkezucker und Stärkesirup geben mit Methylalkohol und Baryt reichlichere Fällungen, als reine Honige.

III. Melasse giebt mit Methylalkohol und basisch essigsauerm Blei wägbare Niederschläge, während reiner Honig durch das Fehlen der für die Melasse charakteristischen Raffinose so gut wie keine wäg-

*) Helfenberger Annalen 1895.

**) *Zeitschrift für analyt. Chemie* 1896, S. 263.

***) Pharmazeut. Centralhalle 1896 Nr. 30.

bare Niederschläge giebt, vorausgesetzt, dass in der Verdünnung gearbeitet wird, wo Bleisubacetat allein eine Fällung nicht hervorruft.

Diese drei wichtigen Punkte habe ich nun zur Untersuchung drei garantiert reiner Naturhonige und zur Analyse eines von mir schon früher mikroskopisch untersuchten Kunsthonigs der Firma Langelütje-Cölln-Meissen verwertet und fand, dass die reinen Honige dieselben Resultate lieferten, wie sie E. Beckmann erhalten hatte. Die Resultate des Kunsthonigs sollen nach denen der Naturhonige abgehandelt werden.

Zur Untersuchung auf Stärkesirup versetzte ich je 5 ccm einer 20 proc. Lösung der drei reinen Honige mit 15 ccm Methylalkohol und liess eine Stunde stehen. Es zeigten

1. deutscher Honig flockige Fällung,
2. amerikan. „ „ „
3. dalmatin. „ „ „

Die Fällungen selbst blieben nach dem Abfiltrieren mit Jodlösung unverändert, sodass ich sie als jene für reine Honige charakteristischen Niederschläge bezeichnen musste, wie sie E. Beckmann gleichfalls gefunden hatte.

Zur qualitativen Prüfung auf Stärkesirup und festen Stärkezucker versetzte ich je 5 ccm der drei reinen Honiglösungen mit 3 ccm 2 proc. Barytlösung und fügte auf einmal 17 ccm Methylalkohol hinzu. Ich erhielt in allen drei Fällen geringe Niederschläge, welche leicht zu einem Trugschluss führen können, wenn man sich auf die qualitative Reaction allein verlässt. Reine Honige geben oft schon mit Baryt allein Trübungen durch einen Gehalt an Phosphaten und Sulfaten. Es ist durchaus notwendig, die quantitative Bestimmung und Wägung dieser Niederschläge auszuführen, um die Menge der für reine Honige charakteristischen, durch Baryt und Methylalkohol fällbaren Bestandteile festzustellen.

Zur quantitativen Bestimmung dieser Niederschläge verfuhr ich so, dass ich je 5 0/0 der 40 proc. Honiglösungen mit 3 ccm 2 proc. Barytlösung und 17 ccm Methylalkohol versetzte. (Man verwendet nach Beckmann eine stärkere Lösung, um grössere und besser wägbare Niederschläge zu erhalten.) Diese Niederschläge wusch ich auf dem Saugfilter mit etwas Methylalkohol und Äther nach und trocknete bei 50° C. Die Wägungen ergaben folgende Zahlen:

	Fällung	berechnet
1. deutscher Honig	0,265 g	13,25 0/0,
2. dalmatiner „	0,210 „	10,50 „
3. amerikan. „	0,280 „	14,00 „

Die durch Baryt und Methylalkohol in reinem Honig fällbaren Anteile betragen also 10 bis 14 0/0, als Barytverbindungen berechnet.

Zur Prüfung auf Melasse durch Fällung der Raffinose mit Bleisubacetat und Methylalkohol versetzte ich nach Beckmann je 5 ccm

der drei reinen Honiglösungen mit 2,5 g Bleisubacetlösung (Stärke von Bleiessig) und fügte 22,5 ccm Methylalkohol hinzu.

Alle drei Lösungen opalescierten, gaben aber keinerlei Fällung, sodass die Abwesenheit von Raffinose erbracht war.

Im Vergleich zu den Resultaten der reinen Honige ergab der Kunsthonig (vergl. auch Ph. C. 1895, 592) ganz andere Resultate, welche wohl berufen erscheinen, Verfälschungen mit Kunsthonig aufzudecken.

Das im Handel als „Kunsthonig“ billiger als reine Honigsorten erhältliche Präparat gleicht im Äusseren völlig dem reinen Honig, so dass sich unwillkürlich der Gedanke aufdrängt, ein Gemenge von reinem und unechtem Honig vor sich zu haben.

Jch gestatte mir die Untersuchungen nach dem Beckmannschen Verfahren, wie ich es auf Kunsthonig anwendete, hier kurz mitzuteilen:

5 ccm der 20 proc. Lösung des Kunsthonigs versetzte ich mit 15 ccm Methylalkohol. Es trat so gut wie gar keine Fällung ein, so dass diesem Honig jene durch Methylalkohol fällbaren Kohlehydrate des reinen Honigs fehlen oder nur in sehr geringem Masse zukommen, was für meine Vermutung spricht, dass diesem Kunstprodukt nur wenig echter Honig zur Aromatisierung zugesetzt wurde.

Zur Prüfung auf Stärkezucker versetzte ich 5 ccm einer 40 proc. Lösung dieses Kunsthonigs mit 3 ccm Barytlösung (2 proc.) und 17 ccm Methylalkohol. Die starke Fällung wurde auf dem Saugfilter mit Methylalkohol und Äther nachgewaschen, bei 50° C getrocknet und gewogen. Sie betrug 0,480 g = 24 % Barytniederschlag.

Da für reinen Honig die durch Baryt und Methylalkohol fällbaren Anteile nur 10 bis 14 % betragen und da nach Beckmann fester Stärkezucker mit Baryt und Methylalkohol viel reichlichere Fällungen als reiner Honig giebt, so muss hier zur Fabrikation thatsächlich fester Stärkezucker verwendet worden sein. Es ist somit durch die quantitative Bestimmung eine gute Handhabe geboten, diesen stärkezuckerhaltigen Kunsthonig zu identifizieren oder dort nachzuweisen, wo er in grösseren Mengen — und das wird, wenn es Sinn und Zweck haben soll, in grösserem Maasse geschehen — zur Verfälschung diene.

Neben dem Stärkezucker konnte ich noch Melasse durch die mit Bleisubacetat und Methylalkohol fällbare Raffinose nachweisen.

Dieser von der Firma Langelütje in Cölln-Meissen in den Handel gebrachte Kunsthonig scheint nach meinen Untersuchungen eine Auflösung von festem Stärkezucker in Melasse zu sein, welcher mit einem Teil reinem Honig aromatisiert wurde.

Aus diesem Grunde fehlen auch diesem Kunsthonig die normale Menge jener für reine Honige charakteristischen Bestandteile. Dass Natur- und Kunsthonig schon im Gehalt an Rohrzucker sehr verschieden sind, habe ich mit der Resorcin-Salzsäure-Reaction auf Rohrzucker nach Conrady gezeigt (Ph. C. 1895, 592), weitere Versuche, Bestim-

mung der M a u m e n é s c h e n Zahl (Temperaturerhöhung durch Schwefelsäure) zeigten deutliche Unterschiede und bestätigten meine ersten Versuche. Während nämlich reiner Honig durch den Gehalt an Rohrzucker sehr schnell mit Schwefelsäure verkohlt und eine feste Kohle hinterlässt, wird der Kunsthonig nur zum Teil fest und kann von der Schwefelsäure nicht ganz verkohlt werden.

Nachdem ich so die Bestandteile dieses Kunsthonigs ermittelt habe, möchte ich das Beckmannsche Verfahren zum Nachweis des Kunsthonigs aus seinen Bestandteilen bestens empfehlen, bemerke aber ausdrücklich, dass nur das quantitative Verfahren Anhaltspunkte liefern kann.

Die im Laufe des Jahres untersuchten echten Honigsorten ergaben folgende Werte:

	Nr.	Spez. Gew. b. 15° C	Säurezahl	Polarisation Lösung 1 + 2
Mel depurat. Germanicum	1	1,358	9,90	— 8,2°
	2	1,358	10,92	—10,2°
Mel depurat. Americanum	1	1,361	13,00	—14,0°
	2	1,355	11,48	— 9,2°
Mel crud. Germanic.	Lösung 1+2			
	1	1,119	10,64	— 8,0°
	2	1,118	8,68	—11,0°
	3	1,108	9,24	— 6,9°
	4	1,101	10,36	— 6,4°
	5	1,108	9,52	— 6,3°
	6	1,104	9,80	— 8,0°
	7	1,118	6,72	— 7,7°
	8	1,110	10,36	—15,2°
	9	1,107	13,16	—13,3°
		1,101—1,119	6,72—13,16	—6,3° — —15,2°
Grenzzahlen.				
Mel crud. Americanum	1	1,119	7,84	— 8,4°
	2	1,118	6,72	— 8,6°
	3	1,120	6,72	— 9,3°
	4	1,116	5,88	— 7,6°
		1,116—1,120	5,88—7,84	—7,6° — —9,3°
Grenzzahlen.				

Wir haben fortgefahren, die durch Baryt und Methylalkohol fällbaren Anteile eines echten Honigs quantitativ zu bestimmen. K. Dieterich hat schon darauf hingewiesen, dass die qualitative Prüfung auf Stärke-zucker allein leicht zu Trugschlüssen führen kann, da — wie auch Beckmann ausführt — reine Honige ge-

wisse Mengen Niederschlag mit Baryt und Methylalkohol geben. Leider ist es uns nicht gelungen, die Grenze festzustellen, innerhalb welcher sich diese natürlichen Fällungen bewegen. Wir fanden die Zahlen so schwankend, dass erst eine weit grössere Erfahrung im Verhalten des Honigs gegen Baryt und Methylalkohol dazu gehört, um Grenzzahlen festzulegen. Immerhin erscheint uns ein Honig, welcher über 15 % Barytfällungen (als Barytverbindungen gewogen) giebt, verdächtig.

Die Prüfung auf Melasse durch Fällung der Raffinose mit Bleisubacetat und Methylalkohol haben wir gleichfalls fortgesetzt und gute Resultate erzielt. Wir erhielten mehrere Sorten Honig, welche reichliche Niederschläge mit obigen Reagentien gaben und deshalb beanstandet wurden. Wahrscheinlich zeigen mit grösseren Mengen Melasse verunreinigte Sorten auch einen hohen Aschegehalt. Diejenigen Sorten, welche kaum eine Opalescenz zeigten, liessen sich weit besser verarbeiten, als andere, hatten auch einen weit charakteristischeren Geruch und Geschmack. Wir gedenken die Raffinoseprüfung fortzusetzen und können dieselbe vorläufig als brauchbar zur Beurteilung eines Honigs auf Reinheit empfehlen.

Von Boerrigten*) wurde sehr richtig darauf hingewiesen, dass alle Honige mit Alkohol gewisse Fällungen geben und ein Nachweis von Dextrin und Leim, worauf die niederländische Pharmakopöe prüfen lässt, auf diesem Wege nicht möglich sei. Wir können uns diesem Urteil anschliessen, da auch wir die Erfahrung machten, dass ebenso wie durch Baryt und Methylalkohol, so auch durch Alkohol sehr wechselnde Fällungen hervorgerufen werden und hier nur eine quantitative Prüfung Anhaltspunkte liefern kann.

*) Nederl. Tijdschr. v. Pharm.

Natrium bicarbonicum D. A. III.

Wir erhielten im Laufe des Jahres folgende Zahlen:

Nr.	% Glührückstand	Nr.	% Glührückstand
1	63,000	23	63,180
2	62,975	24	63,272
3	63,050	25	63,250
4	62,000	26	63,157
5	63,000	27	63,170
6	62,450	28	63,140
7	62,875	29	63,215
8	62,000	30	63,230
9	63,025	31	63,160
10	62,750	32	63,270
11	63,075	33	63,317
12	63,075	34	63,213
13	63,125	35	63,100
14	63,172	36	63,206
15	63,196	37	63,669
16	63,290	38	63,394
17	63,210	39	73,080 (!)
18	63,105	40	61,180
19	63,230		
20	63,075		62,00—63,669
21	63,330		
22	63,125		Grenzzahlen.

Nr. 39 musste wegen allzu grossem Gehalt an Glührückstand beanstandet werden; alle anderen Zahlen sind normal.

Nuces Colae.

Es sind über dieses Kapitel im Laufe des Jahres folgende Originalarbeiten erschienen:

Über die Bestandteile der frischen, getrockneten und gebrannten Kolanüsse.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Fluidextrakte in England und in Amerika eine weit grössere Rolle als Heilmittel spielen, als bei uns, und dass der Absatz in diesen pharmazeutischen Präparaten drüben ein viel umfangreicherer ist, als hier in Deutschland. Zu jenen pharmazeutischen Präparaten, welche sich in Amerika einer grossen Beliebtheit erfreuen, gehören die Tabletten, Tinctur und Fluidextract aus der Kolanuss (*Cola acuminata*). Während Amerika grosse Mengen dieser Kolanüsse verbraucht, hat sich diese Droge bei uns nur langsam und teilweise Eingang verschafft. Es erschien mir deshalb doppelt interessant, das in England und Amerika verwendete Material mit dem bei uns verarbeiteten zu vergleichen. Es dürfte nicht allgemein bekannt sein, dass in England, Amerika, auch Frankreich keine gerösteten Kolanüsse — wie es bei uns der Fall ist — für pharmazeutische Zwecke verwendet werden, sondern nur frische oder nur getrocknete Ware.

Ich verdanke es Herrn Hans Dieterich-Helfenberg, welcher mir vom Londoner Markt ganz frische und wohlerhaltene Kolanüsse mitbrachte, dass ich folgende Untersuchungen anstellen konnte. Es ist im Handel ziemlich schwierig, die frische Droge zu erhalten, da sie leicht schimmelt und aus diesem Grunde nur trocken oder geröstet zu uns herüber kommt.

Die völlig frischen, noch saftigen und weichen Kolanüsse sind im Äusseren grauweiss und bestehen aus den beiden, noch völlig zusammenhängenden Cotyledonen — im Gegensatz zur getrockneten oder gerösteten Handelsware, welche aus den getrennten einzelnen Cotyledonen besteht —. Im Innern hatten dieselben den sehr kleinen Keimling eingeschlossen. Das Innere der Cotyledonen selbst ist weiss, saftig und — ähnlich der Kartoffel — sehr stärkereich.

Interessant ist es, dass beim Aufbrechen der Frucht die Innenseiten der Cotyledonen aus der völlig weissen Farbe zusehends in eine rote übergehen. Diese Färbung nimmt mit der Zeit, besonders beim

Anhauchen an Intensität zu. Es geht scheinbar auch hier eine ähnliche Oxydation zu Phlobaphenen vor sich, wie bei der Eichen-, Frangula-, China-, Zimtrinde etc. Auch diese zeigen frisch vom Baum geschält farblose Innenrinde, welche innerhalb kurzer Zeit durch die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft rot oder braun wird.

Legt man eine frische Kolanuss in absoluten Alkohol, so tritt durch die Wasserentziehung die Entstehung des roten Farbstoffs sehr prägnant hervor, ohne dass der Alkohol selbst röte Farbe annimmt. Nach einer Privatmitteilung von Herrn Privatdozent Dr. Thoms-Berlin halten sich die frischen Kolanüsse am besten in einer mit Karbolsäure versetzten Gelatine, wobei der rote Farbstoff allmählich in die Gelatine übergeht.

Es war mir nun in erster Linie interessant, festzustellen, ob diese frischen Kolanüsse eben so viel wirksame Bestandteile enthielten, wie getrocknete oder geröstete, ferner welche Sorte das wirksamste Präparat liefern musste. Zu diesem Zwecke bestimmte ich sowohl bei frischen, als getrockneten und gerösteten Kolanüssen quantitativ das Coffein, Kolanin, Gerbsäure, Fett, Wasser, Asche und Kaliumcarbonat in letzteren

I. Frische Kolanüsse.

a) Coffeinbestimmung.

10 g der feingeraspelten, frischen Droge mischte ich mit Calciumoxyd, um bei der Erschöpfung das Fett als Kalkseife zurückzuhalten, und zog im Soxhletschen Apparat mit Äther aus. Der Gehalt an Coffein betrug $1,43^0_0$. Da Coffein viel leichter in Chloroform löslich, ausserdem Kolanin in Chloroform unlöslich ist, so wiederholte ich die Extraktion unter Ersatz des Äthers mit Chloroform. Es resultierte $1,15^0_0$ Coffein. Die ätherischen Auszüge waren gefärbter, als die mit Chloroform, sodass letzteres mehr zur Extraktion zu empfehlen ist.

Das schön krystallinisch und weiss erhaltene Coffein wurde mit der bekannten Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak als Amalinsäure (= Tetramethylalloxanthin) durch die Purpurfärbung identifiziert. Dieselbe Reaction erhielt ich, als ich die frischen Nüsse zerschnitt und auf der Schnittfläche mit Chlorwasser und Ammoniak betupfte.

b) Kolaninbestimmung.

Die Bestimmung des Kolanins führte ich an der Hand der Methode von Jules Jean (Rép. de Pharm. 3. Ser. VII, 99) folgendermassen aus:

Der kalkhaltige Rückstand von der Coffeinbestimmung wurde im Soxhletschen Apparat mit 90^0_0 Alkohol ausgezogen, eingedampft und mit heissem Wasser aufgenommen. Kolanin soll hierbei zurückbleiben. Der Rückstand stellte eine sehr geringe, kaum wägbare Menge einer schmierigen Harzmasse dar, welche ich nicht als Kolanin anzusprechen wage. Sollte es Kolanin sein, so sind es so geringe Mengen, dass sie keine Rolle spielen. Auch Jules Jean fand sehr geringe Mengen Kolanin in reifen und unreifen Kolanüssen.

c) Fettbestimmung.

10 g der feingeraspelten, frischen Droge mischte ich mit Bimsteinpulver und erschöpfte im Soxhlet'schen Apparat mit Chloroform. Es resultierten 3,33 % Fett. Der Chloroform-Auszug ergab Coffeïnreaction, da auch etwas Diureïd mit gelöst wurde.

d) Wasserbestimmung.

10 g der feingeraspelten, frischen Droge trocknete ich bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht und fand einen Wassergehalt von 57,29 %.

e) Aschebestimmung.

10 g der feingeraspelten, frischen Droge veraschte ich im Tiegel, glühte und wog den Rückstand. Es ergaben sich 1,56 % Asche.

f) Gehalt der Asche an Kaliumcarbonat.

Die Asche kochte ich mit Wasser aus, titrierte das Filtrat und berechnete die Menge Alkalicarbonat auf 100 Asche. Es resultierten 47,55 K_2CO_3 in 100 Asche.

In der Asche waren Kalk, nicht aber Kupfer, Mangan oder Eisen nachweisbar.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass die grüne Farbe einer Asche oft ohne Weiteres auf einen Gehalt an Kupfer zurückgeführt wird. Es ist dies ohne qualitative Prüfung gewagt, da auch ein Gehalt an Mangan, beispielsweise bei Korkasche, eine grüne Färbung liefert, die von der Bildung von grünem Manganat aus dem Alkali und Mangan der Asche herrührt.

II. Getrocknete Kolanüsse.

a) Coffeïnbestimmung, wie oben ausgeführt:

mit Äther 1,77 % Coffeïn,
mit Chloroform 1,76 % Coffeïn.

b) Kolaninbestimmung, wie oben ohne Resultat.

c) Fettbestimmung ergab 1,67 % Fett.

d) Wasserbestimmung ergab 13,86 % Wasser.

e) Aschebestimmung ergab 2,5 % Asche.

f) Kaliumcarbonat in der Asche ergab 45,54 % K_2CO_3 .
Die Asche enthielt Kalk.

III. Geröstete Kolanüsse.

a) Coffeïnbestimmung, wie oben ausgeführt, ergab

mit Äther 1,04 % Coffeïn,
mit Chloroform 1,35 und 1,31 % Coffeïn,

b) Kolaninbestimmung, wie oben ohne Resultat.

c) Fettbestimmung ergab 0,63 % Fett.

d) Wasserbestimmung ergab 4,42 % Wasser.

e) Aschebestimmung ergab 3,86 % Asche.

f) Kaliumcarbonat in der Asche ergab 49,16 % K_2CO_3 .
Die Asche enthielt Kalk.

Folgende Tabelle vereinigt alle erhaltenen Zahlen zum Vergleich:

	Kolanüsse		
	I.	II.	III.
1. Coffein	frische	getrocknete	geröstete
mit Äther	1,43	1,77	1,04 %
mit Chloroform . .	1,15	1,76	1,35 "
2. Kolanin	—	—	"
3. Wasser	57,29	13,86	4,42 "
4. Fett	3,33	1,67	0,63 "
5. Asche	1,56	2,5	3,86 "
6. K ₂ CO ₃ in der Asche	47,55	45,54	49,16 "

Berechnet man die gefundenen Mengen Coffein auf die wasserfreie Droge, so ergibt sich für die frischen Kolanüsse ein relativer Gehalt von 3,3 %, für die getrockneten 2,05 % und für die gerösteten 1,3 % Coffein. Diese Zahlen haben nur theoretischen Wert, da man bei der praktischen Ausführung beispielsweise zur Herstellung eines Fluidextractes nicht erst das Wasser verdunsten wird, um von der wasserfreien Droge auszugehen, sondern das Material, wie es ist, abwägt und weiter verarbeitet. Dann hat man in den getrockneten Kolanüssen das wirksamste Material, während die bisher verwendeten gerösteten Nüsse, die am wenigsten wirksame Droge darstellen. Fett und Wassergehalt nimmt bei den getrockneten und gerösteten Nüssen ab, es steigt hingegen der Gehalt an Asche. Interessant ist es, dass der Gehalt an wirksamem Diureid mit dem Trocknen und Abnehmen des Wassergehalts steigt, im Gegensatz zum Röstprozess, wobei wohl jene aromatischen, brenzlichen Stoffe, welche der Kolanuss ebenso, wie dem Kaffee den Wohlgeschmack verleihen, hervorgerufen werden, das Trimethylxanthin aber entweder verflüchtigt oder zersetzt wird. Um dies zu konstatieren, unterwarf ich in einer Schale 20 g der getrockneten und gepulverten Droge dem Röstprozess, indem ich durch einen übergesetzten Trichter, in welchem sich ein Filter befand, die Destillationsprodukte auffing. Schon nach kurzer Zeit setzten sich am Papier und an der Glaswandung des Trichters kleine Nadelchen von sublimiertem Coffein an. Die Menge derselben nahm gegen Ende des Röstprozesses so zu, dass der ganze Trichter mit Coffeinkristallen bedeckt war. Die Nadeln gaben die Purpurfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak. Dieser Versuch lehrt also, dass beim Röstprozess durch die Verflüchtigung und Sublimation des Coffeins die Hauptmenge des wirksamen Bestandtheiles verloren geht. Beim Trocknen hingegen findet scheinbar ein ähnlicher Vorgang wie bei den Blättern mit ätherischen Ölen, welche letztere beim Trocknen zunehmen, statt, dass nämlich durch die beim Trocknen und Welken entstehende Pflanzensäure neue Menge Coffein aus einer esterartigen Verbindung abgespalten wird und somit der Gehalt an Diureid zunimmt; dann wäre sowohl freies, wie gebundenes Coffein in den frischen Kolanüssen anzunehmen.

Der Gehalt der drei Sorten an Gerbsäure und Phlobaphenen zeigte auch grosse Unterschiede, und zwar enthielten die frischen Nüsse sehr wenig, die gebrannten sehr viel gerbstoffartige Verbindungen, während die getrockneten Nüsse in der Mitte standen. Da es sich bei der Kolanuss nicht wie beim Kaffee — wenigstens bei uns — um ein Genussmittel handelt, sondern um ein Arzneimittel, so empfiehlt es sich, vor allem auf Wirksamkeit und weniger auf den guten aromatischen Geschmack zu sehen. Das wird aber nur erreicht, wenn zu den pharmazeutischen Präparaten wie *Tinctura Colae*, *Tabulettae Colae*, *Fluidextrakt* u. s. w. nur getrocknete Nüsse, welche leicht erhältlich sind, und nicht wie bisher geröstete Ware verarbeitet werden. Es wird dann voraussichtlich ein grösserer Absatz erzielt werden und dem amerikanischen und englischen Fabrikat eine wirksame Konkurrenz geboten werden.

Die Vermutung K. Dieterichs, dass das Coffein in einer Doppelverbindung vorliegt, ist unterdessen auch von anderer Seite und zwar durch amerikanische Arbeiten bestätigt worden; es kommt somit freies und gebundenes Coffein in den Kolanüssen vor. Es verfolgt also die Vorschrift K. Dieterichs zur Coffeinbestimmung nicht nur den Zweck, durch den Kalkzusatz das Fett als Seife zurückzuhalten, sondern auch den Zweck, das gebundene Coffein aus der Doppelverbindung abzuspalten.

In neuester Zeit haben Caesar und Loretz gleichfalls Kolanüsse untersucht und die Angaben von K. Dieterich in ihrem Geschäftsbericht bestätigt. Betreffs der Bestimmungsmethode von Coffein in Kolanüssen hat zuerst K. Dieterich, und später Fromme eine Vorschrift gegeben.

Wir stellen beide Methoden zum Vergleich nebeneinander:

Nach K. Dieterich:

10 g der feingeraspelten Droge mischt man mit 10 g Calciumoxyd und zieht im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Chloroform solange aus, bis die Droge erschöpft ist. Man verdunstet die Chloroformlösung, trocknet den Rückstand und wiegt, bis konstantes Gewicht eingetreten ist.

Warum I. der Kalkzusatz nötig und warum II. Chloroform als Extraktionsmittel zu verwenden ist, ist oben und Seite 208 sub I näher begründet worden.

Nach Fromme:

5 g mittelfines Kolanusspulver (Sieb V, Ph. G. III) werden mit 2,5 g Calcaria usta und 1 g Wasser verrieben und das Gemisch in einem Barthelschen Extraktionsapparat schichtenweise zwischen fettfreie Baumwolle gepackt, mit Chloroform am Rückflusskühler so lange im Dampfbade extrahiert, bis eine Probe des Ablaufenden, auf einem Uhrgläschen verdunstet, keinen sichtbaren Rückstand mehr hinterlässt. Nach Abdampfen der Chloroformlösung wird der Rückstand mit absolutem Alkohol und circa 0,2 g Tierkohle wiederholt ausgekocht, filtriert, die Kohle mit kochendem Alkohol gut nachgewaschen und das gesammte Filtrat in einem tarierten Kölbchen durch Erhitzen im Dampfbade zur Trockne gebracht, hierauf gewogen.

Die Fromme'sche Methode, welche sich die drei grundlegenden Ideen aus der K. Dieterichschen Methode angeeignet hat, kann weder als neu, noch als „Frommesche Methode“ be-

*) Knox und Prescott, Journ. Amer. Chem. Soc. 1897, 19, 63.

zeichnet werden. Der einzige Unterschied zwischen beiden besteht nur darin, dass letztere Methode das nach K. Dieterich isolierte Coffein nochmals reinigen lässt.

Unter diesen Umständen müssen wir die Priorität der Coffeinbestimmungsmethode für Kolanüsse für K. Dieterich in Anspruch nehmen und uns gegen das Vorgehen Fromme's verwahren; derselbe hat kein Recht, eine unwesentlich erweiterte Methode mit seinem Namen zu belegen, nachdem er die Hauptpunkte und zwar die grundlegenden Prinzipien von K. Dieterich entlehnt hat. —

Im Verfolg unseres Vorschlags, für die Zukunft nur ungeröstete Kolanüsse verwenden zu sollen, haben wir zwischen Präparaten aus gerösteten und ungerösteten Nüssen wirkliche Unterschiede gefunden, welche wir in umstehender Notiz niederlegten.

Über Kolanüsse.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Nachdem ich in Nr. 34 der Pharmazeutischen Centralhalle den Beweis erbracht hatte, dass die bisher zu pharmazeutischen Präparaten verwendeten „gerösteten“ Kolanüsse im Gehalt an wirksamen Bestandteilen weit hinter den „getrockneten“ Nüssen zurückstehen, wurde im Repertorium der Pharmazie von Beckurts die Frage aufgeworfen, ob ein Mittel existiere, die getrockneten Kolanüsse haltbar zu machen, resp. ob nicht die geringe Haltbarkeit dieses von mir empfohlenen Materials der Verwendung zu den bekannten Kolapräparaten entgegenstehe. Diese Frage beantwortet sich von selbst, denn auf dem Londoner Markt werden für Deutschland nur getrocknete Kolanüsse verhandelt, die frische Ware ist vom überseeischen Transport selbstredend ausgeschlossen, da sie, wie schon früher ausgeführt, leicht schimmelt. Auch bei uns ist die getrocknete Ware die einzig übliche Form, in welcher die Kolanüsse verhandelt werden; es dürfte dies schon die Haltbarkeit zur Genüge beweisen. Meine in dieser Richtung selbst angestellten Versuche haben ergeben, dass die getrockneten Kolanüsse bei trockner Aufbewahrung nicht die geringste Veränderung erleiden. Ich glaube auch mit Recht behaupten zu dürfen, dass kein Grossproduzent geröstete Nüsse, sondern nur getrocknete Nüsse auf Lager halten wird, da erstere auf dem Lager an Aroma verlieren. Es liegen die Verhältnisse hier ähnlich, wie beim Kaffee.

Somit steht der Verwendung der nur getrockneten, nicht gerösteten Kolanüsse nichts im Wege. Ich habe im Verfolg meiner ersten Arbeit über Kolanüsse nacheinander noch verschiedene Muster getrockneter Kolanüsse untersucht und bisher einen Gehalt von 1,74—1,81 % Caffein konstatieren können. Diese Zahlen übertreffen also wiederum die bisher erhaltenen Caffeinprozentzahlen der gerösteten Ware. Ausser dem Caffeingehalt bestimmte ich auch den Gehalt an weingeistlöslichem Extrakt, was ausser Fett-, Aschen- und Caffeinbestimmung für Tinktur und Fluidextrakt von besonderer Bedeutung ist. Der Gehalt an weingeistlöslichem Extrakt betrug bei den bisher untersuchten Mustern 14—17,1 %. Derselbe übertrifft demnach auch hierin die gerösteten Nüsse.

Am Prägnantesten tritt der Unterschied zwischen beiden Rohmaterialien bei dem Fluidextrakt hervor:

*) Apothekezeitung 1896, Nr. 85.

Ein Fluidextrakt aus gerösteten Nüssen zeigte das spezifische Gewicht 0,976, Trockenrückstand 11 % und 1,04 % Asche.

Ein Fluidextrakt aus nur getrockneten Nüssen: spezifisches Gewicht 0,984 Trockenrückstand 13,5 % und 1,36 % Asche.

Da nach den bereits mitgeteilten Analysen die nur getrockneten Nüsse mehr Caffeïn enthalten, als die gerösteten, so muss folgerichtig auch ein Fluidextrakt aus ersteren, da es das weingeistlösliche Caffeïn aufnimmt, neben höherem Extrakt- und Aschengehalt sowie höherem spezifischen Gewicht einen grösseren Gehalt an Alkaloid und somit bessere Wirksamkeit, als ein solches aus letzteren, zeigen.

Der Geschmack der Präparate, welche ich bisher aus den nur getrockneten Kolanüssen herstellte, und welche jenen Kaffeegeschmack nicht zeigen, ist durchaus nicht schlecht, sondern zeigt vielmehr den ausgeprägten Kolageschmack, ohne das Kaffeearoma vermissen zu lassen.

Da schliesslich das Rösten die Kolanüsse im im Grossbetrieb teuer und zeitraubend ist, ausserdem einen Röstverlust von circa 24—25 % mit sich bringt, so dürfte die Verwendung von nur getrockneten Kolanüssen neben grösserer Wirksamkeit auch die Verbilligung der Präparate in sich schliessen.

Opium.

Die im Lauf des Jahres erhaltenen Muster gaben uns folgende Werte:

Nr.	% Feuchtig- keit	% Asche	K ₂ CO ₃ in 100 A.	% trockenes wässriges Extrakt	% Morphin
1	7,87	4,45	—	45,00—45,25	11,18—11,20
2	19,69	4,84	—	—	12,05—12,33
3	21,48	3,55	3,71	—	12,73—12,80
4	20,58	5,49	1,64	—	9,98—10,25
5	21,33	4,97	—	—	10,55—10,70
7,87—21,33		3,55—5,49	1,64—3,71	45,00—45,25	9,98—12,80

Grenzzahlen.

NB. Die Werte sind auf lufttrockenes Opium berechnet.

Die in diesem Jahre erschienene Morphinbestimmungsmethode von Loof*), welche darauf beruht, bei der Fällung der Alkaloide die Extraktivstoffe durch Natriumsalicylat in Lösung zu erhalten, wurde auch hier versucht, jedoch lassen die bisherigen Analysen noch kein sicheres Urteil zu.

*) Apoth. Ztg. Nr. 22, 1896.

Paraffine und Vaseline.

Ceresin.

Wir erhielten folgende Werte:

Nr.	Schmelzpunkt ° C	Nr.	Schmelzpunkt ° C
1	72,5—73,0	16	75,0
2	72,0	17	74,0
3	72,5—73,0	18	74,0
4	72,0	19	74,0
5	72,5—73,0	20	74,0
6	72,0	21	73,5
7	73,0	22	73,5
8	73,5	23	73,5
9	73,5	24	74,0
10	72,0	25	74,5
11	73,5	26	74,0
12	75,0	27	74,5
13	75,5		72,0—75,5
14	75,5		Grenzzahlen.
15	75,0		

Neben der Schmelzpunktbestimmung führen wir stets die Geruchprobe aus, indem wir das Muster auf kochendes Wasser werfen und so prüfen. Möglichst weisse, geruchlose und hochschmelzende Sorten sind für uns die brauchbarsten.

Paraffinum

(aus Braunkohle).

Bei Paraffin liegen die Verhältnisse ähnlich, wie bei Ceresin; die erhaltenen Werte sind alle normal.

Nr.	Schmelzpunkt ° C
1	52,0
2	58,0
3	58,0—58,5
4	58,0—58,5
5	58,5—59,0
6	57,5—58,0
7	55,0—55,5
	<u>52,0—59,0</u>
	Grenzzahlen.

Vaselinum

(viscosum flavum).

Bei Vaseline sehen wir auf niedrige Säurezahl und ziehen hellfarbige, geruchlose Sorten allen anderen vor.

Wir erhielten nur normale Werte:

Nr.	Säurezahl	Nr.	Säurezahl
1	0,224	12	0,336
2	0,168	13	0,168
3	0,224	14	0,224
4	0,168	15	0,168
5	0,224	16	0,224
6	0,168	17	0,280
7	0,224	18	0,224
8	0,280		
9	0,336		0,168—0,336
10	0,280		<u> </u>
11	0,280		Grenzzahlen.

Schluss der Abt.: Paraffine u. Vaseline.



Pulpa Tamarindorum cruda.

Die im Laufe des Jahres erhaltenen Werte bitten wir aus folgender Tabelle zu ersehen:

Nr.	% Kerne	% kernfreie Substanz	% getrocknetes wässriges Extrakt	% freie Säure	% Zucker
1	3,62	96,38	59,76—60,38	15,45	32,54—32,73
2	11,18	88,82	51,17—51,79	11,35	30,43
3	4,44	95,56	53,84—54,51	13,91	31,25
4	4,44	95,56	56,82—57,29	15,70	31,06
3,62—11,18 88,82—96,38 51,17—60,38 11,35—15,70 30,42—32,73					
Grenzzahlen.					

Die Zahlen sind normal; die Prüfung oder richtiger gesagt Beschreibung des Deutschen Arzneibuchs ist sehr mangelhaft. Die aus dem Rohmaterial hergestellte Pulpa depurata wird auf Säure geprüft, das Rohmaterial selbst gar nicht! Wie unlogisch, erst das sekundäre Produkt zur Prüfung heranzuziehen; wenn das depurierte Mus den Anforderungen nicht entspricht, so ist nicht nur das Rohmaterial, sondern auch die depurierte Ware und die ganze Arbeit verloren.

Neben der Prüfung auf freie Säure wäre weiterhin im Deutschen Arzneibuch eine Bestimmung der Kernsubstanz erwünscht; die Ausbeute an depuriertem Mus ist davon abhängig und demnach ein Rohmus mit zu vielen Kernen zu beanstanden.

Semen Sinapis.

Die Methode, nach welcher wir das Senföl bestimmen, bitten wir in der zweiten Abteilung „Methoden“ einzusehen. Wir erhielten folgende Werte:

	Nr.	° ätherisches Senföl
Semen Sinapis	1	0,66
	2	0,67
	3	0,68
	4	0,70
	5	0,66
	6	0,68
		0,66—0,70
		Grenzzahlen.
Pulvis seminis Sinapis exoleati	1	1,29
	2	1,30
	3	1,39
	4	1,46
		1,29—1,46
		Grenzzahlen.

Wir machen besonders darauf aufmerksam, dass wir bei der Destillation so verfahren, dass wir nicht nur das aus dem Kühler kommende Destillationsrohr in das Ammoniak eintauchen, sondern auch das Kölbchen selbst oben am Rohr luftdicht verschliessen. Es sind dann Verluste ausgeschlossen. Wir sehen uns zu dieser Bemerkung veranlasst, weil J. Gadamer*) in seinen wertvollen Arbeiten über die Bestandteile der Senfsamen gewisse Verluste an Senföl nach der E. Dieterichschen Methode bemerkt hat.

*) Archiv d. Pharm. 1897, Heft 1, p. 58.

Wir können — dafür sprechen auch die vorzüglich stimmenden Zahlen — nur berichten, dass Verluste nicht zu bemerken waren und dass die Bindung des Senföls zu Thiosinamin quantitativ vor sich ging.

Wohl aber haben wir insofern eine Verbesserung zu verzeichnen, als wir nicht das Ag_2S zur Wägung bringen, sondern das Ag_2S mit dem Filter veraschen; hierbei wird durch das Filter, resp. seine Kohle eine völlige Reduktion des Silbersulfids herbeigeführt und das Silber als solches gewogen. Man multipliziert die Silbermenge mit 0,4938 und erhält so die Menge Senföl, welche 55 g Samen lieferten.

Wir haben uns zu dieser Abänderung verstanden, weil beim Trocknen und Wägen des Silbersulfids Verluste zu bemerken waren, welche sich durch Entwicklung von H_2S zu erkennen gaben. Es findet bei nicht ganz vorsichtigem Trocknen eine teilweise Reduktion des Silbersulfids zu Silber und Bildung von Schwefelwasserstoff statt.

Ob unser gewichtsanalytisches Verfahren vor dem titrimetrischen Verfahren von G a d a m e r — derselbe leitet direkt in Silberlösung (ammoniakalisch) und titriert dann zurück — Vorzüge besitzt, darüber sollen vergleichende Studien später Aufschluss geben.



Vegetabilien.

Blätter und Kräuter.

Wir bestimmten nur das wässrige Extrakt und erhielten folgende Werte:

	Nr.	% bei 100° C getrocknetes, wässriges Extrakt.
	1	26,80
	2	26,70
	3	28,40
	4	28,40
	5	31,30
Folia Belladonnae	6	31,40
	7	32,50
	8	32,10
	9	24,80
	10	25,00
	11	23,40
	12	23,40
		23,40 — 32,50
		Grenzzahlen.

	Nr.	% bei 100° C getrocknetes, wässriges Extrakt
Folia Sennae Alexandrinae	1	30,35
	2	30,25
	3	31,80
	4	31,55
	5	31,80
	6	31,65
	7	25,65
	8	24,30
	9	30,95
	10	27,95
	11	30,95
	12	27,95
		24,30 — 31,80
		Grenzzahlen.
Herba Trifolii		35,75

Blüten.

Wir untersuchten nur eine Sorte von Flores Rosae und erhielten 30,20—32,60 % bei 100° getrocknetes, alkoholisches Extrakt.

Früchte.

Fructus Foeniculi.

Da bei uns grössere Mengen Fenchel — zu Pulver und Wasser — zur Verarbeitung kommen und speziell der Gehalt an ätherischem Öl eine grosse Rolle spielt, so sahen wir uns veran-

lasst, die verschiedenen Sorten nach der K. Dieterichschen Methode auf ätherisches Öl zu untersuchen. Die Methode ist kurz folgende:

10 g der fein zerstoßenen Früchte destilliert man solange mit Wasserdämpfen, bis das aus dem Destillationsrohr kommende Wasser keinen Geruch mehr zeigt (circa 500 ccm). Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz und lässt es 24 Stunden stehen. Das so ausgeschiedene Öl wird mit 50 ccm Äther durch Ausschütteln im Scheidetrichter gelöst und die ätherische Lösung vor der Verdunstung über scharf ausgetrocknetes Kochsalz filtriert. Man spült mit 20 ccm Äther nach und überlässt es der Selbstverdunstung, indem man das Becherglas mit einem mit kleinen Löchern versehenen Filterpapier überbindet. Nachdem der Äther völlig verdunstet ist, trocknet man noch 12 Stunden im Exsiccator und wägt.

Wir erhielten bei verschiedenen Sorten folgende Werte:

Nr.	% äther. Öl	Nr.	% äther. Öl
1	4,0	5	3,0
2	3,8	6	3,3
3	3,2	7	3,5
4	3,0	8	3,4
		3,0—4,0 %	
		Grenzzahlen.	

Rinden.

Während wir bei Cortex Cascarae Sagradae und bei Cortex Condurango nur alkoholisches Extrakt bestimmten, stellten wir bei China und Cascarilla nur wässriges Extrakt — bei ersterem ausserdem den Alkaloidgehalt — fest. Die Cortex Frangulae untersuchten wir sowohl auf wässriges, als auch auf alkoholisches Extrakt.

Wir bitten die Werte in beifolgender Tabelle einzusehen:

Cortex	Nr.	% bei 100° C getrocknetes, alkoholisches Extrakt	% bei 100° C getrocknetes, wässriges Extrakt	% Alkaloid
Cascarae Sagradae .	1	26,30—26,55		
	2	25,90—26,30		
	3	27,10—27,20		
	4	32,20		
	5	27,15—27,30		
	6	27,05—27,15		
	7	27,90—28,05		
		<u>25,90—32,20</u>		
		Grenzzahlen.		
Condurango	1	11,00—11,95		
	2	13,30—13,55		
	3	12,85—12,95		
	4	13,25—13,45		
	5	14,25		
		<u>11,00—14,25</u>		
		Grenzzahlen.		
Cascarillae	1		9,55—9,60	
	2		4,10—4,25	
	3		4,75—4,95	
	4		8,10—8,11	
	5		8,40—8,80	
			<u>4,10—9,60</u>	
		Grenzzahlen.		
Chinae succirubra .	1		23,60	4,28
	2		23,00	5,00
	3		9,90—10,05(!)	3,91
	4		22,80—23,05	5,76
	5		16,55—16,70	3,40
			<u>16,55—23,05</u>	<u>3,40—5,76</u>
		Grenzzahlen.	Grenzzahlen.	
Frangulae	1	18,45—18,50	—	
	2	17,20—17,50	16,10—16,50	
	3	15,90—16,00	14,90	
		<u>15,90—18,50</u>	<u>14,90—16,50</u>	
	Grenzzahlen.	Grenzzahlen.		

Wurzel und Wurzelstöcke.

Bei allen Wurzeln und Wurzelstöcken bestimmten wir — je nachdem — wässriges oder alkoholisches Extrakt, bei *Radix Ipecacuanhae* nur den Emetingehalt nach der Kellerschen Methode:

Die erhaltenen Werte finden sich in nachstehender Tabelle vereinigt.

	Nr.	% bei 100° C getrocknetes wässriges Extrakt	% bei 100° C getrocknetes alkoholisches Extrakt	% Alka- loid
<i>Radix Ipecacuanhae</i> <i>Carthagenae</i>	1	—	—	1,46
	3	—	—	1,21
	3	—	—	1,33
	4	—	—	1,07
	5	—	—	1,52
	6	—	—	1,39
	7	—	—	0,97
				0,97—1,52
				Grenzzahlen.
<i>Radix Liquiritiae russica</i>	1	34,50	—	—
„ „ „ „	2	30,20	—	—
„ „ „ „	3	30,60	—	—
„ „ <i>hispanica</i>	1	19,50	—	—
„ „ „ „	2	19,80	—	—
„ <i>Ratanhia</i>	1	8,15— 8,25	—	—
„ „ „ „	2	12,55—12,70	—	—
„ <i>Rhei Simens.</i>	1	—	43,95	—
„ „ „ „	2	—	44,50	—
„ „ „ „	3	—	35,40	—
„ „ „ „	4	—	39,00	—
				35,40—44,50
				Grenzzahlen.

	Nr.	$\frac{0}{10}$ bei 100° C getrocknetes wässriges Extrakt	$\frac{0}{10}$ bei 100° C getrocknetes alkoholisches Extrakt	Alka- loid
Radix Senegae	1	---	20,65	—
„ „	2	---	33,30	—
„ „	3	---	27,40	—
„ „	4	---	27,70	—
„ „	5	---	22,20	—
„ „	6	---	22,30	—
			<u>20,65 — 33,30</u>	
			Grenzzahlen.	
„ Valerianae	1	---	13,70—14,20	—
„ „	2	---	19,20	---
„ „	3	---	25,55—25,60	---
„ „	4	---	13,55—14,00	—
			<u>13,55 — 25,60</u>	
			Grenzzahlen.	
Rhizoma Hydrastis Canad.	1	---	21,05	—
„ „ „	2	---	20,45	—
„ „ „	3	---	22,05	—
„ „ „	4	---	22,15	—
			<u>20,45 - 22,15</u>	
			Grenzzahlen.	

Schluss der Abt.: Vegetabilien.



Wachse.

A. Bienenwachse.

Cera alba.

Es kamen im Laufe des Jahres nur wenige Sorten zur Untersuchung. Die nachstehenden Zahlen sind als normal zu bezeichnen.

Nr.	Spez. Gewicht	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	0,9617	{ 23,80	74,67	98,47
		{ 23,80	73,75	97,55
2	0,9607	{ 24,93	68,13	93,06
		{ 24,93	67,67	92,60
0,9607—0,9617		23,80—24,93	67,67—74,67	92,60—98,47
Grenzzahlen.				

Cera flava.

Wir hatten in diesem Jahre Veranlassung, mehrere amerikanische Sorten zu untersuchen und gestatten uns, die abnormen Ergebnisse in beifolgender Arbeit mitzuteilen:

Über die Verfälschung amerikanischer Wachssorten. *)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Vor kurzer Zeit kamen im hiesigen analytischen Laboratorium eine Reihe von amerikanischen Wachssorten zum Zwecke des Einkaufs zur Untersuchung; sie gaben teilweise so abnorme Zahlen, dass es im Interesse der Pharmacie sein muss, diese Untersuchungsergebnisse bei Zeiten bekannt zu geben und bei eventuellem Einkauf amerikanischer Wachssorten zur Vorsicht zu mahnen.

Es waren sechs Sorten, welche unter der Marke: „Madagaskar, Marokko, Bissas, Chili, Domingo und Austral“ zur Untersuchung gelangten. Letztere bestand in der Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach dem in den Helfenberger Annalen 1895 angegebenen Verfahren, dann in der des Schmelzpunktes, der Säurezahl, Esterzahl, Verseifungszahl und Boraxprobe. Die Boraxprobe beruht darauf, dass echtes Wachs, mit Boraxlösung gekocht, nach dem Erkalten zwei völlig getrennte Schichten giebt, d. h., dass die oben schwimmende Wachs-schicht völlig von der klaren Boraxlösung unterschieden ist, wobei die letztere nicht durch Flocken getrübt erscheinen soll. Wenn ich diese Probe auch nicht für völlig stichhaltig halte, um so weniger, als die Einwirkungsdauer der Boraxlösung eine zu grosse Rolle dabei spielt, so habe ich sie trotzdem anstellen lassen, um zu sehen, wie sich diese amerikanischen Sorten gegen die Boraxprobe verhalten.

