

# Kommentar zum Deutschen Arzneibuch

6. Ausgabe 1926

Auf Grundlage der Hager-Fischer-Hartwigschen  
Kommentare der früheren Arzneibücher

unter Mitwirkung von

Prof. Dr. W. Brandt-Frankfurt a. Main, Dr. A. Braun†-Berlin, Dr. R. Brieger  
Berlin, Priv.-Doz. Dr. H. Dieterle-Berlin, Priv.-Doz. Dr. R. Dietzel-Müncher  
Dr. W. Moeser-Darmstadt, Dr. Hans R. Müller-Berlin, Priv.-Doz. Dr. P. N. Schürhoff  
Berlin, Dr. O. Wiegand-Miltitz-Leipzig

herausgegeben von

**Prof. Dr. O. Anselmino**

Oberregierungsrat  
Mitglied des Reichsgesundheitsamts

und

**Prof. Dr. Ernst Gilg**

b. a. o. Professor der Botanik und Pharmakognosie  
an der Universität, Kustos und Professor am  
Botanischen Museum Berlin-Dahlem

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen

Zweiter Band



Berlin  
Verlag von Julius Springer  
1928

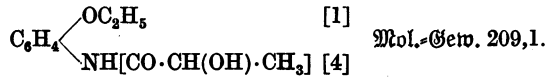
ISBN-13: 978-3-642-88891-5      e-ISBN-13: 978-3-642-90746-3  
DOI: 10.1007/978-3-642-90746-3

Alle Rechte vorbehalten.  
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1928

Der Abdruck der aus der 6. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches  
entnommenen Teile geschieht im Einvernehmen mit dem Reichsgesundheitsamt  
und R. v. Deckers Verlag (G. Schenk), Berlin.

# Lactylphenetidinum — Laktyl-p-phenetidinum.

## Laktophenin (E. W.)



Farblose, durchscheinende Kristallnadelchen. Laktyl-p-phenetidinum ist geruchlos und schmeckt schwach bitter; es löst sich in etwa 400 Teilen Wasser von 20°, in etwa 45 Teilen siedendem Wasser und in 6 Teilen Weingeist. Die Lösungen verändern Lackmuspapier nicht. In einer zur Lösung unzureichenden Menge siedendem Wasser schmilzt Laktyl-p-phenetidinum zu einer ölartigen Flüssigkeit. Schmelzpunkt 117° bis 118°.

Beim Schütteln mit Salpetersäure wird Laktyl-p-phenetidinum gelb gefärbt. Wird das Gemisch von 0,2 g Laktyl-p-phenetidinum und 2 ccm Salzsäure 1 Minute lang gekocht und die Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt, so nimmt das Gemisch nach Zusatz von 6 Tropfen Chromsäurelösung eine zunächst violette, danach rubinrote Färbung an.

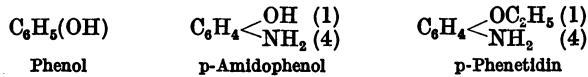
Werden 0,5 g zerriebenes Laktyl-p-phenetidinum mit 5 ccm Wasser etwa 1 Minute lang geschüttelt und zu dem Filtrat 1 bis 1,5 ccm Bromwasser zugefügt, so darf innerhalb 1 Minute keine Trübung auftreten (Azetanilid). Läßt man die Mischung einige Zeit lang stehen, so scheidet sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag ab. 0,1 g Laktyl-p-phenetidinum muß sich in 1 ccm Schwefelsäure ohne Färbung lösen (fremde organische Stoffe).

0,2 g Laktyl-p-phenetidinum dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

### Vorsichtig aufzubewahren.

*Im wesentlichen unverändert. Maximaldosen gestrichen.*

p-Phenetidin ist der Äthyläther des p-Amidophenols; Laktyl-p-phenetidinum ist die dem Phenazetin entsprechende Milchsäureverbindung.

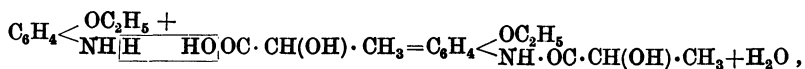


**Darstellung.** 1. Erhitzt man p-Phenetidin mit Milchsäure, Milchsäureanhydrid oder Milchsäureestern auf 130—180°, so findet Veresterung statt, und es entsteht Laktyl-p-phenetidinum. Durch Verdünnen mit Wasser fällt das Reaktionsprodukt aus, das man dann durch weiteres Auswaschen mit Wasser und Umkristallisieren reinigt.

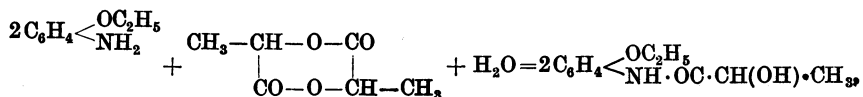
2. Ein anderes Verfahren ist folgendes: Auf p-Phenetidin läßt man  $\alpha$ -Halogenpropionsäure einwirken. Das entstehende  $\alpha$ -Halogenpropionylphenetidinum wird in alkoholischer Lösung mit Natriumazetat gekocht, wobei unter Abspaltung von Halogenwasserstoff Laktyl-p-phenetidinum, Halogennatrium und Essigsäure gebildet wird. Nach dem Abdestillieren von Alkohol und Essigsäure wird durch Verdünnen mit Wasser Laktyl-p-phenetidinum ausgefällt.

Die Entstehung von Laktyl-p-phenetidinum läßt sich durch folgende Formeln veranschaulichen.

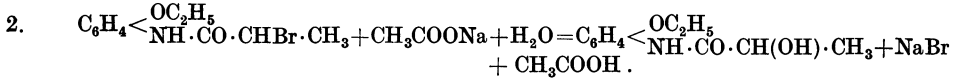
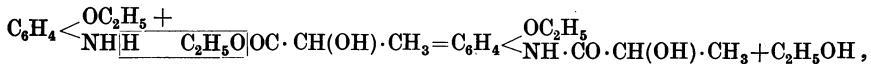
1. a) mit Milchsäure:



b) mit Milchsäureanhydrid:



c) mit Milchsäureäthylester:



Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** wären dahin zu ergänzen, daß Laktyl-p-phenetidin in Äther und Petroläther schwer löslich ist. In Wasser ist es leichter löslich als Phenazetin.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken. Mit Salpetersäure entsteht Nitrolaktyl-p-phenetidin, eine gelb gefärbte Verbindung.

Auch die Probe mit Chromsäurelösung kehrt wie beim Phenazetin wieder und beruht darauf, daß, nach Abspaltung der Milchsäure, p-Amidophenetol durch Oxydation eine rotgefärbte Verbindung liefert.

Enthielte das Präparat Azetanilid, so würde dies beim Behandeln mit Wasser ins Filtrat gehen und mit Bromwasser sogleich einen Niederschlag von p-Bromazetanilid geben.

**Anwendung.** Laktylphenetidin (Laktophenin) stimmt in seiner Wirkungsweise und den Indikationen für seinen Gebrauch mit Azetanilid (s. d.) überein. Es unterscheidet sich von diesem (ebenso wie das Phenazetin) durch seine ganz erheblich geringere Giftigkeit. — Die narkotische (schmerzstillende und beruhigende) Wirkung soll beim Laktophenin noch stärker ausgesprochen sein als beim Phenazetin. Als Fiebermittel bei Typhus soll es auch noch deswegen zu bevorzugen sein, weil im Darm aus ihm die desinfizierende Milchsäure frei wird.

## Lanolinum — Lanolin.

### Wasserhaltiges Wollfett.

Syn.: Adeps Lanae cum Aqua. Unguentum Adipis Lanae.

Wollfett . . . . .	13 Teile
Wasser . . . . .	4 Teile
Flüssiges Paraffin . . . . .	3 Teile

werden bei gelinder Wärme gemischt.

Gelblichweiße, fast geruchlose, salbenartige Masse.

Die Mengenverhältnisse haben eine Abänderung erfahren.

Die Änderung der Vorschrift, bei der der Wassergehalt von 22 auf 20 Prozent herabgesetzt worden ist, ist zu begrüßen, da verschiedene Zusätze, die häufig vorkommen, z. B. Ichthyol, das Wasserbindungsvermögen ungünstig beeinflussen, so daß mit dem D. A. B. 5-Lanolin glatte Salben nicht zu erzielen waren.

**Darstellung.** 13 T. Wollfett werden mit 3 T. flüssigem Paraffin gelinde erwärmt, darauf nach und nach 4 T. Wasser untergemischt. Das vorher gelbe Wollfett geht dabei in eine fast weiße Masse über, die unter dem Namen Lanolin allgemein bekannt ist. Wenn man über eine Salbenmischmaschine verfügt (s. den Artikel Unguenta), so nimmt man die Mischung am besten in dieser Maschine vor, wobei dann auf das vorhergehende Schmelzen verzichtet werden kann. Es ist jedoch zweckmäßig, erst Wollfett und Paraffinöl für sich zu mischen und dann erst das Wasser zuzusetzen.

**Eigenschaften.** Zu den im Text des Arzneibuches genannten Eigenschaften ist noch zu erwähnen: Lanolin ist imstande, noch reichlich 50 Prozent seines Gewichtes Wasser aufzunehmen, ohne seine salbenartige Beschaffenheit einzubüßen, und ebenso ist es in hohem Maße fähig, fette Öle, Fette und in Wasser gelöste Substanzen aufzunehmen. Für Salben, die einer längeren Lagerung nicht ausgesetzt sind, ist der Ersatz des Paraffinum liquidum durch Ol. Olivarum oder Arachidis sehr zu empfehlen, da diese Öle die Resorbierbarkeit erhöhen und sicher nicht hautreizend wirken, was bei Paraffinöl der Fall sein kann.

**Reinheitsprüfung.** Das vorschriftsmäßig hergestellte Lanolin enthält 20,0 Prozent Wasser. Beim Aufbewahren verliert Lanolin durch Verdunstung Wasser. Wenn Lanolin bezogen wird, so sind bei ihm natürlich die Prüfungen auf die bei Adeps Lanae anhydricus angegebenen Verunreinigungen auszuführen, besonders aber die auf Glycerin.

**Aufbewahrung.** Lanolin verliert an den der Luft ausgesetzten Schichten durch Verdunstung Wasser, wodurch diese dunklere Färbung und firnisartige Beschaffenheit annehmen. Es muß daher an einem kühlen Orte in gut verschlossenem Gefäße aufbewahrt werden.

## Lichen islandicus — Isländisches Moos.

Syn.: *Muscus catharticus*.

Die Flechte *Cetraria islandica* (Linne) Acharius.

Der fast laubartige Thallus ist bis 15 cm lang, höchstens 0,5 mm dick, unregelmäßig gabelig verzweigt, mit bald breiteren, bald schmäleren, rinnenförmigen oder fast flachen, zuweilen krausen Zipfeln versehen, am Grunde rinnig. Auf der einen Seite ist er grünlichbraun oder braun, auf der anderen grauweißlich oder hellbräunlich und mit zerstreuten, weißen, vertieften Flecken besetzt, auf beiden Seiten kahl, am Rande durch Spermogonien gefranst. Selten kommen ferner flach-scheibenförmige, anfangs grünliche, später braune Apothezien vor. Isländisches Moos ist in trockenem Zustand brüchig, nach dem Anfeuchten wird es weich und leberartig.

Isländisches Moos riecht schwach eigenartig und schmeckt bitter.

Mit 20 Teilen Wasser gekocht, liefert isländisches Moos einen bitter schmeckenden Schleim, der beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt.

Der Querschnitt zeigt beiderseits eine aus eng untereinander verflochtenen und zusammengepreßten Hyphen gebildete Rindenschicht, unter der sich je eine Lage lockeren Hyphengewebes mit den rundlichen Gonidien befindet. Die Markschicht besteht aus einem lockeren Gewebe sädiger Hyphen. Der Schnitt durch die Apothezien zeigt die Aszi mit je 8 Sporen. Die kleinen weißen Flecke auf der helleren Seite des Thallus bestehen aus ziemlich lockerem Hyphengeflechte mit kleinen Gruppen von Algenzellen. Jodlösung färbt die Hyphenwände vorzugsweise an den Rändern des Querschnitts blau.

Bei der Mikrosublimation erhält man weiße, sehr feinkörnige, mikrokristallinische Sublimat von Dichesterinsäure, die sich leicht und farblos in Ammoniakflüssigkeit lösen. Aus dieser Lösung scheiden sich alsbald nadelförmige, oft zu zweigartigen Gebilden zusammentretende Kristalle von lichesterinsaurem Ammonium aus.

Bei der Morphologie der Droge wurde die Beschreibung der Apothezien aufgenommen. Die anatomische Beschreibung wurde wesentlich erweitert, ferner wurde die Mikrosublimation, die hier besonders charakteristische Kristalle liefert, aufgenommen.

**Geschichtliches.** Nachweislich ist die Droge seit 1666 bekannt, doch ist sie, wenigstens im Norden, besonders als Nahrungsmittel wohl seit den ältesten Zeiten in Gebrauch. Früher zu den abführenden Mitteln gerechnet, erscheint sie 1672 als *Muscus islandicus catharticus* in der Kopenhagener Taxe.

**Abstammung und Vorkommen.** *Cetraria islandica* (L.) Acharius (*Lichen islandicus* L., *Lobaria islandica* Hoffm., *Physcia islandica* D.C.), zu den *Discolichenes*, Fam. *Parmeliaceae* gehörig, kommt keineswegs allein

auf Island vor, sondern ist durch ganz Europa, Sibirien, Nordamerika und am Kap Horn häufig. In den nördlicheren Gegenden findet sie sich in der Ebene, in südlicheren zieht sie die Gebirge vor.

**Beschreibung.** *Cetraria islandica* bildet einen bis 10 cm hohen, aufrechten oder aufsteigenden Thallus, der etwas rasenartig entwickelt ist.

Die Stammpflanze (Abb. 1, A) tritt in mehreren Varietäten auf, ist auch je nach der Menge des in dem Thallus enthaltenen Wassers von verschiedenem Aussehen.

Frisch ist sie häutig, lederartig, auf der dem Lichte ausgesetzten Seite olivengrün oder weißgrün, meist mit den vom Arzneibuch erwähnten vertieften Fleckchen und rötlichen Punkten, welche letzteren aber nicht immer vorhanden sind.

Die einzelnen Zweige des Thallus sind gabelig gelappt und im trockenen Zustande mehr oder weniger an den Rändern umgerollt, wodurch rinnige und röhrlige Formen entstehen.

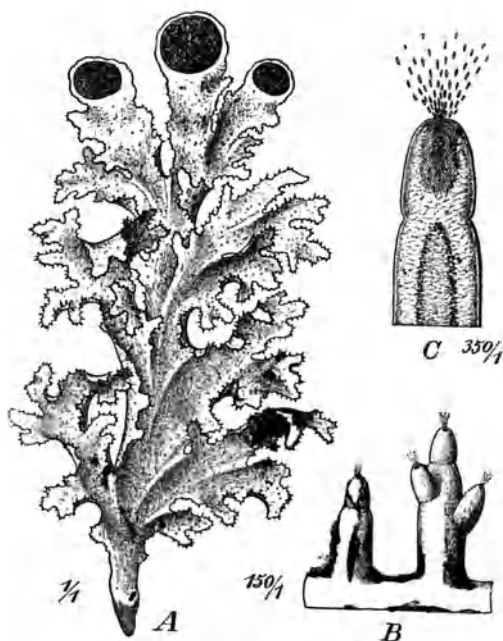


Abb. 1. Lichen islandicus. A Pflanze mit drei Apothezien an der Spitze, B Stückchen von dem Thallusrand mit Spermogonien, C ein einzelnes Spermogonium im Längsschnitt mit austretenden Spermatien. (Gilg.)

Die eine der beiden wichtigsten Formen, die als Var. *crispa* Ach. bezeichnet wird, hat schmale Thalluslappen, die stark verzweigt, verbogen und kraus, mit zusammengeneigten Rändern und dichten Fransen am Rande versehen sind.

Var. *subtubulosa* Fr. hat ebenfalls schmale Thalluslappen, die durchweg röhri- ge Form angenommen haben.

Die bei einer Anzahl von Flechten (zuerst von Stahl, Jena 1874) festgestellten, vielfach als männliche geschlechtliche Fortpflanzungsorgane gedeuteten Spermogonien (Abb. 1, B, C) finden sich bei *Cetraria islandica* in großer Menge als zylindrische Hohlräume in den Fransen des Randes.

Das Apothezium oder der Becher, das sporenerzeugende Organ, das das Produkt des Geschlechtsaktes ist, sitzt als rundliche, berandete Vertiefung auf dem Rande der Thalluslappen, und ist anfangs von grünlicher, dann brauner Farbe. An vielen Exemplaren fehlt es völlig.

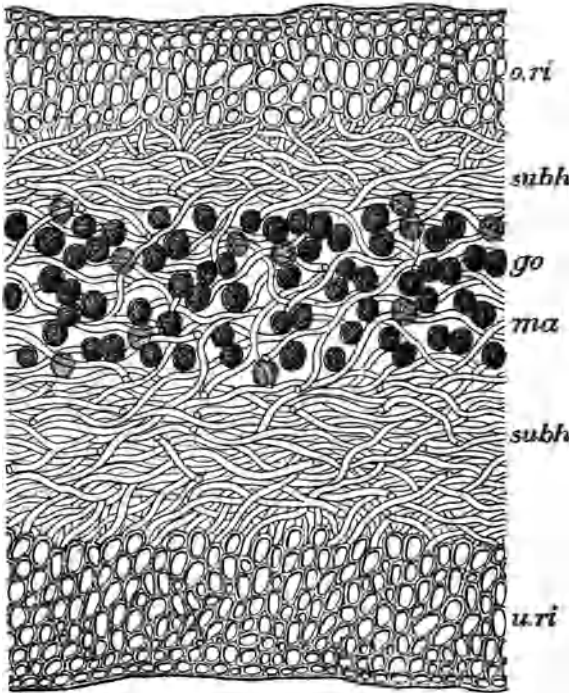


Abb. 2. *Lichen islandicus*, Thallusquerschnitt. *ori* und *uri* obere und untere pseudoparenchymatische Rindenschicht, *subh* aus locker verflochtenen Hyphen gebildete, algenlose Rindenschichten, *ma* Markschicht mit Algenzellen (Gonidien, *go*). (Gilg.)