Es sei mir nun gestattet, die Untersuchungsergebnisse in folgender Tabelle zusammenzufassen und gleichzeitig zum Vergleiche normales deutsches Wachs einzureihen und zwar in Form von Durchschnittszahlen, wie sie im Laufe der Jahre in hiesigen Laboratorium erhalten und in den Annalen veröffentlicht wurden.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass fast alle amerikanischen Wachse abnormal waren und beanstandet werden mussten. Aus den

*) Pharm. Centralhalle Nr. 25. 1896.

Verhältniszahlen von Säure- und Esterzahlen ersieht man am besten die grossen Abweichungen vom normalen deutschen Wachs. Während nämlich letzteres die Verhältniszahl 1:3,75 hat, zeigen alle amerikanischen Sorten eine weit höhere Verhältniszahl, sodass auf einen Zusatz von Pflanzenwachs, wie Japanwachs oder Carnaubawachs geschlossen werden muss. Ganz abnormal ist bei der Marke „Bissas“ der hohe Schmelzpunkt, welcher bei der ausserdem sehr hohen Verhältniszahl 1:4,6 zweifellos auf einen Zusatz von Carnaubawachs hindeutet.

Tabelle:

	Marke:	Spez. Gewicht.	Schmelzpunkt.	Säurezahl.	Esterzahl.	Verseifungszahl.	Boraxprobe.	Verhältnis von Säure- zur Esterzahl.
1.	Madagaskar . . .	0,9665	64,5° C	17,73 18,20	81,20! 82,13!	98,93 100,33	Boraxlösung ist flockig.	1:4,6
2.	Marokko	0,9646	63° C	21,93 21,00	86,33! 85,40!	108,26 106,40	desgl.	1:4,1
3.	Bissas	0,967	68,5° C!	18,20 19,13	82,13! 81,67!	100,33 100,80	desgl.	1:4,6
4.	Chili	0,9629	66° C!	18,67 18,67	77,47 77,47	96,14	desgl.	1:4,2
5.	Domingo	0,9677	64° C	21,00 21,00	78,87 79,80	99,87 100,80	desgl.	1:3,8
6.	Austral	0,9648	64° C	18,20 19,13	79,33 80,27!	97,50 99,40	desgl.	1:4,2
7.	Normales Deutsches Wachs .	0,960	63,5° C	20—21	73—76	96,00	Boraxlösung ist völlig klar.	1:3,75

Paraffin scheint mir auf Grund des Schmelzpunktes ausgeschlossen, da dasselbe den Schmelzpunkt unter den normalen — 63,5 — herabdrücken würde. Der Ausfall der Boraxprobe deutet wiederum auf den Zusatz von Pflanzenwachs hin.

Die Marke „Marokko“ zeigte nun eine so auffällig rote und intensive Farbe, dass es mir der Mühe wert erschien, auf eine künstliche Färbung mit Orlean, Curcuma, Pikrinsäure, Anilinfarbstoffe, Safran-surrogate oder Gummigutti zu prüfen. Um dabei zu keinem Trugschluss zu gelangen, stellte ich mit einem Vergleichsmaterial, und zwar garantiert reinem Naturwachs dieselben Versuche an, um so besonders die Farbenunterschiede am besten beobachten zu können. Ich löste zu diesem Zwecke einerseits reines Wachs, andererseits je eine Probe der Marke „Marokko“ in Äther, Alkohol und Amylalkohol und stellte mit

diesen Lösungen Farbenreactionen an. Die Marke „Marokko“ ergab nach dem Auskochen und nach der Abscheidung der heiss gelösten Bestandteile eine intensiv gelb gefärbte Lösung, während reines Wachs eine nur schwach gefärbte lieferte. Eingedampft und mit konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise versetzt, trat bei der ersteren eine Blaufärbung nicht ein, sodass Orlean ausgeschlossen schien. Da auch Alkalien den Rückstand nicht veränderten, musste auch auf die Abwesenheit von Curcuma geschlossen werden. Weiterhin liess ich die alkoholische Lösung der Marke „Marokko“ erkalten und verglich das Filtrat nach der Abscheidung der heiss gelösten Bestandteile wiederum mit einer auf dieselbe Weise hergestellten alkoholischen Lösung von reinem Wachs. Die Lösung des ersteren erschien so intensiv gelb gefärbt und wurde selbst auf Zusatz von Säuren nicht verändert oder entfärbt, dass beim Vergleich mit reinem Wachs, welches durch Zusatz von Säuren sofort entfärbt wurde, entschieden eine künstliche Färbung stattgefunden haben musste. Da dieser künstlich zugesetzte Farbstoff gegen Säure beständig war, so schien eine Anilinfarbe oder überhaupt ein säurebeständiger Farbstoff vorzuliegen. Die intensiv gelbe Färbung liess auch Pikrinsäure vermuten, ohne jedoch die direkte Färbung auf Seide zu geben oder die Pikrocyaminsäurereaction mit Blausäure. Ebenso wenig konnten Safransurrogate (Dinitrokresolkalium oder -Calcium) in Form von Dinitrokresol mit Salzsäure nachgewiesen werden. Noch sei erwähnt, dass ich beim Schmelzen der Marke „Marokko“ und vorsichtigem Absetzenlassen ein stark rot gefärbter Niederschlag am Boden ansammelte, der in Amylalkohol mit rotgelber Farbe löslich und wiederum säurebeständig war. Leider war es mir aus Mangel an Material nicht möglich, den Farbstoff selbst zu bestimmen oder zu isolieren. Immerhin musste ich auf Grund dieser Untersuchungen und im Vergleich zu dem Verhalten von reinem Naturwachs auf einen absichtlichen Zusatz eines säurebeständigen Farbstoffs schliessen.

Jedenfalls zeigen diese Resultate, dass beim Einkauf der auf dem Markte — übrigens nicht billiger als deutsches Wachs — offerierten amerikanischen Wachssorten eine gründliche Untersuchung und grosse Vorsicht geboten ist.

Die im Laufe des Jahres untersuchten Wachssorten gaben normale Werte, die Nummern 3 bis mit 8 sind die amerikanischen Sorten, welche in vorstehender Arbeit behandelt wurden.

Nr.	Spez. Gew.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Schmelzpunkt " C
1	{ 0,9610 0,9600 0,9598	{ 16,80	69,06 (!)	85,86 (!)	—
2	{ 0,9646 0,9645 0,9660	{ 19,13 19,13	76,07 75,60	95,20 94,73	—
3	0,9655	{ 17,73 18,20	81,20 (!) 82,13 (!)	98,93 (!) 100,33 (!)	64,5
4	0,9646	{ 21,93 21,00	86,33 (!) 85,40 (!)	108,26 (!) 106,40 (!)	63,0
5	0,9670	{ 18,20 19,13	82,13 (!) 81,67 (!)	100,30 (!) 100,80 (!)	68,5
6	0,9629	{ 18,67 18,67	77,47 (!) 77,47 (!)	96,14 (!) 96,14 (!)	66,0
7	0,9677	{ 21,00 21,00	78,87 (!) 79,80 (!)	99,87 (!) 100,80 (!)	64,0
8	0,9468	{ 18,20 19,13	79,33 (!) 80,27 (!)	97,53 (!) 99,40 (!)	—
9	0,9660	{ 19,60 18,67	74,67 75,60	94,27 94,27	—
10	0,9656	{ 20,07 20,07	76,07 75,60	96,14 95,67	—
11	0,9644	{ 20,07 20,07	75,60 76,53	95,67 96,60	—
12	0,9640	20,53	76,07	96,60	—
13	0,9640	19,60	76,53	96,13	—
14	0,9640	20,53	76,07	96,60	—
15	0,9644	20,53	77,00	97,53	—

Nr.	Spez. Gew.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Schmelzpunkt ° C
16	0,9644	20,07	76,07	96,14	—
17	0,9644	19,60	76,07	95,67	—
18	0,9644	20,53	77,00	97,53	—
19	0,9647	19,60	76,53	96,13	—
20	0,9647	20,07	76,53	96,60	—
21	0,9650	20,53	76,07	96,60	—
22	0,9647	{ 20,07	76,53	96,60	—
		{ 20,07	77,00	97,07	
23	0,9640	{ 20,07	74,67	94,74	—
		{ 20,07	75,60	95,67	
24	0,9650	{ 19,60	76,60	96,20	—
		{ 19,60	77,47	97,07	
25	0,9640	{ 19,60	75,13	94,73	—
		{ 19,60	74,61	94,21	
26	0,9640	{ 19,60	74,20	93,80	—
		{ 19,60	75,13	94,73	
27	0,9634	{ 19,60	73,73	93,33	—
		{ 19,60	74,67	94,27	
28	0,9657	{ 20,07	76,53	96,60	—
		{ 20,07	77,00	97,07	
0,0598—0,9677		16,80—24,93	73,73—77,00	93,33—97,53	—

Grenzzahlen.

Die Bestimmung der Säurezahl auf heissem Wege (vergl. II. Teil: Methoden sub Cera flava) ist der Verbesserung bedürftig. Wir hoffen ebenso, wie für Ol. Nucistae, welches früher auch heiss titriert wurde, ein Verfahren zu finden, welches das Wachs völlig zu lösen im stande ist und gleichzeitig die Titration auf kaltem Wege gestattet, ohne Ausscheidung befürchten zu müssen.

Cera japonica.

Die untersuchten Sorten ergaben normale Werte:

Nr.	Schmelzpunkt ° C	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	50,0	16,80	203,00	219,80
2	52,5	16,80	203,00	219,80
3	—	16,80	203,93	220,73
4	—	16,80	204,87	221,67
5	{ 53,5	16,33	210,00	226,33
	{ 53,0	17,27	211,87	229,14
6	{ 53,0	17,27	208,60	227,87
		17,27	209,07	226,34
7	52,0	18,67	213,73	232,40
8	53,0	16,80	212,33	229,13
9	53,0	17,27	212,80	230,07
10	53,5	16,80	212,80	229,60
11	{ 53,0	17,73	212,33	230,06
	{ 53,5			
<u>53,0—53,5</u> <u>16,80—17,67</u> <u>203,0—213,73</u> <u>219,80—232,40</u>				
Grenzzahlen.				

In der Diskussion über eine angebliche Verfälschung von Rindstalg mit Japanwachs mussten wir den Eigenschaften von Japanwachs genauer näher treten und bemerken nochmals (vergl. sub Sebum ovile), dass die Angaben in den Lehrbüchern betreffs Löslichkeit und Wassergehalt von Japanwachs von uns nicht durchweg bestätigt werden können. Wir haben festgestellt, dass das Japanwachs durchschnittlich 2—4 % Wasser enthält und über 20 % überhaupt nicht aufzunehmen vermag. Bei 20 % Wasser erkennt man schon äusserlich das Japanwachs als unnormal. 30 % Wasser, wie in mehreren Lehrbüchern angegeben ist, konnten wir dem Japanwachs nicht einverleiben. Auch ist normales Japanwachs mit 2—4 % Wasser in Petroläther nur „teilweise“ und zwar trübe löslich, während es sich klar löste bei einem Gehalt von bis zu 20 % Wasser.

Schluss der Abt.: Wachse.



Schluss der Abt.: Drogen und Rohstoffe.

B.

Präparate.

Aceta.

In diesem Jahre kam von den drei in hiesiger Fabrik hergestellten Essigpräparaten nur eine einzige Probe von Acetum Digitalis Ph. G. II. zur analytischen Untersuchung. Dieselbe zeigte bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 1,009 und einen Essigsäuregehalt von 5,31 %.

Schluss der Abt. Aceta.



Charta sinapisata.

Die erhaltenen Werte bitten wir aus folgender Tabelle zu
ersehen:

Nr.	gr Senfmehl auf 100 □ cm	° ° Senföl auf Mehl berechnet	Nr.	gr Senfmehl auf 100 □ cm	° ° Senföl auf Mehl berechnet
1	2,232	1,239	14	2,308	1,070
2	2,272	1,239	15	1,994	1,110
3	2,403	1,171	16	2,112	1,120
4	2,388	1,199	17	2,404	1,109
5	2,022	0,855	18	2,230	1,963
6	2,047	0,868	19	3,511	1,174
7	2,001	0,888	20	3,297	1,168
8	2,229	0,996	21	3,668	1,306
9	2,669	1,092	22	3,201	1,311
10	2,704	1,095	1,994—3,668 0,855—1,311		
11	2,120	1,002	Grenzzahlen.		
12	2,213	0,982			
13	2,370	1,100			

Betreffs Senfölbestimmung bitten wir unter Semen Sinapis
nachzulesen.

Die erhaltenen Zahlen sind sämtlich normal und entsprechen
den vorjährigen.

Schluss der Abt.: Chartae.



Emplastra.

Wir bestimmten bei sämtlichen Pflastern den Wassergehalt:

% Verlust bei 100° C.

Nr.	Empl. adhaesiv. D. A. III.	Empl. adhaesiv. mite	Empl. Cerussae	Empl. fusc. Hamb.	Empl. fusc. campb.	Empl. Lithargyri	Empl. Lithargyri comp.	Empl. saponat. alb.	Empl. saponat. rubr.	Empl. stoma- chale	Empl. Hydrar- gyri
1	2,20	3,70	1,90	2,80	2,40	1,50	2,90	6,50	6,20	5,20	0,50
2	3,00	3,00	1,50	—	—	2,30	2,60	5,60	5,00	—	0,46
3	1,65	2,70	—	—	—	2,45	2,80	2,75	4,60	—	—
4	3,20	3,60	—	—	—	2,80	2,70	5,70	6,17	—	—
5	3,37	2,90	—	—	—	1,65	3,60	7,00	—	—	—
6	3,37	3,10	—	—	—	2,50	3,20	—	—	—	—
7	—	3,10	—	—	—	2,24	2,90	—	—	—	—
8	—	3,18	—	—	—	3,06	2,90	—	—	—	—
9	—	3,15	—	—	—	2,49	3,10	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	3,30	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	3,48	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	3,92	—	—	—	—
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> 1,65—3,37 2,70—3,70 1,50—1,90 2,80 1,50—3,06 2,60 3,92 2,75 7,00 4,60—6,20 5,20 0,46—0,50 </div>											
Grenzzahlen.											

Die Kontrolle über den Wassergehalt der Pflaster scheint uns jetzt interessanter und nötiger, als je, nachdem K. Dieterich in seinen Studien über Säurezahlen der Harze die leichte Zersetzlichkeit einzelner Harzseifen und Harzverbindungen durch Wasser bewiesen hat. Wenn wir hieraus weitere Schlüsse ziehen dürfen, so ist vielleicht auch ein zu grosser Wassergehalt der Harzpflaster (solche mit Colophonium, Terpentin, Dammar etc.) Schuld an der öfters beobachteten reizenden Wirkung. Ein allzu grosser Wassergehalt, als Ursache des Austrocknens bekannt, dürfte auch hier, ebenso wie bei den Fetten und Fettseifen, eine Abspaltung und Zersetzung der Harzsalze bewirken und die eintretende Säuerung Ekzeme, wie sie Terpentin, Abietinsäure etc. leicht hervorrufen, veranlassen.

Wir plaidieren aus diesen Gründen nach wie vor für möglichst wasserfreie Pflaster.

Anders liegen die Verhältnisse für Mischungen von Öl und Pflaster, wie z. B. bei Ungt. Hebrae. Hier bringt ein Wasserezusatz nur Vorteil, indem er die Salbe länger haltbar macht. (Vergl. sub Unguenta: Über die Ranzidität der Hebrasalbe.)

Schluss der Abt. Emplastra.



Extracta fluida.

Die in unserer Fabrik hergestellten Fluidextrakte ergaben folgende Zahlen:

Extractum	Spez. Gewicht bei 15° C	% Trocken- rückstand bei 100° C	% Asche
Cascaræ Sagradæ fluidum. . .	1,075	26,34	0,94
" " "	1,075	24,48	0,82
" " "	1,059	20,40	0,62
" " examarat. fluidum	1,058	16,44	2,12
" " " "	1,083	23,36	1,78
Chinae fluidum	1,076	26,98	0,86
" " "	1,100	32,60	0,80
Cocæ fluidum	1,011	23,30	1,38
Colæ "	0,976	11,00	1,04
" " "	0,974	10,76	1,42
Condurango fluidum D. A. III. . .	1,0205	13,44	1,60
" " " "	1,010	14,22	1,27
" " " "	1,020	13,14	1,62
" " " "	1,022	15,64	1,74
Frangulæ " "	1,034	14,50	0,56
" " " "	1,026	12,42	0,52
" " examaratum	1,078	21,14	1,78
Hamamelidis fluidum	1,039	17,44	1,92
Hydrastis fluidum D. A. III . . .	0,982	20,40	0,82
" " " "	0,988	20,36	0,96
" " " "	0,987	20,52	0,86
Rhei fluidum	1,055	32,18	2,00
Sarsaparillæ fluidum	0,996	12,96	1,56
Secalis cornuti fluidum D. A. III	1,079	17,78	2,30
" " " "	1,063	15,12	0,50
Stigmatum Maidis "	0,984	9,44	2,30

Die Zahlen sind normal und bewegen sich in Grenzen, welche sowohl mit den vorjährigen übereinstimmen, als sich auch denen an die Seite stellen, welche andere Autoren mitteilten; von letzteren hat sich besonders O. Linde speziell mit Fluidextrakten beschäftigt.

Das Extractum fluidum Colae ist noch aus gerösteten Nüssen hergestellt; wir werden in Zukunft nur noch ungeröstete Ware verwenden und zwar aus dem sub „Nuces Colae“ angegebenen Grund.

Schluss der Abt.: Extracta fluida.



Extracta spissa et sicca.

Die erhaltenen Werte, die wir aus umstehender Tabelle zu ersehen bitten, geben zu besonderen Bemerkungen keine Veranlassung, da sie sich in normalen Grenzen bewegen.

Für Extractum Malti wurde kürzlich von Schering eine Preis-aufgabe gestellt, welche dahin zielte, eine Methode zur Wertbestimmung und zum Nachweis von Verfälschungen im Malzextrakt zu finden. Wenn die wenigen Arbeiten hierüber auch sehr interessante theoretische Resultate zu Tage förderten, so wurde doch das Problem praktisch nicht gelöst. Wir führen stets die unter Abteilung II: „Methoden“ aufgeführten Bestimmungen durch und erhalten ziemlich übereinstimmende Zahlen. Leider fanden wir keine Zeit, verfälschte Malzextrakte näher zu untersuchen, glauben aber schon jetzt, dass gröbere Verfälschungen mit Dextrin, Gummi, Glukose etc. auf dem obigen Wege nachgewiesen werden können. Nachdem E. Dieterich als der erste ein Verfahren zur rationellen Beurteilung von Malzextrakt geschaffen hatte, wäre es bei obigen Preisarbeiten wünschenswert gewesen, auch die obige Methode von E. Dieterich gründlich in das Bereich der Untersuchungen gezogen zu sehen. Die bisher veröffentlichten Methoden obiger Preis-aufgabe laufen teilweise darauf hinaus, die Menge Phosphorsäure zu bestimmen, welche reine Malzextrakte geben und nach dieser einen Schluss auf Verfälschungen zu ziehen, oder sie befassen sich damit, die verschiedene Gärungsfähigkeit der Bestandteile durch die entwickelte Kohlensäure zu bestimmen. Ersteres Verfahren — übrigens schon seit 30 Jahren durch Reischauer bekannt — und auch letzteres sind theoretisch sehr interessant, praktisch aber nur bedingungsweise brauchbar. Die Frage steht somit noch offen; wir werden ebenfalls dahin trachten, die Zahlen zu bestimmen, welche die E. Dieterichsche Methode bei verfälschten Malz-extrakten liefert.

Über die Bestimmung der Alkaloide, ob dieselben in Extrakten auf titrimetrischem oder auf gewichtsanalytischem Wege festgestellt werden sollen, haben wir uns schon vorher geäußert und bitten,

die Ausführungen nach der Originalarbeit von A. Kremel über Wertbestimmung pharmazeutischer Drogen und Präparate einzusehen.

Die erhaltenen Zahlen bitten wir aus folgender Tabelle zu ersehen:

Extractum	Nr.	% Verlust bei 100 ° C	% Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	% Alkaloide
Aloës D. A. III		2,30	1,10	67,50	—
Belladonnae D. A. III	1	—	—	—	1,127—1,156
„ „	2	15,89	22,83	65,68	1,21 —1,23
„ „	3	16,45	23,45	57,74	0,93 —0,94
„ Ph. Aust. VII	1	19,70	19,70	68,74	1,30 —1,33
„ „	2	17,17	15,87	62,05	1,63 —1,66
„ siccum D. A. III	1	7,40	13,80	48,75	0,621—0,636
„ „ „	2	7,37	10,69	57,74	0,549—0,564
„ „ Ph. Aust. VII	1	6,59	11,41	59,09	0,809—0,824
„ „ „	2	8,33	8,72	60,99	0,506—0,520
Cascarillae D. A. III		24,89	18,07	45,72	—
Chelidonii Ph. G. I		22,30	25,13	45,50	—
Chinae aquosum D. A. III	1	26,85	4,90	13,32	—
„ „ „	2	24,40	4,85	14,23	—
Colocynthis D. A. III		2,30	16,20	52,17	—
„ „ „		2,09	23,28	62,00	—
Conii siccum		6,45	14,35	49,28	—
Digitalis siccum		6,30	7,65	52,99	—
Ferri pomatum D. A. III	1	24,25	12,10	14,26	5,88-5,93% Fe
„ „ „	2	26,37	14,33	16,00	7,13 % Fe
Filicis D. A. III		4,50	0,43	—	—
„ „		4,72	0,52	—	—
Gentianae D. A. III		16,90	4,25	52,76	—
Helenii Ph. G. II		20,25	8,65	39,88	—
Hyoscyami siccum D. A. III		—	—	—	0,289—0,296
„ spissum „		—	—	—	0,708—0,720
Malti	1	28,00	1,90	36,32	58,86 Maltose
„	2	23,30	1,70	30,44	61,34 „
„	3	22,60	1,60	37,73	63,68 „
„	4	24,90	1,25	48,30	63,01 „
„	5	22,50	1,40	49,28	67,61 „

Ex t r a c t u m	Nr.	% Verlust bei 100° C	% Asche	R ₂ CO ₃ in 100 Asche	% Alkaloide
Malti	6	24,05	1,45	47,59	65,84 Maltose
"	7	24,03	1,46	26,54	67,26 "
"	8	24,77	1,30	44,52	—
"	9	26,66	1,38	40,25	—
Opium D. A. III	1	3,85	6,50	—	23,50—23,75
" "	2	—	—	—	22,80—23,25
" "	3	—	—	—	23,15—23,20
" "	4	4,31	6,54	2,40	21,85—22,00
Ratanhiae Ph. G. I		5,85	12,62	66,30	—
Rhei D. A. III		7,45	1,70	51,00	—
Secalis cornuti D. A. III		22,85	10,05	36,04	—
" " "		19,62	7,22	50,94	—
Senegae Ph. G. I		7,76	4,45	32,05	—
Strychni spirit. D. A. III	1	—	—	—	24,93—25,29
" " "	2	2,24	2,78	22,26	20,38—20,57
Tamarindorum ad Decoct.	1	30,30	1,95	39,08	13,09 % Weinsäure
" " "	2	31,95	2,15	48,14	18,00 "
" " "	3	30,60	2,15	52,15	13,87 "
" " "	4	35,30	2,25	42,00	15,00 "
" " "	5	30,15	2,80	61,61	16,13 "
" " "	6	27,45	3,25	61,04	15,75 "
" " "	7	26,10	2,65	42,31	21,51 "
" " "	8	—	—	—	22,10 "
" " "	9	20,91	4,76	80,64	18,44 "
" " "	10	—	—	—	19,03 "
" " "	11	29,92	4,29	87,94	17,05 "
" " "	12	26,23	2,31	63,03	18,95 "
" " "	13	—	—	—	20,25 "
" " "	14	26,05	3,02	66,77	19,43 "
" " " part. saturat.	1	19,50	11,45	63,38	6,37 "
" " "	2	—	—	—	3,375 "
" " "	3	33,60	9,95	89,22	3,375 "
" " "	4	31,70	10,20	98,72	4,734 "
Trifolii fibrini D. A. III		22,05	15,50	58,91	—

Schluss der Abt.: Extracta spissa et sicca.



Ferrum, Ferro-Manganum und Manganum.

Wir bitten die Untersuchungsergebnisse, welche überall normal sind, aus nachfolgender Aufstellung zu entnehmen.

	Nr.	°/o Glüh- rückstand	°/o Fe.	°/o Mn.	Spez. Gewicht b. 15° C	°/o Trocken- rückstand
Ferrum albuminat. c. Nat. citric.	1	34,30	17,43	—	—	—
Ferrum albuminat. solubile	1	33,35	21,80	—	—	—
„ „ „	2	31,25	21,74	—	—	—
„ „ „	3	30,95	21,04	—	—	—
„ „ „	4	29,97	20,85	—	—	—
„ „ „	5	33,14	23,00	—	—	—
Ferrum carbonicum saccharat.	1	—	9,12	—	—	—
„ „ „	2	—	9,27	—	—	—
„ „ „	3	—	9,77	—	—	—
„ „ „	4	15,13	10,58	—	—	—
Ferrum peptonat. oxydatum	1	44,85	25,20	—	—	—
„ „ „	2	35,55	24,08	—	—	—
Ferrum saccharat. oxydat. 10 ⁰ / _o	1	15,95	10,64	—	—	—
„ „ „ 10 „	2	16,30	10,71	—	—	—
„ „ „ 10 „	3	14,90	9,66	—	—	—
Ferro-Mangan. peptonatum	1	—	16,60	2,18	—	—
„ „ „	2	27,75	16,24	2,45	—	—
„ „ „	3	26,26	15,58	2,49	—	—
Ferro-Mangan. saccharatum	1	18,60	9,87	1,37	—	—
„ „ „	2	18,35	10,05	1,37	—	—
„ „ „	3	18,60	10,01	1,67	—	—
„ „ „	4	17,51	10,23	1,77	—	—
Ferro-Mangan. saccharat. liquid.	1	—	4,90	0,76	—	—
„ „ „ „	2	—	5,76	0,75	1,364	—
„ „ „ „	3	—	4,70	0,81	1,293	—
„ „ „ „	4	10,04	5,38	0,75	1,375	64,38
„ „ „ „	5	10,40	5,43	0,66	1,373	61,08
„ „ „ „	6	10,36	5,43	0,81	1,376	61,84
„ „ „ „	7	9,92	5,10	0,82	1,371	64,10
Manganum saccharatum 10 ⁰ / _o	1	16,40	—	10,84	—	—
„ „ „ 10 „	2	15,49	—	10,66	—	—

Über die Eisenbestimmung bei Ferrum saccharatum möchten wir uns einige Worte gestatten. Es ist in letzter Zeit von Fromm*) und später von Loof**) darauf hingewiesen worden, dass das Saccharat neben Oxyd auch Oxydul enthalte. Nun hat das Deutsche Arzneibuch trotzdem nur Salzsäure zur Lösung und Zersetzung des Saccharates vorgeschrieben, bevor die Titration vorgenommen wird. Das Deutsche Arzneibuch geht hierbei von der Ansicht aus, dass erstens die Salzsäure genüge um alles Saccharat zu zersetzen, und zweitens nimmt es an, dass alles Eisen bereits in der Oxydform vorliege und die entsprechende Menge Jod frei mache. Dem ist nicht so, wie obige Autoren nachgewiesen haben. Das titrimetrische Verfahren ist — wie E. Dieterich schon in den Helfenberger Annalen 1893 geschrieben hat — ungenau und das gewichtsanalytische vorzuziehen. Erstens genügt — wie unsere Versuche ergeben haben —, die Salzsäure nicht, um das Eisensaccharat völlig quantitativ zu zersetzen, und dann ist sie nicht das Mittel, um das Oxydul in Oxyd überzuführen, und damit die wirklich entsprechende Menge Jod auszuscheiden. Loof hat sehr richtig vorher Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel verwendet und dann auch höhere Zahlen erlangt. Es ist nicht einzusehen, warum das D. A. III., welches sich bei der Fettprüfung nicht zu quantitativen Prüfungen durch Titration entschliessen konnte, gerade hier titrieren lässt, wo die Resultate ungenau werden und wo die Methode weit umständlicher, als die gewichtsanalytische ist. Will man titrimetrisch verfahren, so ist unter allen Umständen nötig, erst zu veraschen, dann mit Salpetersäure zu oxydieren und nun Jodkali zuzusetzen. Auf diese Weise wird alles Saccharat zersetzt und alles Eisen oxydiert. Wir wenden nur das gewichtsanalytische Verfahren an, weil unsere zahlreichen Versuche ergeben haben, dass das Eisensaccharat, noch mehr das Eisenmangansaccharat relativ schwer zersetzbar und weil zur völligen Abscheidung des Eisens und zur völligen Zerstörung des Zuckers das Veraschen das beste und einfachste Mittel ist.

*) Pharm. Ztg. Nr. 4, 1897.

**) Apothekerzeitung Nr. 14, 1897.

Ueber

Ferrum carbonicum saccharatum

D. A. III.

Es ist uns seit kurzer Zeit und nach langen Versuchen gelungen, ein wirklich haltbares Eisenoxydulsaccharat herzustellen. Wenn wir auch nicht die Absicht haben, unser Verfahren hier preiszugeben, so wollen wir doch einige theoretische und praktische Winke anführen, welche aus den sehr zahlreichen Versuchen für die Darstellung von Ferrum carbonicum saccharatum hervorgingen. In erster Linie einige Worte über die Vorschrift unseres Arzneibuches und über diejenigen anderer Pharmakopöen.

Das Deutsche Arzneibuch geht von Ferrum sulfuricum cryst. und Natrium bicarbonicum aus und lässt, was bei Bicarbonat nötig ist, heiss arbeiten. Damit erreicht es allerdings, dass die Kohlensäure ausgetrieben und das Eisenoxydulcarbonat gefällt wird. Leider ist aber die Verwendung von Bicarbonat ebenso zu verwerfen, wie vor allem der „heisse“ Weg. Es bildet sich allerdings Ferrocyanat, aber ein Teil der eben gebundenen Kohlensäure geht aus dem sehr leicht zersetzlichen Ferrocyanat durch das Erhitzen mit der ohnehin freiwerdenden CO_2 verloren. Es entsteht dann ein Gemenge von Ferrocyanat, Ferricyanat, Ferrohydroxyd und Ferroferrioxyd neben Zucker. Da auch das Ferrohydroxyd und seine Übergänge zur Oxydverbindung mehr oder minder grün — meist mehr blaugrün — gefärbt sind, so erkennt man am Niederschlag nicht, wieviel wirkliches Oxydulcarbonat vorhanden und wieviel bereits zersetzt ist. Ein Teil des gefällten Eisen-Monocyanats wird dann noch als lösliches Bicarbonat weggewaschen und man erhält jene bekannten Differenzen (von der ungenauen Bestimmungsmethode des D. A. III ganz abgesehen) im Eisengehalt des Präparates.

Verarbeitet man den aus Ferrocyanat, Ferrohydroxyd und Übergangsstufen vom Oxydul zu Oxyd und Ferricyanat bestehenden Niederschlag weiter, so wird das anfänglich grün aussehende Ferrum carbonicum saccharatum bald missfarbig, indem

die nicht an Kohlensäure gebundenen Oxydul- und Oxydul-Oxydstufen des Eisens bald gänzlich in Ferriverbindungen übergehen und dem Präparat eine bräunliche Farbe verleihen. Schliesslich wird auch das vorhandene Ferrocyanat in Ferrisalz übergeführt und das Präparat untauglich. Seine Haltbarkeit kann nicht erhöht werden dadurch, dass es völlig sulfatfrei gewaschen wird: nach unserer Ansicht die grösste Klippe in der Methode, weil das Präparat viel zu lange der Luft und dem Licht ausgesetzt wird, also nötig ist. Die Bland'schen Pillen, deren Wirkung ausser allem Zweifel steht, enthalten neben Ferrocyanat alles gebildete Natriumsulfat.

Da der Arzt speziell die leicht resorbierbare Form der Oxydulverbindung wünscht, so ist eine Vorschrift, wie sie das D. A. III giebt, offenbar ungenügend.

Hydrargyrum extinctum.

Die mikroskopischen Messungen ergaben folgende Zahlen, welche die äusserst feine Verseifung des Quecksilbers gut veranschaulichen:

Nr.	Maximalzahl μ	Nr.	Maximalzahl μ	Nr.	Maximalzahl μ
1	14,85	11	24,30	21	12,15
2	40,50	12	20,25	22	16,20
3	45,90	13	18,90	23	14,85
4	54,00	14	14,85	24	17,55
5	48,60	15	16,20	25	14,85
6	62,80	16	18,90	26	18,90
7	43,20	17	14,85	27	14,85
8	22,95	18	13,50	28	13,05
9	20,25	19	16,20	29	12,15
10	20,25	20	16,20		12,15—62,80

Wir führen in Zukunft auch die Bestimmung des Quecksilbers in Hydrargyrum extinctum aus. Bei der Methode, wie sie in der II. Abteilung mitgeteilt ist, ist der Säurezusatz nicht zu vergessen. Es geht auch hier eine teilweise Bindung des Quecksilbers zu fettsaurem Salz vor sich. Fügt man keine Säure zur Zersetzung dieser Salze zu, so löst der Äther die fettsauren Quecksilberverbindungen mit und man erhält zu niedrige Zahlen.

Liquor Aluminium acetici D. A. III.

Wir bestimmten vor allem spezifisches Gewicht und Gehalt an Thonerde.

No.	Spez. Gew. b. 15° C	% Al ₂ O ₃	No.	Spez. Gew. b. 15° C	% Al ₂ O ₃
1	1,0460	2,73	7	1,0450	3,02
2	1,0445	2,79	8	1,0440	2,80
3	1,0440	2,55	9	1,0450	2,82
4	1,0450	2,87	10	1,0455	2,98
5	1,0460	2,96	11	1,0440	2,74
6	1,0460	3,00			
			1,044—1,046		2,55—3,02

Der Liquor Aluminium acetici ist noch heute das Schmerzenskind der Laboratorien. Das Deutsche Arzneibuch verlangt erstens Haltbarkeit, und stellt zweitens eine Probe auf den Gehalt an $\frac{1}{3}$ basischem Aluminiumacetat an. Nun ist aber die eine Probe ohne die andere nicht möglich, d. h. wenn der Liquor haltbar ist und selbst in der Sommerhitze nicht ausscheidet, so ist er wirklich frei von $\frac{1}{3}$ basischem Acetat. Es scheint dem Deutschen Arzneibuch nicht bekannt zu sein, dass bei der vorgeschriebenen Stärke von 7,5—8% $\frac{2}{3}$ basischen Aluminiumacetat die Bildung von $\frac{1}{3}$ basischem Salz zu verhüten kaum möglich ist. Die erste Folge davon ist, dass die Probe mit Weingeist nicht stimmt und dass zweitens dieser geringe Gehalt an $\frac{1}{3}$ basischem Salz in der Wärme, besonders im Sommer, weitere Anregung giebt zur massenhaften Bildung und Ausscheidung von $\frac{1}{3}$ basischem Aluminiumacetat; selbst grössere Mengen Weinsäure vermögen die Ausscheidung nicht zu verhüten oder wieder zu lösen. Noch schlimmer steht es um die Schwefelwasserstoffprobe des Deutschen Arzneibuches. Dasselbe verlangt, dass der Liquor mit Schwefelwasserstoffwasser eine Färbung oder Niederschlag nicht gebe. Leider ist es uns bis heute nicht gelungen, einen Aluminium sulfuricum im Handel zu bekommen, welches mit Schwefelwasserstoff nicht wenigstens

eine schwache Bräunung gab. Diese geringen Verunreinigungen von Metallen, gewöhnlich Eisen, spielen wirklich bei der äusseren Anwendung des Liquors keine Rolle. Erfahrungsgemäss muss die Prüfung dahin lauten, dass nur eine schwache Braunfärbung, nicht aber ein Niederschlag zu gestatten sei. Diese Fassung entspricht der Wirklichkeit und stellt keine unmöglichen Bedingungen. Es sind im Lauf des Jahres verschiedene Vorschläge zur Verbesserung der Vorschrift gemacht worden, alle sind aber nur teilweise brauchbar und leiden sämtlich daran, dass sie den Liquor zu stark herstellen lassen.

Sobald sich das Arzneibuch entschliesst, den Liquor mit geringerem Gehalt an $\frac{2}{3}$ -basischem Aluminiumacetat (z. B. 5%), herstellen zu lassen, so werden die beschriebenen Unannehmlichkeiten für die Laboratorien gehoben sein. Selbstredend muss auch die Prüfung dahin abgeändert werden, dass ein geringer Gehalt an $\frac{1}{3}$ basischem Aluminiumacetat — Trübung bis zur Undurchsichtigkeit, aber keine wirkliche Fällung mit Alkohol — zugelassen wird.



Liquores Ferri et Ferro-Mangani.

Wir gestatten uns in beifolgenden Tabellen die erhaltenen Werte mitzuteilen:

Liquor ferri albuminati D. A. III.

Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C.	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Trockenrückstand bei 100° C
1	0,989	—
2	0,988	1,94
3	0,989	1,93
4	0,988	—
5	0,989	1,91
0,988—0,989		1,91—1,94
Grenzzahlen.		

Liquor Ferri albuminati klar, dulcis.

Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C	% Trocken- rückstand bei 100 ° C	Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C	% Trocken- rückstand bei 100 ° C
1	1,043	14,19	8	1,042	15,44
2	1,040	14,58	9	1,042	15,32
3	1,039	14,45	10	1,042	15,26
4	1,0405	14,58	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> 1,039—1,058 14,19—18,03 Grenzzahlen. </div>		
5	1,045	15,42			
6	1,058	18,03			
7	1,044	15,41			

Liquor Ferri peptonati

unversüsst.

Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C	% Trockenrückstand bei 100 ° C
1	1,005	3,37

Liquor Ferri peptonati dulcis.

Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C	Trockenrückstand bei 100° C.
1	—	15,09
2	1,046	13,18
3	1,041	13,45
4	1,042	13,01
5	1,039	13,08
6	1,041	14,17
1,039—1,046		13,01—15,09
Grenzzahlen.		

Liquor Ferro-Mangani peptonati dulcis.

Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C	% Trocken- rückstand bei 100° C	Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C	% Trocken- rückstand bei 100° C
1	1,052	15,10	27	1,053	15,87
2	—	17,73	28	1,053	15,76
3	1,052	16,57	29	1,053	16,34
4	1,053	16,59	30	1,052	15,35
5	1,052	16,71	31	1,051	14,84
6	1,049	15,66	32	1,053	16,05
7	1,053	16,20	33	1,053	16,14
8	1,052	15,91	34	1,055	16,47
9	1,052	16,91	35	1,053	15,77
10	1,052	16,95	36	1,053	16,00
11	1,054	16,29	37	1,055	15,59
12	1,052	16,72	38	1,054	15,75
13	1,053	17,00	39	1,056	16,00
14	1,051	16,06	40	1,053	15,68
15	1,051	14,79	41	1,053	15,71
16	1,051	16,41	42	1,054	16,04
17	1,053	17,34	43	1,056	15,80
18	1,053	16,51	44	1,053	16,08
19	1,052	16,04	45	1,053	15,40
20	1,053	16,27	46	1,052	15,31
21	1,054	16,45	47	1,055	16,19
22	1,053	15,54	48	1,052	15,82
23	1,052	15,81	49	1,054	15,93
24	1,053	15,66	50	1,053	18,51
25	1,052	15,67	51	1,0535	15,92
26	1,052	15,24	52	1,052	15,04

Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C	% Trocken- rückstand bei 100° C	Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C	% Trocken- rückstand bei 100° C
53	1,052	15,47	68	1,051	15,96
54	1,049	14,34	69	1,050	15,37
55	1,052	15,28	70	1,050	15,30
56	1,051	15,90	71	1,050	15,15
57	1,053	15,66	72	1,048	14,09
58	1,049	13,99	73	1,049	14,30
59	1,048	13,99	74	1,048	14,03
60	1,053	16,51	75	1,049	14,19
61	1,052	16,22	76	1,048	14,35
62	1,053	16,37	77	1,048	13,82
63	1,053	15,95	78	1,048	13,93
64	1,053	15,56	1,048—1,056		13,82—18,51
65	1,052	16,00	Grenzzahlen.		
66	—	17,18			
67	1,051	15,93			

Liquor Ferro-Mangani peptonati
unversüsst.

Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C	Trockenrückstand bei 100° C
1	1,019	6,45
2	1,019	6,26
3	1,018	6,15
4	1,019	6,27
5	1,018	6,38
1,018—1,019		6,15—6,45
Grenzzahlen.		

Tinctura Ferri composita.

Nr.	Spez. Gewicht b. 15° C	Trockenrückstand bei 100° C
1	1,052	18,12
2	1,040	15,84
3	1,047	17,00
4	1,050	17,89
5	1,046	16,83
6	1,050	17,94
7	1,051	17,87
8	1,049	17,64
1,040—1,052		15,84—18,12
Grenzzahlen.		

Liquor Ferro-Mangani saccharati.

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C	$\frac{\%}{\circ}$ Trocken- rückst. bei 100° C	Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C	$\frac{\%}{\circ}$ Trocken- rückst. bei 100° C	$1,0 = X \text{ ccm}$ $\frac{n}{10} \text{ H}_2 \text{ SO}_4$
1	1,061	19,56	33	1,061	19,47	
2	1,060	19,40	34	1,061	19,78	
3	1,061	19,61	35	1,062	19,82	
4	1,059	19,21	36	1,060	19,36	
5	1,060	16,54	37	1,061	19,69	
6	1,060	19,16	38	1,061	19,67	
7	1,060	19,40	39	1,060	19,22	
8	1,061	19,44	40	1,061	19,59	
9	1,060	19,37	41	1,062	20,04	
10	1,058	18,85	42	—	20,10	
11	1,060	19,16	43	1,060	19,25	
12	1,051	17,34	44	1,056	18,00	
13	1,060	19,36	45	1,062	20,05	
14	1,060	19,36	46	1,060	19,34	
15	1,061	19,66	47	1,062	19,70	
16	1,054	17,93	48	1,060	19,29	
17	1,060	19,40	49	1,062	19,75	
18	1,059	19,04	50	—	19,90	
19	1,060	19,26	51	1,062	19,87	
20	1,060	19,24	52	1,062	19,94	
21	1,060	19,20	53	1,061	19,40	
22	1,0605	19,45	54	—	—	0,85
23	1,061	19,51	55	—	—	0,95
24	1,058	18,84	56	—	—	0,80
25	1,0595	19,19	57	—	—	0,85
26	1,061	19,53	58	—	—	0,75
27	1,062	20,09	59	—	—	0,75
28	1,056	16,99	60	1,062	19,87	0,75
29	1,061	19,81	61	1,061	19,88	0,90
30	1,056	18,77	62	1,060	19,27	0,90
31	1,057	18,79				
32	1,063	20,02				
				1 051—1,063 16,99—20,10		0,75—0,90
Grenzzahlen.						

Schluss der Abt.: Liqueores Ferri et Ferro-Mangani.

Oxymel Scillae.

	Nr.	‰ Essigsäure		Nr.	‰ Essigsäure
decemplex	1	10,80	simplex	1	0,75
	2	10,28			
	3	8,61			
	$\underbrace{8,61-10,80}$ Grenzzahlen.				

Es wäre auch bei Oxymel Scillae recht wünschenswert, wenn das D. A. III sich entschliesse, die Prüfung auf freie Essigsäure „quantitativ“ vorzuschreiben. Da 1 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,03 Essigsäure entspricht, so verbrauchen durchschnittlich 10 g Oxymel 2,5–3 ccm = 0,75–1 ‰ Essigsäure. Die Fassung müsste dann lauten: 10 g Oxymel mit 100 g Wasser verdünnt, sollen beim Titrieren mit $\frac{n}{2}$ wässriger Kalilauge 2,5–3 ccm verbrauchen, entsprechend einem Essigsäuregehalt von 0,75–1 ‰.

Pulpa Tamarindorum depurata.

Wir bitten die erhaltenen Werte aus beifolgenden Tabellen einzusehen:

Pulpa Tamarindorum	Nr.	% Wasser	% Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	% f. Weinsäure	% Zucker	% Cellulose
depurata D. A. III.	1	25,00	2,05	33,60	10,87	53,03	3,35
	2	34,70	1,95	35,40	10,12	50,06	2,80
	3	34,90	1,90	—	10,50	47,70	2,80
	4	31,30	2,00	—	10,12	53,05	3,10
	5	36,30	1,95	26,54	11,50	48,14	3,45
	6	40,70	2,40	39,53	9,37	43,86	3,00
	7	33,50	2,15	40,12	9,00	55,91	2,40
	8	38,45	2,10	41,07	9,75	45,06	3,30
	9	33,55	2,25	37,30	11,81	42,72	3,50
	10	34,89	2,00	40,12	11,25	50,18	3,70
		25,00—40,70	1,90—2,40	26,54—41,07	9,00—11,81	42,72—55,91	2,40—3,70
depurata concentrata.	1	27,00	2,15	36,10	12,00	55,45	3,65
	2	22,80	2,50	41,40	14,25	53,40	4,20
	3	22,30	2,45	45,76	13,50	52,94	3,70
	4	22,23	1,99	42,31	12,00	56,83	3,50
		22,23—27,00	1,99—2,50	36,10—45,76	12,00—14,25	52,94—56,83	3,50—4,20

Grenzzahlen.

Wir haben schon unter Pulpa Tamarindorum cruda darauf hingewiesen, dass das D. A. III nicht nur die depurierte Pulpa, sondern schon das Rohmaterial auf Weinsäure prüfen lassen sollte. Die Bestimmung der Weinsäure selbst ist der Verbesserung fähig. Das D. A. III lässt 2 g Mus mit 50 g heissem Wasser schütteln, dann 25 ccm abfiltrieren und mit $\frac{n}{1}$ Kalilauge titrieren. Die Titration geht exakter, der Umschlag genauer vor sich, wenn man die Pulpa mit Wasser auszieht, das Filtrat erkalten lässt und einen aliquoten Teil mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge titriert; bei Verwendung von $\frac{n}{2}$ Kalilauge werden die Fehlergrenzen geringer.

Pulveres.

Die erhaltenen Maximalzahlen und die Werte der übrigen Bestimmungen bitten wir in folgender Tabelle einzusehen:

P u l v i s	Nr.	% Feuchtig- keit	% Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	Feinheits- grad μ (Maximal- zahlen)
Cantharidum officinale . . .	1	9,90	5,30	—	243,00
„ „ „ . . .	2	7,85	7,45	—	199,80
flor. Chrysanthemi . . .	1	9,55	8,35	23,47	179,55
„ „ „ . . .	2	8,25	7,65	31,57	255,15
„ „ „ . . .	3	11,18	7,58	30,96	151,20
fol. Sennae Alexandrinae . . .	1	10,80	10,20	24,52	168,75
„ „ „ . . .	2	7,85	19,20	12,58	148,50
„ „ „ . . .	3	10,55	20,55	11,75	139,05
„ „ Tinevelli . . .	1	7,60	13,55	14,64	164,70
„ „ „ . . .	2	7,02	12,85	14,60	153,90
herb. Belladonnae . . .		12,00	13,75	43,28	108,00
„ Conii	1	12,67	13,08	33,11	120,00
„ „	2	12,40	13,90	35,29	95,85
„ Digitalis		14,37	9,00	47,87	139,05
„ Meliloti		6,65	26,05	4,63	125,55
radicis Liquiritiae . . .	1	7,10	7,05	22,02	151,20
„ „	2	10,50	6,13	24,64	229,50
„ Rhei	1	7,65	11,95	40,42	182,25
„ „	2	8,05	15,20	10,21	152,55
„ „	3	11,20	11,06	14,74	120,15
„ „	4	7,64	8,72	23,83	98,55
seminis Foeniculi . . .	1	11,97	8,25	20,78	124,20
„ „	2	13,38	9,10	27,71	184,95

Schluss der Abt.: Pulveres.



Sapones.

	Nr.	^o / _o Gesamtalkali nach Geissler
Sapo kalinus ad. spir. saponat . . .	1	1,120
	2	1,876
	3	1,420
	4	1,036
	5	0,700
	6	1,120
	7	1,456
	8	1,064
	9	0,924
	10	0,931
	11	1,204
	12	1,260
		<u>0,70—1,876</u>
		Grenzzahlen.
Sapo kalinus D. A. III	1	0,560
	2	0,140
	3	0,224
	4	0,056
	5	0,140
	6	0,840
	7	1,008
		<u>0,056—1,008</u>
		Grenzzahlen.

	Nr.	° Gesamtalkali nach Geissler
Sapo medicatus D. A. III	1	0,98
	2	0,70
		0,70—0,98
		Grenzzahlen.
Sapo stearinicus ad Opodeldok	1	1,344
	2	1,540
	3	1,344
	4	1,320
	5	1,680
	6	1,456
		1,32—1,68
		Grenzzahlen.

Wir bestimmen nur mehr bei Seifen die normale Brauchbarkeit zu den betreffenden Präparaten -- Suppositorien, Seifenspiritus, Opodeldok etc. — und das Gesamtalkali nach Geissler.

Über Sapo medicatus und ihre Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch müssen wir uns einige Worte erlauben. Die Prüfung, welche das D. A. III auf freies Alkali vorschreibt, ist erstens zu scharf und zweitens in der gegebenen Ausführung völlig unzuverlässig. Nach dem D. A. III soll 1 g Seife in 5 ccm Weingeist durch Erhitzen gelöst mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung keine Rotfärbung geben. Diese Prüfung ist viel zu streng; erstens soll und muss eine Sapo medicatus — wenn sie Anspruch auf einige Haltbarkeit machen will -- etwas alkalisch sein. Eine neutrale, oder was bei der einseitigen Probe des Arzneibuches ungeprüft bleibt, überfettete Seife wird sehr bald ranzig. Bekanntlich ist die klare Löslichkeit in Wasser noch kein wirklicher Beweis, dass die Seife nicht überfettet sei. Weiterhin ist es gänzlich falsch, die Seife „heiss“ gelöst zu prüfen. Unsere Versuche haben gezeigt, dass beim Erhitzen mit Weingeist die Seife Alkali abspaltet. Eine völlig neutrale Seife kann auf diesem

Wege geprüft, Gehalt an freiem Alkali zeigen, ohne ihn wirklich zu haben. Die Rotfärbung verschwindet nämlich dann beim Erkalten wieder. Man muss folgendermassen verfahren: Entweder lässt man die heiss gelöste Seife bis zur ersten Ausscheidung abkühlen und prüft dann mit Phenolphthaleïn oder aber man löst — was viel einfacher, sicherer und praktischer ist — 1 g Seife in 5 ccm Weingeist und 5 ccm Wasser kalt und prüft nun. Es muss dann eine geringe Rosafärbung zugelassen werden im Interesse der Haltbarkeit der Seife. Mindestens müsste das Arzneibuch vorschreiben, erst die heiss gelöste Seife abkühlen zu lassen und dann zu prüfen und bis zum völligen Erkalten zu beobachten. Verschwindet die Färbung, so ist die Seife neutral, bleibt sie rosagefärbt, so ist sie zulässig, bleibt sie rot, so ist sie zu beanstanden.

Schluss der Abt.: Sapones.



Succus.

Die Untersuchungen gaben normale Werte, welche wir aus folgender Aufstellung einzusehen bitten:

	% Feuchtigkeit	% Asche	% K_2CO_3 in 100 Asche
Succus Juniperi inspissatus .	24,60	4,15	56,11
Succus Liquiritiae depuratus {	26,54	9,40	25,62
D. A. III. {	—	8,00	25,90
D. A. III. {	—	8,52	23,63

Schluss der Abt.: Succus.



Tincturae.

Wir gestatten uns zuerst, die über diese Abteilung erschienene Originalarbeit mitzuteilen:

Ein Beitrag zur Wertbestimmung und Identifizierung von Tincturen. *)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Es sind im Laufe der Jahre schon viele Arbeiten über die Wertbestimmung und teilweise auch über die Identifizierung von Tincturen erschienen, ohne dass es jedoch bis heute geglückt wäre, ein Verfahren zu finden, welches mit Sicherheit gestattete, eine Tinktur als solche zu identifizieren oder eine Tinctur als den Anforderungen entsprechend zu bezeichnen. So ist in erster Linie das spezifische Gewicht festgelegt worden, weiterhin — ein Verdienst E. Dieterichs, vergl. Helfenberger Annalen 1887 bis 1895 — der Trockenrückstand in Prozenten, der Aschengehalt, der Alkaloidgehalt und die Säurezahl, die beiden letzten Zahlen nur dort, wo sie Zweck und Sinn hatten. Weitere Versuche, die Tincturen zu identifizieren, wurden durch die Bestimmung der Menge Wasser (nach B. Hirsch) angestellt, welche nötig war, die Trübung hervorzurufen.

Es wird immer sehr erschwert sein, eine Methode auf alle Tincturen anzuwenden, da sie ja alle die verschiedensten Bestandteile enthalten und dann nicht nur eine, sondern eine Unzahl von Substanzen. Wenn ich deshalb sage, „eine“ Methode für alle Tincturen genüge nicht, so möchte ich damit nur betonen, dass „mehrere“ Methoden bei „einer“ Tinctur angewendet werden müssen, um ihren Wert zu bestimmen oder die Identifizierung zu bewerkstelligen. Das gegenseitige Verhältnis der mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen, welche also je nach der Beschaffenheit und Gehalt der Droge und der damit hergestellten Tinctur die Individualität einer Tinctur berücksichtigen und gleichzeitig ausdrücken, wie viel die eine Tinctur nach der einen Methode beispielsweise mehr giebt, als eine andere Tinctur

*) Pharm. Centralhalle 1896, Nr. 42.

weniger giebt, diese Verhältniszahlen müssen speziell zur Untersuchung herangezogen werden. Es wird die Erfahrung dann die höchste Norm, überhaupt die höchsten Werte, welche man an eine Tinctur — vorausgesetzt, dass gute Drogen verwendet werden — als Anforderung zu stellen berechtigt ist, festsetzen müssen. Wenn auch der Gehalt der Drogen, also des zu den Tincturen verwendeten Rohmaterials schwankt, ebenso wie bei allen Drogen, so sind doch auch gewisse Grenzen vorhanden, innerhalb welcher man von guten Drogen spricht. Dass solche nur verwendet werden müssen, ist selbstverständlich; die nur allzu stark schwankenden Zahlen, welche bisher erhalten wurden, beweisen jedoch, dass nicht immer das beste Rohmaterial verwendet wird, weshalb eine Normierung, welchen Anforderungen die Tincturen entsprechen und welche Zahlen sie liefern sollen, durchaus notwendig ist. Dass hierbei nicht eine, sondern Grenzzahlen nach oben und unten nötig sind, brauche ich in Rücksicht auf den wechselnden Gehalt der Rohmaterialien nicht nochmals besonders auszuführen.

Ich habe schon eingangs erwähnt, dass von verschiedenen Tincturen Säurezahlen bestimmt worden sind (vergl. Helfenberger Annalen 1887 bis 1895). Es sind jedoch bei diesem Verfahren so grosse Differenzen erhalten worden, dass sie wohl kaum auf den schwankenden Gehalt der Tincturen an sauren Bestandteilen allein zurückgeführt werden können, sondern zum Teil auf die Methode selbst.

Die Bestimmung wurde (Helfenberger Annalen 1887) so ausgeführt, dass 10 g Tinctur mit 200 g destilliertem Wasser verdünnt wurden und diese meist völlig trübe Flüssigkeit titriert wurde. Da ich annahm, dass durch die Verdünnung mit Wasser die in Tincturen enthaltenen sauren Harze ausgeschieden wurden und dadurch gar nicht oder nur teilweise zur Bestimmung gelangten, so änderte ich das Verfahren dahin ab, dass ich die Tinctur mit Weingeist anstatt mit Wasser verdünnte, und zwar in folgenden Verhältnissen:

3 g der betreffenden Tinctur vermischte ich mit 200 cem 90 proc. Spiritus und titrierte diese völlig klare und durch die grosse Verdünnung fast farblose Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ alkoholischer Normal-Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein. Von 3 g rechnete ich auf 1 g um. Der Umschlag erfolgte auf diese Weise sehr scharf und ist man im stande, von jeder Tinctur eine Säurezahl zu bestimmen; wenn auch nicht behauptet werden kann, dass jede Tinctur sauer reagiere, oder dass in jeder freie Säure enthalten sei, so sind doch immer Bestandteile von saurem Charakter, oder solche, welche Kali zu binden vermögen, vorhanden. Ich erinnere nur daran, dass fast alle Tincturen Bitterstoffe, Farbstoffe und Harze enthalten und dass diese fast alle sauren Charakter zeigen. Die Säurezahl nach meiner Methode giebt dann an, wie viel Milligramm KOH 1 g der betreffenden Tinctur zu binden vermögen.

Ich habe absichtlich nicht 1 g verwendet, weil sich 1 g von der spirituösen Flüssigkeit nur ungenau wiegen lässt, sondern nahm 3 g in Arbeit und rechnete auf 1 g um.

Ich gestatte mir, die erhaltenen Säurezahlen — es wurden jedesmal mehrere Bestimmungen nebeneinander ausgeführt — in folgender Tabelle mitzuteilen und gleichzeitig die in den Helfenberger Annalen nach der oben erwähnten Methode mit Wasser erhaltenen Werte zum Vergleich beizufügen.

I. Säurezahlen.

	Säurezahlen nach K. Dieterich.		Säurezahlen nach den Helfenberger Annalen auf 3 g reduziert.	
1. <i>Tinct. Absinthii</i> D. A. III	8,68	8,96	5,88	7,50
2. — <i>Aconiti</i> D. A. III	3,36	3,64	1,20	4,2
3. — <i>Aloës</i> D. A. III	15,40	16,52	—	—
4. — <i>Aloës comp.</i> D. A. III	5,32	5,46	—	—
5. — <i>amara</i> D. A. III	7,00	7,00	3,76	8,46
6. — <i>Arnicae</i>	9,25	9,52	2,18	5,88
7. — <i>Arnicae duplex</i>	10,36	10,08	6,72	10,92
8. — <i>aromatica</i> D. A. III	5,60	5,88	2,94	5,88
9. — <i>Asae foetidae</i> Ph. G. II	7,00	7,28	6,72	12,6
	8,96	9,52		
10. — <i>Aurantii</i> D. A. III	9,24	9,52	6,55	9,24
11. — <i>Benzoës officinalis</i> D. A. III.	31,92	32,48	22,68	55,2
	31,96	31,63		
12. — <i>Benzoës venalis</i>	25,20	25,48	18,48	34,86
13. — <i>Calami</i>	6,44	7,00	1,63	4,2
14. — <i>Cannabis Indicae</i> Ph. G. II	5,18	5,46	2,4	—
15. — <i>Cantharidum</i> D. A. III	4,48	4,62	3,78	2,52
	6,16	5,88		
16. — <i>Capsici</i> D. A. III	5,32	5,32	2,52	5,09
	5,60	5,88		
17. — <i>Cascarillae</i> Ph. G. I	5,60	5,60	2,60	3,02
	4,90	4,48		
18. — <i>Catechu</i> D. A. III	22,12	22,68	—	—
19. — <i>Chinae</i> D. A. III	9,24	9,80	—	—
20. — <i>Chinae comp.</i> D. A. III	9,52	9,80	—	—
21. — <i>Chinoidini</i> Ph. G. I	30,24	31,08	—	—
22. — <i>Cinnamomi</i> D. A. III	4,76	4,20	—	—
23. — <i>Cinnamomi Ceylan.</i>	6,14	5,74	—	—
24. — <i>Colchici</i> D. A. III	4,48	4,48	0,84	3,2
	4,20	3,92		
25. — <i>Colocynthidis</i> D. A. III	3,36	3,36	0,42	1,47
26. — <i>Cupri acetici Radem.</i>	26,88	27,44	—	—
27. — <i>Digitalis</i> D. A. III	8,12	8,12	2,52	—
28. — <i>Digitalis aetherea</i>	7,00	7,56	—	—
29. <i>Tinctura Euphoribii</i> Ph. G. I	4,06	4,2	—	—
30. — <i>Ferri acet. Radem.</i>	71,63	72,24	—	—
31. — <i>Ferri chlorati aetherea</i>	36,96	36,96	—	—

	Säurezahlen nach K. Dieterich.		Säurezahlen nach den Helfenberger Annalen, auf 3 g reduziert.	
32. — <i>Ferri pomata</i> D. A. III	{ 14,56	14,42	—	—
	{ 16,52	18,06		
33. — <i>Ferri compos.</i>	3,36	3,64	—	—
34. — <i>fumalis</i>	19,04	19,60	—	—
35. — <i>fumalis duplex</i>	32,62	32,62	—	—
36. — <i>Galangae</i>	6,58	7,28	—	—
37. — <i>Gallarum</i> D. A. III	38,36	37,80	—	—
38. — <i>Gentianae</i> D. A. III	6,16	5,50	4,2	5,04
39. — <i>Guajaci</i> Ph. G. I	22,40	23,80	9,3	—
40. — <i>Guajaci ammoniata</i> Ph. G. I	29,68	30,80	—	—
41. — <i>Hellebori viridis</i> Ph. G. I	5,32	5,74	3,09	—
42. — <i>Ipecacuanhae</i> Ph. G. II	5,18	5,18	2,01	3,36
43. — <i>Jodi</i> D. A. III	46,76	46,48	—	—
44. — <i>Jodi decolorata</i>	32,48	32,96	—	—
45. — <i>Kino</i> Ph. G. I	—	—	—	—
46. — <i>Lobeliae</i> D. A. III	5,60	5,88	2,1	3,36
47. — <i>Macidis</i> Ph. G. I	{ 4,76	4,48	—	—
	{ 5,04	4,90		
48. — <i>Myrrhae</i> D. A. III	7,00	7,28	2,52	5,04
49. — <i>odontalgica</i>	—	—	—	—
50. — <i>Opü benzoica</i> D. A. III	14,00	14,00	26,88	30,0
51. — <i>Opü crocata</i> D. A. III	17,08	16,80	—	—
52. — <i>Opü simplex</i> D. A. III	{ 17,08	16,80	12,60	—
	{ 15,40	15,96	13,10	—
53. — <i>Pimpinellae</i> D. A. III	{ 5,68	6,16	—	—
	{ 4,76	4,20	1,68	4,2
54. — <i>Pini comp.</i> Ph. G. I	8,96	8,68	4,2	3,24
55. — <i>Ratanhiae</i> D. A. III	2,80	3,08	—	—
56. — <i>Resinae Jalapae</i> Ph. G. I	4,48	4,48	—	—
57. — <i>Rhei aquosae</i> D. A. III	5,60	5,60	—	—
58. — <i>Rhei vinosa</i> D. A. III	8,96	9,10	—	—
59. — <i>Scillae</i> D. A. III	{ 7,14	6,58	—	—
	{ 8,12	8,40	1,14	12,6
60. — <i>Scillae kalina</i> Ph. G. I	3,92	4,48	—	—
61. — <i>Secalis cornuti</i> Ph. G. I	4,20	4,48	2,01	—
62. — <i>Spilanthis comp.</i> Ph. G. I	12,04	12,32	6,0	12,6
63. — <i>Strophanthi</i> D. A. III	3,64	3,64	1,68	2,91
64. — <i>Strychni</i> D. A. III	3,64	3,64	2,52	4,2
65. — <i>Valerianae</i> D. A. III	5,32	5,46	2,52	5,66
66. — <i>Valerianae aeth.</i>	5,04	4,48	2,1	5,04
67. — <i>Vanillae</i> Ph. G. I	8,68	8,40	—	—
68. — <i>Veratri</i> D. A. III	3,92	4,20	—	—
69. — <i>Zingiberis</i> D. A. III	2,80	3,08	0,42	1,68

Die erste Beobachtung, welche sich beim Vergleich der neuen mit den alten Zahlen aufdrängt, ist die, dass die nach der Methode mit Wasser erhaltenen Werte fast ohne Ausnahme zu niedrig sind. Da bei der Verdünnung der Tincturen mit Wasser nach der früheren Methode das Harz, überhaupt wasserunlösliche Bestandteile ausfallen, so kann das Kali nicht mehr in dem Masse einwirken, als es bei der Titration erforderlich ist, ganz abgesehen davon, dass der Umschlag bei den trüben Mischungen nur schwer und ungenau sichtbar wird.

Infolge der grossen Differenzen wurde die Bestimmung der Säurezahl gänzlich fallen gelassen. Die neue Methode hingegen, wie ich sie oben beschrieben habe, hat einen Ersatz gebracht und hat mir Zahlen geliefert, welche bedeutend geringere Unterschiede zeigen.

Weiterhin kann diese Methode, da sie nach der Verdünnung von klaren und fast farblosen Lösungen ausgeht, bei allen Tincturen Anwendung finden und gestattet, den Punkt des Umschlages genau zu fixieren.

Es zeigte sich bei der Bestimmung der Säurezahl verschiedener Fabrikationen einer Tinctur, dass auch bei Anwendung nur besten Materials Schwankungen bestehen, welche nur die Erfahrung zu normieren und zu begrenzen im stande sein wird. Es werden demnach noch eine grosse Reihe von Bestimmungen nötig sein, um die von mir erhaltenen Zahlen als Norm in Form von Grenzzahlen nach oben und unten zu verwerten. Vor der Hand aber bilden die Werte, wie ich sie mitteilte, einen Anhaltspunkt zur Beurteilung, da ich nur Tincturen verwendete, welche in der hiesigen Fabrik hergestellt und demnach nur aus bestem Material erhalten worden waren. Weiterhin finden sich zwischen den einzelnen Tincturen so grosse Unterschiede, sodass sie teilweise schon allein einen Anhaltspunkt zur Identifizierung liefern. So zeigt z. B. *Tinctura Aloës* die Säurezahl 15,4, die *Tinctura Aloës composita* nur 5,46.

Es können diese Zahlen zur Unterscheidung verwertet werden. Ebenso ist die Säurezahl der *Tinctura Benzoës venalis*, die aus Sumatra-Benzoë hergestellt ist, eine niedrigere, als die der *Tinctura Benzoës D. A. III*, die mit Siam-Benzoë bereitet wird. Anders liegen die Verhältnisse bei *Tinctura Ferri pomata*. Da diese organische Verbindung des apfelsauren Eisens nicht ohne weiteres zersetzt wird, aber neben dem apfelsauren Eisen Bernsteinsäure, saure Eisensalze etc. vorhanden sind, so darf dann die Acidität der *Tinctura Ferri pomata* eine gewisse Grenze nicht überschreiten.

Für *Tinctura Gallarum* bietet diese Untersuchungsmethode einen Anhalt, wie viel wirksame Gallus-Gerbsäure dieselbe enthält und muss auch hier eine Grenze nach oben und unten festgesetzt werden.

Für *Tinctura Jodi*, für welche titrimetrisch eine Methode mit Thiosulfat die gebräuchlichste ist, könnte auf diese Weise eine zweite titrimetrische Methode geschaffen werden, wenn nicht sofort durch das Alkali, den Alkohol und Jod Jodoform gebildet würde und zwar, wie Versuche zeigen, ungefähr die Hälfte des Jods von Kali gebunden wird,

während der andere Teil sich zu Jodoform bindet. Es hat also bei Tinctura Jodi die Säurezahl keinen Wert. Diese Reaction durch Bildung von Jodoform könnte nur eine gute Identitätsreaction repräsentieren.

Bei Tinctura Rhei vinosa wird selbstverständlich die Säurezahl sehr schwankend sein, da sie von der Acidität des verwendeten Weines abhängig ist.

Im allgemeinen lässt sich das Urteil über die Brauchbarkeit der Säurezahlen dahin fassen, dass sie allein nur zum kleinen Teil im stande sind, die Identität einer Tinctur zu beweisen, bei der Wertbestimmung hingegen werden sie eine der ersten Rollen zu spielen haben.

Ich habe eingangs schon erwähnt, dass es nicht möglich ist, eine Tinctur nach einer Methode zu identifizieren und dass die Säurezahlen, um die Identität zu erbringen, durch andere Zahlen und Methoden unterstützt werden müssen.

Es liegt nun auch hier nicht ferne, neben den Säurezahlen Verseifungszahlen festzustellen; wenn auch nicht alle Tincturen Ester enthalten — die meisten enthalten jedoch Harze, welche Verseifungszahlen liefern müssen —, oder solche Körper, welche eine einfache Hydrolyse erfahren können, so sind doch in sehr vielen Fällen solche Körper vorhanden, welche überhaupt durch Kali eine Spaltung erfahren, seien dieselben, wie sie wollen, und welche überhaupt in verschiedenen Tincturen ein verschiedenes Verhalten gegen Kali zeigen. Wenn ich demnach an dem Namen „Verseifungszahl“ festhalte, so behaupte ich nicht in jedem Falle Verseifungs- als Hydrolysezahlen mitzuteilen, sondern möchte nur das Ergebnis des Studiums der Einwirkung von heisser Kalilauge auf die Tincturen kurz skizzieren.

Ich betonte, dass dieses Studium nicht allein der Zweck dieser Versuche war, sondern weiterhin das Bestreben, das Verhältnis von Säure- und Verseifungszahl der einzelnen Tincturen kennen zu lernen, um aus diesem Verhältnis die Identifizierung einer Tinctur oder zum mindesten die Wertbestimmung einer solchen zu ermöglichen.

Ich gestatte mir, in folgender Tabelle die erhaltenen Verseifungszahlen mitzuteilen und das Verhältnis von Säure- und Verseifungszahl beizufügen.

Die Methode, nach welcher ich die Verseifungszahlen feststellte, ist folgende:

3 g der betreffenden Tinctur versetzte ich mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge (alkoholisch), kochte eine Stunde im offenen Kolben, dampfte zur Trockne ein und nahm den Rückstand mit sehr viel Wasser — mindestens 500 ccm — auf. Hierauf titrierte ich unter Zusatz von etwas mehr Indikator als sonst. Bei gefärbten Lösungen verdünnte ich mit Wasser, so stark als angängig — auf ein Liter — und titrierte dann. Eine Filtration wurde in keinem Falle vorgenommen. Die Verseifungszahlen geben dann, zum Unterschied von der Säurezahl, die Milligramm KOH an, welche 3 g Tinctur durch den Verseifungsprozess zu binden vermögen.

II. Verseifungszahlen.

	Verseifungszahlen.		Verhältniszahlen von Säure- und Verseifungszahlen.
1. <i>Tinct. Absinthii</i> D. A. III	68,106	62,745	1 : 7,6
2. — <i>Aconiti</i> D. A. III	46,398	43,311	1 : 12
3. — <i>Aloës</i> D. A. III	121,80	117,60	1 : 7,3
4. — <i>Aloës comp.</i> D. A. III	43,40	47,60	1 : 8,1
5. — <i>amara</i> D. A. III	58,10	58,80	1 : 8,2
6. — <i>Arnicae</i> D. A. III.	37,80	35,00	1 : 3,9
7. — <i>Arnicae dupl.</i> D. A. III.	46,20	57,40	1 : 5,5
8. — <i>aromatica</i> D. A. III	19,60	22,40	1 : 3,5
9. — <i>Asae foetidae</i> Ph. G. II	{ 46,20 46,20 }	{ 50,00 47,60 }	1 : 5,3
10. — <i>Aurantii</i> D. A. III.	104,30	103,60	1 : 11,3
11. — <i>Benzoës officinalis</i> D. A. III	{ 129,207 131,80 }	{ 134,315 133,00 }	1 : 3,6
12. — <i>Benzoës venalis</i>	103,60	98,00	1 : 4,0
13. — <i>Calami</i> D. A. III	54,00	58,80	1 : 8,3
14. — <i>Canabis indicae</i> Ph. G. II	25,20	28,00	1 : 5
15. — <i>Cantharidum</i> D. A. III	{ 21,00 18,20 }	{ 23,80 18,40 }	1 : 3,8
16. — <i>Capsici</i> D. A. III	{ 18,20 21,00 }	{ 22,40 21,00 }	1 : 3,8
17. — <i>Cascarillae</i> Ph. I	{ 23,80 32,20 }	{ 16,80 28,00 }	1 : 5,7
18. — <i>Catechu</i> D. A. III.	79,80	82,00	1 : 3,5
19. — <i>Chinae</i> D. A. III	81,20	77,00	1 : 8,2
20. — <i>Chinae comp</i> D. A. III	67,20	69,20	1 : 7,00
21. — <i>Chinoidini</i> Ph. G. III.	89,60	95,20	1 : 3,0
22. — <i>Cinnamomi</i> D. A. III.	18,20	23,80	1 : 5
23. — <i>Cinnamomi Ceylan</i>	35,00	36,40	1 : 5,9
24. — <i>Colchici</i> D. A. III.	{ 15,40 26,60 }	{ 16,80 22,46 }	1 : 5,9
25. — <i>Colocynthis</i> D. A. III	18,20	18,20	1 : 5,4
26. — <i>Cupri acetici Rademach.</i>	74,20	75,20	1 : 2,7
27. — <i>Digitalis</i> D. A. III	44,80	44,80	1 : 5,5
28. — <i>Digitalis aeth.</i> Ph. G. I	26,60	29,40	1 : 3,5
29. — <i>Euphorbii</i> Ph. G. I	30,80	26,60	1 : 7,3
30. — <i>Ferri acet. Rademach.</i>	191,80	190,40	1 : 2,6
31. — <i>Ferri chlorat. aeth.</i> D. A. III.	99,40	100,80	1 : 2,7
32. — <i>Ferri pomata</i> D. A. III.	{ 95,20 108,80 }	{ 96,60 106,40 }	1 : 5,9
33. — <i>Ferri compos.</i>	8,40	9,80	1 : 3,0
34. — <i>fumalis</i>	70,0	70,0	1 : 3,5
35. — <i>fumalis duplex</i>	128,80	126,00	1 : 6,5

	Verseifungs- zahlen.	Verhältnis- zahlen von Säure- und Verseifungs- zahlen.	
36. <i>Tinct. Galangae</i>	30,80	36,40	1 : 5
37. — <i>Gallarum</i> D. A. III	256,20	266,00	1 : 6,93
38. — <i>Gentianae</i> D. A. III	56,00	61,60	1 : 10,00
39. — <i>Guajaci</i> Ph. G. I	58,80	63,00	1 : 2,64
40. — <i>Guajaci ammoniata</i> Ph. G. I	61,60	63,00	1 : 2,04
41. — <i>Hellebori viridis</i> Ph. G. I	28,00	26,60	1 : 4,87
42. — <i>Ipecacuanhae</i> Ph. G. II	25,20	21,00	1 : 4,88
43. — <i>Jodi</i> D. A. III	159,60	161,00	1 : 3,65
44. — <i>Jodi decolorata</i>	95,00	98,00	1 : 2,10
45. — <i>Kino</i> Ph. G. I	8,40	5,60	—
46. — <i>Lobeliae</i> D. A. III	26,60	28,20	1 : 4,52
47. — <i>Macidis</i> Ph. G. I	{ 23,80 25,20 }	{ 26,60 26,60 }	{ 1 : 5,27
48. — <i>Myrrhae</i> D. A. III	71,40	67,20	1 : 9,82
49. — <i>odontalgica</i>	120,40	121,80	
50. — <i>Opii benzoica</i> D. A. III	{ 46,20 30,80 }	{ 47,60 32,20 }	{ 1 : 3,4
51. — <i>Opii crocata</i> D. A. III	75,60	75,60	1 : 4,42
52. — <i>Opii simplex</i> D. A. III	{ 49,00 50,40 }	{ 60,2 65,2 47,60 49,00 }	{ 1 : 3,2 1 : 5,31
53. — <i>Pimpinellae</i> D. A. III	{ 43,40 43,40 }	{ 38,50 42,00 }	{ 1 : 7,31
54. — <i>Pini compos.</i> Ph. G. I	47,60	40,60	1 : 5,31
55. — <i>Ratanhiae</i> D. A. III	81,20	75,60	1 : 26,04
56. — <i>Resinae Jalapae</i> Ph. G. I	53,20	50,40	1 : 11,87
57. — <i>Rhei aquosa</i> D. A. III	29,00	29,00	1 : 5,25
58. — <i>Rhei vinosa</i> D. A. III	{ 256,20 110,60 }	{ 254,80 117,60 }	
59. — <i>Scillae</i> D. A. III	21,00	19,60	1 : 2,94
60. — <i>Scillae kalina</i> Ph. G. I	5,60	7,00	1 : 1,56
61. — <i>Secalis cornuti</i> Ph. G. I	15,40	11,20	1 : 3,21
62. — <i>Spilanthis comp.</i> Ph. G. I	46,20	51,80	1 : 4,12
63. — <i>Strophanthi</i> D. A. III	{ 18,20 14,00 }	{ 16,80 14,00 }	{ 1 : 5,00
64. — <i>Strychni</i> D. A. III	16,80	18,20	1 : 5,00
65. — <i>Valerianae</i>	43,40	47,60	1 : 8,71
66. — <i>Valerianae aether.</i> D. A. III	21,00	18,20	1 : 4,16
67. — <i>Vanillae</i> Ph. G. I	57,40	58,80	1 : 6,77
68. — <i>Veratri</i> D. A. III	{ 32,20 32,20 }	{ 25,20 33,60 }	{ 1 : 8,00
69. — <i>Zingiberis</i> D. A. III	12,60	14,00	1 : 4,54

Was die Verseifungszahlen betrifft, so zeigen dieselben bei den einzelnen Tincturen noch bedeutend grössere Unterschiede wie die Säure-

zahlen. Es ist demnach die Verseifungszahl schon allein in sehr vielen Fällen im stande, den Identitätsbeweis zu erbringen. Noch mehr sind es aber Säure- und Verseifungszahl zusammen, welche in ihrem gegenseitigen Verhältnis die Identität einer Tinctur zu beweisen im stande sind. So hat z. B. Tinct. Absynthii und Tinct. Aloës fast die gleiche Verhältniszahl 1 : 7, erstere aber das 9fache der Einheit, rund 9 : 63, letztere das 16fache der Einheit, rund 16 : 112. Man ersieht also, dass die Verhältniszahlen resp. das Wievielfache der einfachen Verhältniszahl sehr wohl zur Untersuchung und Identifizierung brauchbar sind.

Oder Tinct. Aloës und Tinct. Aloës composita: Erstere hat die Verhältniszahl 1 : 7,3, letztere 1 : 8,1. Die Unterschiede sind jedoch so gering, dass ein Schluss auf die Einheit hin gewagt wäre; betrachtet man aber, das Wievielfache das Verhältnis in Wirklichkeit beträgt, so ist das einfache Verhältnis 1 : 7,3 und 1 : 8,1 bei Tinct. Aloës rund 16 mal, bei Tinct. Aloës composita nur rund 5 mal in der Verseifungszahl enthalten. Ebenso lassen sich Tinct. Aloës composita und Tinct. amara, welche gleiche Einheiten 1 : 8 der Verhältniszahlen haben, dadurch unterscheiden, dass bei Tinct. Aloës composita das 5fache der Säurezahl und bei Tinct. amara das 7fache der Säurezahl die Verseifungszahl ausmacht.

Auf dieselbe Weise lassen sich Tinct. Benzoës officinalis und venalis, Tinct. Chinae und Tinct. Chinae composita u. a. m. unterscheiden.

Der sehr differierende Ausfall der Verseifungszahl bei Tinct. Rhei vinosa ist so absonderlich, dass mir eine Erklärung aus dem Grunde dafür fehlt, weil derselbe Wein und Prima-Wurzel verwendet worden war. Die Erfahrung wird zeigen müssen, ob die hohe oder die niedrige Verseifungszahl die richtige ist. Immerhin will ich erwähnen, dass vielleicht der verschiedene Gehalt des Rhabarbers an oxalsaurem Kalk, welcher sich mit dem Weinstein des Weines umsetzt, Schuld an diesen Differenzen ist.

Ich möchte an diesen wenigen Beispielen, denen ich viele andere nach umstehender Tabelle hinzufügen könnte, nur vorführen, dass zwischen Säure- und Verseifungszahl gewisse Beziehungen und Verhältnisse bestehen, welche bei den Tincturen sowohl zur Identifizierung, wie zur Wertbestimmung als brauchbar herangezogen werden können. Dass diese Zahlen in Rücksicht auf das verwendete Rohmaterial gewissen Schwankungen unterworfen sind und dass, wie bei den Säurezahlen, erst die mit der Zeit gesammelte Erfahrung im stande sein wird, die Grenzen nach oben und unten zu normieren, sei nochmals besonders hervorgehoben. Eine weitere Notwendigkeit aus dem von mir schon an anderer Stelle ausführlich behandelten schwankenden Gehalt der Drogen ergibt sich von selbst. Man kaufe alle die zu Tincturen verwendeten Drogen erst nachdem man einerseits den Extraktgehalt, wässerig und spirituös, ermittelt hat, und andererseits stelle man sich

im kleinen eine Tinctur her und untersuche sie nach den oben erwähnten Methoden. Erhält man dann ein allen Anforderungen entsprechendes Präparat, so kann man einen grösseren Posten der geprüften Droge auf Tinctur verarbeiten.

Zur Feststellung der nötigen Grenzzahlen möchte ich heute den Anfang gemacht haben; ich werde mir gestatten, die von nun an erhaltenen Resultate der Säure- und Verseifungszahlen bei Tincturen in den Helfenberger Annalen 1896 mitzuteilen.

Neben diesen Werten werden selbstverständlich die Trockenrückstands-, Aschen- und — wo nötig — die Alkaloidbestimmung ein weiteres Urteil über Wert und Identifizierung einer Tinctur liefern. Betreffs der Werte, welche die Trockenrückstands-, Aschen- und Alkaloidbestimmung bisher ergeben haben, verweise ich auf den demnächst erscheinenden Band über das erste Decennium der Helfenberger Annalen, welcher ein Resumé aller bis 1895 erhaltenen Zahlen bringen wird.

Im Verfolg dieser Arbeit haben wir die Säure- und Verseifungszahlen noch weiter bestimmt und teilen diese Werte neben den anderen Zahlen in folgender Tabelle mit:

Tinctura	Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C	% Trockenrückstand bei 100° C	% Asche	% Alkaloide	Säurezahl n. K. Dieterich	Verseifungszahl n. K. Dieterich
Aconiti D. A. III . .		0,905	2,29	0,13	—	—	—
Aloës D. A. III . .	1	0,893	14,95	0,07	—	—	—
	2	0,893	15,10	0,10	—	{ 25,48 25,76	{ 159,60 162,40
amara D. A. III . .		0,9156	4,42	0,20	—	—	—
Arnicae D. A. III . .	1	0,9035	2,23	0,22	—	—	—
	2	0,902	2,02	0,23	—	{ 8,96 8,96	{ 32,20 32,20
Arnicae duplex . .	1	0,911	3,94	0,38	—	—	—
	2	0,913	3,81	0,30	—	{ 12,32 12,60	{ 58,80 61,60
Asae foetidae . . .		0,848	4,99	0,01	—	—	—
Benzoës officin. D. A. III		0,877	13,22	0,00	—	—	—
Benzoës venalis . .	1	0,884	16,80	0,02	—	—	—
	2	0,878	14,67	0,01	—	—	—
	3	0,880	15,02	0,00	—	—	—
Cantharidum D. A. III	1	0,836	1,13	0,04	—	—	—
	2	0,848	1,38	0,05	—	—	—
Capsici D. A. III . .		0,837	1,41	0,03	—	—	—
Cascarillae Ph. G. I .		0,899	1,82	0,09	—	—	—
Catechu D. A. III . .		0,938	10,50	0,10	—	—	—

Tinctura	Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C	% Trocken- rückstand bei 100° C	% Asche	% Alkaloide	Säurezahl n. K. Dieterich	Ver- seifungs- zahl n. K. Dieterich	
inae D. A. III . . .	{	1	0,919	6,08	0,09	—	—	
		2	0,921	6,20	0,10	—	—	
		3	0,922	5,88	0,10	—	{ 11,76 11,48	{ 72,80 77,00
inae composita D. A. III	{	1	0,9185	5,10	0,12	—	—	
		2	0,926	6,14	0,14	—	—	
		3	0,925	5,56	0,09	—	{ 9,52 10,08	{ 57,40 60,20
namomi Ceylanici		0,905	1,87	0,09	—	—	—	
lechici D. A. III . . .		0,900	1,55	0,06	—	—	—	
gitalis D. A. III . . .		0,931	3,05	0,29	—	—	—	
gitalis aethera Ph. G. I	{	1	0,820	1,62	0,05	—	—	
		2	0,821	1,63	0,04	—	—	
		3	0,822	1,54	0,04	—	{ 4,76 5,04	{ 32,20 33,60
rri acetici Rade- macheri	{	1	—	—	—	2,114 Fe	—	
		2	1,003	6,44	2,61	1,827 „	86,24	212,80
		3	1,002	6,30	2,50	1,750 „	86,80	214,20
rri chlorati aethe- rea D. A. III	{		0,851	—	—	1,008 „	—	
rri pomata D. A. III	{	1	1,023	7,12	1,19	0,595 „	—	
		2	1,0235	6,86	1,49	—	—	
llarum D. A. III . . .		0,952	12,47	0,17	—	—	—	

Tinctura	Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C	% Trockenrückstand bei 100° C	% Asche	% Alkaloide	Säurezahl n. K. Dieterich	Verseifungszahl n. K. Dieterich
Guajaci Ph. G. I . . .		0,880	14,51	0,05	—	—	—
Hellebori viridis Ph. G. I		0,902	2,13	0,03	—	{ 5,88 6,16	{ 23,80 23,80
Macidis Ph. G. I . . .		0,840	2,08	0,01	—	—	—
Myrrhae D. A. III . . .	1	0,845	3,95	0,00	—	—	—
	2	0,847	4,89	0,02	—	—	—
	3	0,842	4,72	0,01	—	{ 6,44 6,44	{ 42,00 47,60
Opii benzoïca D. A. III		0,906	0,31	0,01	—	—	—
Opii crocata D. A. III		0,982	6,10	0,26	1,007-1,012	—	—
Opii simplex D. A. III	1	0,975	5,22	0,18	1,09 - 1,092	—	—
	2	0,977	5,35	0,19	1,20 - 1,22	—	—
	3	0,977	5,57	0,24	1,13 - 1,16	—	—
	4	0,978	5,49	0,22	1,18 - 1,19	—	—
	5	0,975	4,76	0,17	1,03 - 1,04	—	—
	6	0,976	5,19	0,19	1,125-1,160	{ 6,72 6,72	{ 51,80 54,60
Pimpinellae D. A. III		0,909	2,55	0,11	—	—	—
Pini composita Ph. G. I		0,909	3,52	0,09	—	—	—
Rhei aquosa D. A. III	1	1,012	4,42	1,30	—	{ 5,04 5,32	{ 36,40 37,80
	2	1,014	4,83	1,35	—	{ 4,20 4,20	{ 19,60 21,00

Tinctura	Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C	% Trocken- rückstand bei 100° C	% Asche	% Alkaloide	Säurezahl n. K. Dieterich	Ver- seifungs- zahl n. K. Dieterich
Rhei vinosa D. A. III	1	1,056	18,33	0,50	—	—	—
	2	1,054	18,36	0,52	—	—	—
	3	1,068	19,40	0,59	—	—	—
	4	1,056	18,13	0,57	—	—	—
	5	1,054	17,59	0,49	—	—	—
Secalis cornuti Ph. G. I		0,904	2,67	0,26	—	—	—
Strophanti D. A. III.	1	0,901	1,49	0,06	—	—	—
	2	0,902	1,66	0,15	—	—	—
	3	0,903	1,74	0,18	—	—	—
Strychni D. A. III	1	0,897	0,75	0,03	0,22—0,25	—	—
	2	0,898	0,91	0,04	0,18	{ 4,48 4,48	{ 14,00 14,00
Valerianae D. A. III.	1	0,905	2,47	0,14	—	—	—
	2	0,909	3,46	0,13	—	—	—
	3	0,910	4,49	0,13	—	{ 2,52 2,80	{ 33,60 33,60
Valerianae aetherea D. A. III		0,8175	1,65	0,00	—	—	—
Veratri D. A. III . .	1	0,897	1,13	0,05	—	—	—
	2	0,903	2,04	0,06	—	—	—

Wir gedenken die Bestimmung der Säurezahl und Verseifungs-
zahl fortzusetzen und im Laufe der Jahre allmählich zu Grenz-
zahlen zu gelangen. Die Aussicht scheint uns günstig zu sein,
da die Zahlen bisher gute Übereinstimmung zeigten.

Schluss der Abt : Tincturae.



Unguenta

(incl. Pasta).

Wir gestatten uns zuerst eine Arbeit über Hebrasalbe mitzuteilen:

Über die Ranzidität der Hebrasalbe.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Hebrasalbe nur geraume Zeit haltbar ist und schon nach kurzer Zeit einen ranzigen Geruch annimmt. Da nun das Ranzigwerden anderer Salben auf Säurespaltung aus den Estern beruht, und da ein Wassergehalt nach bisheriger Annahme (Annalen 1896, S. 58 und 59) dem Verderben nur förderlich ist, so mag es befremdend erscheinen, dass gerade ein Wassergehalt die Haltbarkeit der Hebrasalbe erhöht. Schon E. Dieterich wies nach, dass die Haltbarkeit der Hebrasalbe von den dazu verwendeten Ölen abhängig sei (Annalen 1887, S. 95) und fand, dass Olivenöl eine weit haltbarere Salbe lieferte, als beispielsweise Leinöl, Rüböl u. a. m. Desgleichen machten wir in dem hiesigen Laboratorium die Erfahrung, dass eine ohne Wasserzusatz hergestellte Hebrasalbe weit schneller ranzig wurde, als eine solche unter Zusatz von Wasser bereitete. Ich stellte ebenfalls Versuche an und kann diese Erfahrung nur bestätigen, wie nachfolgende Tabelle beweist:

Hebrasalbe	Reaction frisch bereitet	Reaction Nach 24 Stunden
1. ohne Wasser bereitet	fast neutral	stark sauer
2. mit Wasser bereitet	fast neutral	schwach sauer

*) Pharm. Centralhalle 1896, Nr. 23.

Die Salbe wurde zur Prüfung auf ihre Reaction in Äther-Alkohol gelöst und mit Lackmuspapier geprüft, welches eine Empfindlichkeit von 1:40 000 zeigte. Beim Versuch, die vorhandene Menge Säure quantitativ durch Titration festzulegen, kam ich zu dem sehr merkwürdigen Resultat, dass sowohl die Hebrasalbe, welche ohne Wasser bereitet war, als auch die, welche mit Wasser hergestellt war, frisch und nach 24 Stunden fast dieselben Säurezahlen mit nur geringen Unterschieden lieferte. Ich verfuhr dabei so, dass ich 1 g der Hebrasalbe in Äther-Alkohol löste und mit alkoholischer $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthaleïn titrierte. Dass diese Thatsache nicht von mir allein gefunden wurde, beweisen die Helfenberger Annalen 1887. Dasselbst zeigt die mit Olivenöl bereitete Hebrasalbe frisch die Säurezahl 30,8, nach 4 Wochen wiederum 30,8 und nach 8 Wochen dergleichen 30,8. Es ist kaum möglich, dass der Säuregehalt nach so langer Zeit bei einer schon nach kurzer Zeit ranzig riechenden und sauer reagierenden Salbe derselbe bleiben konnte. Es lag mir, da ich dieselbe merkwürdige Übereinstimmung gefunden hatte, der Schluss nahe, dass hier die alkoholische Kalilauge nicht nur zur Bindung der freien Säuren verwendet worden war, sondern sofort weiter und zwar verseifend eingewirkt hatte. Die erhaltenen Werte wären dann Verseifungszahlen, die allerdings die Säurezahl, zugleich aber die Zahl repräsentieren würden, welche die Menge KOH angiebt, die zur Zersetzung und Umsetzung des Bleipflasters und zur Spaltung des Fettsäureglycerides verbraucht worden war. Es würde demnach bei der frisch bereiteten Salbe entsprechend weniger Alkali sofort gebunden werden, als zur Spaltung und Umsetzung mehr notwendig wäre und bei ranziger Salbe entsprechend mehr Alkali sofort gebunden werden, als weniger zur Spaltung und Umsetzung verbraucht werden müsste. Stets aber würde, ob die freie Säure schon vorhanden war oder ob sie aus der Hydrolyse oder Umsetzung stammte, dieselbe Menge Alkali verbraucht werden und trotz saurerer Reaction auf Lackmuspapier dieselbe konstante Zahl das Endresultat sein. Um diese meine Vermutung zu bestätigen, prüfte ich die zur Hebrasalbe verwendeten Rohmaterialien, nämlich das Bleipflaster und das Olivenöl, indem ich erstens ihre Reaction gegen Lackmuspapier feststellte und zweitens die Säurezahl zu bestimmen versuchte. Es ergab sich nun hierbei die interessante Thatsache, dass 1 g Bleipflaster in Äther-Alkohol gelöst völlig neutral gegen Lackmuspapier reagierte, trotzdem aber bei der Titration 10,5 ccm alkoholische $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbrauchte, was einer Säurezahl von 58,2 entspricht. 1 g Olivenöl verbrauchte 0,4 ccm alkoholische $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge einer Säurezahl 2,24 entsprechend. 0,5 g desselben Bleipflasters und 0,5 g desselben Olivenöls gemischt verbrauchten 5,8 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge gleich einer Säurezahl von 32,48. Die Reaction der Lösung in Äther-Alkohol war eine kaum bemerkbar schwach saure, welche noch geringer erscheint, wenn man die ausserordentliche Empfindlichkeit des Lackmuspapieres in Betracht zieht. Eine 24 Stunden vorher bereitete Hebrasalbe aus gleichen

Teilen Bleipflaster und Olivenöl zeigte fast dieselben Zahlen, trotzdem die Reaction stark sauer und der Geruch bereits ranzig war.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass thatsächlich während der Bestimmung der Säurezahl durch alkoholische Kalilauge eine Umsetzung und Verseifung stattfindet, und dass bei der neutralen Reaction einer frisch bereiteten Hebrasalbe die verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge nicht zur Sättigung der Säure verwendet werden, sondern zur Verseifung des Bleioleates und Fettsäureglycerides. Bei einer schon sauer reagierenden Hebrasalbe dagegen werden die verbrauchten Cubikcentimeter alkoholischer Kalilauge in erster Linie zur Sättigung der freien Säure verwendet, während als zweiter Vorgang die Verseifung stattfindet.