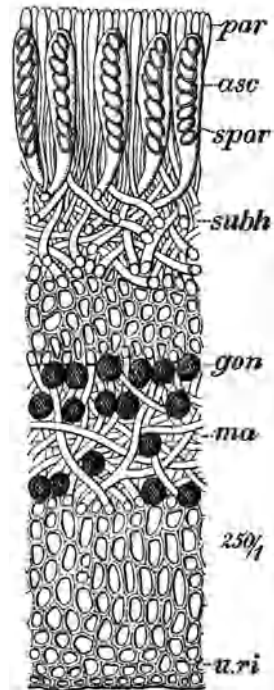


Abb. 3. *Lichen islandicus*. Längsschnitt durch ein reifes Apothezium. *par* Paraphysen, *asc* Schläuche (Asci) mit Sporen (*spor*), *subh* Subhymenialschicht, *gon* Gonidien, *ma* Markschicht, *uri* untere Rindenpartie. (Gilg.)

Das anatomische Bild (Abb. 2) zeigt an beiden Seiten des Thallus eine deutliche Rindenschicht aus kurzen dicken, fast ohne Zwischenräume miteinander verflochtenen Hyphen, die den Eindruck eines Phanerogamengewebes macht. Sie löst sich durch Säuren oder Kochen in Wasser ab, bis auf einen inneren Teil, den man auch wohl als besondere Schicht, Innenrinde oder Mittelschicht bezeichnet hat. Wenn der Schnitt zugleich durch ein Apothezium geht, fehlt hier meistens die Rindenschicht und ist durch die subhymeniale Schicht ersetzt, aus der die Sporenschläuche mit den Sporen und die zwischen denselben stehenden Paraphysen entspringen (Abb. 3).

Zwischen beiden Teilen liegt das Mark, aus Hyphen mit großen Luftlücken gebildet.

Oft wuchert die Markpartie an einzelnen Stellen durch die Rinde hindurch und bildet, da die großen Luftlücken dem unbewaffneten Auge hell erscheinen, die charakteristischen weißen Flecken des Thallus.

Zwischen diese Markhyphen eingebettet, liegen die chlorophyllhaltenden Elemente der Flechte, die Gonidien, die nach Schwendeners jetzt allgemein anerkannten Untersuchungen

meist einzellige Algen sind. In unserem Falle sind die Gonidien die Alge *Cystococcus humicola* Nägeli, die mit den chlorophyllfreien Hyphen, den pilzartigen Elementen der Flechte, ein symbiotisches Wesen bildet.

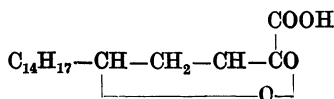
Bei *Cetraria islandica* liegen demnach die Gonidien in bestimmten Teilen des Pilzgewebes, nicht gleichmäßig durch das ganze verteilt; sie gehört demnach zu den geschichteten oder heteromeren Flechten.

**Handelsware.** Die Droge wird in Deutschland im Harz und auf den Gebirgen Schlesiens und Thüringens gesammelt. In die Apotheken gelangt sie meist von anhängenden Erdresten, Steinen usw. befreit.

Auch Norwegen, Schweden, Tirol, die Schweiz, Spanien und Frankreich liefern isländisches Moos.

**Bestandteile.** Die Hauptmasse der Inhaltsstoffe bildet das Lichenin, Flechtenstärke, mit 40 Prozent. Es scheint eine Modifikation der Zellulose zu sein und färbt sich mit Jod nicht blau. Es ist eine geruch- und geschmacklose, harte, durchsichtige, brüchige Masse von der Formel  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

In seiner Begleitung findet sich ein ihm isomerer Körper, Dextrolichenin, zu 11 Prozent. Dieser bläut sich mit Jod und ist die Ursache, daß sich die Hyphenwände bei Zusatz von wässriger Jodlösung blau färben. Er ist in kaltem Wasser unlöslich. Beide Stoffe geben, mit verdünnten Säuren gekocht, gärungsfähigen Zucker, worauf die Verwendung der Pflanze zur Spiritusgewinnung beruht. Daneben sind 2 Säuren vorhanden: Zetrarsäure, zu etwa 2 Prozent, für die mehrere Formeln angegeben wurden, als deren wahrscheinlichste z. B.  $C_{20}H_{18}O_9$  angesehen wird, und Lichesterinsäure,  $C_{19}H_{32}O_4$  zu etwa 1 Prozent. Beide Säuren sind zweibasisch. Für die Lichesterinsäure ist die Konstitutionsformel



aufgestellt worden. Außerdem werden als Inhaltstoffe Fumarsäure, Protozetrarsäure und Fumarprotozetrarsäure genannt. Die erste bedingt den bitteren Geschmack der Droge.

Der Aschengehalt beträgt 1 Prozent.

Der grüne Farbstoff gehört der Alge an und ist mit Chlorophyll identisch.

**Verfälschungen.** Absichtliche Verfälschungen kommen nicht vor, dagegen finden sich oft *Cladonia*-Arten untermischt. Dieselben sind aber leicht an den nicht verbreiterten, sondern fast fadenförmigen Thallusästen und ebensolchen verzweigten Endigungen zu erkennen. *Cetraria nivalis* Ach. kommt ebenfalls öfter unter der Handelsware vor. Sie hat im Habitus Ähnlichkeit mit *C. islandica*, ist jedoch schwefelgelb oder bläulich grün, nur 5–8 cm hoch, und die Scheiben der Apothezien sind gelblich fleischfarben.

**Anwendung.** Das isländische Moos genoß früher einen großen Ruf als Nahrungsmittel bei Lungenschwindsucht; gegenwärtig wird es kaum noch verordnet, da es keinen größeren Nährwert hat als andere Amylazeen, dagegen wird es in der Volksmedizin noch viel gegen Husten und Halskatarrhe angewandt. Es wirkt reizmildernd durch seinen Licheningehalt und zugleich tonisch durch den Gehalt an Zetrarsäure.

## Lignum Guajaci — Guajakholz.

Syn.: Lignum sanctum. Pockholz. Franzosenholz.

Das Holz von *Guajacum officinale* Linné und *Guajacum sanctum* Linné.

Guajakholz ist sehr fest und hart, nur unregelmäßig spaltbar und sinkt in Wasser unter. Auf dem Querschnitt erscheint es unter der Lupe durch die Gefäße punktiert und läßt sehr feine, genäherte Markstrahlen sowie abwechselnde, heller und dunkler gefärbte Querbinden erkennen. Das braune oder grünbraune Kernholz ist scharf gegen das schmalere, hellgelbliche Splintholz abgesetzt.

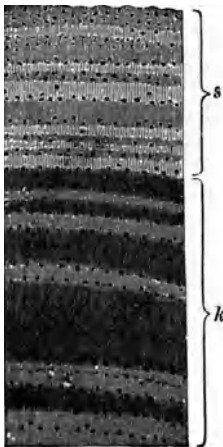
Das Kernholz entwickelt beim Erwärmen einen würzigen, benzoartigen Geruch und schmeckt etwas kratzend. Das Splintholz ist geruch- und geschmacklos.

Die Abkochung von 1 Teil Guajakholz und 5 Teilen Wasser trübt sich beim Erkalten und gibt beim Schütteln einen bleibenden, weißen Schaum. Schüttelt man 0,2 g Guajakholz mit 5 ccm Weingeist 10 Sekunden lang und versetzt das Filtrat mit 1 Tropfen Kupferjodatlösung und 2 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung, so entsteht eine tiefblaue Färbung.

Die Markstrahlen sind 1 Zelle breit und 3 bis 6, meist 4 Zellen hoch. Die Hauptmasse der Holzstränge wird von sehr dickwandigen, spulentrunden, vielfach gebogenen, unregelmäßig verlaufenden,

schräg getüpfelten Fasern gebildet. Die sehr weiten, dickwandigen, kurzgliederigen, mit sehr zahlreichen Kostüpfeln versehenen Gefäße stehen fast immer einzeln und nehmen meist die ganze Breite des Raumes zwischen zwei Markstrahlen ein. Ferner finden sich tangential verlaufende, 1 bis 2 Zellen breite, unregelmäßige Bänder von Parenchymzellen, die teilweise den Gefäßen dicht anliegen. Die Zellen des Holzparenchyms enthalten zum Teil schlecht ausgebildete Einzelkristalle von Kalziumoxalat. Die Gefäße und die Zellen des Kernholzes sind gewöhnlich von einer braunen Harzmasse ausgefüllt.

Es ist nicht mehr nur das Kernholz, sondern jetzt auch das Splintholz officinell. Man ist sich noch nicht völlig einig, ob das harzreiche Kernholz oder das saponinreiche Splintholz vorzuziehen ist, daher sind vorläufig beide Teile zugelassen. Es hat natürlich unter diesen Umständen keinen Zweck, die Harzmenge zu bestimmen, da diese Bestimmung nur Wert hat, wenn der Splint nicht zugelassen ist. In den Beschreibungen mußte nunmehr das Splintholz entsprechend berücksichtigt werden. Als Saponinnachweis wurde die Bildung des bleibenden weißen Schaumes, der sich beim Schütteln der Abkochung bildet, aufgenommen. Eine quantitative Saponinbestimmung durch Hämolyse fehlt natürlich aus dem gleichen Grunde wie die Harzbestimmung. Die Identitätsreaktion des Harzes wird statt durch Eisenchloridlösung jetzt mit Kupfersulfat und Ammoniumrhodanid ausgeführt. Die anatomische Beschreibung wurde etwas erweitert.



L. G.

Abb. 4. Lign. Guajaci. Querschnitt, 4fach vergrößert. s Splint, k Kernholz.

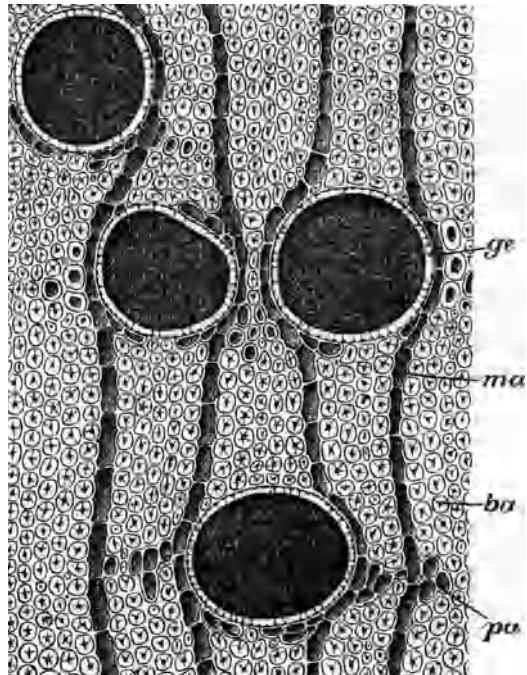


Abb. 5. Lignum Guajaci, Querschnitt. ge Gefäße, mit Harz erfüllt, ma Markstrahlen, ba Fasern, pa Holzparenchym. Vergr.  $160\times$ . (Gilg.)

**Geschichtliches.** Das Wort Guajak ist westindischen Ursprungs. Die Anwendung des Holzes lernten die Spanier wahrscheinlich Ende des 15. Jahrhunderts kennen; es erwarb sich bald einen ungeheuren Ruf gegen die Syphilis (daher Franzosenholz), über welche Verwendung zahlreiche Schriften, z. B. von Ulrich von Hutten, verfaßt wurden. Eine Beschreibung des Baumes lieferte Fernandez de Oviedo schon 1514.

**Abstammung.** *Guajacum officinale* L., Familie der *Zygophyllaceae*. Immergrüner Baum, bis 13 m hoch, mit 2—3paarig gefiedertern Blättern, die Fiedern eiförmig oder eiförmig-länglich. Blüten hellblau, zu 6—10 in Dolden zusammenstehend. Frucht eine 2fächerige, breit verkehrt herzförmige, von den Seiten zusammengedrückte Kapsel, jedes Fach mit einem Samen. Heimisch auf vielen westindischen Inseln (z. B. Haiti und Jamaika) und an der Nordküste von Südamerika.

Außer dem genannten Baume liefert, wenn auch seltener, *Guajacum sanctum* L. einen Teil der Droge. Die Blättchen dieses Baumes sind kurz bespitzt, schief eiförmig oder länglich, oft rhombisch; sie setzen in 3—4 Paaren das Blatt zusammen. Frucht 5fächerig und



5flügelig. Heimisch im südlichen Florida, auf den Bahamas und auf einem Teil der Antillen. Die Droge wird besonders aus Santo Domingo, Port-au-Prince, Venezuela und Kolumbien ausgeführt. Die Bahamainseln liefern Holz von *Guajacum sanctum*. Die Haupthandelsplätze in Europa sind London, Havre und Hamburg.

**Beschreibung.** Das Guajakholz kommt in über 30 cm dicken, oft zentnerschweren Blöcken und Aststücken in den Handel, die der sehr spröden Rinde beraubt sind. Das Holz besteht aus schwärzlich grünem Kernholz und verhältnismäßig schwachem, hellfarbigem Splint. Das Kernholz ist sehr schwer und dicht (spez. Gewicht 1,3). Auf dem Querschnitte erkennt man konzentrische Zonen, die aber keine Jahresringe sind (Abb. 4). Das Holz ist schlecht spaltbar, und von dickeren Querteilen lassen sich in der Richtung der konzentrischen Zonen nur mit Mühe zackige, splitterige Platten absprengen. Diese Eigentümlichkeit hat ihren Grund in dem nicht geraden, sondern eigentümlich wellenförmigen Verlauf der Holzfasern, die in der tangentialen

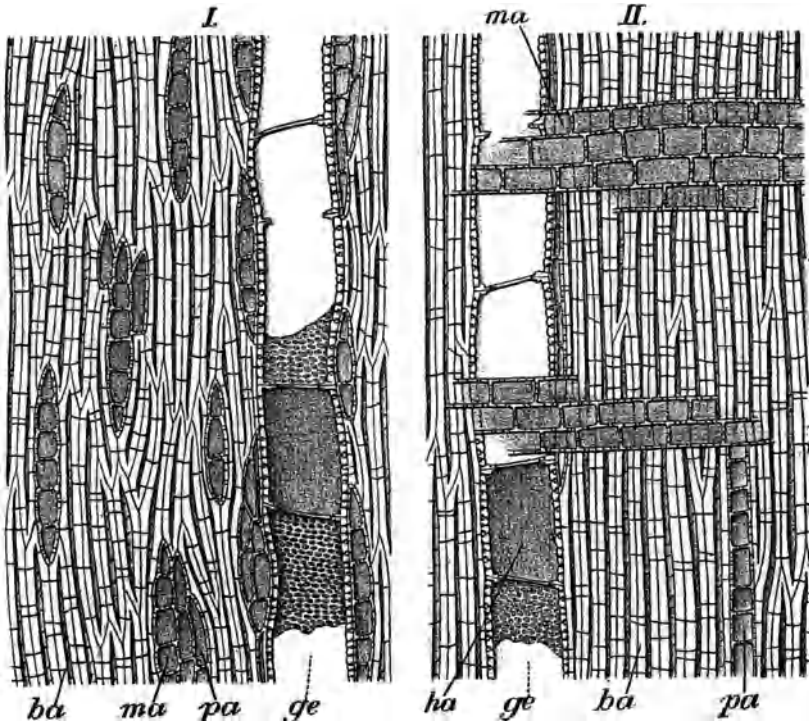


Abb. 6. Lignum Guajaci. I Tangentialer Längsschnitt. II Radialer Längsschnitt, *ba* Fasern, *ma* Markstrahlen, *pa* Holzparenchym, *ge* Gefäße, einzelne Gefäßglieder mit Harz (*ha*) erfüllt. Vergr.  $150\times$ . (Gilg.)

Ebene Kurven beschreiben. — Die Beschreibung des Arzneibuchs ist ausreichend und erschöpfend, so daß sie hier nur durch die beigegebenen Abb. 5 und 6 erläutert werden soll.

**Pulver.** Für das bräunlichgelbe, oft schwach grünliche Pulver sind folgende Elemente charakteristisch: Bruchstücke von Fasern (fast das ganze Pulver ausmachend) in allen Stadien der Zertrümmerung, oft in Verbindung mit Markstrahlen, Gefäßbruchstücken, die kurzen, dicht getüpfelten Glieder zeigend, Harz in Klumpen oder Tropfen. Stärke kommt nur in winzigen Mengen vor. Kristalle bedeutungslos.

**Bestandteile.** Die Gefäße der inneren Teile des Splintes, sowie die Gefäße, Markstrahlen und Holzfasern des Kernholzes enthalten Harz, meist in Form bräunlicher oder rotgelber Tropfen oder Körner. In geringer Menge scheidet es sich auch in Spalten im Holz aus. Flückiger fand im Kernholze 22,02 Prozent, im Splint 2,85 Prozent. Das fabrikmäßig dargestellte Harz (*Resina Guajaci*) hat ein spez. Gewicht von 1,23—1,24, es schmilzt bei  $85^{\circ}$  mit schwachem Benzoeeruch. Löslich in Äther, Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Alkalien, Kreosot, Nelkenöl; in anderen ätherischen Ölen, Benzol und Schwefelkohlenstoff nicht oder schwer löslich. Oxydierende Reagenzien färben es schön grün oder blau (daher die vom Arzneibuch angegebene

Reaktion mit Kupfersulfat, Ammoniumrhodanid), reduzierende Reagenzien sowie Erwärmen bewirken Entfärbung. Das Harz besteht zu 75—98 Prozent aus Guajakharzsäure, Guajakonsäure, Guajazinsäure, der wenig bekannten Guajaksäure und Guajakgelb. Die kristallisierbare Guajakharzsäure schmilzt bei 100°, sie hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{24}O_4[(C_{18}H_{16}(OCH_3)_2(OH)_2)]$  und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. Die Guajakonsäure läßt sich in die kristallisierbare, bei 127° schmelzende  $\beta$ -Guajakonsäure  $C_{21}H_{26}O_5$  und die amorphe  $\alpha$ -Guajakonsäure  $C_{22}H_{26}O_6$  zerlegen. Sie färbt sich mit Oxydationsmitteln vorübergehend blau. Die amorphe Guajazinsäure hat die Zusammensetzung  $C_{21}H_{22}O_7$ . Ferner wurden festgestellt Guajaksaponinsäure ( $C_{21}H_{34}O_{10}$ ) und Guajaksaponin ( $C_{32}H_{36}O_{10}$ ), beide am reichlichsten in der Rinde, spärlicher im Splint, in nur sehr geringer Menge im Kernholz. Flückiger erhielt aus dem Splint 0,91 Prozent Asche, aus dem Kernholz 0,6 Prozent; die Asche des Splintes ist reich an Phosphorsäure. — Früher stellte man aus dem Holze durch trockene Destillation das *Ol. ligni sancti* oder Guajazen dar, das wässrige Destillat nach Entfernung des Öles hieß *Spiritus Guajaci*.