Die Verseifung des Bleioleates findet deshalb leicht statt, weil das Bleioxyd überhaupt als schwache Base von der stärkeren Kalilauge leicht ersetzt wird; ein Beweis hierfür ist auch das schnelle Ranzigwerden der Hebrasalbe, indem zwischen dem Bleioleat einerseits und dem Glycerid der Fettsäure andererseits eine Umsetzung in dem Sinne stattfindet, dass freie Säuren ausgeschieden werden, ohne dass die schwache Base im stande wäre, dieselben wieder zu binden. Dass dabei als Übergangsprodukte komplizierte Verbindungen von jedenfalls saurer Eigenschaft entstehen, ist sehr wahrscheinlich. Eine Hebrasalbe mit Wasser bereitet zeigte, wie Eingangs der Ausführung schon erwähnt wurde, erst nach längerer Zeit saure Reaction und ranzigen Geruch. Es liegt nun der Schluss nicht ferne, dass das Wasser entweder überhaupt die Abspaltung resp. Umsetzung verhindert oder aber dass es die erneute Bindung der ausgeschiedenen Säuren zu sauren oder neutralen Salzen begünstigt. Die von mir angestellten Versuche bestätigen letzteres. Ich bedeckte nämlich eine ohne Wasser hergestellte Hebrasalbe mit einer ungefähr 20 cm hohen Wasserschicht und liess 4 Wochen stehen. Es zeigte sich nun nach Verlauf dieser Zeit, dass das Wasser stark sauer reagierte und 100 ccm davon die Säurezahl 28 zeigten, ferner dass es stark bleihaltig war und sowohl mit Schwefelwasserstoff, als auch mit verdünnter Schwefelsäure sofort schwarze resp. weisse Fällungen gab. Eine Probe dieser Hebrasalbe, ganz aus der unteren Schicht entnommen, welche also mit Wasser nicht in Berührung gekommen war, zeigte in Äther-Alkohol gelöst stark saure Reaction, während die obere Schicht, welche dauernd mit dem Wasser in Berührung gekommen war, nur schwach sauer reagierte. Es geht daraus hervor, dass das Wasser die Bindung der ausgeschiedenen Säure zu wasserlöslichen Bleisalzen befördert hatte, die in das überstehende Wasser in Lösung gegangen waren. Die unmittelbare Folge hiervon war die Verminderung der Ranzidität der Salbe und die dadurch bedingte längere Haltbarkeit derselben. Eine mit Wasser hergestellte Hebrasalbe zeigte mit einer 20 cm hohen Wasserschicht bedeckt weit geringere saure Reaction und grössere Haltbarkeit, während das überstehende Wasser wiederum einen Gehalt an Blei und auch an Fettsäuren zeigte, überhaupt stark sauer reagierte. Das vorher

bei der Bereitung zugemischte Wasser hatte also schon die Bildung der wasserlöslichen Bleisalze hervorgerufen, sodass die Salbe selbst schwach sauer reagierte, nachdem das überstehende Wasser die gebildeten sauer reagierenden Bleisalze aufgenommen hatte. Beim Eindampfen dieser überstehenden Wässer, sowohl von der ohne Wasser bereiteten Hebrasalbe, als auch der mit Wasser bereiteten Hebrasalbe konnte ich nach dem Ausfällen des Bleis mit verdünnter Schwefelsäure beim Ausschütteln mit Äther und Verdunsten dieser Lösung eine weiche ölige Masse von saurer Reaction nachweisen, jedoch kein Glycerin.

Da nun die Bestimmung der Säurezahl einer ranzigen Hebrasalbe, wie ich ausgeführt habe, durch direkte Titration mit alkoholischer Kalilauge nicht möglich war, so suchte ich zu konstatieren, ob vielleicht die Lösungsmittel oder der Indikator Schuld an der sofortigen Verseifung wären, resp. ob sich bei Verwendung anderer Indikatoren und anderer Lösungsmittel wirkliche Säurezahlen ohne nachfolgende Verseifung erhalten liessen. Ich erhielt aber sowohl in ätherischer Lösung, als auch in der Lösung von Äther-Alkohol, als in der von reinem Alkohol, als in der von Benzin, Petroläther oder Mischungen dieser Lösungsmittel stets dieselben Zahlen. Ebenso war es gleichgültig, ob Phenolphthaleïn oder Rosolsäure oder andere Indikatoren verwendet wurden; es blieb mir nun nur noch zu konstatieren übrig, ob die zur Titration verwendete alkoholische Normal-Kalilauge Schuld an der sofort eintretenden Verseifung war. Ich vermischte zu diesem Zweck 1 g bereits sauer reagierender Hebrasalbe mit ca. 20 ccm Wasser, liess unter öfterem Umrühren eine Stunde stehen und titrirte nun mit „wässriger“ Normal-Kalilauge. Ich erhielt dabei als überraschendes Resultat die Säurezahl 2,8. Ein zweiter Versuch wurde so abgeändert, dass 1 g derselben Hebrasalbe mit Alkohol gelöst wurde und wieder mit wässriger Normal-Kalilauge titriert wurde. Hierbei erhielt ich die Säurezahl 22,4, womit also der Beweis geliefert war, dass schon der geringe Zusatz von Alkohol der Verseifung günstig gewesen war und die Säurezahl in die Verseifungszahl übergegangen war. Jedenfalls darf bei der Titration der Säurezahl einer Hebrasalbe nicht alkoholische Kalilauge verwendet oder die vorherige Lösung der Hebrasalbe in Alkohol vorgenommen werden, sondern einfach die zu untersuchende Salbe in Wasser fein verrührt und darauf mit wässriger Kalilauge titriert werden. Man wird dann wirkliche Säurezahlen erhalten und nicht wie bisher Verseifungszahlen. Es bestätigt dieser Versuch einerseits die alte Erfahrung, dass die Salze und Ester der Fettsäuren durch alkoholisches Kali weit schneller gespalten werden, als durch wässriges Kali, dass man aber auch andererseits bei Verwendung von alkoholischem Kali zur Bestimmung der Säurezahl vor einer eventuell gleichzeitig eintretenden Verseifung auf der Hut sein muss.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Versuchen, dass

1. der Zusatz von Wasser zur Hebrasalbe dieselbe haltbarer macht, indem das Wasser die Bindung der ausgeschiedenen Säure zu wasserlöslichen, sauer reagierenden Bleisalzen befördert;

2. die Aufbewahrung der mit Wasser bereiteten Hebrasalbe unter einer Schicht Wasser sehr zu empfehlen ist;
3. die Bestimmung der Säurezahl so geschehen muss, dass 1 g Salbe mit Wasser innig vermischt wird und unter Umrühren nach einer Stunde direkt mit wässriger Normal-Kalilauge titriert wird;
4. die bisher erhaltenen Zahlen nicht allein Säurezahlen, sondern auch Verseifungszahlen repräsentieren.

Wenn mit diesen Erörterungen auch nicht im Entferntesten die jedenfalls sehr komplizierten chemischen Vorgänge aufgeklärt sind, welche bei der Zersetzung der ohne oder mit Wasser bereiteten Hebrasalbe stattfinden, so ist durch den Zusatz von Wasser oder Aufbewahrung unter Wasser jedenfalls das erreicht, dass an Stelle von freier Säure und ranzigem Geruch, wasserlösliche sauer reagierende, vielleicht saure Salze aus Blei und Fettsäure gebildet werden, welche nicht jenen ranzigen Geruch zeigen und trotz saurer Reaction das Verderben der Salbe verlangsamen.

Die übrigen Salben wurden mikroskopisch auf die feine Verreibung der einverleibten Medikamente geprüft und ergaben folgende Werte:

Unguentum	Nr.	Maximalzahl μ
Acidi borici D. A. III	1	241,65
	2	234,90
	3	263,25
	4	148,50
	5	259,20
		<u>148,50—263,25</u> Grenzzahlen.
Acidi borici concentratum	1	222,75
	2	232,20
	3	251,10
	4	160,65
	5	243,00
	6	93,15
		<u>93,15—251,10</u> Grenzzahlen.
Bismuti subnitrici concentratum	1	79,65
	2	87,75
	3	45,90
		<u>45,90—87,75</u> Grenzzahlen.
Cerussae D. A. III	1	22,95
	2	13,50
	3	21,60
		<u>13,50—22,95</u> Grenzzahlen.

Unguentum	Nr.	Maximalzahl μ
Cerussae concentratum	1	20,25
	2	21,60
	3	20,25
	4	37,80
		<u>20,25—37,80</u> Grenzzahlen.
Chrysarobini concentratum	1	103,95
	2	102,60
	3	132,30
		<u>102,60—132,30</u> Grenzzahlen.
Hydrargyri album D. A. III	1	14,85
	2	27,00
	3	41,85
		<u>14,85—41,85</u> Grenzzahlen.
Hydrargyri album concentratum	1	12,15
	2	8,10
	3	18,90
	4	28,35
	5	40,50
	6	49,95
		<u>8,10—49,95</u> Grenzzahlen.

Unguentum	Nr.	Maximalzahl μ
Hydrargyri cinereum	1	25,65
	2	12,15
	3	14,85
	4	17,50
	5	8,10
	6	12,15
	7	13,50
	8	21,60
	9	9,45
	10	17,55
	11	20,25
	12	16,20
	13	8,10
	14	10,80
	15	17,55
	16	14,85
	17	10,80
		8,10—25,65
		Grenzzahlen.
Hydrargyri rubrum		40,50
Hydrargyri rubrum concentratum	1	64,80
	2	68,85
	3	45,90
	4	41,85
	5	48,60
		41,85—68,85
		Grenzzahlen.
Jodoformii concentratum	1	101,25
	2	216,00
		101,25—216,00
		Grenzzahlen.

U n g u e n t u m	Nr.	Maximalzahl μ
Minii rubrum concentratum		59,40
Resorcini concentratum	1	105,30
	2	102,60
	3	86,40
	4	66,15
	5	94,50
	6	112,05
	7	49,95
	8	98,55
	9	76,95
		49,95—112,05
		Grenzzahlen.
salicylatum concentratum		249,75
sulfuratum compositum		59,40
sulfuratum concentratum	1	67,50
	2	76,95
	3	63,45
	4	64,80
		63,45—76,95
		Grenzzahlen.
sulfuratum composit. concentratum	1	128,25
	2	113,40
		113,40—128,25
		Grenzzahlen.
Wilkinsonii		39,15

Unguentum	Nr.	Maximalzahl μ
Zinci D. A. III	1	2,70
	2	5,40
	3	4,05
	4	2,70
	5	4,05
	6	2,70
	7	2,70
	8	2,70
		2,70—5,40
		Grenzzahlen.
Zinci concentratum	1	2,70
	2	4,05
	3	2,70
	4	2,70
	5	4,05
	6	4,05
	7	2,70
	8	2,70
	9	4,05
	10	2,70
	11	5,40
	12	2,70
	13	4,05
	14	4,05
	15	4,05
	16	2,70
17	4,05	
18	4,05	
19	2,70	
20	2,70	
21	4,05	
22	4,05	
23	2,70	
24	4,05	
		2,70—5,40
		Grenzzahlen.

Die untersuchten „Pastae“ lieferten folgende Werte:

Pasta.

	Nr.	Maximalzahl μ
Pasta aseptica		4,05
Pasta salicylica m. weisser Vaseline	1	2,70
	2	2,70
	3	2,70
	4	2,70
		2,70 Grenzzahl.
Pasta salicylica m. gelber Vaseline	1	2,70
	2	5,40
	3	4,05
	4	4,05
	5	2,70
	6	2,70
	7	2,70
	8	2,70
	9	4,05
	10	2,70
	11	4,05
	12	2,70
		2,70—5,40 Grenzzahlen.
Pasta Zinci	1	4,05
	2	4,05
	3	4,05
	4	6,75
	5	4,05
	6	4,05
	7	2,70
	8	4,05
		2,70—6,75 Grenzzahlen.
Pasta Zinci cum Loretino		101,25

Schluss der Abt.: Unguenta incl. Pastae.



Zum Schluss gestatten wir uns eine Arbeit mitzuteilen, welche für Untersuchungslaboratorien, wo viel Jodrückstände zur Verarbeitung kommen, Interesse haben dürfte:

Die Regenerierung von Jod aus Jodrückständen.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Zu der Aufarbeitung von Jodrückständen, behufs Rückgewinnung des Jodes und zwar in möglichst lukrativer und quantitativer Ausbeute, lässt sich eine Vorschrift, die sich für alle Jodrückstände eignet, nicht geben. An dieser Stelle möchte ich nur ein Verfahren angeben und Erfahrungen mitteilen, welche auf solche Jodrückstände Bezug haben, wie sie in analytischen Laboratorien bei der Bestimmung von Jodzahlen nach der Hüblschen Methode resultieren. Diese Rückstände sammeln sich dort, wo Fette und Öle zur Untersuchung kommen, in ganz erstaunlichen Mengen an, und die Lösungen derselben in Chloroform zusammen mit überschüssiger Jodlösung, Sublimatlösung, Salzsäure, Jodmono- oder Jodtrichlorid, Thiosulfatlösung resp. Jodnatrium und Tetrathionatlösung, füllen bald Ballons. Wenn es auch nicht schwer ist, das freie Jod wieder zu gewinnen und die Jodsalze von den übrigen Salzen zu trennen, so gestaltet sich die Sache deshalb schwieriger, weil Fette, Öle und Chloroform dabei sind; ausserdem bleibt die grösste Menge Jod, wenn einmal addiert, ziemlich fest gebunden, sodass von einer quantitativen Ausbeute nicht sofort die Rede sein kann.

Nach vielen Versuchen habe ich ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, welches das Jod so wieder gewinnen lässt, dass wenig Verluste entstehen; auch ist das Jod selbst hinreichend rein, dass es wieder zur Hüblschen Jodlösung verwendet werden kann. Ich arbeite nach dem Verfahren schon seit Monaten und erziele günstige Resultate damit. Das Verfahren lässt sich in Kürze folgendermassen zusammenfassen:

Man legt sich eine nur für Jodrückstände bestimmte grosse Porzellanschale an, setzt dieselbe auf das Dampfbad und vereinigt in ihr alle Jodrückstände, dampft soweit ein, dass das Chloroform möglichst verjagt ist, und fügt nun Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzu. Man dampft diese Menge auf dem Dampfbad zur Trockne ein, erhitzt das fast schwarze Salzgemenge bei 100° und zieht dann mit Wasser aus. Hierbei bleibt das Quecksilber als schwarzes Sulfid, zu welchem sich das Sublimat mit den aus dem Thiosulfat und dem Tetrathionat stammenden Schwefel verbindet, zurück, während die Jodsalze, Chlorkalium, Chlornatrium, ameisensaures Kali, Spuren unzeretzten Sublimates, weiterhin Spuren von Eisen und die verseiften Fette als Seifen in Lösung gehen. Diese Lösung dampft man nun so lange

*) Pharm. Centralhalle 1896 Nr. 24

ein, bis sich die Seife durch die konzentriert werdende Salzlösung ausscheidet. Man lässt erkalten und giesst von der Seife unter Nachspülen mit kaltem Wasser ab. Je konzentrierter die Lösung der Salze ist, desto besser und vollständiger scheidet sich die Seife aus. Die Salzlösung enthält wohl noch etwas Seife, die aber bei der Abscheidung des Jodes nicht mehr störend wirkt. Die konzentrierte Salzlösung wird nun mit Eisenchloridlösung versetzt und zwar so lange, als noch nach dem Absetzen eine weitere Fällung oder auch dunklere Färbung stattfindet. Man nimmt die Fällung am besten in einer grossen Weithalsflasche vor, stellt sich eine möglichst konzentrierte Eisenchloridlösung (15 %) her und giesst dieselbe dann in dünnem Strahl unter fortwährendem Umrühren in die Jodsalzlösung hinein. Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen Jods lässt man ruhig einen Tag stehen und wäscht dann das ausgeschiedene Jod durch Decantieren mit destilliertem Wasser so lange aus, bis eine Reaction mit Silbernitrat nicht mehr eintritt resp. die erfolgte Fällung nicht mehr in Ammoniak löslich ist. Eine Reaction mit Silbernitrat tritt fast immer ein, da Spuren von Jod im Wasser gelöst bleiben. Man sieht aber an der Löslichkeit der Fällung in Ammoniak und an der Farbe, ob man es noch mit Chlorsilber oder schon mit Jodsilber zu thun hat. Das so ausgewaschene Jod wird auf ein dickes Colatorium gespült, ausgepresst und sofort noch feucht für die entsprechende Lösung verarbeitet. Das so regenerierte und eventuell unsublimierte Jod ist fast frei von Chlor und enthält nur geringe Mengen Quecksilber. Der Gehalt an letzterem spielt bei der Verwendung zur Hüblschen Lösung deshalb keine Rolle, weil das Sublimat so wie so hinzugesetzt und der Titer der Jodlösung jedesmal frisch bestimmt wird.

Dampft man die erhaltenen Jodrückstände immer sofort in der speziell dafür bestimmten Schale ein, so sammeln sich nur geringe Mengen Rückstand und dann nur in trockener Form an, die man jeden Monat einmal bequem aufarbeiten kann. Das Eindampfen hat den weiteren Vorteil, dass das Quecksilber als Sulfid gefällt wird und die Thiosulfate und Tetrathionate nach Möglichkeit zersetzt werden. Das Erhitzen auf 100° befördert die Umsetzung, sodass auch der Gehalt an jodsauren Salzen nur gering ist. Da Eisenchlorid sowohl diese als auch Jodkalium selbst zersetzt, während die anderen Kalisalze gelöst bleiben, so erhält man ein relativ reines Jod. Ich versuchte neben Eisenchlorid zur Zersetzung der Jodsalze und jodsauren Salze auch salpetrige Säure, musste aber von diesem Verfahren absehen, da die Herstellung der salpetrigen Säure eine zu umständliche Manipulation war und keine einigermassen quantitative Fällung lieferte. Ein anderer Versuch, die Jodsalzlösung mit Kohle einzudampfen, durch Erhitzen die jodsauren Salze zu Jodsalzen zu reduzieren und dann Jodkalium herzustellen, misslang, da beim Ausziehen mit heissem Alkohol zu viel Chloride neben den Jodiden gelöst wurden und ein sehr unreines Jodkalium resultierte. Ich blieb infolgedessen bei oben beschriebenen Verfahren stehen und erlaube mir, dasselbe bestens zu empfehlen.



Abteilung II.

Untersuchungsmethoden

pharmazeutischer Drogen,

Rohstoffe und Präparate.

Nach den Helfenberger Annalen 1886 bis mit 1896

zusammengestellt von

Dr. K. Dieterich.



Normalflüssigkeiten. **$\frac{1}{1}$ Normal Schwefelsäure.**

Enthält 49,0 H_2SO_4 im Liter Wasser. Daraus wird durch entsprechende Verdünnung die $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 und $\frac{n}{10}$ " hergestellt.

Es entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,028$ Ka OH
 $= 0,020$ Na OH
 $= 0,0085$ NH_3
 $= 0,0345$ K_2CO_3
 $= 0,0265$ Na_2CO_3

 $\frac{1}{1}$ Normal Kalilauge (wässrige).

Enthält 56,0 KOH im Liter Wasser. Daraus wird durch entsprechende Verdünnung die $\frac{n}{2}$ Ka OH und $\frac{n}{10}$ " hergestellt.

Es entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$ Ka OH = 0,0375 g Weinsäure
 $= 0,030$ g Essigsäure.

 $\frac{1}{2}$ Normal Kalilauge (alkoholische).

Enthält 28,0 Ka OH im Liter 96 % igen Alkohols.

Es entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$ Ka OH = 0,128 Palmitinsäure
 $= 0,141$ Ölsäure
 $= 0,142$ Stearinsäure.

 $\frac{1}{10}$ Normal Jodlösung.

12,7 g Jod werden mit Hilfe von 20,0 g KJ in Wasser zum Liter gelöst.

 $\frac{1}{10}$ Normal Natriumthiosulfatlösung.

Enthält 24,8 g ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$) zum Liter gelöst.

Es entspricht 1 ccm 0,0127 g Jod.

$\frac{1}{10}$ Normal Silbernitratlösung.

Enthält 17,0 g AgNO_3 im Liter gelöst.

Es entspricht 1 ccm 0,0054 g HCN.

Hüblsche Jodlösung.

25 g Jod und 30 g Quecksilberchlorid werden zu je 500 ccm in 96 %igem Alkohol gelöst. Nach dem Mischen muss die fertige Jodlösung vor dem Gebrauch 24 Stunden stehen bleiben, da das Titer derselben zuerst sehr rasch abnimmt.

Hübl-Wallersche Jodlösung.

25 g Jod werden in Alkohol zu 500 ccm gelöst.

30 g Quecksilberchlorid und 25 g Salzsäure (1,19 spez. Gew.) werden in Alkohol ebenfalls zu 500 ccm gelöst.

Bei dieser gemischten Jodlösung ist die Abnahme des Titers eine bedeutend geringere.



A.

Drogen und Rohstoffe.

Albumen ovi siccum.

a) Löslichkeitsbestimmung.

1,0 g muss in 100 g destilliertem Wasser möglichst klar und ohne viel Rückstand löslich sein.

b) Aschebestimmung.

Man wägt 2 g in einer ausgeglühten, tarierten flachen Platinschale ab und verascht, indem man vom Rande aus allmählich mit einer gewöhnlichen Spirituslampe bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Tritt keine vollständige Veraschung ein, so weicht man den Rückstand mit etwas Wasser auf, dampft auf dem Wasserbade ein und glüht nochmals. Sollte die Asche auch jetzt noch Kohle enthalten, so wiederholt man das Verfahren noch ein oder einige Male oder man zieht die Asche mit Wasser aus und filtriert die Salzlösung ab. Der unlösliche Rückstand verascht jetzt leicht und vollständig. Sobald er verascht ist, bringt man die Salzlösung in das Schälchen zurück, dampft auf dem Wasserbade ein und erhitzt bis zur dunklen Rotglut. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

c) Prüfung nach dem D. A. III. (Auf Gummi und Dextrin.)

Aloë.

a) Wassergehalt.

2 g trocknet man bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

b) Extraktgehalt.

Man löst 20 g in 100 g siedendem Wasser, lässt 24 Stunden absetzen und giesst klar ab. 10 ccm dieser Lösung = 2 g Substanz, dampft man in einem tarierten Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleich bleibenden Gewicht.

Der Extraktgehalt ist auf die lufttrockene Droge zu berechnen.

c) Prüfung nach dem D. A. III.



Balsame, Harze, Gummiharze.

Es sei besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die Untersuchungen über dieses Kapitel, wenn auch viel bearbeitet, doch noch lange nicht als abgeschlossen betrachtet werden können. Es seien deshalb von den Harzen nur diejenigen erwähnt, welche officinell oder bereits genügend untersucht worden sind, um eine wirklich auf praktischen Versuchen fussende Methode festlegen zu können. Im allgemeinen sei hinzugefügt, dass die Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl neben Wasser- und Aschegehalt die besten Anhaltspunkte zur Beurteilung liefern. Freilich und dieser Umstand erschwert dieses Kapitel ausserordentlich, lassen sich diese Produkte nicht mit „einer“ Methode untersuchen, sondern es müssen auch oben erwähnte Bestimmungen je nach dem Charakter des Balsams, Harzes oder Gummiharzes demselben angepasst werden, was nur durch eingehendere Studien der einzelnen Produkte ermöglicht wird.

A. Balsame.

Balsamum Copaivae.

a) Säurezahl.

Man löst 1 g Balsam in 200 ccm absolutem Alkohol und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 5,6 erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man löst 1 g Balsam in q. s. Alkohol, fügt 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und erhitzt unter Hinzugabe einer Platinspirale — um das Stossen zu verhüten — eine Stunde lang am

Rückflusskühler. Man verdünnt nun mit 100 ccm absolutem Alkohol und titriert nach völligem Erkalten unter Benützung von Phenolphthaleïn mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Kalilauge geben mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Balsamum peruvianum (n. K. Dieterich).

a) Säurezahl.

Man löst 1 g Balsam in 200 ccm absolutem Alkohol und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 5,6 erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man wägt 1 g Perubalsam in einen Kolben von 500 ccm Inhalt, setzt 50 ccm Petrolbenzin (spez. Gew. 0,700 bei 15° C) und 50 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische 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 fortwährendem Umschwenken mit $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure zurück unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator. Die Anzahl der gebundenen ccm Kalilauge geben mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraction der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Aetherunlöslicher Anteil.

Zur quantitativen Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils erwärmt man 1 g Balsam mit Äther in einem kleinen Bechergläschen und zieht auf einem gewogenen Filter solange aus, als der Äther noch gefärbt erscheint und 1 Tropfen auf einem Uhrglas verdunstet, einen Rückstand hinterlässt. Den Filtrückstand trocknet man dann bei 100° C, wägt und berechnet auf Prozente.

e) Cinnamēinbestimmung.

Die praktische Ausführung der Cinnamēinbestimmung 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 zweiprozentigen Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt. Eine zweimalige Ausschüttelung verbietet sich von selbst, da dann Emulgierung eintritt und die Trennung in zwei Schichten nicht mehr erfolgt. Zur Lösung des Harzesters genügt es auch vollständig einmal auszuschütteln. Die ätherische gelbe Lösung überlässt man der Selbstverdunstung und stellt über Nacht in einen Exsiccator. Wärme ist zu vermeiden, da das Cinnamēin ziemlich leicht flüchtig ist. Man wägt am Morgen das erste, am Abend das zweite mal und giebt das Mittel beider Zahlen, wie sie die Wägungen nach 12 und 24 Stunden ergaben, als Norm an.

f) Harzesterbestimmung.

Zur Bestimmung des Harzesters (Zimtsäureperuresinotannol-ester) 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 bis zum Ausbleiben der Chlorreaction aus. Das bei 80°C bis zum konstanten Gewicht getrocknete Harz wird auf Prozente berechnet angegeben. Ausserdem ist das Verhältnis von Harzester zum Cinnamēin zu berechnen.

g) Spezifisches Gewicht und Prüfung nach dem D. A. III.

Balsamum toltitanum.

a) Säurezahl.

Man löst 1 g Balsam in 200 ccm absolutem Alkohol und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 5,6 erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man löst 1 g Balsam in q. s. Alkohol von 96% und fügt 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und erhitzt unter Beifügung einer Platinspirale — zur Vermeidung des Stossens — eine

Stunde lang am Rückflusskühler. Man verdünnt dann mit 100 ccm Alkohol von 96 % und titriert nach völligem Erkalten mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphthaleïn als Indikator zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Kalilauge mit 28 multipliziert, giebt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

B. Harze.

Benzoë (Sumatra und Siam).

a) Säurezahl.

1 g — Durchschnittsmuster aus der möglichst fein zerriebenen Droge — löst man mit 200 ccm Alkohol und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge, unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator; durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 5,6 erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man löst 1 g der fein zerriebenen Droge in 100 ccm Alkohol fügt 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und erhitzt unter Hinzugabe einer Platinspirale — zur Vermeidung des Stossens — 1 Stunde lang am Rückflusskühler. Man verdünnt dann mit 100 ccm Alkohol und titriert nach dem Erkalten mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure unter Benutzung von Phenolphthaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Kalilauge mit 28 multipliziert, giebt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Man erhält dieselbe durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Aschebestimmung.

Man verascht vorsichtig 1 g der Droge und glüht bis zum konstanten Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wiegt man.

Colophonium.

a) Säurezahl (n. K. Dieterich).

1 g Colophonium übergießt man mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge, lässt zwei Stunden — jedenfalls bis alles gelöst ist — verschlossen stehen und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Menge der ccm Kalilauge, welche gebunden wurde, giebt mit 28 multipliziert die Säurezahl. Ein Wasserzusatz ist unter allen Umständen zu vermeiden. Ein nebenhergehender blinder Versuch — ohne Colophonium — kontrolliert die Lauge.

b) Spezifisches Gewicht.

Man stellt sich 6 Kochsalzlösungen von 1,075, 1,076—1,080 spezifischem Gewicht bei 15° C her. In diese Lösungen bringt man bei derselben Temperatur der Reihe nach einige Stückchen Colophonium. Dieselben haben das spezifische Gewicht derjenigen Lösung in welcher sie in der Schwebe bleiben. Bei der Auswahl der Stückchen hat man sorgfältig darauf zu achten, dass sie keine Risse und Luftblasen oder Verunreinigungen enthalten.

Auch kann man sich zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes beim Colophonium mit Vorteil der Mohr-Westphalschen Wage bedienen und zwar nach der unter Cera flava angegebenen Vorschrift.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Dammarum.

a) Säurezahl (n. K. Dieterich).

1 g Dammar übergießt man mit 50 ccm Benzin (spez. Gew. 0,700) fügt 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische und 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässrige Kalilauge hinzu und lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Man titriert dann unter Vermeidung eines Wasserzusatzes mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure unter Benutzung von Phenolphthaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert giebt die Säurezahl.

b) Aschebestimmung.

1 g der Droge verascht man vorsichtig und glüht bis zum konstanten Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Sanguis draconis (Sumatra) (n. K. Dieterich).

a) Harzzahl.

1 g Drachenblut übergießt man mit 50 ccm Äther, 25 ccm

$\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit titriert man unter Zusatz von 250 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure, unter Zusatz von Phenolphthaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert giebt die Harzzahl.

b) Verseifungszahl.

1 g Drachenblut übergiesst man mit 50 ccm Äther, 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man noch 25 ccm $\frac{n}{2}$ wässrige Kalilauge hinzu und titriert nach abermaligem Verlauf von 24 Stunden mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure, unter Zusatz von Phenolphthaleïn, 250 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert giebt die Verseifungszahl.

c) Dracoalbannachweis.

10 g Drachenblut pulvert man und zieht mit 50 ccm Äther heiss aus. Die konzentrierte auf ca. 30 ccm eingeeengte ätherische Lösung giesst man in 50 ccm absoluten Alkohol ein und stellt bei Seite. Nach Verlauf einer Stunde zeigt sich ein weisser flockiger Niederschlag. (Nur für Palmendrachenblut charakterisch!)

Resina Guajaci (n. K. Dieterich).

a) Säurezahl.

1 g Harz übergiesst man mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässriger Kalilauge und lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man 500 ccm Wasser hinzu und titriert unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert ergibt die Säurezahl.

b) Aschebestimmung.

1 g der Droge verascht man vorsichtig und glüht bis zum konstanten Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man.

Mastix (n. K. Dieterich).

a) Säurezahl.

1 g Mastix übergiesst man mit 50 ccm Benzin (0,700 spez. Gew.) und je 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische und wässrige Kalilauge und

lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit titriert man mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator und 500 ccm Wasser zurück. Um die Säurezahl zu erhalten, multipliziert man die Zahl der verbrauchten ccm Kalilauge mit 28.

b) Aschebestimmung.

1 g der Droge verascht man vorsichtig und glüht bis zum gleichbleibenden Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man.

Sandaraca (nach K. Dieterich.)

a) Säurezahl.

1 gr Sandarak übergiesst man mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässriger Kalilauge und 50 ccm Petrolbenzin (0,700 spez. Gew.) und lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit titriert man ohne Wasserzusatz mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm K a O H giebt mit 28 multipliziert die Säurezahl.

b) Aschebestimmung.

1 g Sandarak verascht man vorsichtig und glüht bis zum gleichbleibenden Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wiegt man.

Resina Pini.

a) Säurezahl.

1 g des Harzes löst man in 50 ccm Alkohol und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge bis zur Rotfärbung unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator. Die Anzahl der verbrauchten ccm K a O H ergeben durch Multiplikation mit 28 die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

1 g des Harzes übergiesst man mit 30 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und kocht eine Stunde am Rückflusskühler. Um das Stossen zu vermeiden, giebt man eine Platinspirale hinzu. Man verdünnt mit 100 ccm Alkohol, lässt erkalten und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphthalein als Indikator zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm K a O H giebt mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl erhält man die Esterzahl.

Styrax.

a) Säurezahl.

1 g Styrax löst man in 200 ccm Alkohol und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge und Phenolphthaleïn als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung. Die Anzahl der gebundenen ccm K a O H mit 5,6 multipliziert ergibt die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

1 g Styrax löst man in q. s. Alkohol und versetzt mit 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge. Diese Mischung erhitzt man am Rückflusskühler eine Stunde lang und titriert nach dem Erkalten unter Zusatz von 100 ccm Alkohol mit Phenolphthaleïn als Indikator und $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm K a O H mit 28 multipliziert ergibt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Verlust bei 100° C.

Man trocknet 1 g Styrax im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

e) 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 90%, 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 konstanten Gewicht. Mit der Schale wiegt 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. Die Berechnungen auf Prozente sind alle auf die unveränderte wasserhaltige Substanz auszuführen.

Terebinthina communis et veneta.

a) Säurezahl.

1 g Terpentin löst man in 50 ccm Alkohol und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator bis zur dauernden Rotfärbung. Die Zahl der verbrauchten ccm K a O H mit 28 multipliziert geben die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

1 g Terpentin übergießt man mit 30 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und kocht eine Stunde am Rückflusskühler. Nachdem man mit 100 ccm Alkohol verdünnt hat (Wasserzusatz ist zu vermeiden), titriert man nach völligem Erkalten mit Phenolphthaleïn als Indikator vermittelt $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm K a o H mit 28 multipliziert giebt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl erhält man die Esterzahl.

C. Gummiharze.

Ammoniacum (nach K. Dieterich).

a) Säurezahl.

0,5 g Ammoniakgummi übergießt man in einem Kolben mit etwas Wasser und leitet nun heisse Dämpfe durch. Der erstere Kolben wird in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Wasserdampf-Kondensation erhitzt. Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm $\frac{1}{2}$ wässriger Normal-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 Phenolphthaleïn zurück. Die Menge der gebundenen ccm K a O H lassen durch Multiplikation mit 28 die Säurezahl berechnen.

„In diesem Falle giebt die Säurezahl die Anzahl Milligramme Ka OH an, welche 500 ccm Destillat von 0,5 g Ammoniacum mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen.“

b) Harz- und Verseifungszahl.

Zweimal je 1 g Ammoniakgummi zerreibt man und übergießt mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew.), 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 Phenolphthaleïn zurück. Diese Zahl ist die „Harzzahl“. Die zweite Probe behandelt man weiter und zwar setzt man 25 ccm $\frac{n}{2}$ wässrige 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 $\frac{in}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphthaleïn unter Umschwenken zurück. Diese Zahl ist die „Verseifungszahl“.

Die betreffenden Mengen an gebundenen ccm Ka OH lassen die entsprechenden Zahlen durch Multiplikation mit 28 berechnen.

c) Verlust bei 100° C.

1 g wird im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Alle Zahlen sind auf die unveränderte Rohdroge zu berechnen.

d) Prüfung auf Galbanum.

5 g des möglichst fein zerriebenen Ammoniakharzes 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 Filtrat übersättigt man vorsichtig mit Ammoniak. Bei Anwesenheit von Galbanum zeigt dieses so behandelte Filtrat im auffallenden Licht die charakteristische blaue Fluoreszenz des Umbelliferons.

Asa foetida.

a) Säurezahl (nach K. Dieterich).

1 g Stinkasant übergießt man mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässriger Kalilauge und lässt verschlossen 24 Stun-

den in Zimmertemperatur stehen. Nun setzt man 500 ccm Wasser hinzu und titriert mit Phenolphthaleïn und $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH giebt mit 28 multipliziert die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man übergießt 1 g der möglichst fein zerriebenen, als Durchschnittsmuster entnommenen Droge mit 30 ccm $\frac{n}{2}$ alkalischer 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 Phenolphthaleïn mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH giebt mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Aschebestimmung.

1 g Stinkasant verascht man vorsichtig und glüht bis zum konstanten Gewicht und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator.

Galbanum (nach K. Dieterich).

a) Säurezahl.

0,5 g Galbanum zerreibt man so fein als möglich, übergießt in einem Kolben mit etwas Wasser und leitet nun heisse Wasserdämpfe durch. Den ersteren Kolben erhitzt man in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Kondensation. Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm wässriger $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge und taucht das aus dem Kühler kommende Rohr 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 Phenolphthaleïn mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Menge der gebundenen ccm Ka OH lassen durch Multiplikation mit 28 die Säurezahl berechnen.

„In diesem Falle giebt die Säurezahl die Menge Milligramme Ka OH an, welche 500 ccm Destillat von 0,5 g Galbanum mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen“.

b) Harzzahl und Verseifungszahl.

Zweimal 1 g Galbanum zerreibt man und übergießt mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew.), fügt dann je 25 ccm

alkoholische $\frac{n}{2}$ Kalilauge zu und lässt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei verschlossenen Flaschen von 1 Liter 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 „Harzzahl“. Die zweite Probe wird weiter behandelt und zwar setzt man 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 „Verseifungszahl“.

Die betreffende Anzahl an gebundenen ccm Ka OH giebt mit 28 multipliziert, die entsprechenden Zahlen.

c) Aschebestimmung.

Man verascht vorsichtig 1 g Galbanum und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator ein gleichbleibendes Gewicht resultiert.

d) Verlust bei 100° C.

Man trocknet 1 g Galbanum im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

Alle Zahlen sind auf die unveränderte Rohdroge zu berechnen.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Olibanum.

a) Säurezahl (nach K. Dieterich).

1 g Olibanum übergießt man mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässriger Kalilauge und 50 ccm Benzin (0,700 spez. Gew.). Man lässt 24 Stunden stehen und titriert unter Zusatz von 500 ccm Wasser und Phenolphthalein mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert, giebt die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

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 500 ccm Wasser mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphthalein als Indikator

zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm $KaOH$ giebt mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Aschebestimmung.

Man verascht vorsichtig 1 g Olibanum und glüht solange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator gleichbleibendes Gewicht resultiert.

Schluss der Abt.: Balsame, Harze und Gummiharze.



Bleiverbindungen.

Cerussa.

a) Glühverlust.

2 g bringt man in einen ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel, erhitzt eine halbe Stunde bis zur Rotglut, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

b) In Salpetersäure unlöslicher Rückstand.

Man sammelt den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand auf einem gewogenen Filter. Im übrigen verfährt man nach dem Deutschen Arzneibuch.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Lithargyrum.

a) Glühverlust.

2 g bringt man in einen ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel, erhitzt eine halbe Stunde lang bis zur dunklen Rotglut, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

b) In Essigsäure unlöslicher Rückstand.

Man sammelt den in Essigsäure unlöslichen Rückstand auf einem gewogenen Filter. Im übrigen richtet man sich nach dem Deutschen Arzneibuch.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Minium.

a) In Salpetersäure unlöslicher Rückstand.

Man sammelt den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand auf einem gewogenen Filter. Im übrigen verfährt man nach dem Deutschen Arzneibuch.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Schluss der Abt.: Bleiverbindungen.



Catechu (Gambir)

(n. K. Dieterich).

a) Identitätsreaction.

Versetzt man 3 g Gambir mit 25 ccm wässriger Normal-Kalilauge, 100 ccm Wasser und 50 ccm Benzin vom spez. Gew. 0,700 und schüttelt einige Male im Scheidetrichter um, so zeigt nach Trennung beider Schichten das Benzin im auffallenden Lichte eine mit der Einwirkungsdauer der Lauge zunehmende intensiv grüne Fluorescenz.

Versetzt man die verdünnte weingeistige Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine intensiv grüne länger bleibende Färbung auf.

b) Pflanzenrückstände.

Kocht man 20 Teile Gambir mit 200 Teilen Weingeist aus, so darf der bei 100° C getrocknete Rückstand nicht mehr als 3 Teile = 15% betragen.

c) Aschebestimmung.

1 g Gambir verascht man vorsichtig und glüht solange, bis nach dem Erkalten im Exiccator konstantes Gewicht eingetreten ist. Die Asche darf 5% nicht überschreiten.

Catechu (Pegu)

(n. K. Dieterich).

a) Identitätsreaction.

Versetzt man Pegu-Catechu in verdünnter weingeistiger Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine rasch in braun übergehende Grünfärbung und ein mit Alkalien blauviolett werdender Niederschlag auf.

Die Fluorescenzreaction des Gambir zeigt Pegu-Catechu nicht.

b) Pflanzenrückstände.

Die Pflanzenrückstände nach dem oben unter Gambir angegebenen Verfahren bestimmt, dürfen 15⁰/₁₀ nicht übersteigen.

c) Aschebestimmung.

Wie oben unter Gambir angegeben, ausgeführt, gebe Pegu-Catechu nicht mehr, als 4⁰/₁₀ Asche.

Colla piscium.

a) Wassergehalt.

5 g in kleine Streifen zerschnittene Hausenblase trocknet man bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

b) In Wasser unlöslicher Rückstand.

10 g in kleine Streifen geschnittene Hausenblase kocht man 4 mal, jedesmal $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit 300 ccm Wasser aus. Den Rückstand trocknet man bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht und wägt.



Fette und Öle nebst Fettsäuren und Ölsäuren.

A. Fette und Fettsäuren.

Acidum stearanicum crudum.

a) Säurezahl.

3 g Stearinsäure wägt man in ein etwa 100 ccm fassendes Kölbchen, löst in 30 g Alkohol von 96 %, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge, bis zur Rotfärbung. Die Lauge ist vor dem Gebrauche jedesmal zu kontrollieren. Ausserdem ist darauf zu achten, dass ihre Temperatur während des Arbeitens möglichst konstant bleibt, da Schwankungen das Volumen und infolgedessen auch den Titer nicht unerheblich beeinflussen. Die Menge der gebundenen ccm $Ka OH$ mit 28 multipliziert und auf 1 g umgerechnet, ergibt die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man wägt 3 g Stearinsäure ab und lässt 30 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge hineinfließen, bringt die Mischung, nachdem man ein Steinchen, um etwaiges Stossen zu verhindern, in das Kölbchen gebracht hat, auf dem Sandbade zu lebhaftem Sieden und erhält sie eine Stunde lang darin. Den verdunsteten Alkohol ersetzt man jedesmal erst dann, wenn sich der Inhalt des Kölbchens bis auf etwa 10 ccm verringert hat. Schliesslich bringt man ihn noch einmal mit Alkohol auf das ursprüngliche Volumen und titriert den Überschuss an Alkali mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück.

c) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

Adeps suillus. (Deutsch und Amerikanisch.)

a) Schmelzpunkt.

Man bringt die geschmolzene Substanz in eine beiderseits offene Kapillare von etwa $\frac{1}{2}$ mm lichter Weite und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur liegen. Darauf befestigt man das Röhrchen an einem Thermometer, erwärmt ganz allmählich im Wasserbade und nimmt den Grad als Schmelzpunkt an, bei welchem das Fett in die Höhe steigt. Das Wasser hält man während der Bestimmung in fortwährender Bewegung.

Das Deutsche Arzneibuch schreibt leider keine Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes vor, trotzdem gerade beim Schmelzpunkt die Ergebnisse mehr, als in anderen Fällen von der Art der Bestimmung abhängig sind.

b) Säurezahl.

5 g Fett löst man in 20 ccm Chloroform und 20 ccm Alkohol von 96% und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Ka OH mit 5,6 und Umrechnung auf 1 g erhält man die Säurezahl

c) Jodzahl.

0,2—0,3 g des Fettes bringt man in eine 500—700 ccm fassende mit gut eingeschliffenem Stopfen versehene Flasche, löst in 20 ccm Chloroform und setzt 20 ccm Hüblsche oder Wallersche Jodlösung, die mindestens 30—36 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung entsprechen müssen, hinzu. Man verschliesst die Flasche gut, lässt 2 Stunden unter öfterem Umschwenken stehen und titriert, nachdem man noch 20 ccm Jodkaliumlösung (1:10) und 200 ccm Wasser hinzugesetzt hat, den Jodüberschuss mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Die Jodlösung ist unmittelbar vor dem Gebrauch, unter Zusatz von Chloroform, Jodkaliumlösung und Wasser in den oben angegebenen Mengenverhältnissen — in der Form eines blinden Versuchs — zu kontrollieren. Ist die Jodlösung schwächer, als oben vorgeschrieben, so hat man entsprechend mehr zu nehmen. Durch Multiplikation der gebundenen ccm Jodlösung mit 0,0127 erhält man die Menge Jod, welche die abgewogene Menge Fett zu addieren vermag. Durch Umrechnung dieser Jodmenge auf 100 g Fett erhält man die Jodzahl.

d) Probe nach Welmans.

1 g Fett löst man im Reagensglase in 5 ccm Chloroform, setzt 5 ccm einer Lösung von Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaurem Natrium hinzu, schüttelt kräftig um und lässt einige Minuten stehen. Ist das Schweinefett rein, so verändert sich die Farbe des Reagens nicht. Ist aber Baumwollensamenöl oder irgend ein anderes pflanzliches Öl zugegen, so färbt sich das Reagens grün und nach dem Übersättigen mit Ammoniak blau oder bläulich.

e) Probe nach E. Dieterich.

Ungefähr 10 g geschmolzenes Schweinefett schüttelt man im Reagenrohr mit 10 ccm starker Salpetersäure (1,19). Pflanzenöle rufen eine Braunfärbung hervor.

f) Wassergehalt.

2 g trocknet man in einem flachen Schälchen bis zum gleichbleibenden Gewicht.

g) Prüfung nach dem D. A. III.

Alle Werte sind auf die unveränderte, wasserhaltige Ware zu berechnen.

Presstalg (aus Rindstalg).

- | | | |
|------------------|---|------------------------|
| a) Säurezahl. | } | Wie bei Adeps suillus. |
| b) Jodzahl. | | |
| c) Schmelzpunkt. | | |
| d) Wassergehalt. | | |

Sebum bovinum.

- | | | |
|------------------|---|------------------------|
| a) Schmelzpunkt. | } | Wie bei Adeps suillus. |
| b) Säurezahl. | | |
| c) Jodzahl. | | |
| d) Wassergehalt. | | |

Sebum ovile.

- | | | |
|--------------------------------|---|------------------------|
| a) Schmelzpunkt. | } | Wie bei Adeps suillus. |
| b) Säurezahl. | | |
| c) Jodzahl. | | |
| d) Wassergehalt. | | |
| e) Prüfung nach dem D. A. III. | | |
-

B. Öle und Ölsäuren.

Acidum oleïnicum crudum (album et flavum).

a) Säurezahl.

3 g Ölsäure wägt man in ein etwa 100 ccm fassendes Kölbchen, löst in 30 g Alkohol von 96 %, setzt einige Tropfen Phenolphthaleïnlösung hinzu und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge bis zur Rotfärbung. Die Lauge ist vor dem Gebrauch jedesmal zu kontrollieren. Ausserdem ist darauf zu achten, dass ihre Temperatur während des Arbeitens möglichst konstant bleibt, da Schwankungen das Volumen und infolgedessen auch den Titer nicht unerheblich beeinflussen. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert und auf 1 g Ölsäure berechnet, ergibt die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man wägt 3 g Ölsäure ab und lässt 30 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge hinzu fließen, bringt die Mischung, nachdem man ein Steinchen, um etwaiges Stossen zu verhindern, in das Kölbchen gebracht hat, auf dem Sandbade zu lebhaftem Sieden und erhält sie eine Stunde lang darin. Den verdunsteten Alkohol ersetzt man jedesmal erst dann, wenn sich der Inhalt des Kölbchens auf 10 ccm verringert hat. Man bringt mit Alkohol auf das ursprüngliche Volumen und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück.

Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert und auf 1 g Ölsäure umgerechnet giebt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säure — von der Verseifungszahl.

d) Jodzahl.

0,2—0,3 g bringt man in eine 500—700 ccm fassende, mit gut eingeschliffenem Stopfen versehene Flasche, löst in 20 ccm Chloroform und setzt 20 ccm Hüblsche oder Wallersche Jodlösung, die 30—36 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung entsprechen müssen, hinzu. Man verschliesst die Flasche gut, lässt 2 Stunden

unter öfterem Umschwenken stehen und titriert dann, nachdem man noch 20 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 200 ccm Wasser hinzugesetzt hat, den Jodüberschuss mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Die Jodlösung ist unmittelbar vor dem Gebrauche unter Zusatz von Chloroform, Jodkaliumlösung und Wasser in den oben angegebenen Mengenverhältnissen, also in Form eines blinden Versuches zu kontrollieren. Ist die Lösung schwächer, als oben vorgeschrieben, so hat man entsprechend mehr zu nehmen.