**Handelsware.** Seiner großen Härte wegen bezieht man das Guajakholz geraspelt (*Rasura Ligni Guajaci*, *Lignum Guajaci raspatum*), wenn schon das Arzneibuch diese Ware nicht ausdrücklich erwähnt. Die Teile des Splintes erkennt man an der helleren Farbe, da das frisch geraspelte Kernholz bräunlich, später an der Oberfläche grünlich ist (infolge der Färbung des Harzes [s. oben]), wogegen der Splint gelb gefärbt ist. Zur Bestimmung des Kernholzanteiles löst man 5,0 g ausgetrocknetes Kochsalz in 15,0 g Wasser (spez. Gewicht der Lösung 1,191) und schüttelt mit dieser Lösung 5,0 g der Drehspäne des Holzes. Die Späne des Kernholzes sinken dann zu Boden, während die des Splintes obenauf schwimmen.

**Anwendung.** Guajakholz soll wohl infolge seines Saponingehaltes als Blutreinigungsmittel wirksam sein und bildet einen Bestandteil der *Species Lignorum*. Früher wurde es auch als Antisyphilitikum gebraucht. Die Guajakharztinktur wird als Oxydationsreagens gebraucht (Blutnachweis, Unterscheidung gekochter und roher Milch).

## Lignum Quassiae — Quassiaholz.

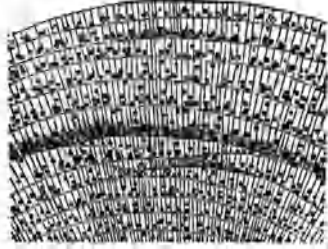
Syn.: Bitterholz. Fliegenholz.

Das Holz der Stämme und Äste von *Picrasma excelsa* (Swartz) *Planchon* und von *Quassia amara* *Linné*.

Quassiaholz ist gelblichweiß oder hellgelblich, leicht spaltbar.

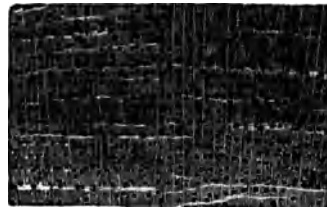
Quassiaholz ist geruchlos und schmeckt stark und anhaltend bitter.

Das Holz von *Picrasma excelsa*, das Jamaika-Quassiaholz, erscheint sowohl auf dem Radial- wie auch auf dem Tangentialsschnitte horizontalstreifig; es besitzt Markstrahlen, die 2 bis 5 Zellen breit und meist 10 bis 25 Zellen hoch sind. Sie werden durch Brücken von gewöhnlich 2 bis 5 Tan-



Q. S.

Abb. 7. Surinam-Quassia. Teil des Querschnitts, 3fach vergrößert.



Q. J.

Abb. 8. Jamaika-Quassia. Teil des Querschnitts, 3fach vergrößert.

gentialreihen von Holzparenchymzellen verbunden. Diesen angelagert, sieht man einzelne oder in Gruppen von 2 bis 5 liegende Gefäße, deren Wände mit kleinen, spaltenförmigen, zuweilen etwas langgestreckten, behöftigen Tüpfeln versehen sind. Die Hauptmasse der Holzstränge bilden Fasern mit wenig verdickten Wänden. Die Parenchymzellen des Holzes enthalten zum Teil große Einzelkristalle oder Kristallhand von Kalziumoxalat.

Das Holz von *Quassia amara*, das Surinam-Quassiaholz, ist dem von *Picrasma excelsa* ähnlich gebaut. Es erscheint nur auf dem Radialsschnitte horizontalstreifig. Die Markstrahlen sind jedoch nur 1, höchstens 2 Zellen breit und 5 bis 20 Zellen hoch; Kalziumoxalatkristalle fehlen.

Werden 0,5 g Quassiaholz mit 5 ccm Weingeist einige Minuten lang in schwachem Sieden erhalten, so muß das Filtrat nach Zusatz von 2 Tropfen Phlorogluzinlösung und 4 ccm Salzsäure in wenigen Minuten eine rosarote Färbung annehmen (andere Hölzer).

Die Hölzer der beiden Stammpflanzen werden getrennt beschrieben und ihre Beschreibung wurde etwas erweitert. Eine Quassinreaktion wurde neu aufgenommen.

**Geschichtliches.** Die ältesten Nachrichten über das Quassiaholz stammen aus dem Ende des 17. Jahrhunderts, angewendet wird es etwa seit der Mitte des 18. Jahrhunderts. Den Namen *Quassia* hat es von einem Neger *Quassi* erhalten, durch den Dahlberg 1760 einen blühenden Zweig des Baumes erhielt. Zu Anfang stand die Anwendung als Fiebermittel im Vordergrund.

**Abstammung.** *Quassia amara* L., Familie der *Simarubaceae*, bis 3 m hoher Baum oder Strauch mit 3zähligen oder 2jochig unpaarig gefiederten Blättern und schön roten, zu an-

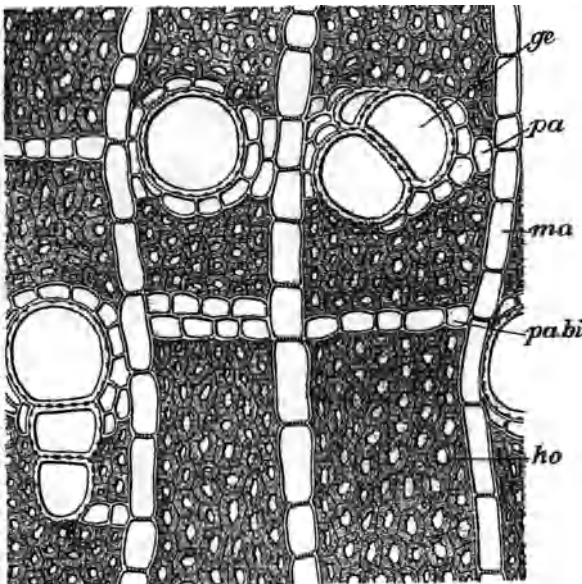


Abb. 9. Lignum Quassiae surinamense. Querschnitt. *ge* Gefäße, *pa* Holzparenchym um die Gefäße, *ma* Markstrahlen, *pa.bi* Parenchymbinden, *ho* Libriformfasern. Vergr.  $100\times$ . (Gilg.)

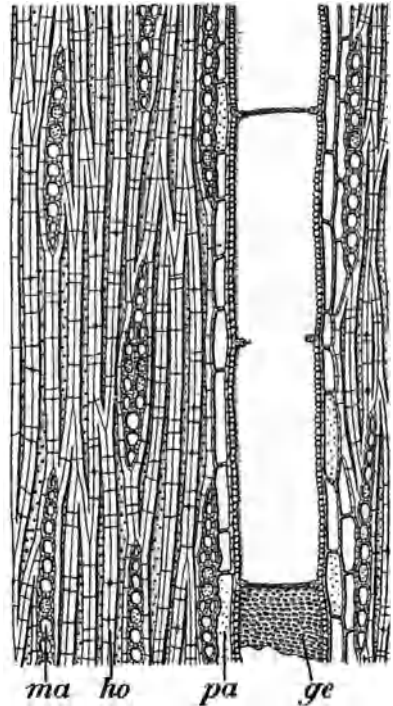


Abb. 10. Lignum Quassiae surinamense. Tangentialer Längsschnitt. *ma* Markstrahlen, *ho* Libriformfasern, *pa* Holzparenchym, *ge* Gefäß. Vergr.  $100\times$ . (Gilg.)

sehnlichen Trauben geordneter Blüten. Heimisch von Surinam bis Panama, im nördlichen Brasilien und auf den Antillen.

*Picrasma excelsa* (Swartz) Planchon (*Quassia excelsa* Swartz, *Simaruba excelsa* DC.), Familie der *Simarubaceae*, bis 20 m hoher Baum mit 5jochigen Blättern und zu ansehnlichen Rippen geordneten, blaßgelbgrünlichen, unscheinbaren Blüten. Heimisch auf Jamaika und den kleinen Antillen, besonders Antigua und St. Vincent.

Die erste Pflanze liefert das *Quassiaholz von Surinam* (Lignum Quassiae surinamense), die zweite das *Quassiaholz von Jamaika* (Lignum Quassiae jamaicense). Das Arzneibuch läßt beide Sorten zu.

**Beschreibung.** Das Quassiaholz von Surinam (Abb. 7) kommt in finger- bis armdicken Knüppeln oder geraspelt in den Handel. Die Knüppel sind meist noch mit der ziemlich spröden, 1—2 mm dicken, braungrünen Rinde bedeckt, die sich aber leicht ablöst. Sie besteht aus einer 0,4 mm dicken Schicht zarter Korkzellen, einer Außenrinde, deren Parenchymzellen zahlreiche Oxalatdrüsen oder Kristallsand in kurzen Schläuchen enthalten und die reich an Steinzellen ist, die sich nach innen zu einem geschlossenen Ringe ordnen. Die sekundäre Rinde

besteht vorwiegend aus geschrumpften Siebelementen und I-reihigen Markstrahlen. Das Holz ist leicht, weich, hellfarbig, gut spaltbar, auf dem Querschnitt konzentrisch geschichtet und besteht vorwiegend aus dickwandigen Fasern und Gefäßen mit weitem Lumen, von Parenchym umlagert. Schwarze Flecken und Streifen, die auf dem Querschnitt an der Peripherie des Holzes, sowie auf der Innenseite der Rinde sichtbar sind, werden von blauschwarzen Pilzfäden hervorgerufen.

Das Quassiaholz von Jamaika (Abb. 8) kommt in Form bis 30 cm dicker Stammstücke oder Äste in den Handel, die mit der etwa 1 cm starken, schmutzig braunschwarzen, zähen Rinde bekleidet sind, die zahlreiche Längsrippen zeigt. Sie besteht aus einem dünnen Schwammkork, einer reichlich Steinzellen führenden primären Rinde, deren Parenchymzellen Einzelkristalle und Sand von Kalkoxalat enthalten, und einer in ihren äußeren Teilen noch stark sklerosierten und Bastfasern enthaltenden sekundären Rinde. Die Bastfasern sind dünnwandig und oft von Kristallzeilen umgeben. Die Markstrahlen sind meist 4-reihig, und ihre Zellen enthalten häufig Oxalatkristalle. — Im übrigen ist der Beschreibung des Arzneibuchs nichts hinzuzufügen. Sie soll hier nur durch die Abb. 9, 10, 11 und 12 erläutert werden.

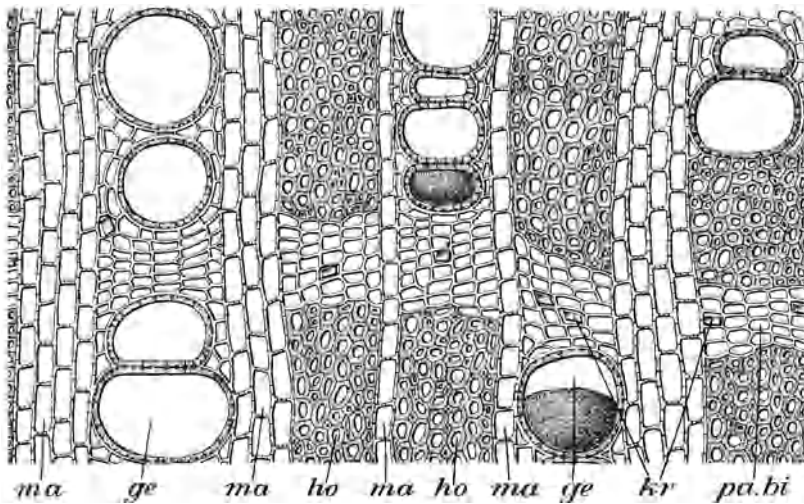


Abb. 11. Lignum Quassiae jamaicense, Querschnitt. *ma* primäre und sekundäre Markstrahlen, *ge* Gefäße, *ho* Librifasern, *kr* Kristalle, *pa.bi* Parenchymbündel. Vergr.  $\frac{125}{1}$ . (Gilg.)

**Pulver.** Für das weißlichgraue Pulver des Jamaika-Bitterholzes sind charakteristisch: Fasern und Bruckstücke dieser (mit ansehnlichem Lumen und schiefen Tüpfeln), oft auch Fetzen (von Fasergewebe) mit Ansichten der Markstrahlen, Gefäßbruchstücke, Kristallzeilen. Nicht selten finden sich kleine Fetzen eines schwarzvioletten Pilzmyzels. Das Pulver des Surinam-Bitterholzes ist nur sehr schwer von dem des Jamaika-Bitterholzes zu unterscheiden. Da jedoch beide Arten officinell sind, kommt der Untersuchung nur geringe praktische Bedeutung zu. Die unterscheidenden Merkmale zwischen beiden Hölzern wurden schon genügend hervorgehoben. Da beim Pulvern des Surinam-Bitterholzes fast stets die Rinde mitgemahlen wird, findet man im Pulver meist zahlreiche Steinzellen.

**Bestandteile.** Beide Sorten enthalten als wirksamen Bestandteil das Quassiin,  $C_{31}H_{42}O_9$ . Es bildet in reinem Zustand kleine, rektanguläre Prismen von bitterem Geschmack, löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Petroleumäther. Nach Oliveri (1888) ist das Quassiin der Dimethyläther der zweibasischen Quassinsäure und enthält 4 alkoholische Hydroxylgruppen, 2 Karboxymethylgruppen und 2 Ketongruppen. Nach Massute (1890) sind die Bitterstoffe beider Drogen nicht identisch: er schied aus dem Quassiaholz 4 Quassiine ab, deren Schmelzpunkte zwischen 210 und 240° liegen; für 2 derselben wurde die Zusammensetzung  $C_{35}H_{46}O_{10}$  und  $C_{37}H_{50}O_{10}$  ermittelt. Das Pikrasmaholz lieferte 2 Pikrasamine, das eine  $C_{35}H_{46}O_{10}$ , bei 204° schmelzend, das andere  $C_{36}H_{48}O_{10}$ , bei 209—212° schmelzend.

Das Surinamholz enthält nach Trädgärdh 0,265 Prozent, das Jamaikaholz nach Christensen 0,072 Prozent Quassiin.

Die Asche beträgt nach Flückiger bei dem Surinamholz 3,6 Prozent, bei der Rinde 17,8 Prozent, beim Jamaikaholz 7,8 Prozent und bei dessen Rinde 9,8 Prozent.

**Handelsware.** Das Surinamholz gilt für besser als das Jamaikaholz, was durch die Analyse bestätigt ist, doch gelangt das erste in geringerer Menge auf den Markt, meist nach London.

**Verfälschung und Prüfung.** Das Surinamholz wird mit dem ebenfalls in Westindien heimischen Holz von *Rhus metopium* L. verfälscht. Dieses enthält aber Gerbstoff (sein

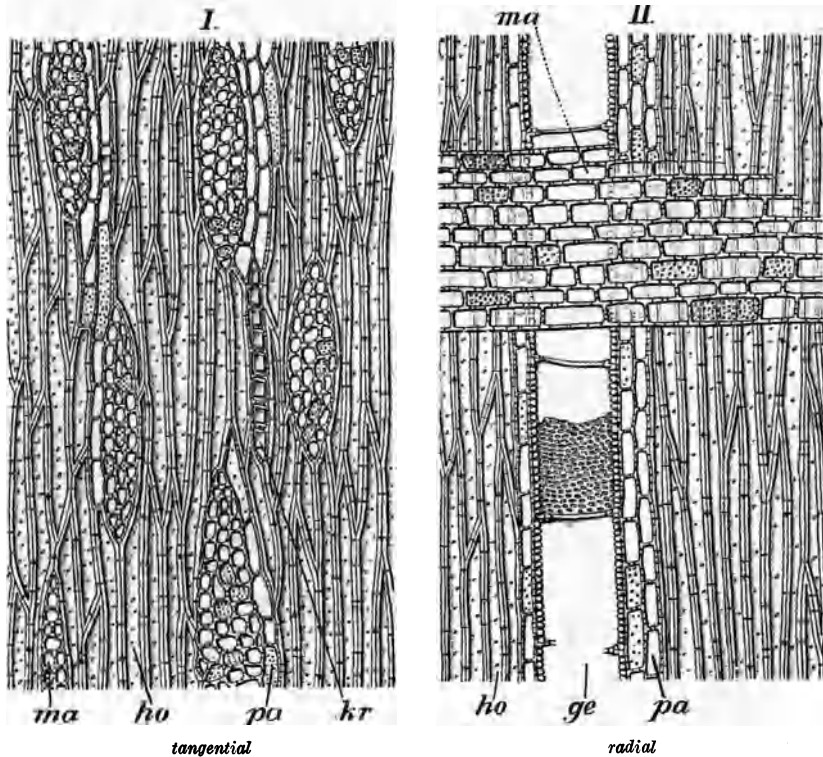


Abb. 12. Lignum Quassiae jamaicense. I. Tangentialer Längsschnitt. II. Radialer Längsschnitt, *ma* Markstrahlen, *ho* Librifasern, *pa* Holzparenchym, *kr* Kristallzellreihen, *ge* Gefäß. Vergr.  $125/1$ . (Gilg.)

wässriger Auszug wird durch Eisenchloridlösung geschwärzt, während der Auszug aus Quassiaholz nicht verändert wird), der dem Quassiaholz fehlt. Ebenso soll bereits extrahiertes Quassiaholz untermengt sein. Man erkennt diese Verfälschung, indem man eine Probe 2mal auskocht, mit Wasser abwäscht und trocknet. Die ausgekochten Späne sollen nicht mehr als 85—86 Prozent wiegen. Im übrigen zeigen fremde Hölzer nicht die vom Arzneibuch angegebene Quassiinreaktion.

**Anwendung.** Das Holz findet als bitteres Magenmittel pharmazeutische Anwendung. — Für Fliegen (und auch für Spulwürmer) ist Quassia giftig.

## Lignum Sassafras — Sassafrasholz.

Syn.: Lignum pavanum. Radix Sassafras. Fenchelholz.

Das Holz der Wurzel von *Sassafras officinale* Nees.

Sassafrasholz ist leicht, gut spaltbar, rötlich oder bräunlich, von zahlreichen, feinen, genähetten Markstrahlen durchzogen und besitzt deutliche Jahresringe.

Sassafrasholz riecht würzig, fenchelartig und schmeckt würzig und etwas süß.

Die mit rotbraunem Inhalt versehenen Markstrahlen sind 1 bis 4 Zellen breit. Die Gefäße sind mit behöft, spaltenförmigen Tüpfeln versehen und von Parenchym umgeben. Die in den Holzstrahlen vorhandenen Gefäßfasern besitzen nur mäßig stark verdickte, sehr wenig und zart ge-

tüpfelte Wände. In den Holzsträngen sowie in den Markstrahlen finden sich Sekretzellen von der Weite kleinerer Gefäße mit einem gelblichen Inhalt und verflochtenen Wänden; die Markstrahlen, das spärliche Holzparenchym und die Ersatzfasern führen kleine, einfache oder zusammengesetzte Stärkekörner.

*So gut wie keine Änderung. Statt Fasern im Holz, heißt es jetzt richtiger Ersatzfasern. Eine Bestimmung des ätherischen Öls wurde nicht aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Das Sassafrasholz wurde den Franzosen in Florida in der 2. Hälfte des 16. Jahrhunderts bekannt und gegen Ende desselben Jahrhunderts auch in Deutschland eingeführt.

**Abstammung.** *Sassafras officinale* Nees (*Laurus sassafras* L.), Familie der *Lauraceae*, ist ein bis 30 m hoher, diözischer Baum mit jährlich abfallenden, ungeteilt eiförmigen oder vorn 2- bzw. 3lappig geteilten Blättern. Die grünlichgelben Blüten bilden meist zu dreien zusammenstehende, schlaffe Doldentrauben. Heimisch in Nordamerika, von Florida bis Kanada. Die Droge kommt fast ausschließlich über Baltimore in den Handel.

**Beschreibung.** Das Wurzelholz bildet starke, bis armdicke, zylindrische Stücke; in den Kleinhandel gelangt es meist geraspelt oder in Würfel geschnitten. Es ist spezifisch leicht, gut spaltbar, grünlichweiß, bräunlich oder rötlich. Auf dem Querschnitt zeigt es deutliche

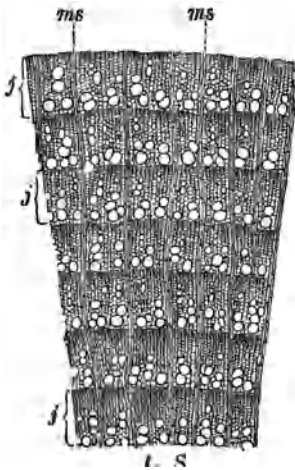


Abb. 13. Lign. Sassafras. Teil des Querschnitts, 20fach vergrößert. *j* Jahresringe, *ms* Markstrahlen.

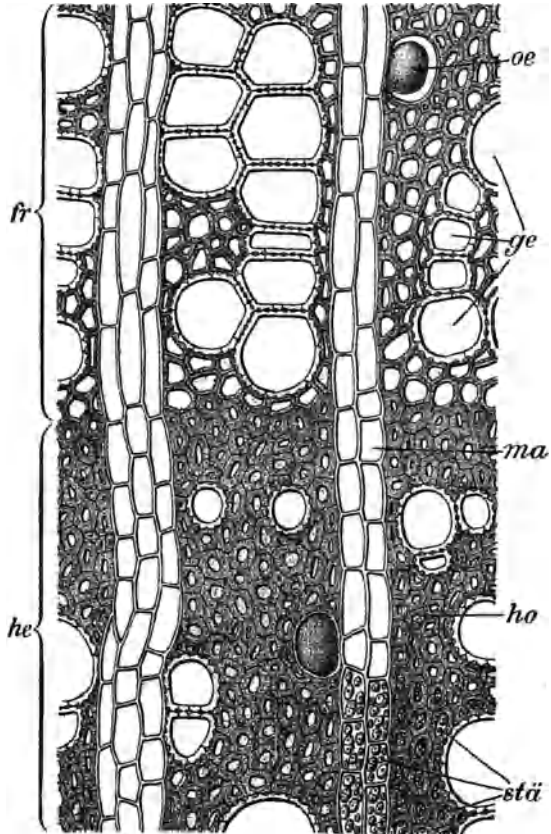


Abb. 14. Lignum Sassafras, Querschnitt. *he* Herbstholz, *fr* Frühjahrholz, *oe* Sekretzelle, *ge* Gefäße, *ma* Markstrahl, *ho* Ersatzfasern, *stä* Stärkekörner (nur in einigen Zellen gezeichnet). Vergr.  $\frac{125}{1}$ . (Gilg.)

Jahresringe und feine Markstrahlen (Abb. 13). Der Geruch und Geschmack ist fenchelartig süß, in der schwammigen, braunroten Wurzelrinde am stärksten. In der Rinde finden sich zahlreiche, oft quergestreckte Ölzellen und spindelförmige Bastfasern, aber keine Steinzellen. — Der Beschreibung des Arzneibuchs braucht nichts weiteres hinzugefügt zu werden. Sie wird am besten durch die hier beigegebenen Abbildungen (Abb. 14 und 15) kommentiert.

**Pulver.** Im bräunlichgelben Pulver sind die Stärkekörner sehr häufig, ferner die meist verhältnismäßig dünnwandigen Ersatzfasern und ihre Bruchstücke, häufig mit Ansichten der Markstrahlen, endlich Gefäßbruchstücke mit großen behöfteten Tüpfeln und meist quer gestelltem Spalt.

**Bestandteile.** Das Holz und die Rinde enthalten als pharmazeutisch wichtigen Bestandteil ätherisches Öl, und zwar enthält das Wurzelholz höchstens 1 Prozent, die Rinde 6 bis

9 Prozent. Das spez. Gewicht des Öles ist  $d_{15^{\circ}} = 1,070-1,080$  ( $d_{20^{\circ}/4^{\circ}} = 1,067-1,077$ ), es dreht  $+2^{\circ}$  bis  $+4^{\circ}$  und enthält 80 Prozent Safrol ( $C_{10}H_{10}O_2$ ), 10 Prozent Pinen und Phellandren, 6,8 Prozent Rechtskampfer, 0,5 Prozent Eugenol, 3 Prozent Sesquiterpene und Rückstand. Den roten Farbstoff bezeichnete Reinsch als Sassafrid; er entsteht wahrscheinlich aus einer Gerbsäure. Der Aschengehalt beträgt höchstens 1 Prozent.

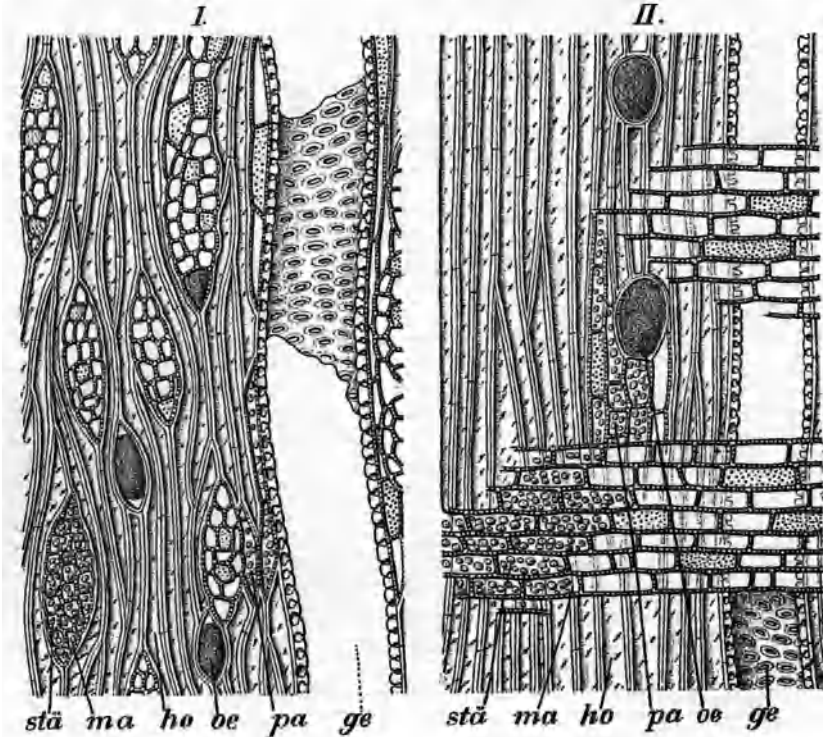


Abb. 15. Lignum Sassafras. I. Tangentialer Längsschnitt. II. Radialer Längsschnitt. *oe* Ölzellen, *ge* Gefäße, *ma* Markstrahlen, *ho* Ersatzfasern, *pa* Holzparenchymzellen, *stā* Stärkekörner, in einzelnen Zellen gezeichnet, sonst weggelassen. Vergr.  $\frac{125}{1}$ . (Gilg.)

Verschiedene andere Monimiaceen- und Laurazeenrinden enthalten ähnliches ätherisches Öl und gelangen hin und wieder in den Handel, so *Atherosperma moschatum* Labill. (australisches Sassafrasholz), *Doryphora sassafras* Endl. (neukaledonisches Sassafrasholz), *Mespilodaphne sassafras* Meisner (brasilianisches Sassafrasholz), *Nesodaphne obtusifolia* F. v. Müller und *Cinnamomum*-Arten (Lauraceae), doch scheinen sie in neuerer Zeit im europäischen Handel nicht von Bedeutung zu sein. Angeblich sind Fälschungen mit Fichtenholz vorgekommen. Diesem fehlt das Aroma und es besteht nur aus Tracheiden mit sehr großen, kreisrunden Tüpfeln, Harzgängen und Markstrahlen mit Quertracheiden und hat keine Gefäße, ist also auch leicht im Pulver erkennbar.

**Anwendung.** Lignum Sassafras dient hauptsächlich in Mischungen als Blutreinigungsmittel und bildet einen Bestandteil der Species Lignorum.

## Linimenta — Sinimente.

Zum äußeren Gebrauche bestimmte, flüssige oder feste, gleichmäßige Mischungen, die Seife, oder Seife und Fette oder Öle oder ähnliche Stoffe enthalten.

Die Begriffsbestimmung ist beibehalten worden, obwohl sie als nicht ganz eindeutig und klar umrissen zu bezeichnen ist.

Das Wort „Linimentum“ stammt von „linire“ = einreiben, salben, und bedeutet ein zum äußerlichen Gebrauche dienendes Arzneimittel von mehr oder weniger dickflüssiger Beschaffenheit.

Man benutzt die Linimente zu Einreibungen in die Haut gesunder oder kranker Körperteile, zum Überstreichen derselben, auch zu Verbänden. Die wesentlichen Bestandteile in den Linimenten bilden in den meisten Fällen fette Öle, außer diesen noch Gummischleim, natürliche Balsame, Seifen, konsistentere Fette, die mit Glyzerin, ätherisch-öligen, weingeistigen oder wässrigen Flüssigkeiten (auch mit Hilfe von Eigelb) so verbunden werden, daß sie eine homogene, dickflüssige Mischung bilden. Dieser Definition entspricht das Krätzeliniment wenig, das Linimentum saponato-ammoniatum so gut wie gar nicht und der Opodeldok nur dadurch, daß seit dem D. A. D. 5 auch die Worte „oder feste“ in den amtlichen Text eingefügt worden sind.

Die Beschreibung wäre daher in folgender Fassung vielleicht als vollständiger zu bezeichnen:

„Linimente sind flüssige oder feste Lösungen oder gleichmäßige Mischungen, die Fette, fette Öle, ätherische Öle, Balsame, Seifen oder einzelne von diesen Stoffen entweder in Weingeist gelöst oder mit wässrigen Flüssigkeiten emulgiert enthalten, und die zum äußeren Gebrauche bestimmt sind.“

Die allgemein übliche Auffassung, daß basische Substanzen wie Ammoniakflüssigkeit, Kalkwasser mit fetten Ölen Linimente dadurch bilden, daß ein Teil des Fettes verseift wird, und daß die gebildete Seife den übrigen Teil des Fettes in emulsionsartiger Verteilung hält, bedarf einer Berichtigung. Weder Ammoniakflüssigkeit noch Kalkwasser sind in der Lage, völlig neutrale Öle in der Kälte anzuseifen. Die Seifenbildung erfolgt zunächst nur zwischen der alkalischen Flüssigkeit und der in den Fetten enthaltenen freien Fettsäure. Erst bei längerem Stehen der Emulsion, die sich hierbei bildet, setzt eine Hydrolyse (Verseifung) des neutralen Ölanteils, der Fettsäuretriglyzeride ein. Da nun der Fettsäuregehalt des ursprünglichen Öls sehr verschieden sein kann, so erklären sich hieraus zwanglos die verschiedenartigen bei der Linimentbereitung zu beobachtenden Erscheinungen. Wird ein sehr weitgehend raffiniertes Öl verwendet, so ist die anfängliche Seifenbildung so gering, daß die Emulsion sich bald wieder trennt, wodurch auch die Hydrolyse nicht begünstigt wird. Ein sehr viel freie Fettsäure enthaltendes Öl gibt ein sehr gutes Liniment, d. h. eine sehr feine Emulsion. Je kleiner aber die emulgierten Öltröpfchen sind, um so größer ist die Oberfläche des mit Wasser in Berührung befindlichen Öls, um so weitgehender wird auch die Hydrolyse sein. Diese Linimente werden also mit der Zeit immer dicker werden, da der Seifengehalt ständig zunimmt.

Die Bedeutung der alkalischen, insbesondere der Seifen enthaltenden Linimente beruht darauf, daß sie die eingeriebenen Hautpartien reizen, erweichen und zur Resorption etwa beigemengter medikamentöser Substanzen geeignet machen. Kaliumjodid z. B. wird von der Haut viel leichter resorbiert, wenn nicht Fette allein, sondern auch Seifen die Grundlage der Einreibung bilden. — Die Seifen tragen zur Resorption besonders dadurch bei, daß sie die sebunartigen Massen (Hauttalg), die die Epidermis durchsetzen und die Drüsenmündungen der Hautdecken ausfüllen, lösen und so ein Eindringen der Arzneisubstanzen in tiefere Schichten ermöglichen. Außerdem wird die Haut durch den von der Seife ausgeübten Reiz in einen hyperämischen Zustand versetzt, der gleichfalls den Übergang der Arzneisubstanzen in die Gewebe begünstigt.

Übrigens wird das Wort „Liniment“ für eine Anzahl von Mischungen benutzt, die zum äußerlichen Gebrauche bestimmt sind, ohne daß sich bestimmte Grundsätze für diese Bezeichnung erkennen lassen. Auch die Vasolimente können zu den Linimenten zugerechnet werden.

## Linimentum ammoniato-camphoratum

### Flüchtiges Kampferliniment.

Zerriebener Kampfer . . . . .	5 Teile
Erdnußöl . . . . .	55 Teile
Rizinusöl . . . . .	18 Teile
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	22 Teile
Medizinische Seife . . . . .	0,1 Teil.

Der Kampfer und die Öle werden in einer verschlossenen Flasche unter wiederholtem Umschütteln gelinde erwärmt, bis der Kampfer gelöst ist. Die Lösung wird dann mit der Ammoniakflüssigkeit kräftig geschüttelt, bis Linimentbildung eingetreten ist; nach 1<sup>2</sup> bis 2stündigem Stehen wird die medizinische Seife zugefügt und nochmals kräftig durchgeschüttelt.

Flüchtiges Kampferliniment ist weiß, dickflüssig und riecht stark nach Ammoniak und Kampfer. Es darf sich beim Aufbewahren nicht in Schichten sondern.

*Vorschrift geändert.*



Das D. A. B. 5 ließ starkes Kampferöl verwenden, an Stelle dessen ist jetzt der Kampfer in dem Ölgemisch zu lösen.

Über die Herstellung und die Haltbarkeit siehe die Ausführungen bei „*Linimentum ammoniatum*“.

**Anwendung.** Die Ammoniak und die Seife enthaltenden Linimente werden vor allem wegen ihrer hautreizenden Eigenschaften verwandt. Ammoniak dringt wegen seiner Lipoidlöslichkeit leicht ein und reizt die Nervenendigungen, Seife erweicht die Oberhaut und läßt dadurch ein Arzneimittel leichter eindringen. Die Linimente finden Anwendung bei Rheumatismus und neuerdings im ausgedehntesten Maße als Sportmassagemittel.

## Linimentum ammoniatum — Flüchtiges Liniment.

Syn.: Linimentum volatile. Flüchtige Salbe.

Erdnußöl . . . . .	60 Teile
Rizinusöl . . . . .	18 Teile
Ammoniakflüssigkeit. . . . .	22 Teile
Medizinische Seife . . . . .	0,1 Teil.