Durch Multiplikation der gebundenen ccm Jodlösung mit 0,0127 erhält man die Menge Jod, welche die angewendete Menge der Ölsäure zu addieren vermag. Durch Umrechnung dieser Jodmenge auf 100 g Ölsäure erhält man die Jodzahl.

Olea.

Die allgemeine Vorschrift für die Untersuchungsmethoden der festen und flüssigen Öle ist folgende:

a) Säurezahl.

5 g des betreffenden Öles löst man in einer Mischung von Alkohol und Chloroform und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthaleïn bis zur Rotfärbung.

Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Ka OH mit 5,6 und Umrechnung auf 1 g erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

1 g des betreffenden Öles kocht man mit 30 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge eine Stunde am Rückflusskühler und titriert nach dem Erkalten mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert giebt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Jodzahl.

0,2—0,3 g bringt man in eine 500—700 ccm fassende, mit gut eingeschliffenem Stopfen versehene Flasche, löst in 20 ccm Chloroform und setzt 20 ccm Hüblsche oder Wallersche Jodlösung, die 30—36 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung entsprechen müssen, hinzu. Man verschliesst die Flasche gut, lässt 2 Stunden

unter öfterem Umschwenken stehen und titriert dann, nachdem man noch 20 ccm Jodkaliumlösung (1:10) und 200 ccm Wasser hinzugesetzt hat, den Jodüberschuss mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Die Jodlösung ist unmittelbar vor dem Gebrauche unter Zusatz von Chloroform, Jodkaliumlösung und Wasser in den oben angegebenen Mengenverhältnissen, in Form eines blinden Versuchs zu kontrollieren. Ist die Lösung schwächer, als oben vorgeschrieben, so hat man entsprechend mehr zu nehmen.

Durch Multiplikation der gebundenen ccm Jodlösung mit 0,0127 erhält man diejenige Menge Jod, welche das abgewogene Öl zu addieren vermag. Durch Umrechnung dieser Jodmenge auf 100 g Öl erhält man die Jodzahl.

Bei denjenigen Ölen, welche officinell sind, stellt man noch die
e) Prüfung nach dem D. A. III an.

Besondere, erweiterte oder andersgestaltete Prüfungsmethoden sind diejenigen für Ol. Cacao, Ol. Jecoris aselli, Ol. Nucistae, Ol. Olivarum und Ol. Ricini.

Oleum Cacao.

a) Schmelzpunkt.

Man bringt die geschmolzene Substanz in eine beiderseits offene Kapillare von etwa $\frac{1}{2}$ mm lichter Weite und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur liegen. Darauf befestigt man das Röhrchen an einem Thermometer, erwärmt ganz allmählich im Wasserbade und nimmt den Grad als Schmelzpunkt an, bei welchem das Öl in die Höhe steigt. Das Wasser hält man während der Bestimmung in fortwährender Bewegung.

b) Säurezahl.

10 g Kakaobutter löst man in 20 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Chloroform und Alkohol und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge und Phenolphthaleïn bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm Ka OH mit 5,6 multipliziert ergibt die Säurezahl. Letztere besagt die Menge Milligramme KaOH an, welche 10 g Kakaoöl zu binden vermögen.

c) Jodzahl.

Dieselbe wird nach der oben angeführten allgemeinen Methode bestimmt.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

e) Erstarrungsprobe.

50 g Kakaobutter schmilzt man und giesst in eine flache Pflasterform aus. Die Masse muss, nachdem sie wieder vollständig erkaltet ist, eine glatte, nicht wellige Oberfläche zeigen.

Oleum Jecoris aselli.

a) Säurezahl.

5 g Leberthran löst man in 20 ccm einer Mischung von Alkohol und Chloroform, und dann verfährt man nach der allgemeinen Säurebestimmungsmethode.

b) Jodzahl.

Man verfährt nach der allgemeinen Methode zur Feststellung der Jodzahl.

c) Refraktometerzahl.

Man bringt einen Tropfen in das Zeiss'sche Butterfraktometer und liest an der 100 teiligen Skala die Refraktometerzahl dort ab, wo eine scharfe Grenze zwischen dem dunklen und dem hellen Teil des Bildes zu sehen ist.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Oleum Nucistae.

a) Schmelzpunkt.

Wie bei Oleum Cacao angegeben.

b) Säurezahl.

Man übergiesst 1 g Muskatbutter mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Chloroform und Alkohol. Die auf kaltem Wege hergestellte Lösung titriert man mit $\frac{1}{2}$ Normal-alkoholischer Kalilauge und mit Phenolphthaleïn bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm KaOH mit 28 multipliziert giebt die Säurezahl.

c) Verseifungszahl.

Man verfährt nach der allgemeinen Methode, nur verwendet man 40 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge zur Verseifung.

d) Jodzahl.

Man verfährt nach der allgemeinen Methode, nur verwendet man etwas mehr (0,3—0,4) Substanz.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Oleum Olivarum (Provinciale, Bari, viride, commune).

a) Jodzahl.

Man verfährt nach der allgemeinen Methode.

b) Elaïdinprobe.

Man bringt 3 ccm Öl, 2 ccm Salpetersäure von 1,185 spez. Gew. und 0,5 g Kupferspäne in ein Reagensglas von 1 cm Durchmesser und stellt 24 Stunden beiseite. Die Mischung muss erhärten und darf nicht schmierig bleiben.

c) Sesamölprüfung. (Baudouin-Carlinfanti.)

I. Man löst 0,1—0,2 g weissen Zucker in 20 ccm Salzsäure mit dem spez. Gew. 1,19, fügt 10 ccm Öl hinzu und schüttelt kräftig durch. Sesamöl giebt sich durch eine intensive, auf Wasserzusatz nicht verschwindende Rotfärbung der sich abscheidenden Zucker-Salzsäurelösung zu erkennen.

II. 10 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.), 2 Tropfen Furfurolösung und 10 ccm Öl schüttelt man eine halbe Minute kräftig durch. Eine karmoisinrote Färbung, die auf Wasserzusatz nicht verschwindet, zeigt Sesamöl an.

d) Ricinusölprüfung.

Man schüttelt 50 ccm Öl mit dem gleichen Volumen Alkohol von 96 % tüchtig durch und beobachtet, nachdem sich die Flüssigkeiten getrennt haben, die eventuelle Volumzunahme des Alkohols. Zum Vergleich führt man dieselbe Probe mit notorisch reinem Olivenöl aus.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Oleum Ricini.

a) Jodzahl.

Man verfährt nach der allgemeinen Methode.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Schluss der Abt.: Fette, Öle und ihre Säuren.



C. Wollfette.

Adeps lanae und Lanolinum anhydricum.

a) Verlust bei 100° C.

Man trocknet 2 g in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

b) Aschebestimmung.

Das getrocknete Wollfett verascht man durch ganz vorsichtiges Erhitzen mit einer gewöhnlichen kleinen Spiritusflamme.

c) Säurezahl.

5 g Wollfett löst man in einer Mischung von je 20 ccm Chloroform und 96% Alkohol und titriert diese Lösung unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm Ka OH mit 5,6 multipliziert, giebt auf 1 g umgerechnet die Säurezahl.

Alle Zahlen sind auf das wasserhaltige Rohprodukt zu berechnen.

Lanolinum (enthält ca. 25% Wasser).

a) Verlust bei 100° C.

b) Aschebestimmung.

c) Säurezahl.

} Wie bei Adeps lanae.

Alle Zahlen sind auf das wasserhaltige Rohprodukt zu berechnen.

Schluss der Abt.: Wollfette.



Gummi arabicum.

a) Säurezahl (nach K. Dieterich).

1 g Gummi löst man mit 50 ccm Wasser, fügt je 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässrige und $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und lässt 24 Stunden ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit verdünnt man mit 500 ccm Wasser und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert, ergibt die Säurezahl.

b) Aschebestimmung.

Man verascht in einem Platintiegel vorsichtig 1 g arabisches Gummi, welches als Durchschnittsmuster der fein zerriebenen Probe entnommen wurde, glüht und lässt im Exsiccator erkalten. Dies wiederholt man so oft, bis konstantes Gewicht eingetreten ist.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

d) Löslichkeitsbestimmung.

Die Lösung 1 + 4 muss möglichst klar und farblos sein, darf Lackmuspapier nur wenig röten und darf auf dem Filter nur wenig unlösliche Bestandteile hinterlassen.

Beim Erwärmen darf sich dieselbe nicht dunkler färben.

Lackmus.

Färbekraft.

5 g zerreibt man, spült mit 80 ccm Wasser in einem 100 ccm Kolben, digeriert 2 Stunden bei 50° C, lässt erkalten, füllt zur Marke auf und filtriert nach dem Absetzen. 100 ccm Wasser müssen mit 0,05 ccm Filtrat = 0,0025 Lackmus versetzt, in einer Schicht von 20 cm Höhe von oben gesehen noch deutlich gefärbt erscheinen.

Manna.

a) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man in einem ausgeglühten Platinschälchen bis zum konstanten Gewicht im Trockenschrank bei 100° C aus.

b) Aschebestimmung.

Die unter a) ausgetrocknete Manna verascht man vorsichtig im Platinschälchen und glüht, bis nach dem Erkalten im Exsiccator konstantes Gewicht eingetreten ist.

c) Alkohollöslicher Anteil.

Man kocht 10 g Manna mit 90%igem Alkohol aus, filtriert durch ein gewogenes Filter, dampft das Filtrat in einer gewogenen Porzellanschale ein und trocknet beides bei 100° C bis zum konstanten Gewicht im Trockenschrank. Sowohl Alkohollösliches wie Alkoholunlösliches sind auf 100 g Manna berechnet anzugeben.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Alle Zahlen sind auf die wasserhaltige Rohdroge zu berechnen.

Mel crudum.

(Germanicum und Americanum.)

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

Man löst 50 g in 100 g Wasser, filtriert die Lösung durch ein trockenes Filter und bestimmt das spezifische Gewicht dieser Lösung (1 + 2).

b) Säurezahl.

30 g der filtrierten Honiglösung 1 + 2 = 10 g Honig, titriert man unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit wässriger $\frac{n}{10}$ Kalilauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm KOH mit 5,6 erhält man die auf 10 g Honig berechnete Säurezahl.

c) Polarisation.

50 ccm der Lösung 1 + 2 erwärmt man $\frac{1}{4}$ Stunde mit frisch ausgeglühter, fein gepulverter Knochenkohle und lässt unter öfterem

Umschütteln erkalten. Die entfärbte und filtrierte Lösung benützt man zur Bestimmung der Polarisation. Sollte das Filtrat nicht sofort klar durchlaufen, so schüttelt man die Lösung vor der Filtration mit etwas Talkpulver. Wir benutzen einen Halbschattenapparat mit 198,4 mm langem Beobachtungsrohr.

d) Prüfung auf Raffinose (nach Beckmann).

5 ccm einer 40 % Honiglösung versetzt man mit 2,5 ccm Bleiessig und 22,5 ccm Methylalkohol. Es darf nur eine Trübung, aber keine Fällung eintreten, da sonst Melasse vorhanden wäre, die sich durch die Fällung der Raffinose auf obige Weise zu erkennen giebt.

Mel depuratum.

a) Säurezahl. |
 b) Polarisation. | Wie bei Mel crudum.

c) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

Dasselbe bestimmt man direkt, nicht von der Lösung 1+2.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

e) Prüfung auf Raffinose. Wie bei Mel crudum.

Natrium bicarbonicum.

a) Glühverlust.

1 g Natriumbikarbonat glüht man so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator beim Wägen konstantes Gewicht resultiert.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Nuces Colae (nach K. Dieterich).

a) Coffeïnbestimmung.

10 g der fein geraspelten Droge mischt man mit 10,0 Calciumoxyd und zieht im Soxhletschen Apparat bis zur völligen Erschöpfung mit Chloroform aus. Letzteres wird vorsichtig verdunstet, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

b) Fettbestimmung.

10 g der fein geraspelten Droge mischt man mit Bimsteinpulver und erschöpft im Soxhletschen Apparat mit Chloroform. Letzteres wird vorsichtig verdunstet und das Fett bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

c) Wassergehalt.

5 g der fein geraspelten Droge trocknet man im Platinschälchen bei 100° C bis zum konstanten Gewicht aus.

d) Aschegehalt.

Die obigen zur Wasserbestimmung verwendeten 5 g der Droge verascht man, glüht solange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator gleichbleibendes Gewicht eingetreten ist.

e) K_2CO_3 in 100 Asche.

Die obige Asche erschöpft man mit Wasser und titriert das Filtrat mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Methylorange als Indikator.

Es entspricht 1 ccm der $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure = 0,0345 K_2CO_3 .

Opium

(nach E. Dieterich).

a) Wassergehalt.

Man trocknet 2 g Opium im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

b) Aschebestimmung.

Man verascht das getrocknete Opium und glüht bis zum konstanten Gewicht.

c) Morphinbestimmung.

6 g feines Opiumpulver
reibt man mit

6 g Wasser

an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf 54 g Gesamtgewicht.

Man lässt unter öfterem Schütteln nur $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen und filtriert dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

42 g des Filtrates

versetzt man mit

2 g einer Mischung

aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

36 g dieses Filtrates

mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit

10 g Essigäther,

fügt

4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit

hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig.

Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fñgt man dann sofort

10 g Essigäther

hinzu, giesst die Essigätherschicht vorsichtig und soweit wie möglich ab, fügt nochmals

10 g Essigäther

hinzu und wiederholt das Abgiessen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spñlt Kölbchen und Filter zweimal mit

5 g essigäthergesättigtem Wasser

nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen, und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100°, bringt den Filterinhalt mittelst Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewicht fort.

d) Prüfung nach dem D. A. III.



Paraffine und Vaseline.

Paraffinum liquidum.

a) Spezifisches Gewicht bei 15 °C.

Man bestimmt dasselbe von dem unverdünnten Rohmaterial.

b) Säureprüfung.

c) Prüfung auf Olefine. } Nach dem D. A. III.

Paraffinum solidum.

a) Schmelzpunkt

Man bringt die geschmolzene Substanz in eine beiderseits offene Kapillare von etwa $\frac{1}{2}$ mm lichter Weite und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur liegen. Darauf befestigt man das Röhrchen an einem Thermometer, erwärmt ganz allmählich im Wasserbade und nimmt den Grad als Schmelzpunkt an, bei welchem das Paraffin in die Höhe steigt. Das Wasser hält man während der Bestimmung in fortwährender Bewegung.

b) Geruchsprüfung.

In einem 500 ccm fassenden Becherglase erhitzt man 300 ccm Wasser zum Sieden. In das siedende Wasser wirft man ein etwa 5 g schweres Stück Paraffin und beobachtet nun den sich nach dem Schmelzen etwa entwickelnden Geruch. (Petroleum!)

c) Säureprüfung.

d) Prüfung auf Olefine. } Nach dem D. A. III.

Ceresin.

a) Schmelzpunkt.

b) Geruchsprüfung. } Wie bei Paraffinum solidum.

Vaselineum flavum.

a) Säurezahl.

5 g Vaseline löst man in einer Mischung von Alkohol und Chloroform und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Ka OH mit 5,6 und Umrechnung auf 1 g erhält man die Säurezahl.

Schluss der Abt.: Paraffine und Vaseline.



Pulpa Tamarindorum cruda

(nach E. Dieterich).

a) Kerne.

200 g Masse bringt man in eine gewogene Porzellanschale, befreit sie von den Kernen und stellt das Gewicht der getrockneten Kerne fest.

b) Extrakt.

100 g kernfreie Masse arbeitet man mit 400 g Wasser in einer Schale unter Erhitzen im Dampfbade gehörig durch, lässt absitzen und giesst die Lösung vom Bodensatz in einen Literkolben. Man wiederholt dieses Verfahren noch einige Male und füllt den Kolben schliesslich bis zur Marke auf.

20 ccm der filtrierten Lösung = 2 g Pulpa dampft man in einer gewogenen Schale ein und trocknet bis zum gleichbleibenden Gewicht.

c) Säure.

20 ccm der filtrierten Extraktlösung verdünnt man auf etwa 100 ccm und titriert unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge. Die Säure berechnet man auf Weinsäure. 1 ccm der $\frac{n}{2}$ Kalilauge entspricht 0,0375 g Weinsäure.

d) Zucker.

20 ccm der filtrierten Extraktlösung neutralisiert man mit Natronlauge und verdünnt auf 100 ccm. 25 ccm der Verdünnung benützt man zur Bestimmung des Invertzuckers nach Allihn (Schmidt, org. Chemie II. Auflage p. 761).

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Semen Sinapis

(nach E. Dieterich).

a) Senfölbestimmung

5 g Senfsamen zerquetscht man sorgfältig in einem Mörser, spült mit 100 ccm Wasser in einen etwa 200 ccm fassenden Rundkolben, verschliesst den Kolben gut und stellt 2 Stunden

bei 20—25 ° C zurück. Man setzt dann 10 g Spiritus hinzu, verbindet mit einem Liebigschen Kühler, legt einen etwa 200 ccm fassenden Kolben mit 30 ccm Ammoniakflüssigkeit vor und destilliert, indem man das Kühlerrohr eintauchen lässt, 50 bis 60 ccm über. Gleichzeitig verschliesst man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen und führt ein zweites Rohr in ein zweites Kölbchen mit Ammoniakflüssigkeit. Auf diese Weise sind jegliche Verluste ausgeschlossen.

Den Kühler spült man mit etwas Wasser nach und versetzt das Destillat mit überschüssiger Silbernitratlösung. Das Zusammenballen des Schwefelsilbers beschleunigt man durch Umschwenken und Erwärmen im Wasserbade. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, saumelt man ihn auf einem Filter, wäscht ihn gut aus und trocknet ihn. Man verascht nun das Schwefelsilber mit dem Filter zusammen in einem Porzellantiegel und wiegt das reduzierte Silber. Letzteres giebt mit 0,4938 multipliziert die Menge Senföl, welche die angewandten 5 g Senf geliefert hatten.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Secale cornutum.

Extraktbestimmung.

20 g der fein zerstoßenen Droge überschüttet man mit 200 ccm Wasser, lässt 24 Stunden verschlossen stehen und filtriert 20 ccm des klaren Filtrats dampft man in einem tarierten Porzellanschälchen zur Trockne ein und trocknet bei 100 ° C bis zum konstanten Gewicht. Das erhaltene Gewicht des trockenen Extrakts mit 50 multipliziert giebt den Gehalt der Droge an trockenem mit Wasser bereiteten Extrakt in Prozenten an.

Alkaloidbestimmung (nach Keller).

25 g trockenes Mutterkornpulver bringt man in ein Extraktionsrohr, bedeckt es mit einem Wattebüschchen und extrahiert mit Petroläther. Wenn der Petroläther nichts mehr aufnimmt, trocknet man das Drogenpulver bei gelinder Wärme völlig aus, bringt es in ein tariertes, trockenes Medizinglas von 250 ccm Inhalt, übergießt es mit 100 g Äther und nach 10 Minuten mit einer Magnesiamilch, welche man durch Anschütteln von 1,0 g gebrannter Magnesia mit 20 ccm Wasser im Reagensglas bereitet

hat. Das Ganze schüttelt man anhaltend und kräftig, bis sich das Mutterkorn zusammenballt und die Lösung klar wird. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfters wiederholt, worauf man 80 g = 20 g Droge der ätherischen Lösung abgiesst. In einem Scheidetrichter schüttelt man diese Lösung dreimal mit 25, 15 und 10 ccm $\frac{1}{2}\%$ iger Salzsäure aus. Sollte das dreimalige Ausschütteln noch nicht genügt haben, so schüttelt man noch ein oder zwei Mal mit 10 ccm $\frac{1}{2}\%$ iger Salzsäure aus. Die saure Lösung wird mit dem gleichen Volumen Äther und überschüssigem Ammoniak geschüttelt und dieses Ausschütteln noch 2 Mal mit weniger Äther wiederholt. Den Äther destilliert man aus einem gewogenen Kolben ab, nimmt den Rückstand noch 2 Mal mit Äther auf und lässt denselben wegkochen, trocknet bis zum konstanten Gewicht und wägt.



Vegetabilien.

A. Blätter.

Die allgemeine Methode, nach welcher wir die Blätter untersuchen, ist die, dass man den durch Wasser lösbaren Extraktgehalt feststellt. Man verfährt folgendermassen:

Extraktgehalt.

10 g fein zerschnittene Blätter übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedendem Wasser und lässt 24 Stunden in Berührung. Nachdem man das verdampfte Wasser ergänzt, filtriert man. 10 ccm Filtrat = 1 g Droge dampft man zur Trockne ein und trocknet so lange bei 100° C, bis konstantes Gewicht eingetreten ist und berechnet die Prozente.

Prüfung nach dem D. A. III.

Bei denjenigen Blättern, welche officinell sind, führt man auch diese Prüfung aus.

Etwas anders in der Ausführung gestaltet sich die Untersuchung von *Folia Sennae* und *Folia Trifolii*.

Folia Sennae.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g fein zerschnittene Blätter übergiesst man in einer gewogenen Infundirbüchse mit 100 g siedendem Wasser, erhitzt fünf Minuten im Dampfbad, lässt erkalten, ergänzt das verdampfte Wasser, filtriert und verfährt weiter, wie bei der allgemeinen Methode angegeben ist.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Folia Trifolii fibrini.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g fein zerschnittene Blätter übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedendem Wasser, lässt unter

öfterem Umrühren bei 35—40° C sechs Stunden lang stehen und ergänzt das etwa verdunstete Wasser. Man verfährt dann weiter, wie bei der allgemeinen Methode angegeben ist.

B. Blüten.

Im allgemeinen bestimmt man bei den Blüten das alkoholische Extrakt nach folgender Methode:

a) Alkoholisches Extrakt.

10 g der zerriebenen Blüten übergießt man in einem gewogenen Becherglase mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser und stellt das Gesamtgewicht fest. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den etwa verdunsteten Alkohol, lässt absetzen und filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm des Filtrats = 2 g Droge dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Für die officinellen Blüten.

C. Früchte.

Fructus Colocythidis.

a) Alkoholisches Extrakt.

Man nimmt 10 g fein geschnittene Koloquinthen und ein Gemisch aus 2 Teilen Weingeist und 1 Teil Wasser. Im übrigen verfährt man wie bei der allgemeinen unter „Blüten“ angegebenen Methode.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Fructus Foeniculi.

a) Ätherisches Öl (nach K. Dieterich).

10 g der fein zerstoßenen Früchte destilliert man solange mit Wasserdämpfen, bis das aus dem Destillationsrohr kommende Wasser keinen Geruch mehr zeigt (circa 500 ccm). Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz und lässt 24 Stunden stehen. Das

so ausgeschiedene Öl wird mit 50 ccm Äther durch Ausschütteln im Scheidetrichter gelöst und der Äther vor der Verdunstung über ein wenig scharf getrocknetes Kochsalz filtriert. Man spült mit 20 ccm Äther nach und überlässt der Selbstverdunstung, indem man das Becherglas mit einem mit kleinen Löchern versehenen Filterpapier überbindet. Nachdem der Äther völlig verdunstet ist, trocknet man noch 12 Stunden im Exsiccator und wägt.

Fructus Juniperi.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g gut zerquetschte Beeren übergießt man in einem gewogenen Becherglase mit 40 g kochendem Wasser, bedeckt das Glas gut und stellt 12 Stunden unter wiederholtem Umrühren beiseite. Man bringt das Ganze dann auf ein Gesamtgewicht von 110 g, lässt absitzen und seiht durch. 20 ccm Seihflüssigkeit behandelt man weiter, wie in der allgemeinen Methode für wässeriges Extrakt unter „Blätter“ angegeben ist.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Fructus Sambuci.

a) Wässeriges Extrakt.

Wie bei „Fructus Juniperi“ angegeben.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Alle anderen Früchte, welche zur Extraktbereitung benutzt werden sollen, untersucht man in ähnlicher Weise unter möglicher Anlehnung an die betreffende Extraktvorschrift.

D. Kräuter.

Die allgemeine Vorschrift zur Untersuchung der Kräuter ist die, dass man entweder das alkoholische Extrakt, wie unter „Blüten“ beschrieben, oder das wässrige Extrakt, wie unter „Blätter“ beschrieben, bestimmt.

Im Einzelfall verfährt man bei allen Kräutern, soweit sie zur Extraktbereitung benutzt werden sollen, unter möglicher Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften.

E. Rinden.

Cortex Cascarae Sagradae.

a) Alkoholisches Extrakt.

10 g fein gepulverte Rinde übergießt man in einem gewogenen Becherglase mit 100 ccm reines Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser und stellt das Gesamtgewicht fest. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den etwa verdunsteten Alkohol, lässt absitzen und filtriert durch ein trockenes Filter. 10 ccm des Filtrates = 1 g Rinde, dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Cortex Cascarillae.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g fein gepulverte Rinde übergießt man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedendem Wasser, stellt unter öfterem Umrühren 24 Stunden beiseite, ergänzt das etwa verdunstete Wasser und verfährt weiter, wie unter Cortex Cascarae Sagradae angegeben ist.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Cortex Chinae.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g fein gepulverte Rinde übergießt man in einem Becherglase mit 100 g kaltem Wasser und lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man lässt absitzen und verfährt weiter, wie bei Cortex Cascarae Sagradae angegeben ist.

b) Alkoholisches Extrakt.

Siehe Cortex Cascarae Sagradae. Statt des Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser nimmt man verdünnten Alkohol.

c) Alkoloidbestimmung.

Nach dem D. A. III.

Cortex Cendarango.

a) Alkoholisches Extrakt.

Wie bei Cortex Cascarae Sagradae angegeben.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Alle anderen Rinden, welche zur Bereitung von Extrakten benutzt werden sollen, untersucht man unter möglichster Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften in ähnlicher Weise.

F. Wurzeln.

Im allgemeinen lautet die Vorschrift, je nachdem wässriges oder alkoholisches Extrakt bestimmt wird, so:

Wässriges Extrakt.

10 g fein gepulverte Wurzel übergießt man in einem Becherglas mit 100 g kaltem Wasser und lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm Filtrat = 2 g Wurzel dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

Nach dieser Methode, eventuell nach dem D. A. III untersucht man Radix Gentianae, Radix Ratanhiae, Radix Taraxaci und Radix Liquiritiae. Bei letzterer verfährt man etwas anders.

Radix Liquiritiae.

a) Wässriges Extrakt.

10 g möglichst fein zerschnittene oder zerstoßene Wurzel übergießt man in einem gewogenen Gefäße mit 300 g kaltem Wasser und lässt unter öfterem Umrühren eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Darauf erhitzt man allmählich bis zum Sieden und lässt nach Beginn des Siedens noch $\frac{1}{2}$ Stunde kochen. Man ergänzt das verdampfte Wasser so weit, dass das Gesamtgewicht 210 g beträgt, lässt erkalten und kontrolliert das Gewicht nach dem Erkalten nochmals. Während des Kochens und Erkaltes rührt man öfter um. Man lässt dann absetzen und bringt das Ganze auf ein trockenes Filter. 20 ccm Filtrat = 1 g Wurzel dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

Die zweite allgemeine Methode ist die Bestimmung des alkoholischen Extrakts. Man verfährt folgendermassen:

Alkoholischer Extrakt.

Man benützt ein Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser und verfährt wie bei der Bestimmung des wässrigen Extraktes. Nach dieser Methode, eventuell nach dem D. A. III untersucht man Rad. Rhei (2 Teile Alkohol, 3 Teile Wasser), Rad. Senegae (gleiche Teile Alkohol und Wasser) und Rad. Valerianae (gleiche Teile Alkohol und Wasser).

Eine besondere Methode macht sich nötig für die Brechwurzel.

Radix Ipecacuanhae.

a) Prüfung nach dem D. A. III.

b) Emetinbestimmung (nach Keller).

12 g Ipecacuanhapulver werden im Extraktionsrohre entfettet, mittelst Äther in ein tariertes Medizinglas von 200 ccm Inhalt gespült, der Äther auf 90 g ergänzt und 30 g Chloroform zugesetzt. Nach fünf Minuten giebt man 10 ccm 10prozentiges Ammoniak hinzu und schüttelt die Mischung während einer halben Stunde wiederholt kräftig um; dann setzt man 10 ccm Wasser hinzu und schüttelt 3 Minuten kräftig. 100 g der klaren Lösung = 10 g Droge giesst man ab, destilliert Äther und Chloroform ab, behandelt den Rückstand zur Beseitigung des Chloroforms zweimal mit kleinen Mengen Äther, trocknet im Wasserbade, wiegt und titriert.

1 ccm $\frac{n}{10}$ Säure = 0,0254 g Emetin.

Alle andern Wurzeln, die zur Extraktbereitung benützt werden sollen, untersucht man in ähnlicher Weise unter möglichster Anlehnung an die betreffenden Extraktvorschriften.

G. Wurzelstöcke.

Für die Wurzelstöcke gilt dasselbe, wie für die Wurzeln. Man bestimmt entweder — je nachdem es die Extraktvorschrift verlangt, das wässrige oder das alkoholische Extrakt und zwar genau so, wie es bei den Wurzeln angegeben ist. Eventuell ist die Prüfung nach dem D. A. III vorzunehmen.

Alkoholischer Extrakt bestimmt man bei Rhizoma Calami.

Rhizoma Hydrastis.

a) Alkoholisches Extrakt.

Man verfährt wie unter „Wurzeln“ als allgemeine Methode angegeben.

b) Hydrastin-Bestimmung (nach Keller).

Man führt dieselbe mit 12 g der Droge so aus wie bei der Brechwurzel, statt 120 Äther-Chloroform nimmt man dasselbe Gewicht Äther, dann 10 ccm 10prozentiges Ammoniak und 15 ccm Wasser. 100 g der klaren Flüssigkeit = 10 g Droge werden mit $\frac{1}{2}$ prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt und so weiter verfahren wie unter „Secale cornutum“ angegeben.

Da sich das Hydrastin nicht titrieren lässt, wird dasselbe nur gewogen.

Schluss der Abt.: Vegetabilien.



Wachse.

A. Bienenwachse.

Cera flava.

Da nur von mechanischen Verunreinigungen freies Wachs zuverlässige Zahlen zu liefern vermag, so ist es notwendig, in zweifelhaften Fällen das zu untersuchende Wachs vor allem zu filtrieren.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

Die Bestimmung desselben vermittelt der Mohrschen Senkwage gestaltet sich folgendermassen:

Man lässt das Wageschälchen ausserhalb des in einem Becherglas befindlichen Wassers von 15° C hängen, sodass 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 den im Wasser befindlichen Bügel und bestimmt den Auftrieb (= v), so erhält man das spezifische Gewicht direkt durch Division nach der bekannten Formel

$$s = \frac{p}{v}$$

b) Säurezahl.

3 g Wachs erhitzt man mit 30 ccm Alkohol und titriert um die Ausscheidung des Wachses zu verhüten, heiss mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und Phenolphthaleïn. Die Anzahl der verbrauchten ccm Ka OH mit 28 multipliziert und auf 1 g umgerechnet, ergiebt die Säurezahl.

c) Verseifungszahl.

3 g Wachs übergiesst man mit 30 ccm Alkohol, setzt 30 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und kocht eine Stunde am Rückflusskühler. Man verdünnt darauf noch mit 30 ccm Alkohol und

titriert noch heiss mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphthaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert und auf 1 g umgerechnet ergibt die Verseifungszahl.

d) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

e) Schmelzpunkt.

Man bringt die Substanz in eine beiderseits offene Kapillare von etwa $\frac{1}{2}$ mm lichter Weite und lässt 24 Stunden bei Zimmer-temperatur liegen. Darauf befestigt man das Röhrchen an einem Thermometer, erwärmt ganz allmählich im Dampfbad und nimmt den Grad als Schmelzpunkt an, wo das Wachs in die Höhe steigt. Das Wasser hält man während der Bestimmung in fortdauernder Bewegung.

f) Boraxprobe.

Man kocht 1 g Wachs mit 20 ccm kalt gesättigter Boraxlösung im Reagensglase einmal auf und lässt erkalten. Das Wachs muss sich vollständig wieder abscheiden und die untenstehende Flüssigkeit muss klar erscheinen.

Wir führen die beiden letzten Proben nur dann aus, wenn die anderen Bestimmungen irgendwelche Verdachtsmomente ergeben haben.

g) Prüfung nach dem D. A. III.

Cera alba.

- | | |
|--------------------------------|-----------------------|
| a) Spezifisches Gewicht. | } Wie bei Cera flava. |
| b) Säurezahl. | |
| c) Verseifungszahl. | |
| d) Esterzahl. | |
| e) Schmelzpunkt. | |
| f) Prüfung nach dem D. A. III. | |

B. Pflanzenwachse.

Cera japonica.

a) Schmelzpunkt. }
b) Säurezahl. } Wie bei Cera flava.

c) Verseifungszahl.

Wie bei gelbem Wachs, nur nimmt man 40 ccm Lauge.

d) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

e) Wassergehalt.

10 g trocknet man bei 100° C im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht.

Schluss der Abt.: Wachse.



B.

Präparate.

Aceta.

Acetum aromaticum.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

Das spezifische Gewicht ist mit der Mohrschen Wage bei 15° C zu bestimmen.

b) Essigsäuregehalt.

Man wägt 10 g in einen 100 ccm Kolben, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und titriert 20 ccm unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge. 1 ccm der verbrauchten Lauge = 0,030 g $\text{CH}_3 - \text{COOH}$.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Acetum Digitalis.

- | | | |
|------------------------------------|---|---------------------------|
| a) Spezifisches Gewicht bei 15° C. | } | Wie bei Acetum aromaticum |
| b) Essigsäuregehalt. | | |
| c) Prüfung nach der Ph. G. II. | | |

Acetum Scillae.

- | | | |
|------------------------------------|---|----------------------------|
| a) Spezifisches Gewicht bei 15° C. | } | Wie bei Acetum aromaticum. |
| b) Essigsäuregehalt. | | |
| c) Prüfung nach dem D. A. III. | | |

Schluss der Abt.: Aceta.



Charta.

Charta exploratoria (nach E. Dieterich).

a) Empfindlichkeit.

Man stellt sich 8 Schwefelsäureverdünnungen her, welche 1 Teil SO_3 in 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, bzw. 80 tausend Teilen Wasser und 8 Ammoniakverdünnungen, welche in demselben Verhältnis NH_3 enthalten. Von den mit Filtrierpapier hergestellten Reagenspapieren taucht man je einen Streifen einmal der Reihe nach in die SO_3 bzw. NH_3 Lösungen ein und beobachtet mit welcher Lösung noch ein Farbumschlag eintritt.

Die mit Postpapieren hergestellten Papiere prüft man durch Betupfen mit den genannten Lösungen.

Charta sinapisata (n. E. Dieterich).

a) Senfmehlmenge.

Man löst durch vorsichtiges Schaben mit einem Messer das Senfmehl von 100 qcm ab und wägt.

b) Senfölbestimmung.

Nachdem man das Senfmehl gewogen hat, bringt man es in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, übergießt es mit 50 ccm Wasser von 20–25° C und lässt das gut verschlossene Kölbchen unter öfterem Umschwenken 10 Minuten bei derselben Temperatur stehen. Darauf setzt man 5 ccm Alkohol und 2 ccm Olivenöl hinzu, verbindet mit einem Liebigschen Kühler und legt ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, welches 10 ccm Ammoniakflüssigkeit enthält, vor. Dieses Kölbchen verbindet man vermittelst Röhren und doppeldurchbohrtem Kork mit einem zweiten Kölbchen, welches ebenfalls Ammoniak enthält. Auf diese Weise sind alle Verluste an Senföl ausgeschlossen. Man lässt den Kühler in die vorgelegte Ammoniakflüssigkeit eintauchen und destilliert 25–30 ccm über. Ist die vorgeschriebene Menge

Flüssigkeit übergegangen, so setzt man Silbernitratlösung im geringen Überschuss zu, beschleunigt das Zusammenballen des Schwefelsilbers durch Umschwenken und füllt mit Wasser auf etwa 100 ccm auf. Sollte sich die Flüssigkeit nicht sehr bald klären, so setzt man noch einige ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu. Man sammelt dann das Schwefelsilber auf einem Filter, wäscht solange aus, bis sich im Filter kein Silber mehr nachweisen lässt und verascht nach dem Trocknen das Filter mit dem Inhalt. Nach eingetretener Gewichtskonstanz des auf diese Weise reduzierten Silbers, erhält man durch Multiplikation des Gewichtes desselben mit 0,4938 die Senfölmenge. Man berechnet schliesslich auf % in Bezug auf die Senfmehlmenge.

Schluss der Abt.: Charta.



Emplastra.

Die allgemeine Methode ist die, dass man den Wassergehalt bestimmt.

a) Wassergehalt.

Man trocknet 1 g in einem gewogenen Porzellanschälchen, das möglichst flach gewählt wird, im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

Extracta fluida.

Man zieht nach der allgemeinen Untersuchungsmethode folgende Punkte in Betracht:

a) Identitätsnachweis.

Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

c) Trockenrückstand.

5 g dampft man in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

d) Asche.

Den Trockenrückstand verascht man.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Dieselbe wird bei denen, welche officinell sind, ausgeführt.

Extracta spissa et sicca.

Die allgemeine Methode, diese Extrakte zu untersuchen, ist nach E. Dieterich folgende:

a) Identitätsreactionen.

Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man in einem ausgeglühten und gewogenen Schälchen aus Platin bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

c) Asche.

Das getrocknete Extrakt verascht man.

d) Kaliumkarbonat in 100 Asche.

Die Asche laugt man mit heissem Wasser aus und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Tropaeolin (1:1000) zurück. Die Anzahl der verbrauchten ccm werden mit 0,0345 multipliziert und auf 100 Asche berechnet.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Man führt dieselbe bei denen, welche officinell sind, aus.

Spezielle Methoden wendet man an für die narkotischen Extrakte:

Extractum Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami, Strychni

(nach E. Dieterich).

a) Identitätsreactionen.

Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Alkaloidbestimmung.

Von der „dicken“ Form des Akonit-Belladonna- und Bilsenkrautextraktes löst man 2 g in 3 ccm destilliertem Wasser, von der „trockenen“ reibt man 2 g mit 4 ccm Wasser an. Bei Brechnussextrakt löst man 1 g in 3 ccm Wasser. Die Lösung mischt man, ohne stark zu drücken, mit 10 g grob-gepulvertem reinem Calciumoxyd (CaO aus Marmor), füllt die krümliche Mischung sofort in den Barthelschen Extraktionsapparat und extrahiert sofort $\frac{3}{4}$ —1 Stunde mit Äther. Will man den Soxhletschen oder einen ähnlichen Apparat benutzen, so hat man das Gemisch sofort in eine entsprechende Hülse zu füllen und sofort zu extrahieren. Vorher bringt man aber unter die Patrone einen dichten, mindestens 2 cm hohen Wattepfropfen. Nachdem die Extraktion beendet ist, bringt man den Auszug in eine tiefe Porzellanschale von 10—12 cm Durchmesser, spült das Extraktionskölbchen mit einigen Tropfen Alkohol und etwas Äther nach und lässt den Äther, nachdem man noch 3—5 Tropfen Wasser hinzugesetzt hat, auf dem Wasserbade verdunsten. Den Rückstand löst man in möglichst wenig (etwa 0,5—1 ccm) Alkohol und setzt der Lösung 1—2 ccm Wasser hinzu. Nachdem man die Mischung dann noch mit 1—2 Tropfen Hämatoxylinlösung (1:100 Alkohol) versetzt hat, titriert man mit $\frac{n}{100}$ bzw. bei Extractum Strychni mit $\frac{n}{20}$ Schwefelsäure.

Wegen der Alkalität des Glases ist eine Titration in Glasgefäßen zu vermeiden.

Es entsprechen 1 ccm $\frac{n}{100}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,00289$ Atropin,
 $= 0,00289$ Hyoscyamin,
 $= 0,00533$ Akonitin,

1 ccm $\frac{n}{20}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,0182$ Strychnin u. Brucin
 (zu gleichen Teilen).

Extractum Opii (nach E. Dieterich).

a) Alkaloidbestimmung.

Man löst 3 g in 40 g Wasser vermischt aber unter Vermeidung unnötigen Schüttelns mit 2 ccm Normal-Ammoniak und filtriert sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 30 g des Filtrates = 2,0 Opiumextrakt behandelt man weiter, wie unter Opium angegeben wurde.

Die gefundene Morphinzahl entspricht 2,0 Opiumextrakt und giebt mit 30 multipliziert die Morphinprocente des respektiven Opiums.

b) Identitätsnachweis.

Siehe allgemeine Methode.

Weitere spezielle Methoden machen sich nötig für:

Extractum Ferri pomatum.

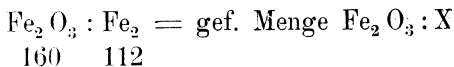
a) Aschebestimmung.

2 g Extrakt verascht man in einem Tiegel, glüht bis konstantes Gewicht eingetreten ist und wiegt.

b) Eisenbestimmung.

Man löst die ausgelaugte Asche in 5—10 ccm Salzsäure, kocht mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt auf 100 ccm. Die Lösung filtriert man durch ein trockenes Filter. 50 ccm des Filtrats versetzt man mit Ammoniak in geringem Überschuss und erhitzt die Mischung so lange, bis sich alles Eisen abgeschieden hat. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht des gefundenen Eisenoxyds mit 0,7 multipliziert ergibt das Eisen.

Oder man berechnet nach dem Ansatz:



Extractum Malti (nach E. Dieterich).

- | | |
|------------------------------------|--|
| a) Verlust bei 100 ° C. | } Man verfährt, wie bei
der allgemeinen
Methode angegeben ist. |
| b) Aschebestimmung. | |
| c) Kaliumkarbonat auf 100 Asche. | |
| d) Dextrin- und Maltosebestimmung. | |

Man löst 5 g Malzextrakt in 25 ccm Wasser, versetzt die Lösung im langsamen Strahl mit 400 g absolutem Alkohol unter Umrühren und stellt 24 Stunden zum Absetzen beiseite. Man filtriert darauf die klar gewordene Flüssigkeit, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn durch zweimaliges Aufgiessen von absolutem Alkohol nach. Man löst ihn sodann in etwa 60 ccm Wasser, kocht die Lösung auf, filtriert sie und bringt sie nach dem Abkühlen auf 100 ccm. Diese Dextrin-Maltoselösung benützt man zu folgenden Bestimmungen:

Man erhitzt 50 ccm davon mit 4 ccm Salzsäure von 25 % HCl-Gehalt in einem Becherglase von etwa 100 ccm Inhalt mit aufgelegtem Uhrglase 3 Stunden lang im Wasserbade unter lebhaftem Kochen des Wassers und zwar so, dass das Becherglas bis zum Rande in das Wasser eingesenkt ist. Darauf setzt man das Erhitzen nach Entfernung des Uhrglases noch 1/2 Stunde fort, kühlt die Flüssigkeit ab, neutralisiert sie mit Natronlauge und füllt sie wieder auf 50 ccm auf. 25 ccm dieser Flüssigkeit (findet man über 10 % Dextrin, so empfiehlt es sich, den Versuch mit 20 ccm zu wiederholen), verwendet man sodann zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers nach Allihn.*) Aus dem erhaltenen Kupferwerte findet man die Menge des Traubenzuckers nach der Allihnschen Tabelle.

Man verwendet 25 ccm der obigen Dextrin-Maltoselösung zur gewichtsanalytischen Bestimmung der mitgefüllten Maltose nach Soxhlet**), findet nach der Weinschen Tabelle die Maltose und berechnet letztere durch Division mit 0,95 auf Traubenzucker. Aus der Differenz beider Traubenzuckermengen findet man durch Multiplikation mit 0,9 das Dextrin.

Die im Malzextrakte enthaltene Gesamtmaltose bestimmt man, indem man 1,0 : 100 ccm löst und 25 ccm davon zur gewichtsanalytischen Maltosebestimmung nach Soxhlet***) benützt.

*) Schmidt, organ. Chemie. II. Aufl. S. 755.

**) Schmidt, organ. Chemie. II. Aufl. S. 780.

***) Schmidt, organ. Chemie. II. Aufl. S. 780.

Extractum Tamarindorum (ad decoctum & partim saturatum, nach E. Dieterich).

- a) Verlust bei 100° C.
 - b) Aschebestimmung.
 - c) Kaliumkarbonat in 100 Asche.)
 - d) Weinsäure.
- } Man verfährt nach der
} allgemeinen Methode.

Man löst 2 g in 400 ccm destilliertem Wasser, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit wässriger $\frac{n}{2}$ Kalilauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm $KaOH$ mit 0,0375 und Berechnung auf Prozente, erhält man die vorhandene freie Säure.

Schluss der Abt.: Extracta.



Ferrum, Ferro-Manganum et Manganum.

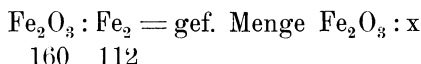
Ferrum albuminatum solubile.

a) Löslichkeit.

2 g löst man durch Anreiben und öfteres Umschütteln in einer Mischung aus 0,8 g Natronlauge (1,17 spez. Gew.) und 100 g Wasser. Es muss vollständige Lösung eintreten.

b) Eisenbestimmung.

2 g verascht man in einem ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel, laugt die Asche mit heissem Wasser gut aus, bringt den Rückstand in die Schale zurück, trocknet, glüht, lässt erkalten und wägt. Der Rückstand ist Eisenoxyd. Durch Multiplikation mit 0,7 und Umrechnung auf 100 erhält man den Eisengehalt in Prozenten. Oder man berechnet nach dem Ansatz:



Ferrum albuminatum cum Natrio citrico.

a) Löslichkeit.

Man löst 2,8 g durch öfteres Umschütteln in 100 cem kaltem Wasser, die Lösung muss eine vollständige, aber trübe sein.

b) Eisenbestimmung.

Wie bei Ferrum albuminatum solubile.

Ferrum peptonatum.

a) Löslichkeit.

Man löst 1,6 g durch Kochen in 100 cem Wasser. Die Lösung muss völlig klar sein.

b) Eisenbestimmung.

Wie bei Ferrum albuminatum solubile.

Ferrum oxydatum saccharatum 10 %.

a) Löslichkeit.

2,2 g löst man in 100 cem warmen Wassers. Die Lösung muss völlig klar sein.

b) Eisenbestimmung.

Wie bei Ferrum albuminatum solubile.

Ferrum saccharatum 3 % (D. A. III).

Die gewichtsanalytische Methode, wie sie bei Ferrum albuminatum solubile beschrieben ist, ist einfacher, als die massanalytische des D. A. III und liefert genauere Resultate.

Ferro manganum peptonatum.

a) Löslichkeit.

4 g löst man durch Kochen in 100 ccm Wasser. Die Lösung muss völlig klar sein.

b) Aschebestimmung (Glührückstand).

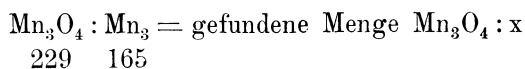
Man verascht 1 g und glüht so lange, bis nach dem Erkalten konstantes Gewicht eingetreten ist.

c) Eisenbestimmung.

Nachdem man den Glührückstand gewogen hat, löst man ihn in möglichst wenig starker Salzsäure, verdünnt die Lösung auf etwa 100 ccm, kocht einige Minuten mit einigen Tropfen Salpetersäure, um etwa reduziertes Eisen wieder zu oxydieren, neutralisiert annähernd mit kohlensaurem Natron und übersättigt dann mit essigsäurem Natron. Die Lösung kocht man so lange, bis sich das Eisen vollständig abgeschieden hat. Man filtriert den Niederschlag ab, löst ihn nochmals in möglichst wenig Salzsäure und fällt wieder, wie oben angegeben ist. Man sammelt den Niederschlag jetzt auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht ihn mit heissem Wasser gut aus, trocknet, glüht, lässt erkalten und wägt. Das Gewicht des Eisenoxyds mit 0,7 multipliziert und auf 100 berechnet giebt die Procente Eisen.

d) Manganbestimmung.