Die Öle werden zunächst unter gelindem Erwärmen gut gemischt und mit der Ammoniakflüssigkeit kräftig geschüttelt, bis Linimentbildung eingetreten ist; nach 1- bis 2stündigem Stehen wird die medizinische Seife zugeetzt und nochmals kräftig durchgeschüttelt.

Flüchtiges Liniment ist weiß, dickflüssig und riecht stark nach Ammoniak. Es darf sich beim Aufbewahren nicht in Schichten sondern.

*Vorschrift geändert.*

Die Linimente haben in fast jedem Arzneibuch eine andre Vorschrift aufzuweisen. Die Pharmacopoea Germanica I schrieb nur Olivenöl vor. Im D. A. B. 3 und 4 kam, um die gelbe Farbe des Olivenöllinimentes zu verbessern, ein Zusatz von Mohnöl hinzu. Das D. A. B. 5 ersetzte die Öle durch Erdnußöl und das D. A. B. 6 hat nun schließlich ein Gemisch von Erdnuß- und Rizinusöl und einen Zusatz von medizinischer Seife vorgeschrieben. Die Vielfältigkeit der Vorschriften beweist schon, daß keine von ihnen gute und gleichmäßige Präparate lieferte, und die Vorschrift des D. A. B. 6 teilt das Schicksal ihrer Vorgängerinnen, ja man kann ruhig sagen, daß sie zum Teil einen Rückschritt bedeutet. Das Eigenartige dabei ist, daß diese Vorschrift, die schon kurz nach Erscheinen des Arzneibuches von verschiedenen Autoren abgelehnt worden ist, als das Ergebnis langer und auch gelungener Versuche bezeichnet worden ist.

Dieser offensichtliche Widerspruch besteht aber nur scheinbar, er findet seine Erklärung darin, daß keine genügende Klarheit über die bei der Linimentbildung sich vollziehenden Prozesse besteht. Daraus folgt, daß die für ein Gelingen der Linimentherstellung prinzipiell wichtigen Punkte nicht erkannt worden sind, und daß daher bei zahlreichen, für die Bereitung von Linimenten veröffentlichten Vorschlägen die Herausarbeitung des Kernpunktes fehlt. Deshalb wird nach ein und derselben Vorschrift bald ein gutes, bald ein schlechtes Liniment erhalten. Die zur Linimentherstellung verwendeten fetten Öle sollen, so nahm man bisher an, durch die zugesetzte Ammoniakflüssigkeit teilweise verseift werden, die dabei gebildete Seife soll dann den Hauptanteil des Öls in Emulsion überführen. Diese Ansicht ist insofern irrig, als neutrales Öl, d. h. also die Triglyzerinester einer der in den Ölen enthaltenen Fettsäuren durch wässrige Ammoniakflüssigkeit in der Kälte nicht angesieft werden. Nun bestehen aber alle fetten Öle nicht lediglich aus solchen neutralen Estern, sondern vielmehr aus Gemischen solcher neutralen Ester mit freien Fettsäuren. Diese Fettsäuremengen wechseln nun sehr stark. Sie sind es aber gerade, auf die es bei der Linimentbildung wesentlich ankommt. Während die Neutralfette von Ammoniakflüssigkeit nicht angegriffen werden, verbinden sich die freien Fettsäuren sofort mit dem Ammoniak zu Seife und diese Seife ist es, die die Emulgierung des Fettes bewirkt. Nun weisen aber die Öle einen sehr verschiedenen hohen Säuregrad auf, und daraus erklärt es sich, daß eine Vorschrift von dem einen Autor als gut, von dem andern aber als unbrauchbar bezeichnet wird. Die heute im Handel befindlichen Speiseöle z. B. weisen fast alle nur ganz geringe Mengen freier Fettsäuren auf. Die moderne Raffinationstechnik gestattet ihre Entfernung bis auf kleine Bruchteile eines Prozentes. Ein solches qualitativ vorzügliches Öl ist zur Linimentbereitung durchaus ungeeignet. Die Fettsäuremenge, die es enthält, ist so gering, daß die gebildete Seifenmenge nicht ausreicht, um eine haltbare Emulgierung des Neutralöls zu bewirken.

Das D. A. B. 6 gestattet einen Gehalt an freien Fettsäuren bis zu einem Säuregrad von 8. Diese Zahl entspricht einem Fettsäuregehalt von 2 Prozent, eine Menge, die etwa 2,5 Prozent Seife

(als Natronseife berechnet) entsprechen würde. Öle mit einem so hohen Säuregehalt geben sehr gute Linimente, bei ihnen droht aber eine andere Gefahr. Beim Stehen von Emulsionen ist dem Wasser Gelegenheit gegeben, hydrolysierend, d. h. also verseifend auf die neutralen Ester im Öl einzuwirken. Es entstehen neue Ölsäuremengen, die zur weiteren Seifenbildung und damit zur Verdickung der Emulsion Anlaß geben, so daß das Liniment seine Gießfähigkeit verliert. Je größer der ursprüngliche Gehalt an freier Fettsäure war, um so feiner ist die Emulsion, um so größer die wasserbenetzte Oberfläche des Öls, um so stärker die Hydrolyse, um so rascher tritt also Verdickung ein.

Aus diesen Ausführungen lassen sich also folgende Schlüsse ziehen:

1. Sehr hoch raffinierte Öle können für sich allein niemals brauchbare Linimente liefern, vielmehr ist der Zusatz eines Emulgens erforderlich.

2. Linimente sind Zubereitungen, die nur eine begrenzte Lebensdauer haben. Es ist unmöglich eine Vorschrift anzugeben, nach der eine mit der Zeit einsetzende Verdickung vermieden wird.

Zu 1. ist nun zu sagen, daß die Arzneibuchvorschrift unzulänglich ist, denn nach ihr können bald Öle mit minimal niedrigem Säuregrad, bald solche mit Säuregrad bis 8 zur Verwendung kommen, was zu völlig verschiedenartigen Produkten führen muß. Der Zusatz von 0,1 Prozent medizinischer Seife ist viel zu gering, denn, wie oben gezeigt, entspricht ein Säuregrad von 8 einem Gehalt von 2,5 Prozent Seife im Öl, und da etwa 80 Prozent Öl angewendet werden, so beträgt der Seifengehalt eines Linimentes aus solchem Öl 2 Prozent, so daß also der Zusatz von weiteren 0,1 Prozent unerheblich ist. Wenn man aber überhaupt fertige Seife zusetzen will, so darf dies nicht — in Analogie zu dem Gummipulverzusatz zu Emulsionen — in fester Form geschehen, sondern muß in Lösung erfolgen. Der Zusatz fester Seife kann den gewünschten Erfolg deshalb nicht haben, weil die Seife dabei mit einer die Lösung verhinrenden Ölhaut überzogen werden kann. Ein Seifenzusatz sollte deshalb, wenn überhaupt, in Form von Seifen-spiritus erfolgen, und zwar nicht zuletzt, sondern zuerst zu dem Öle. Dann wäre kräftig zu mischen und dann erst die Ammoniakflüssigkeit hinzuzufügen.

An Stelle des Seifenzusatzes ist jedoch ein solcher einer Fettsäure, und zwar in ausreichender Menge, vorzuziehen. Es ist über einen solchen Zusatz schon viel in der Literatur geschrieben worden. Wir möchten uns dem Rappschen Vorschlage, Stearinsäure zuzufügen, anschließen, weil diese Säure die geeignetste Seife liefert. Es ist nämlich überhaupt nicht gleichgültig, welches Öl zur Linimentbereitung verwendet wird, da die Lösungszustände der verschiedenen fettsauren Salze erhebliche Unterschiede aufweisen. So liefert z. B. Rizinusöl sehr schlecht schäumende Seifen, Erdnußölseifen schäumen anfangs sehr gut, werden aber infolge ihres Arachin-säuregehaltes nach einiger Zeit sehr hart und bröcklig. Die Verwendung von Rüböl zu Lini-menten verleiht diesen den sehr wenig angenehmen Eigengeruch des Rüböls, der nur bei ganz hoch raffinierten Sorten ausbleibt. Die Rübölseifen sind sonst recht gut brauchbar. Stearin-säure liefert außerordentlich gut schäumende Seifen, die die aus reiner Ölsäure bereiteten an Schaumkraft übertreffen.

Rapp schlägt nun generell den Zusatz von 1 Prozent Stearinsäure als Optimum vor. Dieser Vorschlag dürfte aber nur bei hochraffinierten Ölen ohne weiteres zweckmäßig sein. Für Fette mit höherem Säuregrad genügt ein geringerer Zusatz. Es dürfte sich empfehlen, vor der Linimentbereitung erst den Säuregrad der Ölmischung zu bestimmen und nach dem Ergebnis den Säurezusatz zu bemessen. Die Bestimmung des Säuregrades eines Öls ist außer-ordentlich einfach und braucht nicht einmal als Materialverlust betrachtet zu werden, da das dabei entstehende Gemisch von Öl, Seife und Alkohol-Äther nach der Verjagung des Äthers auf dem Wasserbade dem Linimentansatz zugefügt werden kann. Das Ergebnis der Säuregrad-bestimmung ist dann derart zu verwerten, daß unter der Berücksichtigung der Relation Säure-grad 8 = 2 Prozent freie Säure soviel Stearinsäure in etwas Öl durch Erwärmen gelöst wird, daß der Gehalt des Ölsatzes an freier Säure zwischen 1—1½ Prozent liegt. Andere Autoren empfehlen den Zusatz von Acidum oleicum, mit der ebenfalls brauchbare Linimente zu er-halten sind. Runge gibt an, daß ein Zusatz von ½ Prozent Acidum oleicum ausreiche, und daß man das Ölgemisch auf etwa 40° erwärmen solle. Ob man nun Ölsäure oder Stearinsäure zusetzen will, jedenfalls sollte die Bestimmung des Säuregrades für die Bemessung der zuzu-setzenden Menge ausschlaggebend sein.

Auf diese Weise dürfte es stets gelingen, gute Linimente zu erhalten, an die man allerdings die unerfüllbare Forderung, daß sie sich auch bei monatelanger Lagerung nicht verdicken dürfen, nicht stellen darf. Das Schütteln der Linimente sollte stets nach etwa 12—24 Stunden noch-mals wiederholt werden.

Die Herstellung eines Vorrates auf längere Zeit empfiehlt sich nicht, einmal aus den oben geschilderten Gründen, dann aber auch, weil altes Liniment nach dem Einreiben leicht einen ranzigen Geruch auf der Haut hinterläßt.

**Anwendung.** Das flüchtige Liniment ist ein Hautreizmittel. Jodtinktur mit den Linimenten zu kombinieren, ist bedenklich, da das Jod von dem überschüssigen Ammoniak bald gebunden und teilweise in den explosiven Jodstickstoff übergeführt wird.

## Linimentum Calcariae — Kalkliniment.

Leinöl . . . . .	1 Teil
Kalkwasser . . . . .	1 Teil

werden durch kräftiges Schütteln gemischt.

Kalkliniment ist gleichmäßig, dickflüssig und gelb.

Kalkliniment ist zur Abgabe frisch zu bereiten.

*Neu aufgenommen.*

Für die Herstellung des Kalkliniments gelten die gleichen prinzipiellen Erwägungen wie für das Linimentum ammoniatum. Die Haltbarkeit ist auf jeden Fall eine ganz beschränkte, weil der Kalziumhydroxydgehalt des Kalkwassers ausreicht, die einem Säuregrad von 4—5 entsprechende Fettsäuremenge zu binden, jedoch nicht die durch Spaltung des Neutralfetts etwa nachträglich noch entstehende weitere Fettsäuremenge. Außerdem ist die Kalkseife in Wasser bekanntlich sehr schwer löslich, was zur Folge hat, daß sie rascher ausfloct und dann nicht mehr emulgierend wirkt. Aus allen diesen Gründen ist die Vorschrift, daß Kalkliniment zur Abgabe frisch zu bereiten ist, durchaus am Platze.

**Anwendung.** Kalkliniment wird wegen seiner austrocknenden Wirkung bei Hautdefekten vor allem nach Verbrennungen angewandt.

## Linimentum contra Scabiem — Krätzeliniment.

Zu bereiten aus

Perubalsam . . . . .	2 Teilen
Rizinusöl . . . . .	1 Teil
Weingeist . . . . .	1 Teil.

Krätzeliniment ist klar und rotbraun.

*Neu aufgenommen.*

Diese Zubereitung ist kein Liniment im engeren Sinne. Die Herstellung bereitet keine Schwierigkeiten, da Perubalsam sowohl in Rizinusöl als in Weingeist löslich ist.

**Anwendung** findet das Liniment wegen seines Gehaltes an Perubalsam.

## Linimentum saponato-ammoniatum Flüssiges Seifenliniment.

Seifenspiritus . . . . .	1 Teil
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	1 Teil
Wasser . . . . .	2 Teile

werden gemischt.

Flüssiges Seifenliniment ist schwach trübe.

*Neu aufgenommen.*

Das einzige, was ein Kommentator zu diesem Präparate sagen kann, besteht darin, die Hoffnung auszusprechen, daß es in das D. A. B. 7. Ausgabe nicht wieder aufgenommen werden möge.

## Linimentum saponato-camphoratum — Opodeldot.

Medizinische Seife . . . . .	40 Teile
Kampfer . . . . .	10 Teile
Weingeist . . . . .	420 Teile
Thymianöl . . . . .	2 Teile
Kosmarinöl . . . . .	3 Teile
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	25 Teile.

Die medizinische Seife und der Kampfer werden bei gelinder Wärme in dem Weingeist gelöst, die Lösung wird noch warm unter Benutzung eines bedeckten Trichters in das zur Aufbewahrung des fertigen Opodeldoks bestimmte trodene Gefäß filtriert. Dem Filtrate fügt man die ätherischen Öle und die Ammoniakflüssigkeit hinzu und bringt das Gemisch durch Abkühlen rasch zum Erstarren.

Opodeldok ist eine feste, fast farblose, wenig opalisierende Masse, in der sich zuweilen während der Aufbewahrung weiße, kristallinische Körnchen absondern. Opodeldok riecht stark nach seinen flüchtigen Bestandteilen und schmilzt leicht durch die Wärme der Hand.

*Unverändert.*

**Geschichtliches.** Opodeltoch ist nach Schelenz der von Paracelsus erfundene Name für ein mit aromatischen Kräutern versetztes Harzpflaster. Die Bedeutung dieses Namens selbst ist jedoch durchaus unklar. Nach Hagers Kommentar zur Ph. G. II. soll die Bezeichnung aus England gekommen sein und „Mittel gegen Pestbeulen“ bedeuten, eine andere Auslegung (Bock, Pharm. Ztg. 1926, Nr. 83) will eine Ableitung aus dem Italienischen annehmen und gibt dabei 2 Möglichkeiten an, die

aber nicht sehr wahrscheinlich sind „opera del dottore“ oder „opostro del dottore“. Ein Kommentator des 17. Jahrhunderts, der Arzt und Philosoph Johann Hiskia-Cardilucio, Nürnberg, führt bereits ebenfalls aus, daß die Bedeutung des Wortes „Opodeldoch“ wohl unklar wäre, und er meint, was im Hinblick auf die derzeitige Gepflogenheit von Spezialitätenfabrikanten bei der Namensfindung nicht uninteressant ist, Paracelsus habe sich gar nichts dabei gedacht, er habe lediglich einem alten Mittel, dessen Absatz nachgelassen habe, einen neuen recht unverständlichen Namen gegeben, um den Absatz wieder zu heben.

**Allgemeines.** Von einem guten Opodeldok verlangt man, daß er bei einem kräftigen, ammoniakalischen, aromatischen Geruch eine durchscheinende, mehr oder weniger weißlichopalisierende, erst bei 30° oder durch die Wärme der Hand schmelzende Gallerte bildet, auch keine harten Körperchen enthält, die beim Einreiben die Haut reizen. Diese guten Eigenschaften soll er bei entsprechender Aufbewahrung möglichst lange behalten.

Bis zur ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts wurde zur Darstellung des Opodeldoks die bis dahin noch in guter Beschaffenheit erlangbare Hausseife (*Sapo domesticus*) verwendet. Gegen 1850 kam die Butterseife

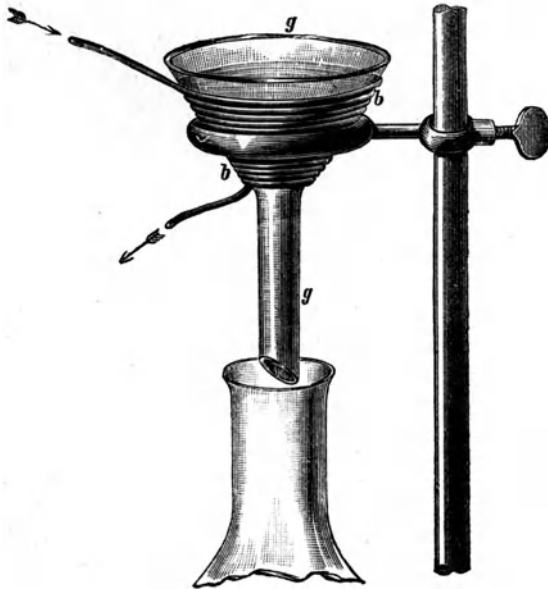
Abb. 16. Dampftrichter nach O. Liebreich. *b* ist der aus Bleirohr hergestellte Trichtermantel, *g* der einzusetzende Glastrichter.

(*Sapo e butyro*) hierfür in Gebrauch, weil man die Erfahrung gemacht zu haben glaubte, daß diese mit größerer Zuverlässigkeit einen Opodeldok von den erwähnten Eigenschaften liefere. —

Die ed. VI der Pharm. Boruss. schrieb zur Darstellung des Opodeldoks medizinische Seife vor. Pharm. Germ. (ed. I) hatte wiederum auf die Hausseife zurückgegriffen, Pharm. Germ. II dagegen wieder die medizinische Seife vorgeschrieben.

Vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet, ist der Opodeldok eine gelatierte weingeistige Seifenlösung (Hartspritus!), die Ammoniakflüssigkeit und Riechstoffe enthält. Ein guter Opodeldok soll durchscheinend sein und keine kristallinischen Ausscheidungen enthalten, die allerdings von Arzneibuche nicht verboten sind. Sie bestehen aus Natriumstearinat, bilden sich also besonders dann, wenn die verwendete Seife reich an Natriumstearinat ist. Durch Verwendung von medizinischer Seife wird die Bildung dieser Ausscheidungen nicht völlig vermieden, wohl aber bei Benutzung der von E. Dieterich-Helfenberg eigens zur Opodeldokbereitung hergestellten „dialysierten Stearinseife“, die zwar nicht völlig der vorgeschriebenen medizinischen Seife entspricht.

**Darstellung.** Zur Darstellung des Opodeldoks gibt man in einen genügend großen, langhalsigen Glaskolben den Kampfer und die zerschnittene Seife, übergießt mit dem Weingeist, verschließt das Gefäß durch einen Korkstopfen, durch den ein gerades, offenes, etwa 75 cm langes Glasrohr geführt ist, und stellt es auf einem Strohkranz in ein mit Wasser von gewöhn



licher Temperatur gefülltes Wasserbad. Dieses heizt man so an, daß es eine Temperatur von 50—60° dauernd beibehält und schüttelt den Kolben bisweilen um, bis völlige Lösung erfolgt ist. Die noch warme Lösung wird durch ein Faltenfilter filtriert unter Bedeckung des Trichters mit einer Glasscheibe. Das Filtrat sammelt man in einer Flasche oder einem Glaskolben, mischt dann die flüchtigen Öle und den Salmiakgeist hinzu und gießt die Mischung in die Standgefäße oder in sogenannte Opodeldokgläser (von etwa 30 und 50 ccm Inhalt), die durch Einstellen in kaltes Wasser rasch abzukühlen sind. — Die Abkühlung des filtrierten und noch flüssigen Opodeldoks soll möglichst schnell erfolgen, weil sich bei langsamem Erstarren leichter die kristallinen Ausscheidungen bilden.

Zur Filtration der warmen (nicht heißen) Lösung bedient man sich der Heißfiltrierapparate, mit denen man mit Sicherheit ein Erstarren der Seifenlösung im Filter verhindert. Diese Vorrichtung kann aber auch entbehrt werden, wenn man das Gefäß, in dem das Filtrat gesammelt werden soll, und den Trichter zuvor auf 40—60° erwärmt. Die Filtration geht ziemlich schnell vonstatten, so daß sie meist vor dem Erkalten der Flasche und des Trichters vollendet ist. Sollte einmal durch Zufall ein Erstarren des Filterinhaltes stattgefunden haben, so verschließt man das Ausflußrohr des Trichters mit einem Kork und stellt den mit einem Deckel geschlossenen Trichter in heißes Wasser von ca. 60°, bis die Seife wieder geschmolzen ist.

Die Benutzung der gewöhnlichen Heißwassertrichter, die durch einen unmittelbar an den Metallmantel angebrachten Stutzen geheizt werden, ist wegen der leichten Entzündlichkeit des heißen Alkohols zum Filtrieren der Opodeldoklösung nicht zu empfehlen.

Völlig gefahrlos dagegen ist die Filtration bei Anwendung des Liebreichschen Dampftrichters (Abb. 16). Er besteht aus zu einem Trichtermantel zusammengelöteten Bleirohren. Das obere Ende des Bleirohres setzt man mit einem etwas entfernt aufgestellten Dampfentwickler (eine umgekehrte Spritzflasche genügt) in Verbindung und leitet die heißen Wasserdämpfe durch den Dampftrichter in der Richtung der Pfeile.

**Aufbewahrung.** Der Opodeldok wird in gut und dicht verschlossenen Gläsern an einem kühlen Orte aufbewahrt.

**Anwendung.** Opodeldok dient als schwach hautreizendes Mittel.

Der Opodeldok wird im allgemeinen als ein durchaus obsoletes Arzneimittel angesehen. Mit Unrecht. Es sei dabei nicht so sehr an die spezielle Vorschrift des Linimentum saponato-camphoratum gedacht, als vielmehr daran, daß Seifengallerten, denen man auch Salbenform geben kann, sehr geeignete Salbengrundlagen sind. Man kann ihnen ebenso wohl wässrige, als ölige, als alkoholische Flüssigkeiten einverleiben, und man besitzt in ihnen vor allem Grundlagen, die sehr leicht in die Haut einzureiben sind.

## Liquor Aluminiumi acetici — Aluminiumazetatlösung.

Syn.: Essigsäure Tonerdelösung.

Gehalt mindestens 7,5 Prozent basisches Aluminiumazetat von der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2\text{AlOH}$ , Mol.-Gew. 162,03.

Aluminiumsulfat . . . . .	100 Teile
Kalziumcarbonat . . . . .	46 Teile
Verdünnte Essigsäure . . . . .	120 Teile
Wasser . . . . .	nach Bedarf.

Das Aluminiumsulfat wird in etwa 270 Teilen Wasser ohne Anwendung von Wärme gelöst, die Lösung filtriert und mit Wasser auf die Dichte 1,149 gebracht. In 367 Teile der klaren Lösung wird das mit 60 Teilen Wasser angeriebene Kalziumcarbonat allmählich unter beständigem Umrühren eingetragen und dann dem Gemische die verdünnte Essigsäure nach und nach zugefügt. Dabei darf die Temperatur des Gemisches 20° nicht übersteigen. Das Gemisch läßt man unter wiederholtem Umrühren mindestens 3 Tage lang stehen, bis keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist und das Kalziumsulfat sich abgesetzt hat. Der Niederschlag wird alsdann ohne Auswaschen von der Flüssigkeit abgeseiht; diese wird filtriert und mit Wasser auf die vorgeschriebene Dichte gebracht.

Dichte mindestens 1,044.

Aluminiumazetatlösung ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die Lackmuspapier rötet, schwach nach Essigsäure riecht und süßlich zusammenziehend schmeckt. Werden 10 ccm Aluminiumazetatlösung mit einer Lösung von 0,2 g Kaliumsulfat in 10 ccm Wasser versetzt, und wird die Mischung im siedenden Wasserbad erhitzt, so gerinnt sie und wird nach dem Erkalten in kurzer Zeit wieder flüssig.

Eine Mischung von 1 cem Aluminiumazetatlösung und 3 cem Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen). Eine Mischung von 6 cem Aluminiumazetatlösung und 14 cem Wasser darf nach Zusatz von 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung höchstens schwach gebläut werden (Eisensalze). Werden 5 cem Aluminiumazetatlösung nach Zusatz von 1 cem verdünnter Essigsäure mit 3 Tropfen Natriumsulfidlösung versetzt, so darf keine dunkle Färbung eintreten (Schwermetallsalze). Aluminiumazetatlösung darf beim Vermischen mit 2 Teilen Weingeist sofort höchstens opalisierend getrübt werden, aber keinen Niederschlag geben (Magnesiumsulfat, unzulässige Mengen Aluminium- und Kalziumsulfat).

**Gehaltsbestimmung.** 5 g Aluminiumazetatlösung werden mit 1 g Ammoniumchlorid und, nachdem dieses gelöst ist, unter Umschütteln mit 2,5 cem Ammoniakflüssigkeit versetzt. Nach Zusatz von 250 g heißem Wasser wird die Mischung zum Sieden erhitzt und 1 Minute lang im Sieden erhalten. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird die über diesem stehende Flüssigkeit durch ein Filter abgeseigt und der Niederschlag durch fünfmaliges Defantieren mit heißem Wasser ausgewaschen und auf das Filter gebracht. Das Gewicht des durch Trocknen und starkes Glühen erhaltenen Rückstandes von Aluminiumoxyd muß nach dem Erkalten im Exsikkator mindestens 0,118 g betragen, was einem Mindestgehalte von 7,5 Prozent basischem Aluminiumazetat entspricht.

*Als Gehalt ist statt 7,3 bis 8,3 Prozent nunmehr mindestens 7,5 Prozent basisches Aluminiumazetat angegeben. Die Vorschrift zur Herstellung ist geändert worden. Identitäts- und Reinheitsprüfungen wurden genauer gefaßt; ein schwacher Eisengehalt ist jetzt zugelassen.*

**Geschichtliches.** Eine Aluminiumazetatlösung, aus Alaun und Bleiazetat bereitet, ein noch etwas Blei in Lösung haltendes Präparat, wurde von Ganal (1872) zum Einbalsamieren angewendet. Burow stellte später (1857) die antiseptischen Eigenschaften dieses Tonerdesalzes fest. Burow und Maass empfahlen es zum äußerlichen Gebrauch (*Liquor Aluminae aceticae Burowii*) Die Pharm. Germ. II nahm das Präparat auf unter Benutzung der von Poleck ausgearbeiteten Darstellungsvorschrift.

**Darstellung.** Der eingehenden Vorschrift des Arzneibuches sei folgendes hinzugefügt: Von Wichtigkeit ist zunächst, daß die Vorschrift in allen Punkten genau eingehalten wird. Insbesondere ist die Darstellung unter Ausschluß jeder Erwärmung auszuführen, weil es andernfalls leicht zur Bildung unlöslicher Aluminiumazetate oder Abscheidung von kolloidem Aluminiumhydroxyd kommen kann.

Eine Lösung von 3 T. Aluminiumsulfat (mit 18 Molen Kristallwasser) in 8 T. Wasser hat die Dichte 1,149. Man kann also aus der Dichte der Lösung auf die Menge des vorschriftsmäßigen Aluminiumsulfats schließen, ohne zuvor eine Wassergehaltsbestimmung oder eine Aluminiumoxydbestimmung ausgeführt zu haben. In 110 T. der Lösung von der Dichte 1,149 sind 30 T. Aluminiumsulfat (mit 18 Molekel Wasser) enthalten, 100 T. Aluminiumsulfat sind also in 367 T. der Lösung enthalten. Daher ist, um einen Überschuß von Aluminiumsulfat zu vermeiden, in 367 T. der klaren Lösung das mit 60 T. Wasser angeriebene Kalziumkarbonat allmählich unter beständigem Umrühren einzutragen und dann dem Gemisch die verdünnte Essigsäure nach und nach zuzusetzen.

Da 100 T. vorschriftmäßiges Aluminiumsulfat mit 18 Mol Kristallwasser zu einer Lösung von der verlangten Dichte 1,149 266,6 T. Wasser brauchen und der Wassergehalt des käuflichen Aluminiumsulfats im allgemeinen zwischen etwa 16 und 23 Molen schwankt, dürfte es sich empfehlen, zur Lösung zunächst nicht mehr als 260 T. Wasser zu verwenden.

Eine Gehaltskontrolle durch Bestimmung der Dichte ist notwendig, da eine Verunreinigung des fertigen Liquors mit überschüssigem Aluminiumsulfat oder Essigsäure seine Haltbarkeit beeinträchtigt. Besonders begünstigt anwesendes Aluminiumsulfat das Gelatinieren. Die wässrige Lösung des Aluminiumsulfats ist häufig trübe durch einen Gehalt an basischem Sulfat und muß dann filtriert werden, weil dieses im weiteren Verlauf des Prozesses schwer entfernbar ist.

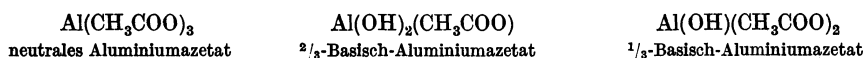
Die durch die nun folgende Zugabe von Kalziumkarbonat entstehende Kohlensäureentwicklung wird in der neuen Vorschrift auf zwei Phasen des Prozesses verteilt. Man setzt das mit Wasser angeriebene Kalziumkarbonat langsam unter beständigem Umrühren zu, wobei durch die saure Reaktion der Aluminiumsulfatlösung eine mäßige Kohlensäureentwicklung ohne großes Schäumen stattfindet. Die einzelnen Kalziumkarbonatkristalle umgeben sich mit einer Kalziumsulfatschicht, so daß bei dem späteren Zusatz der Essigsäure kein Aufschäumen mehr eintritt; auch setzt sich der Niederschlag schnell und dicht ab. Die Temperatur des Gemisches darf dabei 20° nicht übersteigen. Wenn die Mischung öfters umgerührt wird, kann in 3 Tagen

die Umsetzung zu Ende sein; man lasse also mindestens 3 Tage stehen und beachte, ob sich noch Kohlensäurebläschen entwickeln.

Nach dieser Zeit zieht man die über dem reichlichen Kalziumsulfatniederschlag stehende Flüssigkeit mit Hilfe eines Hebers ab, bringt den Niederschlag auf ein dichtes Tuch von Leinen und läßt abtropfen. Ein Auspressen ist nicht ratsam, weil die minimale Mehrausbeute die Arbeitsleistung nicht lohnt, ebensowenig soll der Niederschlag nicht mit reinem Wasser nachgewaschen werden, weil die Lösung dadurch an Haltbarkeit einbüßt. Nachdem man die Kolatur mehrere Tage an einem kühlen Orte hat absetzen lassen, filtriert man und verdünnt mit Wasser, bis die Dichte von 1,044 erreicht ist.

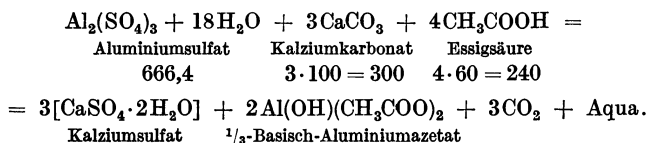
Aus 1000 T. Aluminiumsulfat werden etwa 5400 T. Liquor Aluminiumi acetici von der Dichte 1,044 gewonnen, entsprechend einem Gehalt von 2,4 Prozent  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7,5$  Prozent  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2\text{AlOH}$ .

**Chemie.** Man unterscheidet zwischen neutralem Aluminiumazetat und 2 basischen Salzen:

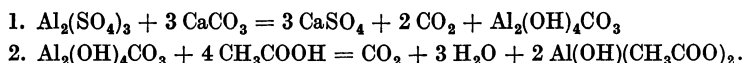


Neutrales Aluminiumazetat ist nur in wässriger Lösung bekannt. Diese wird erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Aluminiumsulfat und Bariumazetat oder durch Auflösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in einer entsprechenden Menge Essigsäure. Verdunstet man die wässrige Lösung des neutralen Aluminiumazetats, so findet eine Abspaltung von Essigsäure und Bildung basischer Salze statt, deren Natur und Zusammensetzung verschieden ist je nach der Temperatur, die beim Verdampfen innegehalten wurde. Findet die Verdunstung unterhalb  $38^\circ$  statt, so entsteht ein gummiartiger, zu einem weißen Pulver zerreiblicher, in Wasser löslicher Rückstand von adstringierendem Geschmack, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel des  $\frac{1}{3}$ -Basisch-Aluminiumazetats entspricht, und der im Liquor Aluminiumi acetici angenommen wird. Erhitzt man die Lösung des neutralen Aluminiumazetats zum Kochen oder dampft man sie auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich ein in Wasser schwer lösliches basisches Salz, das wahrscheinlich der Formel des  $\frac{2}{3}$ -Basisch-Aluminiumazetats entspricht, als weißer, voluminöser Niederschlag ab.

Der chemische Vorgang bei der Darstellung läßt sich durch nachfolgende Gleichungen ausdrücken:



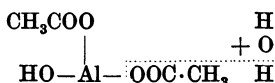
Nach Sartorius sollen beim Zusammenbringen der Aluminiumsulfatlösung mit Kalziumkarbonat zwei Drittel der Kohlensäure entweichen unter Bildung eines  $\frac{2}{3}$ -Aluminiumkarbonats, aus dem dann durch die Essigsäure das letzte Drittel Kohlensäure freigemacht wird nach den Gleichungen:



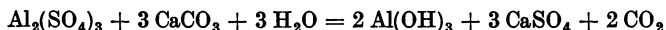
Nach obiger Gleichung sind für 1 Mol Aluminiumsulfat 4 Mole Essigsäure nötig, d. h. für 100 g Aluminiumsulfat 36 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$  oder 120 g verdünnte Essigsäure von 30 Prozent, wie es das Arzneibuch verlangt. Ferner sind für 1 Mol Aluminiumsulfat 3 Mol Kalziumkarbonat nötig, also für 100 g Aluminiumsulfat 45 g Kalziumkarbonat. Das Arzneibuch schreibt einen geringen Überschuß (46 g) vor, weil hierdurch einem späteren Gelatinieren besser vorgebeugt und auch etwa vorhandene freie Essigsäure, die medizinisch zu Reizerscheinungen führt, gebunden wird.

**Eigenschaften.** Die offizielle Aluminiumazetatlösung wird gewöhnlich als eine wässrige Lösung des  $\frac{1}{3}$ -Basisch-Aluminiumazetats aufgefaßt, das darin zu 7,5 Prozent enthalten ist (s. obige Gleichungen). Außerdem enthält die Lösung noch geringe Mengen von Kalziumsulfat und Kalziumazetat. Die Eigenschaften der Aluminiumazetatlösung deuten darauf hin, daß sie zu den kolloiden Lösungen gerechnet werden muß. Möglicherweise enthält sie auch komplexe Salze. Doch ist dies noch nicht genügend aufgeklärt. Festgestellt ist jedenfalls, daß normale Aluminiumazetatlösung kein Tyndallphänomen zeigt, daß aber solche Lösungen, bei denen im Ultramikroskop zahlreiche Ultramikronen zu sehen sind, sich in kurzer Zeit trüben oder auch gelatinieren. Aluminiumazetat

unterliegt weitgehend der hydrolytischen Spaltung, daher reagiert die Lösung sauer und riecht schwach nach Essigsäure. Die Lösung ist nur wenig beständig, da sich infolge der Hydrolyse wahrscheinlich basisches  $\frac{2}{3}$ -Azetat abscheidet:



Ebenso wie man zahlreiche Hydrosole dadurch hergestellt hat, daß man den ausgefallten Hydroxydniederschlag durch Zufügen einer Lösung hydrolytisch gespaltener Salze in kolloide Form gebracht hat (siehe die Darstellung von Liquor ferri oxychlorati dialysati), so muß man annehmen, daß sich hier das intermediär entstehende Aluminiumhydroxyd



in dem hydrolytisch gespaltenen Aluminiumazetat zu einem kolloiden Hydrosol auflöst. Dadurch lassen sich dann auch alle die Übelstände erklären, die dem praktischen Apotheker mit der Aufbewahrung der Lösung erwachsen. Aluminiumazetatlösung wird durch Zeit, Wärme und besonders durch Elektrolytzusatz zerstört. Schon durch geringe Mengen Kaliumsulfat und andere Salze wird das Kolloid beim Erhitzen im Wasserbade koaguliert, meist tritt die Ausflockung auch schon ohne Kaliumsulfatzusatz ein, wobei wohl die immer anwesenden Elektrolyte Kaliumsulfat und Kaliumazetat die Gerinnung veranlassen. Hieraus erklärt sich auch, warum bei der Vorschrift der 4. Ausgabe des D. A. B. leicht eine Gelatinierung eintrat, wenn Aluminiumsulfat im Überschuß vorhanden war. Ebenso würde ein größerer Überschuß von Kaliumazetat die Beständigkeit herabsetzen. Zusatz von Weinsäure dagegen wirkt wegen Komplexbildung beständigkeiterhöhend (siehe Liquor aluminiumi aceticotartarici). Die gleiche Wirkung hat der Zusatz geringer Mengen von Borsäure.

**Prüfung.** Aluminiumazetatlösung sei farblos, nicht gelblich, klar, rieche schwach nach Essigsäure und schmecke süßlich-sauer, adstringierend, die Dichte sei mindestens 1,044. Als Identitätsreaktion versetze man in einem Reagenzglas 10 ccm Aluminiumazetatlösung mit einer Lösung von 0,2 g Kaliumsulfat in 10 ccm Wasser und erhitze die Mischung etwa 5 Minuten im siedenden Wasserbad. Der Inhalt soll dann zu einer weißstrüben Gallerte erstarrt sein, die beim Erkalten wieder flüssig wird. Die frühere Forderung, daß die geronnene Flüssigkeit nach dem Erkalten klar werde, ist fallen gelassen worden, da viele Präparate des Handels, die zur Verbesserung der Haltbarkeit etwas sauer gehalten sind, wohl beim Abkühlen wieder flüssig werden, aber nicht klar. Diese Präparate sind sonst von tadelloser Beschaffenheit.

Zu den Prüfungen auf Verunreinigungen ist folgendes hinzuzufügen: Arsenverbindungen können sich vorfinden, wenn zur Darstellung von Aluminiumsulfat arsenhaltige Schwefelsäure verwendet wurde.

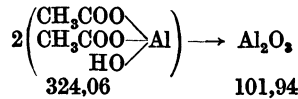
Mit Natriumsulfidlösung (in saurer Lösung) wird auf Blei- und Kupfersalze geprüft; Eisensalze werden durch die Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen. Hinsichtlich dieser Reaktion war die bisherige Forderung zu rigoros. Präparate, die hierbei nicht bald einen blauen Schein zeigen, sind nur unter großen Kosten zu haben. Da geringe Mengen Eisen nicht schaden, ist eine schwache Bläuung zugelassen worden.

Durch Vermischen mit Weingeist wird auf Salze geprüft, die darin unlöslich sind, und zwar werden genannt: Aluminiumsulfat, das, wenn die Vorschrift des Arzneibuches nicht eingehalten wird, sich leicht überschüssig vorfinden kann; größere Mengen von Kaliumsulfat, das übrigens, soweit es sich in der Aluminiumazetatlösung löst, bis zu einem gewissen Grade immer vorhanden ist; schließlich Magnesiumsulfat, weil käufliches Kaliumkarbonat häufig mit Magnesiumkarbonat verunreinigt ist.

**Gehaltsbestimmung.** Die bisherige gewichtsanalytische Aluminiumbestimmung war recht langwierig, da sich das gefällte Aluminiumhydroxyd schlecht filtrieren läßt. Da aber eine einfache und einwandfreie titrimetrische Methode nicht bekannt ist, wurde die gewichtsanalytische Gehaltsbestimmung beibehalten, und es wurden lediglich einige Verbesserungen angebracht. Es ist zunächst vorteilhaft, mit der Menge des Niederschlages so weit herunterzugehen, als es die erforderliche Genauigkeit der Bestimmung erlaubt. Es werden daher nur 5 g (im D. A. B. 5:10 g) Aluminiumazetatlösung zur Analyse benutzt. Gegebenenfalls könnte man sogar mit noch weniger auskommen. Um ein möglichst leicht filtrierbares Aluminiumhydroxyd zu erhalten, ist die von Th. Sabalitschka, H. Niesemann und G. Reichel für die Fällung des Aluminiumhydroxyds ausgearbeitete Vorschrift in die 6. Ausgabe übernommen worden.



Die Berechnung ist folgende: Das Präparat enthält ein basisches Aluminiumazetat, das als Aluminiumhydroxyd gefällt und durch Glühen in Aluminiumoxyd übergeführt wird:



Da 5 g Aluminiumazetatlösung mindestens 0,118 g Aluminiumoxyd hinterlassen sollen, so entspricht das Ergebnis der Gleichung

$$101,94 : 324,06 = 0,118 : x$$

$$x = 0,375$$

einem Mindestgehalt von 7,5 Prozent basischem Aluminiumazetat.

**Aufbewahrung.** Dem Charakter der Lösung zufolge ist die Haltbarkeit nur beschränkt. Ausscheidungen am Boden und an den Gefäßwänden können bei längerer Aufbewahrung immer eintreten, ein Gelatinieren sollte nach der jetzigen Vorschrift so gut wie ausgeschlossen sein. Jedenfalls bewahre man die Lösung an einem kühlen Orte in gut verschlossenen Flaschen auf. Durch Zusatz von Borsäure kann man das Präparat nicht nur haltbarer, sondern auch bereits trübe oder teilweise gelatinierte Lösungen wieder klar machen. Zu dem letzten Zweck sind nach Dietrich 0,5 Prozent Borsäure nötig. Für ein Arzneibuchpräparat ist aber ein Zusatz von Borsäure unstatthaft.

**Anwendung.** Die Lösungen von essigsaurer Tonerde mit einem Gehalt von etwa  $\frac{1}{4}$  bis 1 Prozent Azetat sind ein sehr viel gebrauchtes, mild antiseptisches Adstringens. Besonders häufig wird die essigsaurer Tonerde zu feuchten Verbänden benutzt, aber auch sonst zu Spülungen, Gurgelungen usw.

Technisch dient Aluminiumazetatlösung als Beize beim Färben von Geweben und zum Wasserdichtmachen von Zeugstoffen.

Bei Lösungen von essigsaurer Tonerde (und ebenso von Formaldehyd und Wasserstoffsperoxyd) besteht oft für den Apotheker die Schwierigkeit, daß der Gehalt der anzufertigenden Lösung in Prozent ausgedrückt ist, ohne daß jedoch unzweideutig zum Ausdruck gebracht ist, ob die abzugebende Lösung  $x$  Prozent des Salzes (oder der Verbindung Formaldehyd oder Wasserstoffsperoxyd) oder  $x$  Prozent der offiziellen Lösung enthalten soll.

Wenn sich irgendwelche Zweifel hinsichtlich der Stärke der anzufertigenden Lösung ergeben sollten, so ist es ratsam, nur die verdünntere Lösung abzugeben, um Unglücksfälle durch etwaigen unrichtigen Gebrauch (Verätzungen) zu vermeiden.

## Liquor Aluminiumi acetico-tartarici

### Aluminiumazetatlösung.

Syn.: Essigweinsaurer Tonerdelösung.

Gehalt annähernd 45 Prozent Aluminiumazetat.

Aluminiumazetatlösung . . . . .	500 Teile
Weinsäure . . . . .	15 Teile
Essigsäure . . . . .	6 Teile.

Die Weinsäure wird in der Aluminiumazetatlösung gelöst, die Lösung in einer gewogenen Porzellanschale auf dem Wasserbad unter Umrühren auf 114 Teile eingedampft und die Essigsäure zugefügt. Die Mischung wird in einer verschlossenen Flasche vor Licht geschützt an einem kühlen Orte unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Tage lang stehen gelassen und dann filtriert.

Aluminiumazetatlösung ist eine klare, farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von sirupartiger Beschaffenheit, die Lackmuspapier rötet; sie riecht nach Essigsäure und schmeckt süßlich zusammenziehend,

Dichte 1,258 bis 1,262.

Werden 6 ccm Aluminiumazetatlösung mit 3 ccm Kaliumpermanganatlösung im Wasserbad erwärmt, so wird die Mischung farblos und klar. Mit 4 Teilen Wasser verdünnte Aluminiumazetatlösung gibt nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit einen weißen, gallertartigen, in Natronlauge leicht löslichen Niederschlag. Wird eine Mischung von 2 ccm Aluminiumazetatlösung, 8 ccm Wasser und 1 ccm einer gesättigten, weingeistigen Zinkazetatlösung im Wasserbade bis nahe zum Sieden erhitzt, so bildet sich ein dichter, weißer Niederschlag, der sich beim Erkalten allmählich wieder löst.

Mit 4 Teilen Wasser verdünnte Aluminiumazetatlösung darf durch einige Tropfen Natriumsulfidlösung nicht dunkel gefärbt werden (Schwermetallsalze).

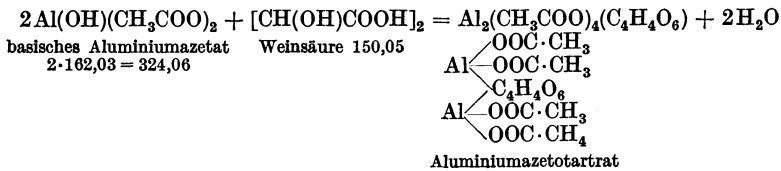
Gehaltsbestimmung. 5 g Aluminiumazetatlösung werden im Wasserbad eingedampft; der Rückstand wird bei 100° getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes muß mindestens 2,24 g betragen, was einem Gehalte von annähernd 45 Prozent Aluminiumazetat entspricht.

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Unter dem Namen „Alosl“ wurde im Jahre 1896 von der Firma Athenstaedt und Redecker in Hemelingen ein Aluminium acético-tartaricum in die Therapie eingeführt. Eine ungefähr 50 prozentige Auflösung dieses Salzes in Wasser kam als Liquor Alosl bald darauf in den Handel.

**Darstellung.** Zu der Vorschrift des Arzneibuches ist nur wenig hinzuzufügen. Beim Eindampfen der Mischung der Aluminiumazetatlösung und der Weinsäure muß gut umgerührt werden, am besten mit mechanischem Rührwerk, weil sonst die Lösung zum Teil gerinnt. Auch wird die Temperatur der Lösung dadurch herabgedrückt. Nach dem Eindampfen und nach Zusatz der Essigsäure ist die Flüssigkeit meist etwas trübe. Man lasse sie daher mindestens 8 Tage im Keller vor Licht geschützt ruhig stehen. In dieser Zeit setzt sich das in der Aluminiumazetatlösung gelöste Kalziumsulfat und Kalziumazetat mit der Weinsäure um, und Kalziumtartrat setzt sich in feinen Kriställchen als feste Kruste am Boden der Flasche ab. Schließlich wird filtriert.

Würde die Bildung des Aluminiumazetat tartrates nach der einfachen Gleichung verlaufen:



so würden für 500 g Aluminiumazetatlösung, die bei einem Gehalt von 7,5 Prozent 37,5 g basisches Aluminiumazetat enthalten, 16,8 g Weinsäure zur Bildung des Aluminiumazetat tartrates erforderlich sein (324,06 : 150,05 = 37,5 : x; x = 16,84). Das Arzneibuch läßt nur 15 g Weinsäure zusetzen und zum Ersatz etwa beim Eindampfen verloren gegangener Essigsäure noch 6 g Essigsäure. Tatsächlich werden die Verhältnisse auch nicht so einfach liegen, wie sie durch die obige Formel angegeben worden sind. Wie schon bei *Liquor Aluminiumi acetic* auseinandergesetzt wurde, ist wahrscheinlich das Aluminium zum Teil in kolloider bzw. komplexer Form in der Lösung vorhanden, so daß eine stöchiometrische Berechnung schwer möglich ist. Jedenfalls hat das Arzneibuch einen Überschuß von Weinsäure unter Berücksichtigung der Wirkungsweise freier Säuren vermeiden wollen.

**Eigenschaften.** Aluminiumazetat tartratlösung ist eine wasserhelle, höchstens schwach gelblich gefärbte, sirupartige Flüssigkeit, die leicht freie Essigsäure abspaltet, daher nach Essigsäure riecht und feuchtes Lackmuspapier rötet. Sie schmeckt süßlich adstringierend. Das Präparat wurde in die Therapie eingeführt, weil die Aluminiumazetatlösung leicht gelatiniert und leicht trübe wird. Diese Übelstände werden durch den Zusatz der Weinsäure vermieden, da sich dadurch ein beständiges komplexes Salz bildet.

Als Unterscheidungsreaktion gegenüber der Aluminiumazetatlösung ist die Entfärbung von Kaliumpermanganatlösung anzusehen: Kaliumpermanganat oxydiert Weinsäure besonders in der Wärme leicht zu Wasser, Kohlendioxyd und Ameisensäure. Aluminium läßt sich dadurch nachweisen, daß Ammoniak aus der Flüssigkeit Aluminiumhydroxyd ausfällt, das sich in Natronlauge zu Aluminaten, und zwar Salzen des einwertigen Anions  $\text{H}_2\text{AlO}_3$  löst. Der direkte Nachweis der Weinsäure läßt sich mit Hilfe ihres Zinksalzes führen. Die Reaktion beruht darauf, daß in der Siedehitze schwer lösliches Zinktartrat entsteht, aus dem beim Erkalten der Flüssigkeit Zinkazetat zurückgebildet wird. Die Umwandlung kann öfters wiederholt werden. Es bildet sich übrigens weniger ein dichter, weißer Niederschlag als vielmehr eine milchige, teilweise gelatinöse Trübung.

**Identitätsreaktion.** Die Prüfung mit Kaliumpermanganat ist zwar nicht charakteristisch zum Nachweis der Weinsäure, sie genügt jedoch, um in Lösungen festzustellen, ob der gewöhnliche Liquor Aluminiumi acetic oder die essig-weinsäure Lösung vorliegt. Ein genauer Nachweis der Weinsäure läßt sich mittels Resorzin-Schwefelsäure erbringen.

Eine **Prüfung** auf Verunreinigungen läßt das Arzneibuch nur auf Schwermetallsalze vornehmen; so könnte besonders Blei durch die Weinsäure in das Präparat gelangt sein.

**Gehaltsbestimmung.** 5 g Aluminiumazetatartaratlösung werden in einer gewogenen Porzellanschale im Wasserbade eingedampft und bis zum konstanten Gewicht bei 100° im Wassertrockenschrank getrocknet. Man tariert zusammen mit der Schale am besten einen kleinen Glasstab, weil sich bald eine Kristallhaut bildet, die das Eindampfen erschwert. Es wird daher zweckmäßig öfter umgerührt und der Glasstab nach dem Trocknen mitgewogen. Ein Rückstand von 2,24 g entspricht einem Gehalt von rund 45 Prozent Aluminiumazetatartar.

**Aluminium acético-tartaricum.** Aus der officinellen, etwa 45prozentigen Lösung kann man sich das trockne Salz bereiten, wenn man die Lösung bei höchstens 50°, um keine Essigsäure zu verflüchtigen, zum dicken Sirup eindampft, diesen auf Glasplatten oder Teller ausstreicht und etwa bei 30° trocknet. Man erhält so farblose, glänzende, schwach nach Essigsäure riechende amorphe Massen. Nach längerer Aufbewahrung löst sich das Salz nur noch sehr langsam in Wasser auf. Deshalb ist in das Arzneibuch die konzentrierte Lösung aufgenommen worden.

Die **Anwendung** entspricht der des Liquor Aluminii acetici.

## Liquor Ammonii anisatus Anisöhlhaltige Ammoniakflüssigkeit.

Syn.: Spiritus Salis Ammoniaci anisatus.

Anisöl . . . . .	1 Teil
Weingeist . . . . .	24 Teile
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	5 Teile.

Das Anisöl wird in dem Weingeist gelöst und der Lösung die Ammoniakflüssigkeit zugefügt. Anisöhlhaltige Ammoniakflüssigkeit ist klar, farblos, höchstens blaßgelb und riecht stark nach Anis und Ammoniak.

Dichte 0,861 bis 0,865.

Anisöhlhaltige Ammoniakflüssigkeit darf beim Verdampfen auf dem Wasserbade keinen Rückstand hinterlassen.

Bei der Darstellung dieses Liquors hat man die Vorsicht zu gebrauchen, nicht eher die Ammoniakflüssigkeit zuzusetzen, als bis das Anisöl im Weingeist völlig gelöst ist. Zuweilen kommt es vor, daß die frische Mischung trübe ist. In diesem Falle stellt man sie auf eine Stunde an einen ungefähr 25° warmen Ort. Sollte sie dennoch trübe bleiben, so läßt man sie einige Tage stehen und gießt sie dann durch ein Filter. In der Kälte scheidet sich Anethol in Gestalt kleiner herumschwimmender Kriställchen aus, die sich jedoch in der Wärme wieder lösen.

Anisöhlhaltige Ammoniakflüssigkeit gibt beim Vermischen mit Wasser eine milchige Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen Öltröpfchen bzw. Anetholkristalle abscheiden. Der von einer Seite vorgeschlagene Zusatz einer geringen Menge reiner Ölsäure kann diesen Übelstand zwar vermindern aber nicht aufheben, so daß er besser unterbleibt.