Die vereinigten Filtrate dampft man auf etwa 100 ccm ein, setzt der heissen Flüssigkeit soviel Bromwasser hinzu, dass sie stark darnach riecht und kocht die Mischung so lange, bis sich alles Brom wieder verflüchtigt hat. Nachdem das gebildete Permanganat durch einige Tropfen Alkohol reduziert worden ist, filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit heissem Wasser sorgfältig aus, trocknet, glüht, lässt erkalten und wägt. Das Mangan berechnet man nach dem Ansatz



229 165

Ferro-Manganum saccharatum.

a) Löslichkeit.

Man löst 6 g in 100 ccm warmen Wassers. Die Lösung muss völlig klar sein.

b) Aschebestimmung (Glührückstand).	} Wie bei Ferro-	
c) Eisenbestimmung.		} Manganum pep-
d) Manganbestimmung.		

Manganum saccharatum.

a) Löslichkeit.

Wie bei Ferrum saccharatum.

b) Aschebestimmung (Glührückstand).

1 g verascht man und glüht bis zum konstanten Gewicht.

c) Manganbestimmung.

Den obigen Glührückstand löst man in möglichst wenig starker Salzsäure, verdünnt auf 160 ccm, neutralisiert annähernd mit kohlen-säurem Natron und setzt der heissen Flüssigkeit soviel Bromwasser hinzu, dass sie stark danach riecht und kocht die Mischung so lange bis sich alles Brom wieder verflüchtigt hat. Nachdem das gebildete Permanganat durch einige Tropfen Alkohol reduziert worden ist, filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit heissem Wasser sorgfältig aus, trocknet, glüht, lässt erkalten und wägt. Die Berechnung geschieht nach dem oben, unter Ferro-Manganum peptonatum angegebenen Ansatz.

Schluss der Abt.: Ferrum, Ferro-Manganum u. Manganum.



Hydrargyrum extinctum

(n. E. Dieterich).

Mikrometrische Messung.

Man bringt eine kleine Menge der Quecksilberverreibung auf einen Objektträger, tropft einen Tropfen flüssiges Paraffin darauf und mischt beides durch vorsichtiges Reiben mit dem Deckgläschen. Die Messung selbst nimmt man am besten bei einer Vergrößerung von 590 vermittelt eines Okularmikrometers von 5 mm vor. Bei dieser Vergrößerung entspricht 1 Teilstrich des Okularmikrometers ($5 \text{ mm} = 100 \text{ Teilstriche} = 0,00135 \text{ mm} = 1,35 \mu$).

Man misst die grössten Quecksilberkugeln und giebt die Maximalzahl als Norm an.

Quecksilberbestimmung.

1 g übergiesst man in einem kleinen gewogenen Becherglas mit einer Mischung aus 60 g Äther, 5 g Spiritus und 6–8 Tropfen Salzsäure. Man erwärmt gelinde bis zur Lösung, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und lässt absitzen. Die Flüssigkeit giesst man vorsichtig von dem metallischen Schlamm ab, wäscht diesen mit derselben Mischung und schliesslich mit Äther aus. Man trocknet das Becherglas bei 30–40° C und wägt.

Infusum Sennae compositum.


a) Prüfung nach dem D. A. III.

b) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man in einem Schälchen im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht aus.

Liquor Aluminium acetici.

a) Prüfung nach dem D. A. III.



Liquores Ferri et Ferro-Mangani.

Liquor Ferri acetici.

a) Prüfung nach dem D. A. III.

Den Eisengehalt bestimmt man so, wie im Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben ist. Statt aber die mit 1 ccm Salzsäure versetzten 2 ccm sofort mit 20 ccm Wasser zu verdünnen, erhitzt man das Gemisch zunächst einmal zum Sieden und verfährt dann weiter wie im Arzneibuch angegeben ist.

Versäumt man das Erhitzen, so findet man leicht zu wenig Eisen.

Liquor Ferri albuminati D. A. III.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

b) Reaction.

Man nimmt mit Postpapier hergestelltes Reagenspapier, bringt mit einem Glasstabe einen Tropfen des Liquors auf das Papier und lässt einige Sekunden einwirken.

c) Eisengehalt.

50 g verdampft man in einem Platinschälchen zur Trockne. Den Rückstand behandelt man zum Zwecke der Eisenbestimmung, wie Ferrum albuminatum cum Natrio citrico.

Den Eisengehalt bestimmen wir nur dann, wenn das spezifische Gewicht abnorm ist.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Liquor Ferri albuminati (klar versüsst, trübe unversüsst oder versüsst).

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.	} Wie bei Liquor Ferri albuminati D. A. III.
b) Reaction.	
c) Eisengehalt.	

d) Trockenrückstand.

Man dampft 10 g im gewogenen Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

Liquor Ferri oxychlorati.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

b) Salzsäuregehalt.

10 g verdünnt man in einem 200 ccm fassenden Kolben mit 150 ccm Wasser, versetzt die Mischung mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ Ammoniakflüssigkeit, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert. 100 ccm des Filtrates versetzt man mit einigen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung (1:100) und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ Ammoniak geben mit 0,01825 multipliziert und auf 100 g Liquor umgerechnet die Procente Salzsäure.

c) Eisengehalt.

10 g bringt man in einen ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel, setzt einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu, dampft im Wasserbade zur Trockne und glüht. Das Eisen bleibt als Eisenoxyd zurück und wird als solches gewogen. Durch Multiplikation des Eisenoxyds mit 0,7 und Umrechnung auf 100 g erhält man die Procente Eisen.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Liquor Ferri peptonati (unversüsst oder versüsst).

- | | |
|------------------------------------|--|
| a) Spezifisches Gewicht bei 15° C. | } Wie bei Liquor
Ferri albuminati
D. A. III. |
| b) Reaction. | |
| c) Eisengehalt. | |
- d) Trockenrückstand. Wie bei Liquor Ferri albuminati.

Liquor Ferro-Mangani peptonati (unversüsst oder versüsst).

- | | |
|---------------------------------------|---|
| a) Spezifisches Gewicht
bei 15° C. | } Wie bei Liquor Ferri
albuminati D. A. III. |
| b) Reaction. | |
- c) Eisen- und Manganbestimmung.

Man verdampft 20 g in einem Platinschälchen und behandelt den Rückstand wie unter Ferro-Manganum peptonatum angegeben ist.

d) Trockenrückstandsbestimmung. Wie bei Liquor Ferri albuminati.

Liquor Ferro-Mangani saccharati.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

b) Reaction.

Man titriert 1 g nach dem Verdünnen mit Wasser mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Lackmus als Indikator. Es müssen 2—4 Tropfen Säure verbraucht werden.

c) Eisen- und Manganbestimmung.

Man verdampft 20 g in einem Platinschälchen und behandelt den Rückstand wie unter Ferro-Manganum peptonatum angegeben worden ist.

d) Trockenrückstand.

10 g dampft man in einem Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

Schluss der Abt.: Liquores Ferri et Ferro-Mangani.



Oxymel Scillae (simplex et decemplex).

a) Essigsäure.

10 g verdünnt man auf 100 ccm, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indikator hinzu und titriert mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge. 1 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge entspricht 0,03 g Essigsäure.

Pulveres (nach E. Dieterich).

a) Mikrometrische Messung.

Alle Pflanzenpulver werden auf gleiche Weise untersucht. Man bringt eine Kleinigkeit des betreffenden Pulvers auf den Objektträger, fügt einen Tropfen flüssiges Paraffin hinzu und reibt mit dem aufgedeckten Deckgläschen vorsichtig, bis eine gleichmässige Verteilung eingetreten ist. Man misst nun mit einem Okularmikrometer von 5 mm in 100 Teilstriche bei einer Vergrösserung von 590. 1 Teilstrich bei 590facher Vergrösserung = 0,00135 mm = 1,35 μ . Als Norm gelten die Maximalwerte.

b) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

c) Asche.

Den obigen Trockenrückstand verascht man und glüht so lange, bis nach dem jedesmaligen Erkalten im Exsiccator konstantes Gewicht eingetreten ist.

d) Kaliumkarbonat in 100 Asche.

Man laugt die Asche mit heissem Wasser aus, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht Schälchen und Filter mit heissem Wasser nach. Das Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Tropäolinlösung (1:100) und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure. 1 ccm $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure entspricht 0,0345 g K_2CO_3 . Die gefundene Menge K_2CO_3 ist auf 100 Asche umzurechnen.

Schluss der Abt.: Pulveres.



Pulpa Tamarindorum depurata D. A. III

(nach E. Dieterich).

a) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man in einem gewogenen Platinschälchen im Trockenschrank bei 100° C, bis zum konstanten Gewicht.

b) Asche.

Den obigen Trockenrückstand verascht man und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator konstantes Gewicht eingetreten ist.

c) Cellulose.

Man löst 2 g in 50 g heissem Wasser, filtriert durch ein gewogenes Filter und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Den Rückstand trocknet man bei 100° C und wägt. Das Filtrat sammelt man in einem 200 ccm Kölbchen und füllt dasselbe nach dem Erkalten bis zur Marke auf.

d) Säure.

100 ccm des obigen Filtrats versetzt man mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge. 1 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge entspricht 0,0375 g Weinsäure.

Das Deutsche Arzneibuch lässt 2 g Mus mit 50 ccm heissem Wasser schütteln und von dem Filtrate 25 ccm mit Normal-Kalilauge titrieren. Verfäht man nach unseren Angaben, so ist die Endreaction viel deutlicher. Hierdurch und durch die Verwendung von $\frac{n}{2}$ Kalilauge werden die Fehlergrenzen kleiner.

e) Zucker.

25 ccm Filtrat neutralisiert man mit Natronlauge und bestimmt dann den Invertzucker nach Allihn.*)

Asche, Cellulose, Säure und Zucker sind auf das ungetrocknete, wasserhaltige Produkt zu berechnen.

Pulpa Tamarindorum depurata

concentrata.

Wie Pulpa Tamarindorum depurata D. A. III.

*) E. Schmidt, org. Chemie, II. Aufl., S. 761.

Sapones.

Sapo kalinus ad spiritum saponatum.

a) Gesamtalkali (nach Geissler).

Man löst 1 g Seife in 30 ccm Alkohol von 96 %, setzt 5 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure hinzu und erwärmt so lange, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Ist die Lösung wieder erkaltet, so titriert man den Überschuss an Schwefelsäure mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge unter Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indikator zurück. Die verbrauchten ccm H_2SO_4 mit 5,6 multipliziert, ergeben das Gesamtalkali.

b) Löslichkeit.

Man bereitet sich nach folgender Vorschrift einen Seifenspiritus;

10,0 Seife

30,0 Weingeist von 90 %

20,0 Wasser

erhitzt man im Wasserbade so lange bis sich alles gelöst hat. Die Lösung muss nach der Filtration klar bleiben.

Sapo kalinus D. A. III.

a) Prüfung nach dem D. A. III.

b) Gesamtalkali (nach Geissler).

Wie bei Sapo kalinus ad spiritum saponatum.

Sapo medicatus D. A. III.

a) Prüfung nach dem D. A. III.

Mit Ausnahme der Prüfung auf freies Alkali.

b) Freies Alkali (nach K. Dieterich).

1 g zerriebene Seife übergießt man mit einem Gemisch von 15 ccm Spiritus (90 %) und 15 ccm Wasser und lässt unter öfterem Umschütteln 1 Stunde kalt stehen. Man filtriert und setzt dem Filtrat einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu. Es darf im höchsten Falle eine schwache Rosafärbung aber keine Rotfärbung eintreten.

Sapo oleīnicus ad spiritum saponatum.

a) Gesamtalkali (nach Geissler).

Wie bei Sapo kalinus ad spiritum saponatum.

b) Löslichkeit.

Man bereitet sich nach folgender Vorschrift einen Seifenspiritus:

- 15,0 Oleïnseife
- 50,0 Weingeist von 90 %
- 35,0 destilliertes Wasser

lässt man unter öfterem Schütteln so lange bei 15—20° C stehen, bis sich die Seife gelöst hat. Die Lösung muss nach der Filtration klar bleiben.

Sapo stearïnicus ad Opodeldok.

a) Gesamtalkali.

Wie bei Sapo kalinus ad Spiritum saponatum.

b) Erstarrungsprobe und Löslichkeit.

Man stellt sich nach folgender Vorschrift einen Opodeldok her:

- 35,0 Stearinseife
- 20,0 Kampfer
- 885,0 Weingeist von 90 %

lässt man bei 15°—20° C mindestens 12 Stunden stehen, erhitzt dann im Wasserbad, bis sich die Seife gelöst hat, filtriert sodann und setzt dem Filtrat

- 4,0 Thymianöl,
- 6,0 Rosmarinöl,
- 50,0 Ammoniakflüssigkeit und
- q. s. Weingeist von 90 %

hinzu, dass das Gesamtgewicht 1000,0 beträgt. Der möglichst schnell abgekühlte Opodeldok darf beim Stehen keine Sternchen abscheiden und muss völlig erstarren.

Sapo stearïnicus durus ad suppositoria.

a) Gesamtalkali.

Wie beim Sapo kalinus ad spiritum saponatum.

b) Erstarrungsprobe und Löslichkeit.

Man stellt sich nach folgender Vorschrift Suppositorien her:

6,0 harte Stearinseife und 94,0 Glycerin vermischt man, erhitzt bis zur Lösung im Dampfbad, ergänzt das verdunstete Wasser und giesst in Formen.

Die Stuhlzäpfchen müssen hart, fast durchsichtig und nicht schmierig sein. Letztere Eigenschaft lässt darauf schliessen, dass zu wenig Alkali vorhanden ist.



Succus.

Succus Juniperi D. A. III (nach E. Dieterich).

a) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man im Platinschälchen bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

b) Asche.

Den Trockenrückstand verascht man und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exiccator konstantes Gewicht eingetreten ist.

c) Kaliumcarbonat in 100 Asche.

Die Asche laugt man mit heissem Wasser aus und titriert das Filtrat mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Tropaeolin (1:100) die Anzahl der verbrauchten ccm Schwefelsäure mit 0,0345 multipliziert und auf 100 Asche berechnet giebt die Procente K_2CO_3 .

d) Zucker.

1 g löst man zu 100 ccm und benützt 25 ccm zur Bestimmung des Zuckers nach der Allihnschen Methode.*)

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Succus Liquiritiae depuratus D. A. III.

a) Chlorammoniumprobe.

2 g löst man in 10 g Wasser und versetzt die Lösung mit 1 g Chlorammonium. Nach 2 Stunden darf sich nur ein sehr geringer Bodensatz gebildet haben.

b) Glycyrrhizin.

5 g löst man in 50 g Wasser, filtriert die Lösung, wäscht das Filter mit Wasser nach und versetzt das Filtrat mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure. Den Niederschlag sammelt man auf einem kleinen Filter, wäscht ihn gut aus, löst ihn in Ammoniak, filtriert die Lösung, dampft das Filtrat in einer gewogenen Schale ein und trocknet den Rückstand bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

*) E. Schmidt, organ. Chemie, II. Aufl., S. 761.

Succus Sambuci (nach E. Dieterich).

- | | |
|---------------------------------|-------------------------------|
| a) Verlust bei 100° C. | } Wie bei Succus
Juniperi. |
| b) Asche. | |
| c) Kaliumkarbonat in 100 Asche. | |
| d) Zucker. | |

Tincturae.

Die allgemeine Methode, nach der wir alle Tinkturen untersuchen, ist folgende:

- a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.
b) Trockenrückstand.

10 g dampft man in einem (ausgeglühten) gewogenen Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

- c) Säurezahl (nach K. Dieterich).

1 g Tinctur vermischt man mit 200 ccm 90% Spiritus und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge und Phenolphthalein. Die Anzahl der verbrauchten ccm Ka OH mit 5,6 multipliziert, ergibt die Säurezahl.

- d) Verseifungszahl (nach K. Dieterich).

3 g der betreffenden Tinctur versetzt man mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge, kocht offen eine Stunde auf dem Dampfbad und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 500 ccm Wasser auf und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Bei stark gefärbten Lösungen verdünnt man auf 1 Liter.

Eine Filtration ist nicht vorzunehmen.

Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert giebt die Verseifungszahl.

Man berechnet auf 3 g, nicht auf 1 g.

- e) Verhältniszahl (nach K. Dieterich).

Die Säurezahl nimmt man als Einheit an, mit welcher man in die Verseifungszahl dividiert und so das Verhältnis 1:x ausdrückt.

Ausser diesen Bestimmungen machen sich noch Alkaloidbestimmungen nötig und zwar bei:

Tinctura Opii simplex und crocata.

Morphingehalt (nach E. Dieterich).

50,0 Opium-Tinctur (simplex oder crocata) dampft man in tariertter Schale auf dem Wasserbad auf 15,0 ein, verdünnt mit Wasser bis zum Gewicht von 38,0, versetzt diese mit 2 ccm Normal-Ammoniak, mischt durch einmaliges Schütteln und filtriert sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 ccm Durchmesser. 32 g dieses Filtrates = 40 g Tinctur, behandelt man nun weiter wie unter Opium angegeben wurde. Das Gewicht des Morphins mit 2,5 multipliziert ergibt den Morphingehalt der Tinctur nach Prozenten, mit 26,5 multipliziert erhalten wir die Morphinprocente des betreffenden Opiums.

Tinctura Strychni.

Alkaloidbestimmung (nach E. Dieterich).

50 g dampft man in einer Porzellanschale zur Trockne. Den Rückstand behandelt man folgendermassen: Man löst ihn in 3 ccm Wasser, die Lösung mischt man, ohne stark zu drücken mit 10 g grobgepulvertem reinem Calciumoxyd (Ca O aus Marmor), füllt die krümliche Mischung sofort in den Barthelschen Extraktionsapparat und extrahiert sofort $\frac{3}{4}$ —1 Stunde mit Äther. Will man den Soxhletschen oder einen ähnlichen Apparat benutzen, so hat man das Gemisch sofort in eine entsprechende Hülse zu füllen und sofort zu extrahieren. Vorher bringt man aber unter die Patrone einen dichten, mindestens 2 cm hohen Wattepfropfen. Nachdem die Extraktion beendet ist, bringt man den Auszug in eine tiefe Porzellanschale von 10—12 cm Durchmesser, spült das Extraktionskölbchen mit einigen Tropfen Alkohol und etwas Äther nach und lässt den Äther, nachdem man noch 3—5 Tropfen Wasser zugesetzt hat, auf dem Wasserbade verdunsten. Den Rückstand löst man in möglichst wenig (etwa 0,5—1 ccm) Alkohol und setzt der Lösung 1—2 ccm Wasser hinzu. Nachdem man die Mischung dann noch mit 1—2 Tropfen Hämatoxylinlösung (1:100 Alkohol) versetzt hat, titriert man mit $\frac{n}{20}$ Schwefelsäure.

Wegen der Alkalität des Glases ist eine Titration in Glasgefässen zu vermeiden.

1 ccm $\frac{n}{20}$ Schwefelsäure entspricht 0,0182 g Alkaloid (Brucin und Strychnin zu gleichen Teilen).

Schluss der Abt.: Tincturae.



Unguenta

(nach E. Dieterich).

Mikrometrische Messung.

Man befreit eine möglichst geringe Menge der zu untersuchenden Salbe mit Petroläther auf dem Objektträger vom Fett.

Die zurückbleibende Substanz bettet man in flüssiges Paraffin und verteilt durch gelindes Reiben mit dem Deckgläschen möglichst fein. Man bringt das Präparat unter ein Mikroskop und stellt die Maximalgrösse der einzelnen Teilchen fest. Zum Messen bedient man sich eines Okularmikrometers 5 mm = 100 Teilstriche bei 590facher Vergrösserung. 1 Teilstrich = 0,00135 mm = 1,35 μ .

Bei

Unguentum Hydrargyri cinereum

bestimmen wir ausser der Maximalgrösse der Hg-Kugeln noch den:

Quecksilbergehalt.

1 g übergiesst man in einem kleinen gewogenen Becherglas mit einer Mischung aus 60 g Äther, 5 g Spiritus und 6—8 Tropfen Salzsäure. Man erwärmt gelinde bis zur Lösung der Salbe, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und lässt absitzen. Die Flüssigkeit giesst man vorsichtig von dem metallischen Schlamm ab, wäscht diesen mit derselben Mischung und schliesslich mit Äther aus. Man trocknet das Becherglas bei 30—40° C und wiegt.

Schluss der Abt.: Unguenta.



Schluss der Abt.: Untersuchungsmethoden.

Abteilung III.

Erfahrungen und praktische Versuche auf dem Gebiete der Elektrotechnik

aus den Anlagen der

Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden.

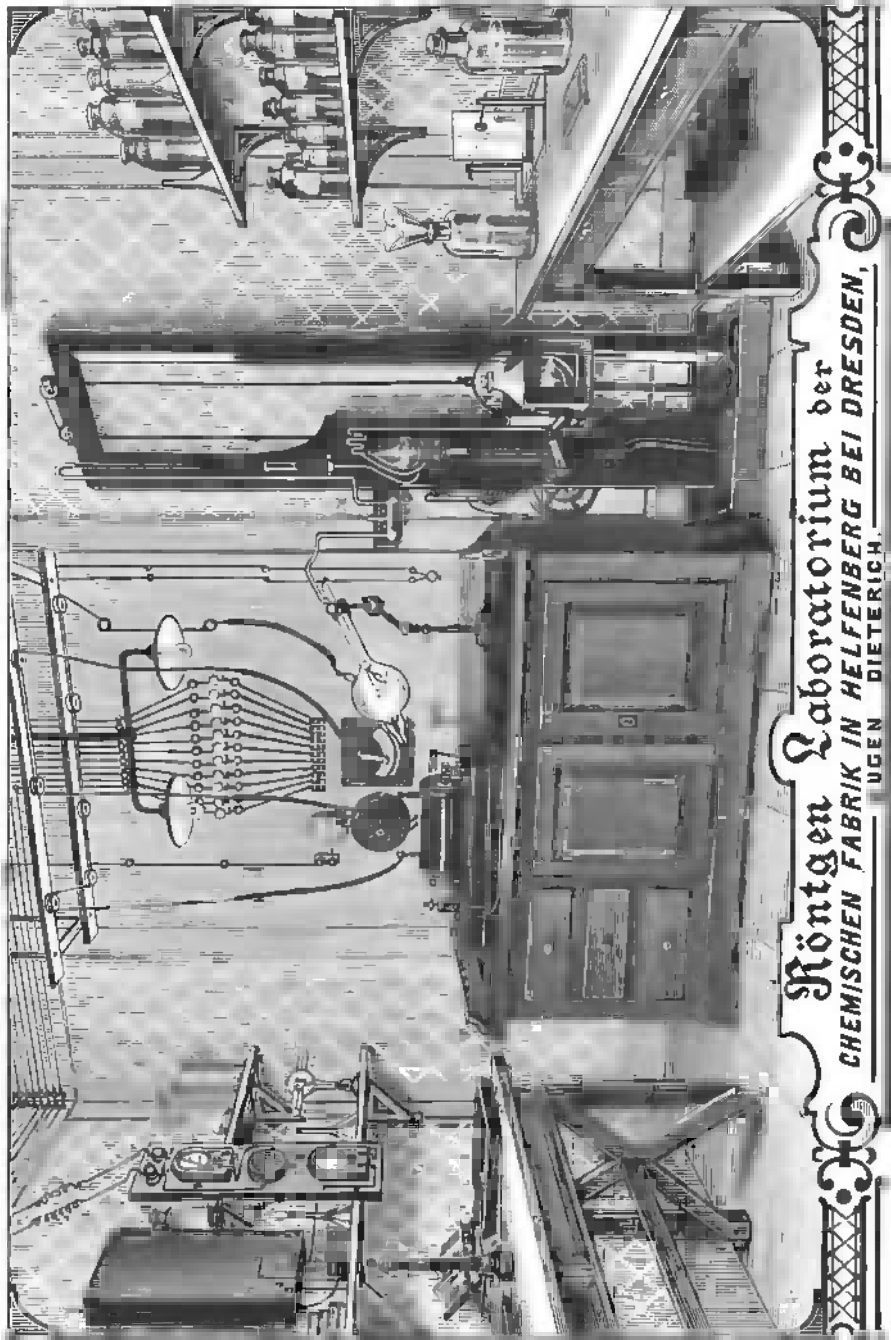
Eugen Dieterich.

Zusammengestellt und bearbeitet

von

Hans Dieterich.





Röntgen Laboratorium der
CHEMISCHEN FABRIK IN HELFENBERG BEI DRESDEN,
UGEN DIETERICH.



Aufgenommen im Laboratorium der Chem. Fabrik in Helfenberg bei Dresden im Novbr. 1896.
Funkeninductor 20 cm, Sp. c. 5000 Volt. Expositionsdauer 3 Min.
Männerhand. Der Zeigefinger ist gequetscht.



Aufgenommen im Laboratorium der Chem. Fabrik in Helfenberg bei Dresden im Novbr. 1896.
Funkeninductor 20 cm, Sp. c. 5000 Volt. Expositionsdauer 3 Min.

Damenhand.



Aufgenommen im Laboratorium der Chem. Fabrik in Helfenberg bei Dresden im Novbr. 1896.

Funkeninductor 20 cm, Sp. e. 5000 Volt. Expositionsdauer 3 Min.

Damenhand.



Aufgenommen im Laboratorium der Chem. Fabrik in Helfenberg bei Dresden im Novbr. 1896.
Funkeninductor 20 cm, Sp. e. 5000 Volt. Expositionsdauer 3 Min.

Damenfuss.



Aufgenommen im Laboratorium der Chem. Fabrik in Helfenberg bei Dresden im Novbr. 1896.
Funkeninductor 20 cm, Sp. e. 5000 Volt. Expositionsdauer 3 Min.

Damenfuss mit Überbein.

Die im nachstehenden veröffentlichten Erfahrungen sind einestheils aus Mängeln hervorgegangen, die im Betriebe mit elektrischen Schwach- und Starkströmen in der Helfenberger Anlage mit der Zeit sich herausgestellt haben, andererseits aber fassen sie auf Anregungen, welche die elektrotechnische Litteratur dem Schreiber dieses dazu gegeben hat.

In den Vereinigten Staaten Nord-Amerikas ist es schon seit Jahren Gebrauch, dass man Schwachstrom-Anlagen — Klingel-Kontroll- und Feuerwehr-Signale etc. — nicht wie bei uns mit Primär-Elementen — Leclanché, Meidinger etc. — betreibt, sondern mit den vorhandenen Starkstromleitungen.

Es ist nicht zu verkennen, dass es Vorteile bietet, wenn man nur mit einem Generator — in diesem Falle den vorhandenen Starkströmen — und nicht mit vielen derselben — in diesem letzteren Falle den Primär-Elementen — zu rechnen hat. Die Unterhaltungskosten werden durch dieses Verfahren einerseits bedeutend verringert, wenn man in Berücksichtigung zieht, dass das Unterhalten und 2—3 monatliche Umsetzen der nassen Primär-Elemente in Wegfall kommt, auf der anderen Seite aber darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Installation einer Schwachstromanlage, welche direkt an das Starkstromnetz angeschlossen werden soll, weit kostspieliger ist, als eine solche mit Primär-Element-Betrieb.

Das „Warum“ habe ich am 26. Januar 1895 in einer kurzen, nachstehend abgedruckten Notiz in der Elektrotechnischen Zeitung 1895 Heft 6 Seite 98 niedergelegt.

Man kann, wie daraus deutlich hervorgeht, für direkt an Starkstromnetze angeschlossene Schwachstrombetriebe nicht die gewöhnliche und bisher übliche Installation zur Anwendung bringen, sondern hat in diesem Fall auf eine ebenso gute Isolation gegen die Erde zu achten, als wie bei reinen Starkströmen, will man seine Accumulatoren nicht direkt an die Erde legen.

Die Notiz in der Elektrotechnischen Zeitschrift lautet wörtlich folgendermassen:

Anschluss der Klingelleitungen an die Lichtleitungen.

An die Redaktion der „Elektrotechnischen Zeitschrift“.

Die „Fortschritte der Industrie“ bringen in ihrer Nr. 4 vom 24. Januar d. J. unter Angabe der „Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie“ als Quelle eine kurze Notiz, dass man neuerdings in Amerika den Betrieb der Klingelanlagen dadurch erleichtere, dass man die Stromkreise der Glockenanlagen an jene der Lichtleitungen unter Vorschaltung entsprechender Widerstände anschliesse und auf diese Weise das umständliche Umsetzen der Batterien erspare.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, dass jenes Verfahren keineswegs so neu ist, als wie aus der vorstehend angezogenen Notiz der „Fortschritte der Industrie“ hervorgeht. Ich habe über Jahr und Tag in der „Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden, Eugen Dieterich“ sämtliche Klingelleitungen an das Starkstromnetz — Gleichstrom bei 65 V — unter Vorschaltung einer entsprechenden Glühlampe als Widerstand angeschlossen gehabt. Ich habe sogar Versuche gemacht, jenen für Lichtzwecke bestimmten Strom, gleichfalls unter Vorschaltung eines entsprechenden Lampenwiderstandes, zum Telephonieren zu benutzen. Es bewährte sich bei der Telephonie der Strom der Bleiaccumulatoren vorzüglich, konnte aber während der Ladung der Accumulatoren nicht benutzt werden, weil bei Inbetriebsetzung der Dynamomaschinen im Telephon zu viel Nebengeräusche entstanden. Beispielsweise konnte man das Schleifen der Bürsten auf dem Kollektor deutlich vernehmen. Diese Nebengeräusche machten sich nicht nur an der betreffenden, direkt angeschlossenen Endstation bemerkbar, sondern verbreiteten sich durch den Klappenschrank auf das ganze Telephonnetz. Dagegen bewährte sich für die reinen Klingelanlagen sowohl der direkte Maschinen- wie auch der Accumulatorenstrom ausserordentlich. Als einzigen Übelstand habe ich den durch die Klingelleitungen vermehrten Erdschluss in der Lichtenanlage zu beobachten gehabt, welcher durch die minder gute Isolation der Glockendrähte bedingt wurde.

Als in der genannten Fabrik die Spannung der Lichtenanlage von 65 V auf 120 V erhöht wurde, habe ich die Anschlüsse der Glockenleitungen an die Stromkreise der Lichtleitungen wieder entfernen lassen, um die Vermehrung des durch die Accumulatoren bestehenden Erdschlusses, welche mit der erhöhten Spannung voraussichtlich proportional gewachsen wäre, zu umgehen; es war dies um so empfehlenswerter, als die Klingelleitungen in besagtem Falle nur aus genagelten Wachs- und Asphaltdrähten bestanden. Als Stromquelle für die Glocken

wurden dann wieder Batterien, aus Leclanché-Elementen bestehend, benutzt.

Es ist jedoch zweifelsohne ein in die Augen stechender Vorteil, die Glocken auch von der Starkstromanlage betreiben zu können; jedenfalls aber muss dann auf die Isolation der Klingelleitungen ebenso viel Gewicht gelegt werden, als wie bei den für Licht bestimmten Leitungen.

Das Annageln von Drähten, wie es bei Anlagen der Glockenleitungen zur Regel geworden ist, sei es nun gewöhnlicher Wachs- oder Asphaltdraht, oder wirklich ein mit einer Kautschukschicht überzogener Draht, wäre dann als durchaus unzulässig zu erklären. Man müsste diesfalls eben auch Porzellanrollen oder Porzellanklemmen verwenden lassen.

Niederpoyritz bei Dresden, 26. 1. 95.

Hans Dieterich.

Bemerkung der Redaktion. Wir verweisen bezüglich desselben Gegenstandes auf unsere Notiz „E.-T. Z“ 1893, S. 278 Sp. 2, woselbst bereits auf die Zweckmässigkeit der Speisung von elektrischen Klingelanlagen aus Beleuchtungsstromkreisen unter Verwendung von Glühlampen als Vorschaltwiderständen aufmerksam gemacht ist.

Es muss hier noch nachgetragen werden, dass ich eine grosse Notsignal-Einrichtung in der Fabrik wieder habe an die Starkstromleitung legen lassen, nachdem die Schwachstromleitungen auf Porzellanrollen mit gutem Gummidraht vorschriftsmässig gegen Erde isoliert verlegt worden waren.

Als Vorschalt-Widerstände habe ich zuerst Drahtspulen mit entsprechendem Widerstand auf jedem Pol versucht, bin aber der auftretenden Erwärmung halber wieder auf die Glühlampe als Vorschaltwiderstand auf einem Pol zurückgekommen. Dieses letztere System, welches nun seit reichlich $1\frac{1}{2}$ Jahren ohne eine einzige Störung im Betrieb ist, hat sich vorzüglich bewährt. Es befindet sich immer noch dieselbe Glühlampe im Betrieb, also ein Beweis, dass das zuverlässige Funktionieren der Anlage in keiner Weise beeinträchtigt wird. Ausserdem ist die Anlage gegen Kurzschluss durch feine Abschmelzdrähte gesichert.

Die Mehrkosten der Installation sind sicher in dieser kurzen Spanne Zeit noch nicht gedeckt, werden es aber dennoch in Jahr und Tag sein, wenn man berücksichtigt, dass beim Instandhalten

einer Leclanché-Batterie, im Umfange von 10 Elementen, wie sie zu grösseren Anlagen nötig ist, folgende Kosten — auf den hier gemachten Erfahrungen basierend — verursacht:

Reinigen der Gläser, Kohlen, Isolier-Rillen und Kautschukringe	2 Stunden,
Reinigen der Zink- und Kohlen-Klemmen und Zink-Unterlagen	1 Stunde.

Zus. 3 Stunden.

Berücksichtigt man, dass heutzutage ein Monteur, der derartige Arbeiten zuverlässig besorgt, mit 80 Pfg. bis zu 1,00 Mark pro Stunde bezahlt wird, so ergibt sich pro Jahr und 20 Batterien mit je 10 Leclanché-Elementen folgende Berechnung:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Zeit pro Batterie 3 Stunden} \\ \text{Lohn pro Stunde 80 Pfg.} \end{array} \right\} = 3 \times 80 = \underline{M. 2,40}$$

pro Batterie und einmaliges Umsetzen. Bei 20 Batterien und viermaligem Umsetzen pro Jahr gestaltet sich die Sache wie folgt:

$$2,40 \times 4 \times 20 = \underline{M. 192,00.}$$

Wie sehr alle Betriebe sich durch obige Übelstände beschwert fühlen, zeigt allenthalben das Bestreben, die Leclanché-Elemente, welche für solche Zwecke am geeignetsten sind, haltbarer zu machen, das heisst mit anderen Worten, ihnen eine längere Lebensdauer zu geben.

Eine dementsprechende Unterhaltung meinerseits mit Herrn Hofrat Eugen Dieterich brachte eine Idee zur Reife, welche sich dann in der Praxis gut bewährte und heute noch verwendet wird.

Es wurde davon ausgegangen, dass Glycerin als Zusatz zu dem Elektrolyt eines Leclanché-Elementes infolge seiner Consistenz und seiner Fähigkeit, Wasser anzuziehen und festzuhalten, die Verdunstung des Elektrolyts und damit die Auskrystallisierung des Salmiaks verhindern müsse.

Dieser Schluss bewahrheitete sich in seinem vollen Umfange, wie die Praxis es erwies. Andere hygroskopische Stoffe, die ich versuchte, hatten leider nicht den erhofften Erfolg.

Ich habe diese Erfahrungen, angeregt durch einige redaktionelle Notizen des elektrotechnischen Anzeigers, in der E. Z., Heft 43, 1894 veröffentlicht.

Daraus entspann sich eine Diskussion, welche ihren Austrag in dem E. A. fand. Die erste Veröffentlichung in der E. Z., Heft 43, 1894 lautete folgendermassen:

Schutzmittel für nasse Batterien gegen Verdunstung und Salzausscheidung.

Die Nr. 30 des „Elektrotechnischen Anzeigers“ bringt unter anderem eine Notiz, dass man ein einfaches Schutzmittel für nasse Batterien — Leclanché-Elemente — gegen Verdunstung und Salzausscheidung dadurch schaffen könne, indem man in die einzelnen Elementgläser etwas Paraffinöl eingiesse, und zum Schutz die Gläser mit einem gut paraffinierten Pappdeckel verschliesse.

Es möge an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass der Unterzeichnete vor 7 Monaten sämtliche in der „Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden, Eugen Dieterich“ befindlichen Telephonbatterien — Leclanché-Elemente — in ähnlicher Weise behandelte, und dass durch das nachstehend verzeichnete Mischungsverhältnis ein sehr gutes Resultat beobachtet wurde.

Es handelt sich im vorliegenden Fall um Batterien, die aus Zink-Kohle-Elementen bestehen und die ausser einer 5% wässrigen Salmiaklösung noch einen Zusatz von 5% Glycerin enthalten. Es hat sich nun während der 7 Monate gezeigt, dass bei allen so behandelten Batterien — es sind dies im ganzen 21 Stück — besonders bei den Mikrophonelementen, die doch bei einer Telephonbatterie besonders in Anspruch genommen werden, weder Salzausscheidung noch eine merkliche Verdunstung stattfand; es steht sogar zu erwarten, dass diese Batterien noch auf mehrere Monate hinaus benützt werden können, ohne dass sich ein Umsetzen derselben nötig machen wird, und ohne dass sie in ihrem Wirkungsgrad erheblich zurückgehen werden. Der Unterschied zwischen der Verwendung des Paraffinöls und des Glycerins ist nun folgender:

Das Paraffinöl in seiner Eigenschaft als ein Kohlenwasserstoff wird, vorausgesetzt, dass keine äusseren mechanischen Einflüsse zur Geltung kommen, immer auf dem Spiegel der Salmiaklösung im Elementglase schwimmen, aber niemals in die tieferen Schichten der Flüssigkeit eindringen können. Das Paraffinöl verschliesst also die Salzlösung nach oben hin gegen Luftzutritt und verhindert auf diese Weise das Konzentriertwerden der Salmiaklösung im Glas. Wäre jener luftdichte Paraffinölverschluss nicht da, so würde das Wasser aus der Salzlösung nach und nach verdunsten, die Lösung würde nun dadurch wieder zu konzentriert werden und Salzausscheidungen in Krystallen an Zink und Kohle zur Folge haben. Diese Krystallisation aber zerstört nicht nur das Zink, sondern beeinträchtigt auch

die Wirkung der Kohle, indem sie die poröse Oberfläche der letzteren stellenweise überzieht, die Poren verschliesst und somit einen erhöhten Widerstand schafft.

In anderer Weise aber mit gleichem Erfolge, wirkt dagegen das Glycerin: Dieses vermischt sich mit der Salmiaklösung auf das innigste und kommt sowohl mit Kohle, als auch mit dem Zink in direkte Berührung. Das Glycerin verhindert, trotz der Wasserverdunstung in einem Elementglas, das Krystallisieren bezw. die Ausscheidung von Salmiaksalz, weil das Glycerin die Eigenschaft besitzt, selbst konzentrierte Salzlösung vor der Krystallisation zu bewahren. Der physikalische Vorgang ist einfach der, dass Krystalle sich um so leichter bilden, je spezifisch leichter die Flüssigkeit ist, in der sie gelöst sind. Da das spezifisch sehr schwere Glycerin das Wasser ebenfalls spezifisch schwerer macht, so wird ein Zusatz von Glycerin in eine wässrige Salmiaklösung dieselbe, wenn auch eine in proportionalem Masse schwächere Wirkung hervorbringen.

Nachdem nun das Resultat ein gleiches ist, blieben nur folgende drei Punkte zur Entscheidung übrig:

1. Welcher der vorgeschlagene Wege ist der billigere oder der bequemere?

2. Wird der innere Widerstand des Zink-Kohle-Elementes in einer 5prozentigen Salmiaklösung durch einen Zusatz von 5% Glycerin erhöht oder nicht?

3. Wird die Menge des Glycerins durch die Einwirkung des elektrischen Stromes verringert, und tritt die Zersetzung des Chlorammoniums bei Gegenwart von Glycerin schneller ein als bei Abwesenheit desselben?

Ad 1. Meiner Überzeugung nach ist das Arbeiten mit Paraffinöl unbequem, wenn man bei dem sich mit der Zeit trotz aller Zusätze nötig machenden Umsetzen der Batterien das Paraffinöl erst gesondert abheben muss, will man es nicht jedesmal verlieren. Ausserdem wird das Paraffinöl die Elementgläser durch seine fettähnlichen Eigenschaften beschmutzen und dadurch wieder eine besondere Reinigung der Gläser — Abwaschen mit Spiritus des vom Paraffinöl bespült gewesenen Randes — erfordern, ganz abgesehen davon, dass man das Elementglas mit einem Pappdeckel, der wieder mit Paraffinum solidum auf den Glasrand aufgedichtet ist, verschliessen muss und dadurch schon wieder besondere Reinigungsarbeiten bekommt.

Alle diese Mängel weist das Verfahren mit Glycerin nicht auf und führt doch zu dem gleichen erwünschten Ziel. Die Position 1 kann daher mit Recht wohl so beantwortet werden, dass man sagt:

„Das Verfahren eines 5prozentigen Glycerinzusatzes ist der bequemere, billigere und daher bessere Weg.“

Ad 2. Genaue Messungen, ob der innere Widerstand des Elementes durch den Glycerinzusatz steigt, habe ich nicht vornehmen können, da mir die dazu erforderlichen Instrumente nicht zur Ver-

fügung stehen. Ich überlasse diese Frage eingehend zu erörtern berufeneren Händen und würde es gern sehen, wenn sich jemand näher mit dieser Frage beschäftigen und dann an dieser Stelle über die gesammelten Erfahrungen und Beobachtungen berichten würde.

So viel ich beobachten konnte — ich konnte dies nur durch Telephonstationen und einige im Betrieb befindliche Galvanoskope von je ca. 40 Ω Widerstand thun — haben durch den Glycerinzusatz die Batterien weder an EMK noch an Stromintensität eingebüsst. Wenn dies in grösserem Maassstab der Fall gewesen wäre, so könnten heute nach 7 Monaten jene Apparate, trotzdem die Batterien dieselbe Füllung heute noch enthalten, nicht mehr tadellos funktionieren.

Ad 3. Um nun festzustellen, wie sich die 5prozentige wässerige Salmiaklösung mit jenem Zusatz von 5% Glycerin während der Betriebszeit von 7 Monaten chemisch verhalten habe, wurden unter der Leitung des Herrn Dr. Karl Dieterich in dem analytischen Laboratorium der „Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden, Eugen Dieterich“ die Lösungen von drei Telephonbatterien, die alle 5% Glycerin enthielten, pro Fall je 1 Mikrophonelement, als die am meisten angestregten, und je 1 Anrufe-Element, analysiert. Zur Bestimmung von Glycerin- und Chlorammoniumgehalt wurde folgender Weg eingeschlagen.

100 ccm des Elektrolyts wurden bis zum konstanten Gewicht eingedampft und mit absolutem Alkohol auf einem tarierten Filter so lange ausgewaschen, als ein Tropfen des Alkohols verdunstet noch einen süss schmeckenden Rückstand hinterliess. Das Filtrat, welches das Glycerin gelöst enthielt, wurde bis zum konstanten Gewicht eingedampft und gewogen. Das Chlorammonium, welches auf dem Filter verblieben war, wurde getrocknet und ebenfalls nach Eintreten des konstanten Gewichts bestimmt.

Folgende Tabellen zeigen die Zahlen, welche beweisen, dass sowohl Glycerin als Salmiak bis auf geringe Verluste noch unverändert vorhanden waren. Da die quantitative Bestimmungsmethode besonders bei der Flüchtigkeit des Chlorammoniums gewisse Fehlergrenzen in sich schliesst, so erscheint der reale Verlust an Glycerin und Chlorammonium sehr gering. Zum Vergleich wurde eine Salmiaklösung aus einem 8 Monate alten Klingeelement ohne Glycerin herbeigezogen und das Chlorammonium auf dieselbe Weise bestimmt. Der Verlust an Salmiak wurde als derselbe befunden, wie bei der mit dem Glycerin versetzten Salzlösung. Somit ist der Beweis geliefert, dass trotz des Glycerinzusatzes auch der Salmiak unverändert bleibt und die Lösung an Verwendbarkeit nichts verliert.

Tabelle I.

Ursprünglicher Gehalt: 5% Glycerin, 5% Chlorammonium.

Elementinhalt der Stationen		gefundene % Glycerin	gefundene % Salmiak	Verlust an Glycerin	Verlust an Salmiak
Nr.	I. Mikrophon	4,90	4,83	2 %	3,4 %
..	I. Anruf . . .	4,85	4,80	3 "	4 "
..	VIII. Mikrophon	4,90	4,90	2 "	2 "
..	VIII. Anruf . . .	4,75	4,80	5 "	4 "
..	X. Mikrophon	4,90	4,90	2 "	2 "
..	X. Anruf . . .	4,87	4,82	2,6 "	3,6 "
..	XIV. Mikrophon	4,88	4,80	2,4 "	4 "
..	XIV. Anruf . . .	4,95	4,92	1 "	1,6 "

Tabelle II.

Ursprünglicher Gehalt: 5% Chlorammonium ohne Glycerinzusatz.

Gefunden: 4,9% Salmiak = Verlust 2%.

Durch vorstehende Ausführungen ist demnach bewiesen, dass man bei einem 5prozentigen Zusatz von Glycerin zu einer ebenfalls 5prozentigen Chlorammoniumlösung bequemer und billiger arbeitet, als mit dem umständlichen Paraffinölverschluss, umsomehr, als die Lebensfähigkeit der Elemente um ein ganz bedeutendes gehoben wird und auch keine Verluste an Spannung und Stromintensität, welche die Sache für den praktischen Gebrauch in Frage stellen könnten, zu Tage traten. Einen höheren Prozentgehalt an Chlorammonium als 5% für gewöhnliche Leclanché-Elemente halte ich für direkt schädlich, da durch eine gesättigte Lösung das Auskrystallisieren und die Bildung von Chlorzink zu sehr befördert wird.

Niederpoyritz bei Dresden.

Hans Dieterich.

Auf diesen Artikel hin kam eine Entgegnung von der Redaktion des „E. A.“ zu Händen des Herrn Grünwald in Nr. 87, 1895 mit folgendem Wortlaut:

Schutzmittel für nasse Elemente gegen Verdunstung und Salzausscheidung.

Die kleinen redaktionellen Notizen, welche ich über ein solches Mittel — eine Schicht von Paraffinöl auf der Flüssigkeit — im „E. A.“ 1894, S. 1504 und 1895, S. 1464 brachte, hat Veranlassung zu weiteren einschlägigen Veröffentlichungen gegeben.

Wie Herr Hans Dieterich-Niederpoyritz b. Dresden in der „Elektrotechnischen Zeitschrift“ Heft 43, S. 685 mitteilt, glaubt derselbe in einem Zusatz von 5% Glycerin zu einer 5prozentigen Salmiaklösung ein besseres Mittel gegen Salzausscheidung als eine Schicht von Paraffinöl gefunden zu haben.

Nach seinen Ausführungen ist die Wirkung des Glycerins folgende: „Es vermischt sich mit der Salmiaklösung auf das Innigste und kommt sowohl mit der Kohle als auch mit dem Zink in direkte Berührung. Das Glycerin verhindert, trotz der Wasserverdunstung in einem Elementglas, das Krystallisieren bezw. die Ausscheidung von Salmiaksalz, weil das Glycerin die Eigenschaft besitzt, selbst konzentrierte Salzlösungen vor der Krystallisation zu bewahren. Der physikalische Vorgang ist der, dass Krystalle sich um so leichter bilden, je spezifisch leichter die Flüssigkeit ist, in der sie gelöst sind. Da das spezifisch sehr schwere Glycerin das Wasser ebenfalls spezifisch schwerer macht, so wird ein Zusatz von Glycerin in eine wässrige Salmiaklösung dieselbe, wenn auch eine in proportionalem Masse schwächere Wirkung hervorbringen.“

Nach der Überzeugung des Herrn Dieterich ist das Arbeiten mit Paraffinöl unbequem, weil man bei dem sich mit der Zeit trotz aller Zusätze nötig machenden Umsetzen der Batterien das Paraffinöl erst gesondert abheben muss, will man es nicht jedes Mal verlieren. Ausserdem wird das Paraffinöl die Elementgläser durch seine fettähnlichen Eigenschaften beschmutzen und dadurch wieder eine besondere Reinigung der Gläser — Abwaschen mit Spiritus des vom Paraffinöl bespült gewesenen Randes — erfordern, ganz abgesehen davon, dass man das Elementglas mit einem Pappdeckel, der wieder mit Paraffinum solidum auf den Glasrand aufgedichtet ist, verschliessen muss und dadurch schon wieder besondere Reinigungsarbeiten bekommt.

Die Frage, ob durch den Glycerinzusatz der innere Widerstand des Elementes sich erhöht, konnte der Herr Verfasser wegen Mangels an geeigneten Messinstrumenten nicht zur Entscheidung bringen, hat

dagegen durch chemische Analyse gefunden, dass ein in Betrieb befindliches Element mit Glycerinzusatz ebensoviel Salmiak als ohne diesen versetzt. Jedoch war auch ein Verlust von 1 bis 3% an Glycerin eingetreten.

Bevor ich zu meinen Gegenausführungen übergehe, möchte ich noch den Irrtum des Verfassers berichtigen, als wenn der von mir vorgeschlagene Pappdeckel mit Hilfe von Paraffin zum vollständigen Abschluss der Elementöffnung gedichtet werden soll. Ich habe nur von einem paraffinierten, d. h. mit Paraffin getränkten Pappdeckel gesprochen und erachte diese Tränkung deshalb für notwendig, um ein Feuchtwerden des Pappdeckels, wodurch Kurzschluss entstehen kann, zu verhindern. Statt des paraffinierten Pappdeckels kann auch ein solcher von Steingut, Porzellan, Glas oder Hartgummi verwendet werden. Nur ist Pappe (bezw. auch paraffiniertes Holz) billiger als genannte Materialien und dürfte aus diesem Grunde vorzuziehen sein.

Den Glycerinzusatz halte ich aus folgenden Gründen für unzweckmässig:

1. wird durch jeden Zusatz eines schlechten Leiters (Glycerin) zu einem guten Leiter — als solcher kann die Chlorammonlösung betrachtet werden — der Widerstand desselben und hiermit der innere Widerstand des Elementes bedeutend erhöht. Es ist das so allgemein bekannt, dass es eines Nachweises durch Messungen nicht bedarf;

2. tritt die Wasserverdunstung auch nach dem Glycerinzusatz auf. Der Elektrolyt wird also nach und nach immer glycerinhaltiger, und hierdurch wächst der innere Widerstand des Elementes in entsprechendem Masse. Ferner werden durch das Sinken des Flüssigkeitsspiegels immer mehr Teile der Elektroden der Stromerzeugung entzogen; die Oberfläche derselben wird kleiner, und auch hierdurch wächst der innere Widerstand des Elementes. Ausserdem wird der sehr schädliche Einfluss der Luft auf das Zink an der Berührungsstelle desselben mit der Flüssigkeitsoberfläche nicht eliminiert;

3. beweist die chemische Analyse, dass ein Verlust an Glycerin eingetreten ist. Hierzu muss aber elektrische Energie aufgewandt worden sein, und dies bedeutet eine geringere Leistung des Elementes. Es geht also mehr Arbeit verloren. In offenbarem Widerspruch zu dem Glycerinverlust steht die Angabe, dass in dem glycerinhaltigen Element ebensoviel Salmiak wie in dem nicht glycerinhaltigen verbraucht worden ist. Dies Rätsel wird Herr Dieterich vielleicht noch lösen können;

4. verhindert der Glycerinzusatz nicht das Vordringen der Salmiaklösung zu den Elementklemmen, wodurch dieselben bekanntlich nicht nur zerstört, sondern auch zum schlechten Kontakt mit den Elektroden gebracht werden.

Dies sind in der Hauptsache die Mängel, die ich bei dem Glycerinzusatz hervorheben möchte. Nicht ausgeschlossen aber ist es, dass, wenn der konstatierte Glycerinverlust auf elektrolytische Vorgänge

zurückzuführen ist, hierdurch auch noch ein grösserer Zinkverbrauch stattfinden kann.

Die Vorzüge der Ölschicht ergeben sich aus folgendem:

Das von mir in Betrieb genommene Element — ein sog. grosses Fleischerelement, wie es auch von der Reichspostbehörde verwendet wird — bestand aus einem Braunstein-Kohlencylinder und einem amalgamierten Zinkcyliner in Salmiaklösung. Der Kohlencylinder war oben mit Paraffin getränkt. Die ungefähr 5 mm starke Paraffinölschicht bedeckte den oberen Rand des Zinkcyinders vollständig. Nach etwa anderthalbjährigem Betriebe stellte ich fest, dass sich nur an dem Kohlencylinder wenige Krystalle angesetzt hatten; dagegen war der Boden des Gefässes hiermit bedeckt. Der Zinkcyliner war an keiner Stelle angefressen, auch nicht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten. Die Elementklemmen hatten sich mit einem Hauch von Paraffinöl bedeckt und zeigten keine Spur von Oxydation. Obwohl das Element nicht verschlossen und das Öl durch das Eindringen von Staub verschmutzt war, war die elektromotorische Kraft des Elementes scheinbar — ich konnte wegen Mangels an Instrumenten auch keine Messungen vornehmen — nicht oder wenigstens nur unbedeutend gesunken. Kohle- und Zinkcyliner hatte ich in der Zwischenzeit wiederholt aus dem Gefäss ohne jede weitere Vorsichtsmassregel gehoben und wieder in dieses hineingestellt, um mich von dem geschädigten Zustande der Elektroden zu überzeugen. Der Ölverlust war hierbei minimal, jedenfalls praktisch zu vernachlässigen. Das Öl liess sich von den Elektroden durch einfaches Abspülen mit Wasser entfernen. Ein dauerndes Verschmutzen der Gefässwände durch Öl trat nicht ein, da das spezifisch schwere Wasser das leichte Öl beim Hineinsenken der Elektroden in die Flüssigkeit durch Emporsteigen derselben nach der Oberfläche drängte, wo es sich nach kurzer Zeit zu einer zusammenhängenden Schicht sammelte. Das Umsetzen des Elementes wird voraussichtlich erst nach Jahren notwendig werden und diese Arbeit nur wenig Zeit beanspruchen.

Nach meinen bisherigen Erfahrungen — dieselben könnten durch Messungen noch erweitert werden — ist daher eine Schicht von Paraffinöl ein gutes Schutzmittel für nasse Primärelemente gegen Verdunstung und Salzausscheidung. Ob dies in gleichem Maasse mit dem Glycerinzusatz der Fall sein wird, glaube ich nach dem Gesagten bezweifeln zu dürfen.

F. Grünwald.

Da meine entsprechende Erwiderung seiner Zeit von seiten der Redaktion der E. Z. aufzunehmen abgelehnt worden war, wandte ich mich deshalb an die Redaktion des E. A. mit dem Ersuchen, meine Entgegnung aufnehmen zu wollen. Meinem Wunsche wurde in bereitwilligstem Maasse entsprochen. Jener Artikel hatte folgenden Wortlaut:

Schutzmittel für nasse Elemente gegen Verdunstung und Salzausscheidung.

Aus der Nr. 87 vom 31. Oktober Seite 1598 des „E. A.“ ersehe ich, dass Herr F. Grünwald kleine Notizen über ein Schutzmittel für nasse Elemente gegen Verdunstung und Salzausscheidung im „E. A.“ 1894 Seite 504 und 1895 Seite 1464 gebracht hat.

Es war mir angenehm, in der Entgegnung des genannten Herrn in Nr. 87 des „E. A.“ näheres über die Art, in welcher Weise sein Paraffinölverschluss gearbeitet hat, zu erfahren. Nachdem ich durch diese Entgegnung erst näher mit der Sache bekannt geworden bin, bin ich zu der Überzeugung gekommen, dass auch jener Paraffinölverschluss seine Vorzüge hat. Ich bin aber mit einigen Punkten in der Erwiderung des Herrn Verfassers nicht einverstanden und erlaube mir, in der Erledigung der Sache folgendes anzuführen:

1. sagt der Herr Verfasser, wird durch jeden Zusatz eines schlechten Leiters — Glycerin — zu einem guten Leiter — als solcher soll die Chlorammonlösung betrachtet werden — der Widerstand desselben und hiermit der innere Widerstand des Elementes bedeutend erhöht. Es ist das so allgemein bekannt, dass es eines Nachweises durch Messungen nicht bedarf;

2. tritt die Wasserverdunstung auch nach dem Glycerinzusatz auf. Der Elektrolyt wird also nach und nach immer glycerinhaltiger, und hierdurch wächst der innere Widerstand des Elementes in entsprechendem Maasse. Ferner werden durch das Sinken des Flüssigkeitsspiegels immer mehr Teile der Elektroden der Stromerzeugung entzogen; die Oberfläche derselben wird kleiner, und auch hierdurch wächst der innere Widerstand des Elementes. Ausserdem wird der sehr schädliche Einfluss der Luft auf das Zink an der Berührungsstelle desselben mit der Flüssigkeitsoberfläche nicht eliminiert;

3. beweist die chemische Analyse, dass ein Verlust an Glycerin eingetreten ist. Hierzu muss aber elektrische Energie aufgewandt worden sein, und dies bedeutet eine geringere Leistung des Elementes; es geht also mehr Arbeit verloren. In offenbarem Widerspruch zu dem Glycerinverlust steht die Angabe, dass in dem glycerinhaltigen

Element ebensoviel Salmiak wie in dem nicht glycerinhaltigen verbraucht worden ist. Das Rätsel wird Herr Dieterich vielleicht noch lösen können;

4. verhindert der Glycerinzusatz nicht das Vordringen der Salmiaklösung zu den Elementklemmen, wodurch dieselben bekanntlich nicht nur zerstört, sondern auch zum schlechten Kontakt mit den Elektroden gebracht werden.

Ad 1. sei bemerkt: der Herr Verfasser behauptet, dass durch jeden Zusatz eines schlechten Leiters zu einem guten Leiter der innere Widerstand des Elementes bedeutend erhöht werde. Gegen diese Behauptung lässt sich selbstverständlich nichts einwenden, es sei hier aber betont, dass die Ausdrucksweise „Der innere Widerstand des Elementes bedeutend erhöht“ hier wohl insofern nicht am Platze ist, als die praktischen Erfahrungen, die ich machte, gelehrt haben, dass der innere Widerstand trotz allem Glycerinzusatz nicht so sehr bedeutend gewachsen ist, als dass das regelrechte Funktionieren der Batterie in Frage gestellt worden wäre. Würde der innere Widerstand des Elementes durch Zusatz des schlechten Leiters, in diesem Fall Glycerin, so bedeutend gewachsen sein, als wie es der Herr Verfasser hinstellt, so hätte dementsprechend die betreffende Batterie ihre Dienste so lange Monate hindurch nicht tadellos verrichten können. Die Elemente wären dann durch die erhöhte Arbeitsleistung frühzeitig unbrauchbar geworden. Die Theorie allein ist nicht massgebend, da die Praxis das entgegengesetzte Resultat ergeben hat.

Ad 2. Herr F. Grünwald sagt zum Teil ganz richtig: „Die Wasserverdunstung trete auch nach dem Glycerinzusatz auf. Der Elektrolyt wird also nach und nach immer glycerinhaltiger und hierdurch wächst der innere Widerstand des Elementes in entsprechendem Maasse.“ Hier widerspricht sich der Herr Verfasser insofern, als der Elektrolyt nur dann immer glycerinhaltiger werden kann, wenn das Glycerin in demselben neben der Wasserverdunstung in unveränderter Form und Quantität erhalten bleibt. Nachdem sich aber Glycerin bis zu einem gewissen Prozentsatz zersetzt, so fällt der Gehalt an reinem Glycerin im Elektrolyt proportional der Zersetzung, und dadurch kann von einem „einem nach und nach immer glycerinhaltiger werden des Elektrolyts“, wie Herr Grünwald behauptet, nicht die Rede sein. Es hat sich aber ausserdem, wie die von mir in meiner Veröffentlichung vom 11. Oktober d. J. in der „Elektrotechnischen Zeitschrift“ Nr. 43 bekannt gemachten Analysen beweisen, gezeigt, dass neben der Wasserverdunstung der bereits erwähnte Verlust an Glycerin auftritt. Es wird also dadurch, dass Glycerin verloren geht, beziehentlich mit zersetzt wird, sich Wasserverdunstung und Glycerinverlust so ziemlich die Wage halten, die beiden Wirkungen werden sich also gewissermassen aufheben. Ich kann, ob sich zersetztes Glycerin und Wasserverdunstung annähernd die Wage halten, in der Kürze der Zeit natürlich nicht genau nachweisen, werde aber auf diesen Punkt, nachdem ich genaue Untersuchungen vorgenommen habe, zurückkommen und speziell darüber berichten, was aus dem verloren gegangenen

Glycerin geworden ist, bzw. in was es sich umgesetzt hat. Als ein besonderer Nachteil kann die Mitzersetzung des Glycerins aber nicht angesehen werden, wenn man in Berücksichtigung zieht, dass gerade durch den Glycerinzusatz die Batterien über die doppelte Lebensdauer als solche ohne Glycerin haben.

Ad 3. Herr Grünwald sagt in diesem Punkt: „In offenbarem Widerspruch zu dem Glycerinverlust steht die Angabe, dass in dem glycerinhaltigen Element ebensoviel Salmiak wie in dem nicht glycerinhaltigen verbraucht worden ist. Dies Rätsel wird vielleicht Herr Dieterich noch lösen können.“

Es ist Wunder zu nehmen, dass der Herr Verfasser diesen ganz natürlichen Vorgang als ein Rätsel hinstellt. Sowohl die mit Glycerin versetzten Elemente als auch das eine ohne jenen Glycerinzusatz haben einen gleichen Gehalt an Salmiak bekommen und sind nahezu während derselben Beobachtungsdauer von 7 Monaten in gleichem Maasse bezüglich ihrer Arbeitsleistungen angestrengt gewesen; es ist natürlicherweise ganz erklärlich, dass beide Arten von Elementen an ihrem Salmiakgehalt einbüßen müssen, ganz gleichgiltig, ob dieselben nebenbei noch irgend einen anderen Zusatz, mag derselbe heißen wie er will, haben. Der Salmiak in den glycerinhaltigen Elementen wird sich genau so zersetzen wie in den Elementen ohne Glycerin, aber nur mit dem Unterschied, dass er in jenem nicht auskrystallisieren kann, weil dies eben das zugesetzte Glycerin verhindert. Das Glycerin hat demnach nicht den Zweck, den Salmiakverbrauch zu verhindern, bzw. so an Salmiak gewissermassen zu sparen, sondern es hat nur die Aufgabe, seiner Wirkungsweise entsprechend, die Ausscheidung von Krystallen zu erschweren. Es ist daraus wieder folgender Schluss zu ziehen:

Das Glycerin tangiert die Wirkungsweise des Salmiaks in seinen Eigenschaften als Erreger in keiner Weise, denn wäre dies der Fall, dann müsste an Salmiak erspart bleiben. Da dieses aber nicht zutrifft, so erhellt daraus, dass das Glycerin den Salmiak als Erreger nicht beeinflusst und deshalb der Verbrauch an Chlorammon gleichviel mit oder ohne Glycerinzusatz zum Elektrolyt in beiden Fällen derselbe sein muss.

Ad 4 sagt Herr Verfasser: „Verhindert der Glycerinzusatz nicht das Vordringen der Salmiaklösung zu den Elementklemmen, wodurch dieselben bekanntlich nicht nur zerstört, sondern auch zum schlechten Kontakt mit den Elektroden gebracht werden.“ Die Efflorescenz ist wohl einer der unwichtigsten Punkte, welcher hier in Frage kommt. Die Salmiaklösung dringt, wenn eine Batterie in Ordnung gehalten wird, und keine zu konzentrierte Chlorammoniumlösung als Füllung erhält, nur in den allerseltensten Fällen bis zu den Polklemmen vor. Ich habe, so lange ich überhaupt mit Elementen zu thun gehabt habe, diesen Fall nur dann beobachten können, wenn die

Batterien eben direkt vernachlässigt worden sind, oder wenn die Chlorammoniumlösung zu konzentriert war, sonst aber nie. Am Schlusse seiner Erwidernung sagt Herr Grünwald, er glaube, nach dem Gesagten bezweifeln zu dürfen, dass der Glycerinzusatz ein so gutes Schutzmittel als sein Paraffinöl sei.

Der Hauptgesichtspunkt, der hier in Frage kommt, ist doch nur der, ob sich ein derartiges Schutzmittel für den praktischen Gebrauch ohne grosse Umstände etc. verwenden lässt, ob es im praktischen Gebrauch bequem und handlich ist, und ob es seinen vollen Zweck erfüllt.

Dies scheint nun, nachdem, was Herr Grünwald ausgeführt hat, mit dem Paraffinöl bis zu einem gewissen Grade der Fall zu sein, aber es ist auch mit dem von mir vorgeschlagenen Glycerin ebenfalls zum gleichen Ziele zu kommen, denn ich habe während der Betriebsdauer von 7 Monaten bei den fraglichen Batterien gar keine Salzausscheidungen beobachten können, bei dem Paraffinöl wird die Krystallisation doch nicht vermieden, da sich die Krystalle nur zu Boden setzen und nicht wie sonst an den Elektroden haften, ausserdem hat das Glycerin die von Herrn Grünwald angeführten Nachteile nicht aufgewiesen.

Ich werde nach wie vor die in der „Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden, Eugen Dieterich“ mit Glycerin behandelten Batterien mit den alten Füllungen weiter benutzen, beobachten, wie sich dieselben künftighin verhalten und über das dann erzielte Resultat, gleichviel ob günstig oder ungünstig, berichten.

Ferner werde ich aber, angeregt durch diese Korrespondenz, noch ausgedehntere Versuche mit anderen Zusätzen als Glycerin zu der Chlorammoniumlösung machen und nach Abschluss dieser Versuche erst dann wieder auf das heutige Thema zurückgreifen.

Niederpoyritz, den 8. November 1895.

Hans Dieterich.

Hierauf habe ich folgendes zu erwidern:

1. Mein Ausspruch, dass der innere Widerstand des Elementes durch Glycerinzusatz bedeutend erhöht wird, ist zu scharf gefasst gewesen. Es findet nur eine mässige Erhöhung statt. Wie Herr W. Herbst-Braunschweig in Heft 46 der „E.-T. Z.“ angiebt, beträgt dieselbe im Mittel bei 400 g Wasser, 20 g Salmiak und 20 g Glycerin 6%.
2. Die Wasserverdunstung bei Glycerinzusatz wird von Herrn Dieterich also zugegeben. Es handelt sich nur noch darum, festzustellen, ob die Wasserverdunstung schneller als die Zersetzung des Glycerins erfolgt. Geschieht beides gleichmässig, so bliebe die Lösung auch nahezu gleichmässig konzentriert. Verschiedene Beobachter dürften hierbei zu verschiedenen

Resultaten gelangen, da die Temperatur des Aufstellungsortes des Elementes von Einfluss auf die Verdunstung ist. Bei dem Paraffinölverschluss ist letzteres gleichgiltig, und dies dürfte noch ein weiterer Vorteil desselben sein.

3. Wenn in zwei Elementen — mit und ohne Glycerinzusatz — in der Zeiteinheit gleiche Mengen Salmiak und ausserdem in dem einen Element noch ein Teil des Glycerins zersetzt wird, so muss in ersterem nach dem Faradayschen Gesetz eine grössere Stromarbeit geleistet werden. Bei gleicher Stromstärke müsste demnach in dem Element mit Glycerinzusatz weniger Salmiak zersetzt worden sein. Herr Dieterich sagt auch ausdrücklich, beide Elemente sind nahezu in gleichem Maasse angestrengt gewesen. Wie ist es denn möglich, dass in dem einen grössere Mengen als in dem anderen zersetzt worden sind? Die Lösung dieses Rätsels ist noch nicht gefunden.
4. Herr Dieterich täuscht sich, wenn er glaubt, dass die Verhinderung der Efflorescenz unwesentlich ist. Ich habe wiederholt Elemente der Reichspost zu Gesicht bekommen, deren Klemmen nach verhältnismässig kurzer Zeit recht stark korrodiert waren. Von anderen Beispielen nicht zu reden.

Eine Übersicht über die Vor- und Nachteile beider Systeme giebt nachstehender Vergleich.

Bezeichnung	Glycerin	Paraffinöl
Spannung	gleich	gleich
Innerer Widerstand	höher	ohne Erhöhung
Wasserverdunstung	vorhanden	ausgeschlossen
Erhöhung des Widerstandes durch Wasserverdunstung	vorhanden	ausgeschlossen
Krystallisation	keine aufgetreten	sehr schwach (unschädlich)
Efflorescenz	möglich	ausgeschlossen
Salmiakverbrauch	gleich (?)	gleich
Zinkverbrauch	?	normal(scheinbar)
Corrosion des Zinkes	?	nicht bemerkt
Einfluss des Aufstellungsortes	vorhanden	ausgeschlossen
Kosten	bei beiden Systemen wohl annähernd gleich.	

Über das Aussehen des Zinkes spricht sich Herr Dieterich nicht aus. Dies ist jedoch keine Nebensache.

Ich bin nach wie vor der Ansicht, dass der Ölverschluss tauglicher als der Glycerinzusatz ist. Da aber die bis jetzt angestellten Versuche sämtlich nicht intensiv genug genannt werden können, so möchte ich hierzu die Anregung geben.

Vielleicht lassen sich auch beide Systeme verbinden, vorausgesetzt, dass Glycerin nicht, wie es Herrn Friedr. Heller-Nürnberg („E. A.“ S. 1618) scheint, die Poren der Kohlenelektroden verstopft.

F. Grünwald.

Einen interessanten Beitrag hierzu hat Herr W. Herkt, Braunschweig in Heft 46, 1895 der E. Z. gebracht, aus dem hervorgeht, dass der innere Widerstand eines mit 5 % Glycerin behandelten Chlorammonium-Elektrolytes für ein Leclanché-Element allerdings etwas grösser ist, als der des glycerinfreien Elektrolytes, dass er aber für die Praxis nicht in Betracht komme, weil das Mehr des inneren Widerstandes dazu zu klein sei. Die Praxis hat dies auch in vollstem Maasse bestätigt.

Jene interessanten Messungen, die Herr Herkt veröffentlicht, lauteten wörtlich:

Schutzmittel für nasse Batterien gegen Verdunstung und Salzausscheidung.

Zu dem Artikel des Herrn H. Dieterich in der „E.-T. Z.“ Heft 43, S. 685 über den Zusatz von Glycerin zu der Salmiaklösung von Leclanché-Elementen, um ein Auskrystallisieren der Flüssigkeit zu verhindern, teile ich einige Versuche mit, welche zeigen sollen, inwieweit der innere Widerstand eines so behandelten Elementes geändert wird. Das von mir verwendete Leclanché-Element war ein solches, wie es vielfach bei Mikrophon- und Haustelegraphenanlagen gebraucht wird. In einer vierkantigen Glaszelle von 15 cm Höhe befand sich ein massiver Braunstein-Kohlencylinder von 16 cm Höhe und 6 cm Durchmesser. An der einen Seite des Kohlencylinders wurde durch Gummibänder ein Zinkstab gehalten, der aber durch ein schmales, längliches Thonplättchen von dem Kohlencylinder getrennt war. Das Element wurde zunächst mit 400 g Wasser, in dem 20 gr Salmiak gelöst waren, gefüllt. Nach einiger Zeit wurde die EMK und hierauf der innere Widerstand bei verschiedenen Stromstärken bestimmt. So-

dann wurde dieselbe Lösung mit 20 g Glycerin versetzt und wiederum nach einiger Zeit die EMK und der innere Widerstand abhängig von der Stromstärke gemessen. Die EMK war gegen den ersten Versuch ungeändert. Da ich bereits früher beobachtet habe, dass auch bei Leclanché-Elementen amalgamierte Zinkstäbe weniger angegriffen werden als reine Zinkstäbe, so bestimmte ich auch noch bei demselben Elemente die EMK und den inneren Widerstand bei variabler Stromstärke, nachdem der Zinkstab amalgamiert war. Die EMK war gegen früher um 2,4 % gesunken, dagegen ergaben sich aber auch für den inneren Widerstand bedeutend kleinere Werte.

Die nachfolgende Tabelle giebt die beobachteten Resultate an:

Strom	I. Widerstand bei reiner 5 % Salmiaklösung	II. Widerstand bei 5 % Glycerinzusatz	Widerstandszunahme gegen I.	Widerstand bei amalgam. Zinkstabe	Widerstandsänderung gegen I.
	$E = 1,25 \text{ V}$	$E = 1,25 \text{ V}$	%	$E = 1,21 \text{ V}$	%
0,021	2,402	2,402	—	1,440	— 40
0,041	2,219	2,219	—	—	—
0,065	2,165	2,245	+ 3,7	1,892	— 12,5
0,087	2,080	1,950	— 6,3	—	—
0,105	1,921	1,962	+ 2,1	1,910	— 0,5
0,123	1,955	2,039	+ 4,1	—	—
0,143	1,750	1,855	+ 5,7	—	—
0,168	1,729	1,920	+ 11,6	—	—
0,208	1,682	1,804	+ 7,2	1,532	— 9,8
0,270	1,628	1,750	+ 8,0	1,540	— 5,5
0,386	1,552	1,633	+ 5,2	1,630	+ 5,2
0,760	1,382	1,470	+ 6,5	1,438	+ 4,3

Darnach beträgt im Mittel die Widerstandserhöhung durch das Glycerin 6 %. Da jedoch die Ströme zum Betriebe von Mikrofonen und Haustelegraphenanlagen selten mehr als 0,2 A betragen, so dürfte die Widerstandserhöhung nur von geringem Belang sein, wenn dagegen das unangenehme Verdunsten der Flüssigkeit und die Ausscheidung der Salzkrystalle vermieden werden.

Bei Kurzschluss des Elementes erholte dasselbe sich am schnellsten wieder, wenn die Lösung mit Glycerin versetzt war und der Zinkstab amalgamiert, am langsamsten bei reiner Lösung und reinem Zinkstabe.

Um nun beide Systeme — Paraffin-Öl-Abschluss oder Glycerin-Zusatz — zu erproben, wurden von uns einige komplette Telephonbatterien unter Berücksichtigung beider Systeme aufgestellt.

Die einzelnen Elementgläser wurden genau in Wage aufgestellt, mit 5 % glycerinhaltigem Chlor-Ammonium-Elektrolyt aufgefüllt und mit einer 2 cm dicken Schlussschicht von Paraffinöl versehen.

Der oberste Rand des Paraffinölspiegels wurde mit einem an der Aussenseite jeden Elementglases angeklebten Papierstreifens mit Datumbezeichnung gekennzeichnet.

Eine nach Ablauf eines Vierteljahres vorgenommene Revision ergab, dass die Elektrolytschicht mit aufliegender Paraffinöl nur um einige Millimeter (3) gesunken war; ein Beweis, dass nur geringe Verdunstung stattgefunden hatte.

Kohle und Zink waren gleichzeitig gänzlich frei von angesetzten Krystallen.

Die zweite Revision wurde $\frac{1}{2}$ Jahr vom Tage der Aufstellung an gerechnet vorgenommen und ergab eine Verminderung des Elektrolytes von 7 mm; Kohle und Zink gleichfalls wieder frei von Krystallen.

Es ist dadurch bewiesen, dass weder Glycerin noch Paraffinöl in stande sind, Verdunstung ganz und gar zu verhindern.

Dagegen war durch den Glycerinzusatz das Ausscheiden der Krystalle an Kohle und Zink ganz vermieden worden. Ein Umstand, der bereits als besonderer Vorteil bezeichnet werden kann.

Erdschluss-Beobachtungen.

Weitere interessante Beobachtungen wurden hier auch bezüglich des vorhandenen Erdschlusses der hier im Betriebe befindlichen Starkstromleitungen gemacht.

Es ist für Staatstelephone, welche mit der natürlichen Erde als Rückleitung arbeiten, seit Bestehen der elektrischen Bahnen, die ebenfalls — zumeist den negativen Pol des Generators — an die Erde legen, stets ein für den regelrechten Betrieb störender Faktor gewesen, dass sich durch die in der Erde rücklaufenden

Starkströme Teile dieser abspalten und als sogenannte vagabondierende Ströme auftreten. Dieselben haben vielfach zur Folge, dass:

- a) *in den nächstliegenden Telephonnetzen starke Nebengeräusche verursacht werden und*
- b) *bei starkem Auftreten mitunter die Teilnehmerklappen des Amtes zum Fallen gebracht werden.*

Wissenschaftliche Institute, welche mit feinen Instrumenten, wie z. B. Spiegelgalvanometern etc., zu operieren haben, werden dadurch in ihren exakten Arbeiten gestört. Es ist über diesen Gegenstand in dem Elektrotechnischen Verein (mit seinem Hauptsitz in Berlin) ausserordentlich viel verhandelt worden.

Diese vagabondierenden Ströme haben aber auch in der Helfenberger Anlage mitunter sehr empfindliche Störungen, die oft den ganzen ausgedehnten Telephonbetrieb lahm legten, zur Folge gehabt, trotzdem hier als metallische Rückleitung für die Fernsprechleitung ein auf Porzellanrollen verlegtes Bleikabel mit Guttapercha-Isolierung verwendet ist.

Es ist jene metallische Rückleitung seiner Zeit besonders hergestellt worden, weil die vagabondierenden Ströme die Telephone vollständig lahm legten und eine Verständigung nicht mehr zuließen.

Es wurde damals daran gearbeitet, jene Erdschlüsse aus der Starkstromanlage zu beseitigen; es gelang dies auch bis zu einem gewissen Grade, aber doch nicht so vollständig, als dass sie den Telephonbetrieb hätten nicht mehr stören können. Die Frage, wie es möglich sei, dass gerade in der Helfenberger Fabrik so starke Erdschlüsse vorhanden sind, viel mehr, als in anderen ähnlichen Anlagen, findet ihre Beantwortung in dem in feuchtem Lehm Boden verlegten, mehrere hundert Meter langen Erdkabel und den vielfach vorhandenen sehr feuchten Räumen, in denen durch Eindampfen von Extrakten etc. grosse Mengen freien Wasserdampfes entwickelt werden.

Trotz sorgfältiger Installation der Starkstromleitungen, die ausschliesslich auf Porzellanisolatoren liegen, ist in jenen nasswarmen Räumen ein Stromübergang nach der Erde nicht zu vermeiden.

Welchen Einfluss jene fortwährend die Telephonstationen umwallenden feuchten Dämpfe haben, mag folgendes Beispiel zeigen:

Die in der Helfenberger Fabrik im Betrieb befindlichen Telephonstationen Nr. 6, 16 und 19, welche besonders unter Nässe zu leiden hatten, besaßen derartigen Erdschluss, dass durch denselben und unter Einwirkung der bereits mehrfach erwähnten vagabondierenden Ströme der gesamte Telephonbetrieb völlig gestört wurde.

Als ich infolgedessen Messungen des Isolations-Widerstandes des Gesamtnetzes vornehmen liess, erhielten wir ein Produkt von nur

40 000 Ω .

Nachdem die Station Nr. 19 vom Erdschluss völlig befreit war, ergab sich eine Widerstandszahl von

70 000 Ω ,

nachdem auch Station Nr. 16 klar, eine solche von

100 000 Ω

und nachdem die schlechtest isolierte Station Nr. 6 vom Erdschluss gereinigt war, erhielt ich eine Widerstandszahl von sogar

800 000 Ω .

Diese letzte Zahl ist für die hiesigen Verhältnisse völlig ausreichend und sichert einen guten Betrieb dauernd zu. Es wäre möglich, einen noch höheren Isolations-Widerstand zu erzielen, wenn man die Freileitungen vermiede.

Werden dieselben abgeschaltet, so erhält man in der hiesigen Anlage ein Widerstandsprodukt von

20 000 000 Ω .

Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass der Isolationswiderstand am meisten stieg, als die Station Nr. 6 klar gelegt wurde; diese war also die am schlechtesten isolierte. Wie weit die Feuchtigkeit imstand ist, ein Telephongehäuse selbst zu direktem Schluss geeignet zu machen, beweist der praktische Fall der genannten Station Nr. 6.

Der Isolationswiderstand war so gering, dass man mit einem Isolations-Widerstands-Messinstrument nicht nur durch die Gummi-Isolation der innerhalb der Station verlegten Drähte, sondern sogar am harten Holz des Telephongehäuses einen über 14 Grad betragenden Nadelausschlag erhielt.

Es geht aus vorstehendem hervor, dass es mit grossen Schwierigkeiten und sich immer wiederholenden Reparaturen verbunden ist, in nassen Räumen gut isolierte Leitungen zu unterhalten. Blanke

Kupferleitungen sind in solchen Fällen ganz ungeeignet, weil dieselben derartig oxydieren, dass regelrechte Bruchstellen auftreten. Ich habe auch mit Drähten, welche mit Guttapercha und Gummi isoliert waren, keine guten Resultate erzielt. Die besten Erfahrungen in Bezug auf Lebensdauer der Leitungen selbst, habe ich mit Gummi-Drähten, denen nach der Verlegung ein Überzug mit säurefester Farbe von Heising & Co. gegeben worden war, gemacht.

Auch gegen alkalische Einflüsse schützt diese Farbe in vorzüglicher Weise, namentlich wenn es sich um Leitungen handelt, die in frisch gebauten Häusern mittelst des ungenügend schützenden Bergmann-Rohres verlegt sind. Bekanntlicherweise haben die in Neubauten in die Wände eingemauerten elektrischen Kupferleitungen, bis der Bau ausgetrocknet, nicht nebensächliche chemische Beeinflussungen (Salpeterbildung etc.) auszuhalten.

Für zu Tage liegende Leitungen hat man für trockene Räume in jeder Hinsicht genügendes Installations-Material, dagegen für feuchte noch nicht sehr lange.

Alles bisherige Installations-Material für nasse Räume bestand aus Porzellan-Rollen, die man wieder auf Flacheisen aufschraubte. Das Flacheisen besass an seiner unteren Seite einen Konus, welcher in das Dübelloch des Befestigungs-Ortes zu sitzen kam. Eine so verlegte Leitung war in nassen Räumen nie schlussfrei. Der Grund liegt hier in dem Flacheisen mit seiner rauhen Oberfläche, auf der sich Feuchtigkeitsprodukte perlenweise ansetzen, haften bleiben, sich nahezu an einander reihen und so eine Brücke von Pol zu Pol bilden. Wenn auch bei isolierten Leitungen noch der Widerstand der Guttapercha- oder Gummi-Isolation als günstig beeinflussender Faktor dazu kommt, so wird aber mit der Zeit auch dieser überwunden, bis die Leitungen derartigen Schluss bekommen, dass sie erneuert werden müssen.

Diese unbequemen Verhältnisse gaben dem Schreiber dieser Zeilen Anregung, einen Isolator zu konstruieren, der nach Möglichkeit die herrschenden Missstände umgeht.

- Die dabei in Frage kommenden Bedingungen waren folgende:
- a) *Der neue Isolator darf weder Stromübergänge noch Kurzschlüsse auch unter den ungünstigsten Verhältnissen zulassen.*
 - b) *Er muss aus einem Material bestehen, das möglichst noch mehr Widerstand in Ohm gegen Erdschluss aufzuweisen hat, als die bisherigen Porzellanrollen.*

Beide Bedingungen zu lösen, ist mir nach Versicherung von hervorragenden Fachleuten völlig geglückt und zwar dadurch, dass ich vom althergebrachten Porzellan abging und Glas verwendete, aber nicht nur für die Rollen, sondern auch für das als ungenügend bezeichnete Flacheisen, so dass der Isolator aus seinen eigentlichen

Leitungsrollen und der Glas-Untergrundplatte mit Pfannen an der Unterseite
besteht.

Dieterichs Isolator.

D. R. G. M. Nr. 50 890.



Die Pfannen haben den Zweck, den Isolator von dem Befestigungsort etwas entfernt zu halten, so dass an feuchten Orten Feuchtigkeits-Produkte hinter dem Isolator ablaufen müssen. Ausserdem finden dieselben auf der Ober- bez. Vorderseite des Isolators infolge seiner gewölbten Flächen keinen Halt, sondern müssen abtropfen und können auf diese Weise die Leitungen nicht gefährden.

Infolge der sichtlich vorhandenen Vorteile hat sich dieser neue Isolator in Interessentenkreisen rasch eingeführt, nicht nur auf dem europäischen Kontinent, sondern auch in den U. St. A. und Südamerika.

Röntgenstrahlen.

Diese hochbedeutsame Entdeckung hat Manchen Veranlassung gegeben, die X-Strahlen den möglichsten und unmöglichsten Versuchen und Erprobungen auszusetzen. Auch die hiesige Fabrik hat sich ein vollständiges entsprechendes Laboratorium eingerichtet, von dem vorstehend eine Abbildung gebracht ist.

Zu einer solchen Einrichtung, will man unabhängig von einer Glühlampen-Fabrik oder einem Glasbläser sein, gehören vor allem

Hittorffsche Röhren,

die direkt mit einer Quecksilberluftpumpe in dauernder Verbindung stehen, und eine derartige Pumpe selbstverständlich auch. Ausserdem muss ein entsprechender Induktor oder eine Influenz-Elektrisirmaschine, eventuell mit einer Leydner-Batterie in Verbindung, vorhanden sein. Ferner muss zur Bethätigung noch ein Accumulator zur Verfügung stehen.

Da hier bereits Starkströme von 120 V. dauernd zur Verfügung sind, wurde zu einem Induktor, von der Firma Siemens & Halske in Berlin geliefert, gegriffen; derselbe wurde mittelst eines besonders dazu hergestellten Zellschalters mit der hier in Betrieb befindlichen Accumulatorenbatterie in Kontakt gebracht.

Jener Induktor besitzt eine Windungszahl von 232 auf der Primär-Rolle und eine solche von 54030 auf der Sekundärspule bei einer Höchstfunkenlänge von 20 cm.

Bei 7 Zellen Accumulatorenbetrieb mit einer Intensität von ca. 15 A. ergab dieser Induktor eine Spannung von ca. 5000 V.

Die damit erzielte Dichte der X-Strahlen war eine genügende, um eine Hand, Oberarm bis zum Schulterblatt, Fuss bis oberhalb des Knies, glatt durchleuchten zu können (vergl. die Abbildungen am Eingang dieser Abteilung). Es war möglich, sämtliche inneren Knochenteile auf dem Baryum-Platin-Cyanür-Schirm deutlich zu erkennen. Ein undeutliches Bild erhielt man bei der Durchleuchtung des Kopfes eines erwachsenen Mannes.

Mit diesem Induktor und unter den gegebenen Verhältnissen wurden nun die verschiedensten pharmazeutischen Präparate photographiert. Da die Forschungen auf diesem Gebiete noch lange nicht abgeschlossen sind, kann hier nur darauf hingedeutet werden, alles andere aber muss einem späteren Spezialbericht vorbehalten bleiben.

Da mit der zunehmenden Sekundärspannung die Dichte und Leuchtkraft, wenn man sich so ausdrücken soll, der Röntgenstrahlen wächst, so wurde zu der Idee übergegangen, eine noch höhere Spannung zu erzeugen.

Es wurde bei der bekannten Firma Emil Klemm, elektrotechnisches Installations-Bureau in Dresden, ein Transformator mit einer erzeugenden Höchstspannung von ca. 150 000 V bestellt.

Wenn man in Berücksichtigung zieht, dass die Normalspannung städtischer Elektrizitäts-Werke, die dieselben für Hausanschlüsse zulassen, nicht über 110 V beträgt, so erhält man ein Bild, wieviel grösser die von diesem Transformator gelieferte elektromotorische Kraft ist.

Dieser Transformator ist leider bei den ersten Versuchen infolge der hohen entwickelten Spannung durchgeschlagen, trotzdem er in einem Paraffinöl-Bad stand. Er musste deshalb wieder zum Umwickeln nach Dresden gegeben werden.

Was für Resultate mit diesem Transformator erzielt werden muss einem späteren Bericht vorbehalten werden. An dieser Stelle sei nur darauf hingedeutet.

Es mögen hier noch einige Berichte über Erfahrungen folgen, die bei der Erzeugung von Röntgen-Strahlen und bei der Verwendung von stark evakuierten Röhren gemacht wurden.

Es ist wohl eine die Geduld am meisten erprobende Aufgabe, eine Hittorffsche Röhre genau kennen zu lernen und gute Resultate mit ihr zu erzielen.

Häufiges Durchschlagen der Röhre durch die entwickelte elektrische Energie hat das sofortige Unbrauchbarwerden einer Röhre zur Folge. Stunden sind verloren, bis eine weitere Röhre mittelst der Pumpe wieder auf die erforderliche Luftleere gebracht ist.

Die meisten Röhren werden dadurch verdorben, dass der Induktor mittelst des Schalters, der zugleich Polwender ist, falsch eingeschaltet wird, so dass Anode und Kathode verwechselt wird. Besondere Vorrichtungen, welche an dem hier im Betriebe befindlichen Induktor getroffen worden sind, haben derartige Versehen ausgeschlossen und den Röhren längere Lebensdauer verliehen.

Dorn hat s. Z. in der E. Z. den Vorschlag gemacht, eine Funkenstrecke ausserhalb der Röhre parallel zu schalten, um diese gewissermassen als Sicherheits-Ventil und zur Verstärkung der X-Strahlen wirken zu lassen.

Diese Vorrichtung hat sich leider hier nicht besonders bewährt, meistens ging Strom in Gestalt ganz feinen Büschellichtes zwischen den verstellbaren Drahtspitzen der parallelen Funkenstrecke verloren. Der Apparat wurde deshalb nur kurze Zeit benutzt und dann ganz ausser Thätigkeit gesetzt.

Die in der Röhre auftretenden Lichterscheinungen bestehen zumeist aus einem prächtig fluoreszierenden Grün. Ich habe aber auch Röhren in Betrieb gehabt, welche ein schönes wasserhelles und durchsichtiges Blau aufwiesen, das an einzelnen Stellen der Röhrenglaswand mit dem oben erwähnten Grün schwach durchsetzt war.

Auf die Intensität der X-Strahlen hat diese Farbenverschiedenheit jedenfalls keinen Einfluss. Die aus der blau erscheinenden Röhre entnommenen Strahlen brechen sich mit demselben Effekt auf dem Baryum-Platin-Cyanürschirm, als die aus der grünen Röhre.

Die Farbenverschiedenheit der Röhren, welche unter den gleichen gegebenen Bedingungen in Thätigkeit gesetzt wurden, kann ich mir nur durch die Komposition und die Stärke der Glaswand der Röhre erklären.

Besonders schöne Photographien erhält man, wenn man unter die Kasette, welche die photographische Platte enthält, einen Baryum-Platin-Cyanürschirm mit der Fluoreszenzschicht nach oben legt.

Auf diese Weise durchlaufen die X-Strahlen nicht nur die photographische Platte selbst, sondern werden unter derselben gebrochen und nach oben reflektiert. Man erzielt auf diese Weise eine doppelte Wirkung. Über die Entwicklung der Platten und über die photographische Behandlung der mit Röntgenstrahlen sensibilisierten Platten gedenken wir ebenfalls später zu berichten. Die Wahl der Platten, des Entwicklers, die Dauer der Hervorrufung der Bilder etc. sind von der gewöhnlichen Photographie unterschieden und erfordern gewisse Erfahrungen. Bevor wir unser Laboratorium selbst photographisch installierten, wurden die Platten — wie sie vorstehende Bilder wiedergeben — von der Firma Emil Fuchs (Dr. Winzer & Co. Nachflg.) in Dresden entwickelt. Diese Firma übernimmt alle derartige Arbeiten, welche sich auf Röntgenversuche beziehen und kann auch zu Auskünften bestens empfohlen werden.

Die Versuche mit Röntgenstrahlen sind hier noch in ihrem Anfangsstadium, sollen aber noch bedeutend ausgedehnt werden, so dass wir hoffentlich in der Lage sein werden, im nächsten Jahrgang der Helfenberger Annalen neues und reicheres Material zu bringen, als in dem Jahrgang 1896.



Inhalts-Verzeichnis.

Abteilung I.

Resultate und Originalarbeiten.

A. Drogen und Rohstoffe.	Seite
Über die chemischen Vorgänge bei der Gewinnung von Drogen . . .	9
Wertbestimmung pharmazeutischer Präparate und Drogen	21
Albumen ovi siccum	29
Aloë	29
Balsame, Harze, Gummiharze.	
Über die neuere Chemie der Harze und ihre Nutzenanwendung auf Untersuchungsmethoden	31
Über den Nachweis von Vanillin in Harzen	47
Über das Palmendrachengebilde	53
Über die Verseifung von Balsamen, Harzen und Gummiharzen auf kaltem Wege	56
Studie über kalte und fraktionierte Verseifung von Balsamen, Harzen und Gummiharzen	64
Studie über Säurezahlen der Harze und Gummiharze	75
A. Balsame.	
Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden	84
I. Perubalsam.	
B. Harze.	
Benzoë Sumatra	99
Colophonium	100
Resina Pini	101
Terebinthina	102
Styrax	103
C. Gummiharze.	
Ammoniacum	105
Galbanum	117
Bleiverbindungen.	
Cerussa	129
Minium	129
Lithargyrum	130

Catechu.	Seite
Über eine neue Reaktion und einen neuen Körper aus dem Gambir-Catechu	131
Colla piscium	138
 Fette und Öle nebst Fettsäuren und Ölsäuren.	
A. Fette und Fettsäuren.	
Untersuchung von reinen und verfälschten Fetten durch Bestimmung der kritischen Temperatur	139
Über kritische Temperaturen von Fettsäuren	148
Acidum stearinicum	153
Adeps suillus	154
Presstalg	159
Über den Nachweis von Japanwachs im Rindstalg	163
Sebum bovinum	160
Sebum ovile	164
 Wollfette.	
Adeps lanae	166
Lanolinum	167
 B. Öle und Ölsäuren.	
Über die Emulgierbarkeit von Ol. Raparum und seinen Verfälschungen	168
Über die Farbenreaktion verschiedener Öle mit Molybdänschwefel- säure	170
Über Pfirsichkernöl	175
Studie über die Hüblsche Jodadditionsmethode und ihre Modi- fikation nach Waller	179
Acidum oleïnicum crudum	179
„ „ crudum album	185
„ „ crudum flavum	186
Oleum Cacao	188
Oleum Nucistae	190
Oleum olivarum	192
Oleum Jecoris aselli	194
Gummi arabicum	197
Manna	199
Mel. Über die Bestandteile von Kunsthonig und sein Nachweis	200
Natrium bicarbonicum D. A. III	206
Nuces Colae	207
Über die Bestandteile der frischen, getrockneten und gebrannten Kolanüsse	207
Über Kolanüsse	214
Opium	216
 Paraffine und Vaseline.	
Ceresin	217
Paraffinum	218
Vaselinum	219

	Seite
Pulpa Tamarindorum cruda	220
Semen Sinapis	221
Vegetabilien.	
Blätter und Kräuter	223
Blüten	224
Früchte	224
Rinden	225
Wurzel und Wurzelstöcke	227
Wachse.	
Cera alba	229
„ flava	230
Über die Verfälschung amerikanischer Wachsorten	230
Cera japonica	235
B. Präparate.	
Aceta	237
Charta sinapisata	238
Emplastra	239
Extracta fluida	241
„ spissa et sicca	243
Ferrum, Ferro-Manganum und Manganum	246
Ferrum, carbonicum saccharatum D. A. III.	248
Hydrargyrum extinctum	250
Liquor Aluminium acetici	251
Liquores Ferri et Ferro-Mangani	253
Oxymel Scillae	260
Pulpa Tamarindorum depurata	261
Pulveres	263
Sapones	264
Succus	267
Tincturae	268
Ein Beitrag zur Wertbestimmung und Identifizierung von Tinkturen	268
Unguenta (incl. Pastae)	282
Über die Ranzidität der Hebrasalbe	282
Die Regenerierung von Jod aus Jodrückständen	293

Abteilung II.

Untersuchungs-Methoden.

Normal-Flüssigkeiten	297
A. Drogen und Rohstoffe.	
Albumen ovi siccum	299
Aloë	300
Balsame, Harze, Gummiharze	301

	Seite
A. Balsame.	
Balsamum Copaivae	301
„ Peruvianum	302
„ tolutanum	303
B. Harze.	
Benzoë	304
Colophonium	305
Dammar	305
Sanguis Draconis	305
Resina Guajaci	306
Mastix	306
Sandarak	307
Resina Pini	307
Styrax	308
Terebinthina communis et veneta	309
C. Gummiharze.	
Ammoniacum	309
Asa foetida	310
Galbanum	311
Olibanum	312
Bleiverbindungen	314
Cerussa	314
Minium	314
Lithargyrum	314
Catechu	315
Colla piscium	316
Fette und Öle nebst Fettsäuren und Ölsäuren	317
A. Fette und Fettsäuren.	
Acidum stearinicum crudum	317
Adeps suillus	318
Presstalg	318
Sebum bovinum	319
Sebum ovile	319
B. Öle und Ölsäuren.	
Acidum oleïnicum	320
Olea: Allgemeinvorschrift	321
Oleum Cacao	322
„ Jecoris aselli	323
„ Nucistae	323
„ olivarum	324
„ Ricini	324
C. Wollfette.	
Adeps lanae	325
Lanolinum anhydricum	325
Lanolinum cum aqua	325
Gummi arabicum	326

	Seite
Lackmus	326
Manna	327
Mel crudum	327
„ depuratum	328
Natrium bicarbonicum	328
Nuces Colae	328
Opium	329

Paraffine und Vaseline.

Ceresin	331
Paraffinum solidum und liquidum	331
Pulpa Tamarindorum cruda	332
Secale cornutum	333
Semen Sinapis	332

Vegetabilien.

A. Blätter.

Folia Sennae	335
Folia Trifolii fibrini	335

B. Blüten 336

C. Früchte.

Fructus Colocynthis	336
Fructus Foeniculi	336
Fructus Juniperi	337
Fructus Sambuci	337

D. Kräuter 337

E. Rinden.

Cortex Cascarae Sagradae	338
„ Cascarillae	338
„ Chinae	338
„ Condurango	339

F. Wurzeln.

Radix Liquiritiae	339
„ Ipecacuanhae	340

G. Wurzelstöcke.

Rhizoma Hydrastis	341
-----------------------------	-----

Wachse.

A. Bienenwachse.

Cera flava	342
Cera alba	343

B. Pflanzenwachse.

Cera japonica	344
-------------------------	-----

B. Präparate.

Aceta.	Seite
Acetum aromaticum	345
„ Digitalis	345
„ Scillae	345
Chartae.	
Charta exploratoria	346
„ sinapisata	346
Emplastra. Allgem. Prüfung	348
Extracta fluida. Allgem. Prüfung	348
„ spissa et sicca. Allgem. Prüfung	348
Extractum Aconiti. Spez. Prüfung	349
„ Belladonnae. Spez. Prüfung	349
„ Hyoscyami. „ „	349
„ Strychni. „ „	349
„ Opii. „ „	350
„ Ferri pomatum. Spez. Prüfung	350
„ Malti. „ „	351
„ Tamarindorum. „ „	352
Ferrum, Ferro-Manganum et Manganum.	
Ferrum albuminatum cum Natrio citrico	353
„ „ solubile	353
„ peptonatum	353
„ oxydatum saccharatum 10 %	353
„ saccharatum 3 % (D. A. III)	354
Ferro-Manganum peptonatum	354
„ „ saccharatum	355
Manganum saccharatum	355
Hydrargyrum extinctum	356
Infusum Sennae compositum	356
Liquor Aluminiumi acetici	356
Liquores Ferri et Ferro-Mangani.	
Liquor Ferri acetici	357
„ „ albuminati D. A. III	357
„ „ „ (klar versüsst, trübe unversüsst oder versüsst)	357
„ „ oxychlorati	358
„ „ peptonati	358
„ Ferro-Mangani peptonati	358
„ „ saccharati	359
Oxymel Scillae	360
Pulveres. Allgemeine Prüfung	360
Pulpa Tamarindorum depurata D. A. III	361
„ „ „ concentrata	361
Sapones	362
Sapo kalinus D. A. III	362
„ medicatus D. A. III	362

Sapones (Fortsetzung).	Seite
Sapo oleïnicus ad spiritum saponatum	362
„ stearinicus ad Opodeldok	363
„ „ durus ad suppositoria	363
Succus	364
Succus Juniperi D. A. III	364
„ Liquiritiae depuratus D. A. III	364
„ Sambuci	365
Tincturae. Allgemeine Prüfung	365
Tinctura Opii simplex } Spezielle Prüfungen	366
„ Strychni }	
Unguenta. Allgemeine Prüfung	367
Unguentum Hydrargyri cinereum. Spezielle Prüfung	367

Abeilung III.

Elektrotechnische Mitteilungen.

Seite 383 bis 408.



Druckfehlerberichtigung.

Lies:

- Seite 78, Zeile 19 statt Dammar: Guajakharz.
 „ 78, „ 29 „ Lauge: Droge.
 „ 104, „ 25 „ Accyl: Acryl.
 „ 195, vorletzte Zeile statt füllen: fällen.
 „ 222. Zeile 12 statt 55 g: 5 g.



Alphabetisches Sachregister.

	Seite		Seite
Acetum aromaticum D. A. III	233	Aqua vulneraria spirituosa centuplex	235
— — Ph. Austr. VII.	233	Aquae aromaticae centuplices	234
— Digitalis Ph. G. II	233	Arachisöl	68
— Scillae D. A. III	234	Arnika-Tinktur	430
— — Ph. Austr. VII.	234	— — , doppelte	430
Acetylzahlen der Fette und Öle	64	Aromatische Tinktur	430
Acidum oleinicum	90. 91	Aromatisches Wasser, 100faches	235
— — album	61. 90	Asa foetida cruda	23. 26. 35
— — crudum album	90	— — , depurata	23. 26
— — — flavum	90	Asant	23. 26. 35
— — flavum	61	— -Tinktur	430
— stearinicum crudum	91	Asche, Bestimmung in Extrakten, Tink- turen und Pulvern	252
Adeps Lanae	73	Ätherische Öle	205
— suillus	61. 63. 74	Baldrian-Extrakt	253. 279. 300. 309. 333
Akonit-Extrakt	302. 311	— -Tinktur	439
— -Tinktur	429	— — , ätherische	439
Alantwurzel-Extrakt	253. 279. 295. 306. 324	— -Wurzel	222
— -Pulver	416	Balsame	11
Albumen Ovi siccum	3	Balsamum Canadense depuratum	13. 14
Albumin	3. 4	— — naturale	13. 14. 27
Alkalifreier Eisenzucker	387	— — Copaivae Maracaïbo	13. 14. 27
Alkaloidgehalt der narkotischen Extrakte	255	— — Ostindicum	13. 14. 28
Alkanna-Papier, blau	237	— — Para	13. 14. 28
— — , rot	237	— — Mecca depuratum	13. 14. 28
Aloë	4. 5	— — naturale	13. 14. 28
— Nachweis in Gemischen	6	— — Peruvianum	13. 14. 29
— -Extrakt	252. 278. 281. 302. 312	— — Tolutanum depuratum	13. 14. 29
— -Pulver	413	— — naturale	13. 14
— -Tinktur	429	Bariöl	69
— — , zusammengesetzte	429	Baumöl	85
Ammoniacum crudum	23. 26. 34	Baumwollsamensöl	68. 81
— — depuratum	23. 26	Bdellium	23. 35
— — pulveratum	23	Belladi-Wachs	227
Ammoniak-Pflaster	249	Belladonnablätter	218
Angelikawurzel-Pulver	415	— — -Pulver	421
Anisöl	209	Belladonna-Extrakt	252. 279. 287. 302. 314
Aqua aromatica centuplex	235	Belladonnakraut-Pulver	414
— Chamomillae —	235	Belladonnawurzel	220
— Cinnamomi —	235	— — -Pulver	415
— Foeniculi —	235	Benzoë Siam	15. 30
— Melissae —	235	— — Sumatra	15. 19. 30
— Menthae pip. —	235	— -Tinktur	431
— Petroselini —	235	— — für den Handverkauf	431
— Rosarum —	235	Berberis-Fluidextrakt	279. 288. 334. 337
— Rubi Idaei —	235	Bergamottöl	209
— Salviae —	235		
— Sambuci —	235		
— Tiliae —	235		

	Seite		Seite
Bibernell-Pulver	417	Cocosbutter.	80
— -Tinktur	437	Cocosöl	68. 80
Bienenwachs	226	Colla Piscium	92
Bilsenkraut	220	Colophonium	15. 19. 21. 30
— -Extrakt 253. 279. 296. 306. 326		Congorotpapier	237
— -Öl	210. 408	Coniumkraut-Pulver	421
— -Pulver	421	Cortex Cascarae Sagradae	217
— -Tinktur	435	— Cascarillae	217
Bittere Tinktur	429	— Chinae succirubrae	217
Bitterklee	218	— Cinnamomi Ceylanici	217
— -Extrakt	253. 309. 333	— — sinensis	217
Bittersüss —	252. 305. 323	— Condurango	217
Blauholz-Papier	237	— Granati radicis	217
Bleiessig als Entfärbungsmittel des Opium-		Cortices	217
Auszuges	175	Cottonöl	81
Bleigliätte	37	Curcuma-Papier	237
Bleipflaster	249		
— , zusammengesetztes	249	D	
Bleiverbindungen	37	Damia n-Fluidextrakt	279. 293. 334. 340
Bleiweiss	37	Damarum	23. 26. 35
— -Pflaster	248. 249	— pulv.	23
— -Salbe	450	Dialysieren der indifferenten Eisenver-	
Braunkohlen-Paraffin	213	bindungen	381
Brechmuss-Extrakt 253. 279. 299. 300. 309. 331. 332		— des Honigs nach Haenle	94. 95
— -Tinktur	439	Dialysierte Eisenlösung	368. 406
— — ätherische	439	Digitaliskraut-Extrakt 252. 279. 294. 305. 323	
Brechweinstein-Salbe	450	Digitalis-Pulver	414. 421
Brechwurzel	221	— -Tinktur	433
— -Tinktur	435	— — , ätherische	433
— -Wein	451	Dika-Fett	228
Bromzahlen	58	Drachenblut	17. 32
Buheckernöl	68. 81		
Butyrum Cocos	80	E	
		Eibischwurzel	220
C		— -Pulver	422
Cacaool	68. 79	Eieralbumin	3
Campecheholz-Extrakt	326	Eisenacetat-Tinktur, ätherische	433
Cannepin und van Eyks Morphin-Be-		Eisenalbuminat	369. 379. 402
stimmungsmethode	164	— -Lösung	405
Carnauba-Wachs	71. 227	— -Natriumcitrat	374. 380. 402
Carvol	209	— -Sirup	354
Cedernholzöl	211	Eisen-Dextrinat	390. 403
Cera	224	— -Extrakt, äpfelsaures	252. 305. 324
— alba	226	— -Gelatine	356
— flava	226	— -Gelee	356
— japonica	227	— -Inulinat	352
Ceresin	213	— -Karbonat, zuckerhaltiges	402
Cerussa	37	— -Lactosaccharat	350. 403
Ceylonzimt	217	— -Manganpeptonat-Flüssigkeit	404
— -Tinktur	433	— -Mangansaccharat- —	404
Charta exploratoria	235	— -Mannitat	350
— sinapisata	241	— -Milchzucker	350. 403
a) auf Papier	245	— -Oxyd-Verbindungen, indifferente 347. 370	
b) — Stoff	245	— -Peptonat	362. 403
China-Extrakt	252. 279. 290. 304. 318	— — -Flüssigkeit	406
— -Fluidextrakt	334. 338	— — und Eisenpeptonat-Flüs-	
— -Rinde	217	sigkeiten	392
— — -Pulver	413	— -Tinktur, äpfelsaure	434
— -Tinktur	432	— — , Rademachers	433
— — , zusammengesetzte	432	— — , zusammengesetzte 365. 389. 407	
Chinoidin-Tinktur	432	— -Verbindungen, sogenannte indiffe-	
Chloreisen-Tinktur, ätherische	434	rente	358
Chrysarobin-Salbe	450	— -Zucker	364. 404
Cochenille-Papier	237	— — , alkalifreier	387

	Seite		Seite
Eiweiss	3. 4	Extractum Calami	252. 279. 289. 303. 315
Elemi, gepulvert.	21	— Cannabis Ind. Ph. G. II	252. 303. 316
— , hart.	15. 30	— Cardui bened. D. A. III	252. 303. 316
— , weich	15. 30	— Cascarae Sagradae fluid.	279. 285. 289. 334. 338
Emplastra	246	— — — — — exama-	
Emplastrum adhaesivum	248. 249	— — — — — ratae fluid.	334. 338
— — — — — mite	249	— — — — — spir. spiss.	279. 285. 289. 303. 316
— — — — — nigrum	249	— — — — — spir. sicc.	303. 316
— — — — — Ammoniaci	249	— — — — — Cascarillae D. A. III	252. 279. 289. 303. 317
— — — — — Cerussae	248. 249	— — — — — Centaurii Ph. G. I	252. 303. 317
— — — — — consolidans	249	— — — — — Chelidonii Ph. G. I	252. 279. 290. 303. 317
— — — — — fuscum Hamburgense	249	— — — — — Chinae aquos. D. A. III	252. 279. 290. 304. 318
— — — — — Hydrargyri	249	— — — — — fluid	334. 338
— — — — — Lithargyri	249	— — — — — spir. D. A. III	252. 279. 290. 304. 318
— — — — — comp.	249	— — — — — Cinae aether. Ph. G. I	279. 291. 304. 319
— — — — — — rubrum	249	— — — — — Cocae fluidum	334. 339
— — — — — oxycroceum officinale	249	— — — — — Colae —	279. 291. 334. 339
— — — — — — venale	249	— — — — — Colocynthis D. A. III	252. 279. 292. 304. 320
— — — — — Picis irritans	249	— — — — — Colombo Ph. G. I	279. 292. 304. 320
— — — — — Plumbi	248	— — — — — Condurango fluid	279. 292. 334. 339
— — — — — — comp.	248	— — — — — spir. sicc.	279. 292. 304. 320
— — — — — saponatum	248. 249	— — — — — Conii Ph. G. I	252. 279. 293. 304. 321
— — — — — — rubrum	249	— — — — — — spiss. Ph. Austr. VII	305. 322
— — — — — stomachale	249	— — — — — — siccum	304. 322
Entfärbung des Opiumauszuges mit Blei-		— — — — — Ph. Austr. VII	305. 322
— — — — — essig	175	— — — — — Cubebarum aether. D. A. III	252. 279. 293. 305. 322
— — — — — — Schwe-		— — — — — Curcumae spir.	305. 322
— — — — — felblei	176	— — — — — Damianae fluid	279. 293. 334. 340
Entnarkotinsieren des Opiums nach		— — — — — Digitalis Ph. G. II	252. 279. 294. 305. 323
— — — — — Flückiger	180	— — — — — — spiss. Ph. Austr. VII	305. 323
Enzian-Extrakt	252. 306. 324	— — — — — — sicc.	305. 323
— — — — — Tinktur	434	— — — — — Dulcamarae Ph. G. I	252. 305. 323
Enzianwurzel	221	— — — — — — sicc. Ph. Austr. VII	305. 323
— — — — — -Pulver	416	— — — — — Ferri pomatum D. A. III	252. 305. 324
Erdnussöl	79	— — — — — — offerierte Muster	305
Euphorbium-Tinktur	433	— — — — — Filicis D. A. III	252. 306. 324
Extracta	250—347	— — — — — — offerierte Muster	306
— — — — — fluida, Tabelle 11	334	— — — — — Frangulae fluid D. A. III	279. 285. 294. 335. 340
— — — — — spissa et sicca Tabelle 10	302	— — — — — — examaratae fluid	335. 341
Extractum Absinthii D. A. III	252. 278. 280. 302. 310	— — — — — Gelsemii fluid	279. 294. 335. 341
— — — — — Aconiti spiss. Ph. G. II	252. 278. 280. 302. 311	— — — — — Gentianae D. A. III	252. 306. 324
— — — — — — Ph. Austr. VII	302. 311	— — — — — Gossypii fluid	335. 342
— — — — — — sicc	302. 311	— — — — — Graminis Ph. G. II	252. 306. 324
— — — — — — Ph. Austr. VII	302. 311	— — — — — Grindeliae fluid	279. 295. 342
— — — — — Aloës D. A. III	252. 278. 281. 302. 312	— — — — — Hamamelidis —	335. 342
— — — — — — Barb. I	285	— — — — — Helenii Ph. G. II	253. 279. 295. 306. 324
— — — — — — II	285	— — — — — Hydrastis fluid	279. 296. 335. 343
— — — — — — Capens.	285	— — — — — — spir. sicc.	296. 306. 325
— — — — — — Curass.	285	— — — — — Hyoscyami D. A. III	253. 279. 296. 306. 326
— — — — — — hepatic.	285	— — — — — — spiss. Ph. Austr. VII	307. 326
— — — — — Aurantii cort. Ph. G. I	278. 287. 302. 313		
— — — — — Belladonnae spiss. D. A. III	252. 279. 287. 302. 314		
— — — — — — — radiceis	303. 315.		
— — — — — — — Ph. Austr. VII	303. 315		
— — — — — — — sicc. D. A. III	303. 315		
— — — — — Berberidis aquifolii fluid	279. 288. 334. 337		

	Seite		Seite
Extractum Hyoseyami sicc. D. A. III	306. 326	Faulbaumrinde-Fluidextrakt, entbittert	335. 341
— Kava Kava fluid	296. 335. 343	— -Pulver	414
— Lactucae Ph. G. I	253. 307. 326	Fenchelöl	207. 210
— Ligni Campechiani Ph. G. I	307. 326	Fenchelwasser, 100 faches	235
— Liquiritiae rad. aquos	253. 279. 296. 307. 327	Fernambuk-Papier	237
— — — spir.	307. 327	Ferrialbuminatliquor, Herstellung aus trockenen Präparaten	367
— Malti	253. 307. 327	Ferridextrinat	351. 384
— — sicc.	307. 327	Ferriinulinat	352
— Manacae fluid	279. 297. 335. 343	Ferrilactosaccharat	385
— Millefolii Ph. G. I	253. 307. 328	Ferrimannitat	350. 383
— Myrrhae Ph. G. I	279. 297. 307. 328	Ferrioxchlorid	368
— Opii D. A. III	253. 307. 328	Ferrisaccharat	382
— Piscidiae Erythrinae fluid	279. 298. 335. 344	Ferro-Manganum peptonatum	404
— Pulsatillae Ph. G. I	307. 328	— — saccharatum	404
— Quassiae Ph. G. II	253. 308. 329	— — — liquidum	404
— Ratanhia Ph. G. I	279. 285. 298. 308. 329.	Ferrum	347—407
— Rhei D. A. III	253. 285. 308. 329	— albuminatum c. Natrio citrico	380. 402
— — fluid	335. 345	— — — solubile	369. 379. 402
— Rosarum	308	— carbonicum saccharatum	402
— Sabinæ Ph. G. II	253. 279. 299. 308. 329	— dextrinatum	390. 403
— Salicis nigrae fluid.	279. 299. 336. 345	— — verum	390. 403
— Sarsaparillae —	336. 346	— dialysatum	390
— Scillae Ph. G. II	253. 308. 330	— — c. Natrio citrico	377. 403
— Secalis cornuti D. A. III	253. 279. 299. 308. 330	— glycerinatum solutum	364
— — — fluid.	299. 308. 330	— oxychloratum	391
— — — spiss. Ph. Austr. VII	309. 331	— — c. Natrio citrico	377
— — — sicc.	308. 331	— oxydatum dextrinatum solubile	351
— — — Ph. Austr. VII	309. 331	— — inulinatum —	352
— Senegae Ph. G. I	309. 331	— — lactosaccharatum solubile	350. 403
— Stigmatis Mais fluidum	336. 345	— — mannasaccharatum solubile	350. 403
— Strychni aquos Ph. G. I	253. 279. 299. 309. 331	— — saccharatum	364. 404
— — — spirit. sicc. D. A. III	279. 300. 309. 332	— — — solubile	348
— — — spiss. Ph. Austr. VII	309. 332	— — — verum	388
— Tamarindorum	309. 332	— peptonatum	362. 403
— — partim saturatum	309. 333	— — c. Ammonio citrico	403
— Taraxaci D. A. III	253. 309. 333	— — c. Natrio citrico	375
— Trifolii fibrini D. A. III	253. 309. 333	Fette, Öle und ihre Säuren	38
— Valerianae Ph. G. I	253. 279. 300. 309. 333	Fieberklee	218
— Viburni prunifolii fluid.	336. 346	— -Extrakt	253. 309. 333
Extrakte	250—347	— -Pulver	414
— , Alkaloidgehalt der narkotischen	255	Fichtenharz	16. 19. 21. 22. 31
— , Identitätsreaktionen für	275	Fingerhutblätter	218
— , zur Prüfung der	251	Fingerhut-Extrakt	252. 279. 294. 305. 323
Farbstoff des Opiumauszuges durch verschiedene Zusätze in Lösung zu halten	179	— -Tinktur	433
Farn-Extrakt	252. 306. 324	— — , ätherische	433
Faulbaumrinde-Fluidextrakt	279. 285. 294. 335. 340	Fluidextrakte, Tabelle 11	334
		Flückeriger, Bestimmung des Morphingehaltes des Opiums	156
		Flüssige Raffinade	229
		Folia Belladonnae	218
		— Digitalis	218
		— Sennae Alexandrinae	218
		— — Tinnevely	218
		— Trifolii fibrini	218
		Frangularinden-Pulver	414
		Fructus	219
		— Juniperi	219
		— Rhamni cathart.	219
		— Sambuci	219
		— Tamarindorum	219

	Seite		Seite
Fructus Tamarindorum Barbados	219	Hydrastis-Extrakt	296. 306. 325
— — Calcutta	219	— -Fluidextrakt	279. 296. 335. 343
— — Madras	219	Hydrastiswurzel	222
Früchte	219	— -Pulver	416
Galbanum crudum	24. 26. 35	Identitätsreaktionen für verschiedene	
— depuratum	23. 26	Extrakte	275
Galgant-Tinktur	434	Indifferente Eisenoxyd-Verbindungen	347—370
Galläpfel-Tinktur	434	Ingwer-Tinktur	440
Gallipot	16. 19. 21. 31	Insekten-Pulver	420
Gelatina Ferri oxydati	356	Invertzucker-Sirup	229
Gelsemien-Fluidextrakt	335. 341	Iriswurzel-Pulver	422
Georginen-Papier	217	Jalapenharz	16. 31
Gifflattich-Extrakt	253. 307. 326	— -Tinktur	437
Glyceride und ihre Säuren	65. 66. 68	Jalapenknolle	222
Granatwurzelnrinde	217	Jalapenknollen-Pulver	419
Grindelia-Fluidextrakt	279. 295. 342	Japanwachs	71
Grüne Nieswurz-Tinktur	435	Jodadditionsmethode v. Hübl	41. 45. 51
Grünes Olivenöl	62. 85	Jodoform-Salbe	450
Guajakharz	15. 16. 21. 31	Jod-Tinktur	435
Guajak-Tinktur	435	Kakaoöl	68. 79
— — , ammoniakhaltige	435	Kaliseife	427
Gummi Gutti	24	— , gewöhnliche	427
Gummihaltige Harze	11—27	— , zu Seifenspiritus	427
Gummi-Harze	11—27	Kalmus-Extrakt	252. 279. 289. 303. 315
— -Pflaster	249	— -Pulver	419
— — , rotes	249	— -Tinktur	431
Gutti electum	24	Kamillenöl, ätherisches	207
— naturale	24. 36	Kamillenvasser, 100 faches	235
— pulveratum	24	Kantheriden-Pulver	420
Hamamelis-Fluidextrakt	335. 342	Kardobenedikten-Extrakt	252. 303. 316
Hamburger Pflaster	249	— -Kraut	220
Hammeltalg	70. 77	Kalmusöl	209
Hanf-Extrakt	252. 303. 316	Kaskara-Extrakt	279. 285. 289. 303. 316
— -Tinktur	431	— -Fluidextrakt	279. 285. 289. 334. 338
Harze	11	Kaskara-Fluidextrakt, entbittert	334. 338
Harzöl	62. 88	Kaskarill-Extrakt	252. 279. 289. 303. 317
Hausenblase	92	— -Öl	207
Heftpflaster	248. 249	— -Tinktur	431
— — , mildes	249	Kaskarilla-Pulver	413
— — , schwarzes	249	Kaskarille	217
Heidelbeeren-Papier	237	Katechu-Tinktur	431
Helfenberger Morphinbestimmung, Schüt-	150	Kaya Kaya-Fluidextrakt	296. 335. 343
teldauer bei der abgekürzten		Kino-Tinktur	435
— Morphinbestimmungs-Methode,	120	Knollen	220
Verbesserung und Vereinfachung	120	Koka-Fluidextrakt	334. 339
derselben		Kokosbutter	80
— Morphinbestimmungs-Methode,	138	Kokosöl	80
wesentliche Abkürzung ders.		Kola-Fluidextrakt	279. 291. 334. 339
Herba Absinthii	220	Kolombo-Extrakt	279. 292. 304. 320
— Cardui benedicti	220	— -Tinktur	433
— Hyoscyami	220	Kolophonium	15. 19. 21. 30
Herbae	220	Koloquinten-Extrakt	252. 279. 292. 304. 320
Herstellungsverfahren für Oleum Hyos-	409	Koloquintensamen-Tinktur	433
cyami, verbessertes		Kondurango-Extrakt	279. 292. 304. 320
Himbeerkernelöl	62. 69	— -Fluidextrakt	279. 292. 334. 339
Himbeerwasser, 100 faches	235	— -Rinde	217
Holunderbeeren	219	Kongorot-Papier	237
Holunderwasser, 100 faches	235	Kopaivabalsam	13. 14. 27. 28
Holz-Tinktur	437		
Honig	92		
Hübl's Jodadditionsmethode	41. 45. 51		

	Seite		Seite
Korianderöl	210	Meerzwiebel-Sauerhonig	407
Kottonöl	81	— — — — —, kalihaltige	438
Krauseminzöl	211	Mel	92
Kräuter	220	Melilotenkraut-Pulver	422
Kremels Morphin-Bestimmungsmethode	157	Melissenwasser, 100faches	235
Kreuzdornbeeren	219	Mennigsalbe, rote	450
Kubeben-Extrakt 252. 279. 293. 305. 322		Milchzucker	229
Kurkuma- — 305. 322		Mohnöl	69. 87
— — -Papier	237	Morphin, Ausschütteln aus Opiumauszügen mit Äther	185
Küchenschellen-Extrakt	307. 328	— — — — — neben Morphinsalz im Opium	186
Kümmelöl	209	— — — — —, Temperatur beim Trocknen 150—154	
Kürbiskernöl	69. 80	Morphinbestimmung bei morphinarmen Opiumsorten 188	
Lackmuspapier, blau	237	— — — — — durch Titration der Morphinkalklösung 185	
— — — — —, rot	237	— — — — —, neueste Erfolge in der	130
Lanolin	73	— — — — —, Schlickums	154
Lanolinum anhydricum	73	— — — — —, weitere Beiträge	138
Lavandelöl	211	Morphinbestimmungs-Methode der Ver. Stat. Pharmakopöe 158	
Leberthran	69. 82	— — — — —-Methode n.A.Kremel 157	
Leinöl	69. 83	Morphingehalt des Opiums, Bestimmung nach Flückiger	156
Liebstockelwurzel-Pulver	417	— — — — — seltener Opiumsorten 189. 190	
Lindenblütenwasser, 100faches	235	Morphins, zur Bestimmung des, im Opium 165	
Liquor Ferri albuminati D. A. III	405	Murmeltierfett	77
— — — — — klar versüsst	405	Muskatbutter	84
— — — — — trübe unversüsst	405	Mutterkorn	222
— — — — — versüsst	405	— — — — —-Extrakt 253. 279. 299. 308. 330	
— — — — — n. Drees	352	— — — — —-Fluidextrakt	299. 336. 346
— — — — — neutral	353	— — — — —-Pulver	423
— — — — — saccharatus	354	— — — — —-Tinktur	438
— — — — — dialysati.	368. 406	Myrrha	26
— — — — — Ph. Austr. VII	406	— — — — — electa	24. 36
— — — — — oxychlorati	368	— — — — — naturalis I	25. 36
— — — — — peptonati n. Pizzala	355	— — — — — II	25. 36
— — — — — unversüsst	406	— — — — — pulverata	26
— — — — — versüsst	406	Myrrhen-Extrakt 279. 297. 307. 328	
— — — — — Ferro-Mangani peptonati unversüsst	406	— — — — —-Tinktur	436
— — — — — — — — — — versüsst	406		
— — — — — — — — — — saccharati	407		
Liquores Ferri	404		
Lithargyrum	37		
Lobellen-Tinktur	435		
Lorbeeröl, gepresstes	83		
Löwenzahn-Extrakt	253. 309. 333		
Löwenzahnwurzel	222		
— — — — — -Pulver	419		
Macis-Tinktur	435		
Maisnarben-Fluidextrakt	336. 346		
Majoranöl	211		
Malven-Papier	237		
Malz-Extrakt	253. 307. 327		
— — — — —, Untersuchungsmethode für 274			
Manaka-Fluidextrakt 279. 297. 335. 343			
Mandelöl	69. 78		
Manganum saccharatum oxydatum	407		
Manna	102		
Mastix Bombay	24		
— — — — — electum	24		
— — — — — naturalis	24. 36		
— — — — — pulveratum	24		
Meerzwiebel-Essig	234		
— — — — — -Extrakt	253. 308. 330		
		Öle, Fette und ihre Säuren	38
		— — — — —, ätherische	205
		Ölsäure, rohe gelbe	91
		— — — — —, — weisse	90
		Olea aetherea	205. 206
		Oleum Absinthii	207

	Seite		Seite
Oleum Amygdalar. dulcis Angl.	42. 61. 78	Oleum Sesami	43. 89
— — — Gallic.	42. 61. 78	— Spermacei	89
— Anisi	209	— Staphidis agriae	90
— Arachis	42	— Strophanti	90
— Arachidis	79	— Thymi	212
— Aurantii corticis	209	Olibanum in granis	25
— Bergamottae	209	— naturale	25. 36
— Cacao	79	— — — II	25
— Calami	209	— pulveratum	25
— Carvi	209	Olivenöl	85
— Caryophylli	209	— , weisses gebleichtes	43. 62
— Cascariillae	207	Opium	103
— Cassiae flavum	209	— als Droge	205
— Chamomillae	207	Opium-Alkaloide, Löslichkeit der	133
— — vulgaris	210	Opium-Extrakt	253. 307. 328
— Citri naturale	210	— -Prüfung, Beitrag zur	108
— Cocos	80	— -Sorten, Morphingehalt seltener 189. 190	191
— Coriandri	210	— — , Untersuchung	191
— Cucurbitae	80	— -Tinktur, benzoösäurehaltige	436
— Fagi silvaticae	81	— — , einfache	437
— Foeniculi	207. 210	— — , safranhaltige	436
— Gossypii	42. 81	Oxyeroceumpflaster, gewöhnliches	249
— Heliantii	42. 82	— — , officinelles	249
— Hyoseyami	210. 403	Oxymel Scillae	407
— — , wirksame Bestandteile			
— — desselben	478	Palmöl	70. 86
— Hyssopi	210	Pappel-Salbe	450
— Jecoris Aselli album	42. 61. 82	Paraffin	213
— — citrinum	42. 61	— aus Braunkohlen	213
— Juniperi	210. 211	— -Salbe	450
— Lauri expressum	83	Paraffinum liquidum D. A. III	214
— Lavandulae	211	— — flavum	214
— Ligni Cedri	211	— — solidum D. A. III	214
— — Santali Ostind.	211	Parakressen-Tinktur, zusammengesetzte 439	439
— Lini	62. 83	Pasta salicylica	451
— — (käufll. auschein. ächt)	43	— — Zinci	451
— — (selbst hergestellt)	43	Pechpflaster, reizendes	249
— Majoranae	211	Perubalsam	13. 14. 29
— Menthae crispae	211	Petersilienöl	207
— — piperitae	207	Petersilienwasser, 100 faches	235
— — — naturale	211. 212	Pfefferminzöl	211
— — — Germ.	212	Pfefferminzwasser, 100 faches	235
— Millefolii	212	Pfirsichkernöl	70
— nucis Juglandis	42. 62. 84	Pflanzenwache	227. 228
— Nucistae	84	Pflaster	246
— nucum Juglandis	42. 62. 84	— -Untersuchung	246
— Olivarum	85	Phenolphalein-Papier	237
— — album	43. 62	Piscidia-Fluidextrakt	279. 298. 335. 344
— — commune	85	Pomeranzenschalen-Extrakt 278. 287. 302. 313	313
— — Provinciale	43. 62. 63. 85	— — Öl	209
— — viride, denaturiert	62	— — -Tinktur	431
— Palmarum	86	Presstalg	71
— Papaveris	43. 62. 87	Provençeröl	69. 85
— Petroselini	207	Pulpa Tamarindorum depurata	411
— Rapae	43	Pulver, feine, Zusammenstellung der	
— Raparum	62. 87	— Werte, Tabelle 14	420—424
— Resinae Colophonii	88	— , grübliche, Zusammenstellung der	
— Ricini	88	— Werte, Tabelle 13	413—419
— — Italicum	43. 62	Pulveres	412
— — Ostindicum	43	Pulvis Aloës grossus	413
— Rosmarini	212	— Cantharidum officinalium subt.	420
— Sabiniae	207. 212	— — Sinensium	420
— Salviae	212	— cort. Cascariillae grossus	413
— Sassafraas	212	— — Chinae	413

	Seite		Seite
Pulvis cort. Frangulae —	414	Radix Liquiritiae, russische Wurzel	221
— flores Chrysanthemi Dalmat. sub.	420	— — , spanische —	221
— folior. Belladonnae grossus	414	— Ratanhae	221
— — Digitalis —	414	— Rhei	222
— — Sennae Alexandrinae sub.	420	— Senegae	222
— — — Tinnevely —	421	— Taraxaci	222
— — Trifolii grossus	414	— Valerianae	222
— fructuum Juniperi grossus	415	Raffinade, flüssige	229
— herbae Absinthii —	415	Rapontik-Pulver	423
— — Belladonnae sub.	421	Rapsöl	87
— — Conii —	421	Ratanhia-Extrakt	279. 285. 298. 308. 329
— — Digitalis —	421	— — -Pulver	417
— — Hyoscyami —	421	— — -Tinktur	437
— — Meliloti —	422	— — -Wurzel	221
— radiceis Altheae —	422	Reagenspapiere	237
— — Angelicae grossus	415	Alkannapapier, blau	237
— — Belladonnae —	415	— — , rot	237
— — Gentianae —	416	Blauholzpapier	237
— — Helenii —	416	Curcumpapier	237
— — Hydrastis canadens. grossus	416	Fernambukpapier	237
— — Iridis sub.	422	Lackmuspapier, blau	237
— — Levistici grossus	417	— — , rot	237
— — Liquirit. hispanicae grossus	417	Papier aus Cochenille	237
— — — — sub.	422	— Congorot	237
— — — russicae grossus	417	— Damascener Rosen	237
— — — — sub.	423	— dunklen Stiefmütterchen	237
— — Pimpinellae grossus	417	— flor. Malvae arbor.	237
— — Ratanhae —	417	— — — vulgaris	237
— — Rhapontici sub.	423	— — Rhoeados	237
— — Rhei grossus	418	— — Violae odorat.	237
— — — I sub.	423	— — Georginen	237
— — — II —	423	— — Heidelbeeren	237
— — — austriaci sub.	423	— — Holunderbeeren	237
— — Sarsaparillae grossus	418	— — Kreuzbeeren	237
— — Senegae grossus	418	— — Phenolphthalein	237
— radiceis Taraxaci grossus	419	— — Rhabarber	237
— — Valerianae —	419	— — Rosolsäure	237
— rhizomatis Calami —	419	— — Tropaeolin	237
— Secalis cornuti sub.	423	— — Zwiebelschalen	237
— seminis Foeniculi sub.	424	Reagenspapiere, Empfindlichkeit der	235
— — Lini placentar. sub.	424	— — zum Nachweis von Me-	
— — Sinapis nigri exoleati sub.	424	tallen	239
— tuborum Jalapae grossus	419	Ferricyankalium-Papier	240
Quassia-Extrakt	253. 308. 329	Ferrocyankalium —	440
Quecken —	252. 306. 324	Jodkalium-Papier	240
— -Wurzel	221	Kaliumchromat-Papier	240
Quecksilber-Gehalt der grauen Queck-		Rhodankalium —	240
silbersalbe	449	Schwefelzink —	240
— -Pflaster	249	Refraktometerzahlen der Fette und Öle	65
— -Salbe, Feinheitsgrad der Ver-		Rehtalg	77
reibung	449	Resina Guajaci alcohole dep.	15. 21. 31
— — , graue	450	— — cruda	16
— — , harte	450	— — in massa	15. 21
— — , weisse	450	— — naturalis	15. 21. 31
Radices	220	— — pulverata	21
Radix Altheae	220	Jalapae	16. 31
— Belladonnae	220	— — e tubere ponderoso	16
— Gentianae	221	— Pini Abietis (selbst gesammelt)	16
— Graminis	221	— — cruda (Gallipot)	16. 19. 21. 31
— Ipecacuanhae	221	— — raffinata	16. 22
		— Thapsiae	16. 32
		— Turpethi	16. 32
		Resorcin-Salbe	450
		Rhabarber	222

	Seite		Seite
Rhabarber-Extrakt	253. 285. 308. 329	Sebum ovile	61. 64. 77
— -Fluidextrakt	335. 345	Secale cornutum	222
— -Papier	237	Seife, medizinische	427
— -Pulver, fein	423	—, Öl-	427
— —, gröblich	418	—, Stearin-	427
— -Tinktur, wässrige	438	—, harte Stearin-	427
— —, weingeistige	438	Seifen	425
Rhizoma Hydrastis	222	— -Pflaster	248. 249
Rhizomata	220	— —, rotes	249
Ricinusöl	88	Semen	223
Rinden	217	— Sinapis	223
Rindstalg	71. 76	Senega-Extrakt	309. 331
Rolland Williams Morphin-Bestimmungs- methode	161	— -Pulver	418
Rosen-Extrakt	308	— -Wurzel	222
— -Wasser, 100 faches	235	Senföl, ätherisches, quantitat. Nachweis	241
Rosmarinöl	212	Senfpapier	245
Rosolsäure-Papier	237	Senfsamen	223
Rote Mennig-Salbe	450	Seunesblätter, Alexandriner	218
Rüböl	70	— —, Tinnevely	218
		— — -Pulver, Alexandriner	420
		— — —, Tinnevely	421
Saccharum lactis	229	Sesamöl	70. 89
Sadebaum-Extrakt	253. 279. 299. 308. 329	Siam-Benzoë	15. 30
— -Öl	207. 212	Sirupus Ferri albuminati	355
Safran-Tinktur	433	— — oxydati solubilis	349
Salbeiöl	212	Sonnenblumenkernöl	82
Salbeiwasser, 100faches	235	Spanischfliegen-Tinktur	431
Salben	441—451	Squibbs Morphin-Bestimmungsmethode	158
Salbengrundlagen, Einfluss derselben auf die Diffusion untergemischter Jod- kaliumlösung	441	Stearinsäure, rohe	91
Salbenverreibungen, Feinheitsgrad der	449	Stephanskörneröl	90
Salicyl-Paste	451	Stillwells Morphin-Bestimmungsmethode	158
Salix-Fluidextrakt	279. 299. 336. 345	Stinkasant	23. 26. 35
Samen	223	Storax	17. 19. 20. 32
Sandaraca in granis	16	Strophantusöl	90
— naturale	17. 19. 32	Strophantus-Tinktur	439
Sandelholzöl	211	Styrax liquidus crudus	17. 19. 20. 32
Sanguis Draconis	17. 32	— — — colatus	17. 19
Sapones	425	— — — depuratus	17. 19. 20. 22
Sapo kalinus D. A. III	427	Sumatra-Benzoë	15. 19. 30
— — ad spir. saponatum	427	Süßholz	221
— — venalis	427	— -Extrakt	253. 279. 296. 307. 327
— medicatus D. A. III	427	— -Pulver, fein	422. 423
— oleinicus	427	— —, gröblich	417
— stearinicus ad Opodeidok	427	Tacamahaca alba	17. 33
— — durus	427	Talg	61. 64. 76. 77
Sarsaparille-Fluidextrakt	336. 346	Tamarinden	219
— -Pulver	418	— -Extrakt	309. 332
Sassafrasöl	212	— -Mus, gereinigtes	411
Scammonium Aleppo	25. 36	Tausendgüldenkraut-Extrakt	252. 303. 317
— — pulveratum	25	Terebinthina abietis I (selbst gesamm.)	17. 33
Schafgarben-Extrakt	253. 307. 328	— — II (— —)	17
— -Öl	212	— — art. ficialis I	18
Schierling-Extrakt	252. 279. 293. 304. 321	— — — II	18
Schlickums Morphinbestimmung	154	— — Chios	17. 22. 34
Schöllkraut-Extrakt	252. 279. 290. 303. 317	— — communis (Gallica)	17. 19. 22. 33
Schüttelbewegung, Einwirkung auf die Morphinausscheidung	105	— — larinica (gekauft)	18. 22
Schwefel-Salbe	450	— — (selbst gesammelt)	18. 34
Schweinefett	61. 63. 74	— — Pini Cembra	18. 33
Schweineschmalz	71	— — silvestris	18. 33
Sebum bovinum	61. 76	Terpentin	17. 19. 22. 33
		— —, Lärchen-	18. 22
		— —, venetianischer	18. 22

	Seite		Seite
Teschemachers Morphin - Bestimmungs- methode	161	Tinctura Scillae kalina Ph. G. I	438
Thapsiaharz	16. 32	— Secalis cornuti Ph. G. I	438
Thymianöl	212	— Spilanthis comp. Ph. G. I	439
Tinctura Absinthii D. A. III	429	— Strophanti D. A. III	439
— Aconiti D. A. III	429	— Strychni D. A. III	439
— Aloës D. A. III	429	— — aetherea	439
— — comp. D. A. III	429	— Valerianae D. A. III	439
— amara D. A. III	429	— — aetherea D. A. III	439
— Arnicae D. A. III	430	— Vanillae Ph. G. I	440
— — duplex	430	— Veratri D. A. III	440
— aromatica D. A. III	430	— Zingiberis D. A. III	440
— Asa foetidae Ph. G. II	430	Tincturae	428—440
— Aurantii D. A. III	431	Tinkturen	428—440
— Benzoes offic. D. A. III	431	Tolubalsam	13. 14. 29
— — venalis	431	Trocknen des Opiums, Einfluss auf die Löslichkeit der Morphinsalze	184
— Calami D. A. III	431	Tropaeolin-Papier	237
— Cannabis Ind. Ph. G. II	431	Tubera	220
— Cantharidum D. A. III	431	Tubera Jalapae	222
— Capsici D. A. III	431		
— Cascariillae Ph. G. I	431	Unguenta	441—451
— Catechu D. A. III	431	Unguentum Acidi borici	450
— Chinae D. A. III	432	— Bismuti	451
— — comp. D. A. III	432	— Cerussae	450
— Chinoïdini Ph. G. II	432	— Chrysarobini	450
— Cinnamomi D. A. III	432	— Hydrargyri album	450
— — Ceylanici	433	— — cinereum D. A. III	450
— Colchici D. A. III	433	— — — 50 pCt	450
— Colocynthidis D. A. III	433	— — — durum	450
— Colombo	433	— Jodoformii	450
— Croci	433	— Minii rubr.	450
— Digitalis D. A. III	433	— Paraffini agitatum album	450
— — aetherea Ph. G. I	433	— Populi	450
— Euphorbii Ph. G. I	433	— Resorcini	450
— Ferri acetici aether. D. A. III	433	— sulfuratum simpl.	450
— — Rademacheri	433	— — comp.	450
— — chlorati aether. D. A. III	434	— Tartari stibiati	450
— — composita „Marke Diete- rich“	407	— Zinci	450
— — — Athenstäd 365. 389			
— — pomata	434	Vanille-Tinktur	440
— Galangae	434	Vaselin	213
— Gallarum D. A. III	434	Vaselinum viscosum flavum	214
— Gentianae D. A. III	434	Vegetabilien	214
— Guajaci Ph. G. I	435	Veilchen-Papier	237
— — ammoniata Ph. G. I	435	Veilchenwurzel-Pulver	422
— Hellebori viridis Ph. G. I	435	Venham - Smiths Morphin - Bestimmungs- methode	161
— Hyoscyami	435	Viburnum-Fluidextrakt	336. 346
— Ipecacuanhae Ph. G. II	435	Vinum Colchici	451
— Jodi D. A. III	435	— Ipecacuanhae	451
— Kino Ph. G. I	435		
— Lobellae D. A. III	435	Wacholderbeeren	219
— Macidis Ph. G. I	435	— — Öl	210. 211
— Myrrhae D. A. III	436	— — Pulver	415
— Opii benzoica D. A. III	436	Wachs	224
— — crocata D. A. III	436	Walnussöl	84
— — simplex D. A. III	437	Walratöl	89
— Pimpinellae D. A. III	437	Wermut-Extrakt	252. 278. 280. 302. 310
— Pini comp. Ph. G. I	437		
— Ratanhia D. A. III	437		
— Resinae Jalapae D. A. III	437		
— Rhei aquosa D. A. III	438		
— — vinosa D. A. III	438		
— Scillae D. A. III	438		

	Seite		Seite
Wermut-Kraut	220	Z eitlosensamen-Tinktur	433
— Öl	207	Z erlegung von Chlorammonium durch	
— -Pulver	415	Morphin	177
— -Tinktur	429	Z imt, Chinesischer	217
Wollfett	73. 74	— -Tinktur	432. 433
Wundwasser, geistiges 100 faches	235	Z imtkassienöl	209
Wurmsamen-Extrakt	279. 291. 304. 319	Z imtwasser, 100 faches	235
Wurzeln	220	Z ink-Paste	451
Wurzelstöcke	220	— -Salbe	450
Y sopöl	210	Z itronenöl	210
		Z uckerarten	229