**Anwendung.** Der Liquor Ammon. anis. wird hauptsächlich als Expektorans (auswurfbeförderndes Mittel) gegeben; an der Wirkung ist sowohl das Ammoniak (s. bei Ammon. chloratum) als auch das Anethol des Anisöls beteiligt. Dem Liquor wird auch eine anregende, exzitierende Wirkung bei allgemeinen Schwächezuständen, Ohnmachten zugeschrieben.

Der Arzt vermeide es, Alkaloide mit dieser Flüssigkeit zusammen zu verordnen, weil durch den Gehalt an freiem Ammoniak die meisten Alkaloide aus ihren Salzlösungen gefällt werden.

## Liquor Ammonii caustici — Ammoniakflüssigkeit.

Syn.: Salmiakgeist. Ätzammoniak. Spiritus Salis Ammoniaci. Alkali volatile.

Gehalt 9,94 bis 10 Prozent Ammoniak (NH<sub>3</sub>, Mol.-Gew. 17,032).

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit. Ammoniakflüssigkeit riecht durchdringend stechend und bläut Lackmuspapier stark. Wird der Ammoniakflüssigkeit ein mit Salzsäure benetzter Glasstab genähert, so bilden sich dicke, weiße Nebel.

Dichte 0,957 bis 0,958.

Eine Mischung von 5 ccm Ammoniakflüssigkeit und 20 ccm Kalkwasser darf sich bei einständigem Stehen in einer verschlossenen Flasche höchstens schwach trüben (Kohlensäure, Ammoniumkarbaminat). Werden 20 ccm Ammoniakflüssigkeit auf etwa 10 ccm eingedampft und dann mit 20 ccm

Wasser verfezt, so dürfen je 5 ccm dieser Flüssigkeit durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) höchstens grünlich gefärbt werden und durch Ammoniumozalatlösung (Kalziumsalze) sowie nach dem Anäuern mit Salpetersäure durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert und durch Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens getrübt werden.

5 ccm Ammoniakflüssigkeit werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade nahezu zur Trodne verdampft; der Rückstand wird mit 3 ccm Natriumhypophosphitlösung in ein Probierrohr übergespült. Diese Lösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

Wird Ammoniakflüssigkeit mit Salpetersäure schwach übersättigt, so muß die Flüssigkeit farb- und geruchlos sein (Leerb Bestandteile); zur Trodne verdampft, muß sie eine weiße Salzmasse liefern, die sich bei stärkerem Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigt. Werden 5 ccm Ammoniakflüssigkeit mit 3 g gepulverter Weinsäure geschüttelt, so darf das Gemisch höchstens einen schwachen Geruch nach Pyridin entwickeln.

Gehaltsbestimmung. Etwa 4 g Ammoniakflüssigkeit werden in einem Kölbchen mit eingeriebenem Glasstopfen, das 30 ccm Normal-Salzsäure enthält, genau gewogen. Die Mischung wird mit Normal-Kalilauge neutralisiert. Je 4 g Ammoniakflüssigkeit müssen hierbei 23,35 bis 23,49 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen, so daß zum Zurücktitrieren des Säureüberschusses nicht mehr als 6,65 und nicht weniger als 6,51 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sind, was einem Gehalte von 9,94 bis 10 Prozent Ammoniak entspricht (1 ccm Normal-Salzsäure = 0,017032 g Ammoniak, Methylorange als Indikator).

*Die Anforderungen an Gehalt und Reinheit sind unverändert; die Prüfungsmethoden wurden jedoch teilweise abgeändert.*

**Geschichtliches.** Ammoniumkarbonat war schon Raymund Lullus (13. Jahrhundert) bekannt. Ammoniumkarbonatlösung und Ammoniakflüssigkeit dürften seitdem wohl als identisch gegolten haben. Hales machte 1727 beim Erhitzen von Ammoniumchlorid mit Kalkmilch eigentümliche Beobachtungen, in deren Folge Priestley 1774 das Ammoniakgas entdeckte. Er nannte es „alkalische Luft“. Von anderer Seite wurde das Gas „*Alcali volatile salis ammoniaci*“ genannt, einen Namen, den Bergmann 1782 in „Ammoniak“ abkürzte.

**Handelssorten.** Die Preislisten führen verschiedene Sorten von Ammoniakflüssigkeit auf. Die als *Liquor Ammonii caustici technicus* bezeichneten Sorten eignen sich nicht zum pharmazeutischen Gebrauch, sondern nur die als *Liquor Ammonii caustici purus* oder *purissimus* aufgeführten. Von diesen gibt es zunächst das officinelle Präparat mit rund 10 Prozent  $\text{NH}_3$  (Dichte 0,957 bis 0,958 entspr. spez. Gewicht D. A. B. 5 = 0,960), ferner verschiedene stärkere Sorten, die etwa als duplex, triplex bezeichnet werden könnten und nach Baumé-Graden oder dem spez. Gewicht gehandelt werden.

Die konzentrierten Sorten werden der Frachtersparnis wegen hergestellt; man kann sie durch Verdünnen mit destilliertem Wasser leicht auf den geforderten Gehalt von 10 Prozent  $\text{NH}_3$  und die verlangte Dichte bringen.

**Vorkommen und Gewinnung.** Ammoniak ist als Ammoniumnitrat, Ammoniumnitrit und Ammoniumkarbonat in geringen Mengen in der Luft enthalten. Wahrscheinlich bildet sich Ammoniumnitrit in höheren Schichten der Atmosphäre aus Stickstoff und Wasserdampf unter dem Einfluß elektrischer Entladungen, doch kommen diese natürlichen Bildungsweisen gegenwärtig für den Haushalt der Natur an gebundenem Stickstoff kaum in Betracht, vielleicht aber haben sie in der Vorzeit bei der Entwicklung des organischen Lebens eine entscheidende Rolle gespielt. Aus den Elementen kann es gebildet werden, indem man ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff der dunklen elektrischen Entladung aussetzt. Es entsteht ferner durch Reduktion von Salpetersäure oder salpetriger Säure unter bestimmten Bedingungen und bei der Fäulnis oder trockenen Destillation stickstoffhaltiger, organischer Substanzen. Die heutige Technik deckt ihren Bedarf an Ammoniak zum Teil aus dem Stickstoff der Steinkohlen; die weitaus größere Menge wird aber gewonnen nach dem Verfahren von F. Haber und C. Bosch durch unmittelbare Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff. Nach diesem Verfahren werden heute in Deutschland in zwei gewaltigen Werken in Oppau und in Leuna sehr große Mengen an Ammoniak erzeugt.

### 1. Gewinnung aus den Steinkohlen.

Die Steinkohlen enthalten 0,5 bis 1,5 Prozent organisch gebundenen Stickstoff, der bei der trockenen Destillation zur Leuchtgasgewinnung oder bei der Verkokung zur Herstellung von Hüttenkoks zu etwa 25 Prozent als Ammoniak austritt, das sich als Karbonat in den vorgelegten Waschwässern auflöst. Ist bei der Zersetzung der Steinkohlen viel Wasserdampf zu-

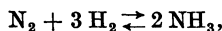
gegen, wie bei dem Mondgasprozeß, so steigt die Ausbeute an Ammoniak bedeutend, und man kann nach diesem Verfahren auch aus Torf Ammoniak gewinnen: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen erhält man als nicht flüchtigen Rückstand den sog. Koks, ferner gasförmige Produkte, die als Leuchtgas oder Heizgas verwendet werden, endlich kondensierbare flüssige Produkte, die sich in einen wässerigen Anteil, das Ammoniakwasser, und in einen nicht wässerigen Anteil, den „Teer“, scheiden lassen.

Das sog. Ammoniakwasser der Gasanstalten und Kokereien enthält etwa 1,5 bis 3 Prozent Ammoniak an verschiedene Säuren gebunden. Man unterscheidet in dem Gaswasser „flüchtige“ Ammonsalze, die beim Kochen mit Wasser flüchtig sind: Ammoniumkarbonat, Schwefelammonium und Zyanammonium, und „nicht flüchtige“, aus denen Ammoniak erst durch Kochen mit Kalkmilch ausgetrieben wird. In den Fabriken, die sich mit der Darstellung von Ammoniak aus dem Ammoniakwasser beschäftigen, wird dies in großen, ununterbrochen arbeitenden Kolonnenapparaten mit Kalkmilch destilliert. Unter Zuhilfenahme von gutwirkenden Dephlegmatoren erhält man ein von Wasser fast freies Ammoniakgas, dem allerdings noch Ammoniumsulfid, Pyridinbasen und andere flüchtige Stoffe aus dem Teer beigemengt sind. Zur Reinigung leitet man das Gas nacheinander in Wäscher, die Kalkmilch, feuchtes Eisenhydroxyd, Holzkohle, konzentrierte Natronlauge, Paraffinöl enthalten, und läßt es dann von Wasser absorbieren.

Die Hauptmenge des Ammoniakgases wird wegen der Flüchtigkeit des Ammoniumkarbonates zu Ammoniumsulfat verarbeitet, indem man es direkt in Schwefelsäure (Kammersäure von 60 Prozent) einleitet und die in dieser konzentrierten Lösung sich ausscheidenden Kristalle ausschöpft.

## 2. Gewinnung auf synthetischem Wege (Verfahren von Haber-Bosch.)

Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich unmittelbar zu Ammoniak. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewichtszustand:

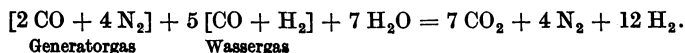


der sich mit steigender Temperatur zu ungunsten von  $\text{NH}_3$  verschiebt. Da die Ammoniakbildung unter starker Volumverminderung vor sich geht, aus 4 Gasvolumina entstehen nur 2, so ist Druckerhöhung für die Ammoniakausbeute günstig. So bilden sich in einem stöchiometrischen Gemisch nach obiger Gleichung im Gleichgewicht die folgenden Ammoniakmengen in Prozenten des Gasvolumens.

Druck- atmosphäre	Temperatur			
	200°	400°	600°	1000°
1	15,3	0,44	0,05	0,004
30	67,6	10,7	1,4	0,13
100	80,6	25,1	4,5	0,44
200	85,8	36,3	8,2	0,87

Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt sehr langsam, so daß man auch bei Anwesenheit von Katalysatoren bei höheren Temperaturen arbeiten muß, um in der Zeiteinheit praktisch verwertbare Mengen an Ammoniak zu erhalten. In der Großtechnik arbeitet man bei 500° und einem Druck von 200 Atmosphären mit einer Ausbeute von etwa 8 Prozent Ammoniak. Als Katalysatoren dienen z. B. Eisenoxyd, Urankarbid oder Osmium. Das Verfahren ist von Haber ausgearbeitet und von Bosch und seinen Mitarbeitern zu einer bewundernswerten Großindustrie ausgebaut worden.

In seinen Grundzügen wird das Verfahren folgendermaßen ausgeführt. Generatorgas und Wassergas werden, in bestimmtem Verhältnis mit Wasserdampf gemischt, bei etwa 500° über einen Katalysator geleitet. Dabei vollzieht sich folgende Umsetzung



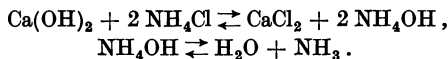
Die Kohlensäure wird durch Auflösen in Wasser bei 200 Atm. Druck entfernt. Das Gas, das nunmehr aus fast reinem Stickstoff und Wasserstoff besteht, wird von den letzten Spuren CO und anderen Verunreinigungen befreit und dann den Kontakttöfen zugeführt. Hier stellt sich bei 500° das Gleichgewicht genügend rasch ein. Aus den in der ganzen Apparatur unter Druck kontinuierlich kreisenden Gasen wird in besonderen Apparaten das gebildete Ammoniak durch Wasser absorbiert; der Rest der Gase kehrt, durch eine dem gebildeten Ammoniak entsprechende

Menge frisches Gasgemisch ergänzt, in den Kontaktraum zurück. Aus der mit Ammoniak angereicherten wässrigen Lösung wird das Ammoniak durch Erwärmen ausgetrieben und in großen Gasometern über mit Öl überschichtetem Wasser angesammelt.

Das Ammoniak wird als solches in Kesselwagen, zu einer Flüssigkeit komprimiert, versandt, oder direkt auf Salze: Ammoniumsulfat, -nitrat, -chlorid, -karbonat, ferner auf Salpetersäure und Harnstoff verarbeitet.

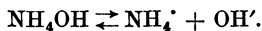
Durch diese Ammoniaksynthese ist Deutschland unabhängig von der Einfuhr von gebundenem Stickstoff in Form von Salpeter für die Pflanzendüngung geworden.

Gasförmiges Ammoniak für Laboratoriumszwecke entwickelt man am einfachsten durch Erwärmen von stärkstem Salmiakgeist auf dem Wasserbade oder indem man eine Mischung von trockenem, gelöschtem Kalk und Ammoniumchlorid mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und das sich entwickelnde Ammoniak durch Erwärmen austreibt:

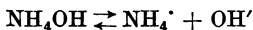


Da das Gas in Wasser leicht löslich ist, muß es über Quecksilber oder in aufwärts gerichteten Gefäßen durch Verdrängung der Luft gesammelt werden. Um es von Feuchtigkeit zu befreien, läßt man es durch einen mit gebranntem Kalk gefüllten Turm streichen. Kalziumchlorid kann hierzu nicht benutzt werden, weil das Gas damit eine Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$  bildet.

**Eigenschaften.** Gasförmiges Ammoniak ist ein farbloses Gas von charakteristischem, stechendem, die Augen zu Tränen reizendem Geruch. Sein spez. Gewicht beträgt bei 0° und 760 mm 8,57 (bezogen auf Wasserstoff = 1) bzw. 0,59 (bezogen auf Luft = 1). Unter einem Drucke von 6,5 Atmosphären bei 10° oder unter Normaldruck bei — 40° wird es zu einer farblosen Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,613 verdichtet, die bei — 80° zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Flüssiges Ammoniak vergast beim Aufheben des Druckes sehr schnell und erzeugt dann eine intensive Verdunstungskälte, worauf die Benutzung des Ammoniaks zur Eiszerzeugung beruht. — Ammoniakgas löst sich leicht in Wasser, auch in Weingeist und Äther. 1 Vol. Wasser löst bei 0° = 1148 Vol., bei 10° = 813 Vol., bei 15° = 727 Vol., bei 20° = 654 Vol.  $\text{NH}_3$ . Die wässrige Lösung von Ammoniak reagiert alkalisch, d. h. sie färbt rotes Lackmuspapier blau, gelbes Kurkumapapier braun und schmeckt laugenhaft. Es müssen also Hydroxylionen vorhanden sein, was nur möglich ist, wenn sich das Ammoniak  $\text{NH}_3$  wenigstens teilweise mit dem Wasser zu  $\text{NH}_4\text{OH}$  verbindet, das in Ionen dissoziiert:

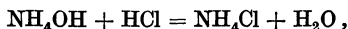


Aus dem Betrag der elektrischen Leitfähigkeit kann man sowohl auf die Anzahl der die Leitfähigkeit bewirkenden Ionen als auch auf ihre Beweglichkeit schließen. Danach sind in einer wässrigen Ammoniaklösung, die 17 g  $\text{NH}_3$  auf 100 Liter Wasser enthält, ungefähr 4 Prozent, in einer solchen mit 17 g  $\text{NH}_3$  auf 10 Liter Wasser etwas über 1 Prozent und in einer Lösung mit 17 g  $\text{NH}_3$  auf 1 Liter Wasser 0,3 bis 0,4 Prozent in ionisierter Form enthalten. Mit zunehmender Konzentration verschiebt sich also der Vorgang



mehr nach der Seite des nicht dissoziierten Ammoniumhydroxydes, mit abnehmender Konzentration nach der Seite der Ionenspaltung. In konzentrierteren Ammoniak-Wasserlösungen sind außer Ammoniumhydroxyd und seinen Ionen auch noch ungebundene  $\text{NH}_3$ -Molekeln in großer Anzahl vorhanden, wie dies ja die durch den Geruch leicht nachweisbare Flüchtigkeit erkennen läßt.

Mit Säuren, wie z. B. Salzsäure, gibt das Ammoniak ein Salz, und zwar sowohl in wässriger Lösung als Ammoniumhydroxyd nach der Gleichung:



als auch im freien Zustand durch direkte Anlagerung:



Durch Erhitzen der wässrigen Lösung kann das gesamte Ammoniak ausgetrieben werden, worauf die meisten Methoden zur Ammoniakbestimmung beruhen. Aus vielen Metallsalzlösungen scheidet es die Oxyde oder Hydroxyde (mit Ausnahme z. B. der Quecksilbersalze, mit denen es komplexe Salze bildet) ab, doch wird es selbst aus seinen Lösungen durch stärkere Basen ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ) in Freiheit gesetzt.

Mit einigen Salzen geht es Verbindungen ein. Kalziumchlorid z. B. nimmt es auf unter Bildung von „Kalziumchloridammoniak“  $\text{CaCl}_2 + 8 \text{NH}_3$ . Aus diesem Grunde kann zum Trocknen von Ammoniakgas Kalziumchlorid nicht benutzt werden. Man wendet hierzu Ätzkalk an.

Volumengewichtstafel von Ammoniaklösungen bei 15° C nach Lunge und Wiernick.

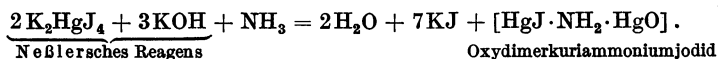
Spez. Gewicht bei 15° C	Prozente $\text{NH}_3$	1 Liter enthält $\text{NH}_3$ bei 15° C g	Korrektion des spez. Gewichtes für $\pm 1^\circ$	Spez. Gewicht bei 15° C	Prozente $\text{NH}_3$	1 Liter enthält $\text{NH}_3$ bei 15° C g	Korrektion des spez. Gewichtes für $\pm 1^\circ$
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Zum Gebrauche dieser Tabelle muß man die mit einem genauen Thermometer gefundenen Temperaturen durch die in der letzten Spalte stehenden Korrektionsziffern, die die hinzuzählende oder abzuziehende Zahl direkt angeben, auf 15° bringen. Doch darf die Beobachtungstemperatur nicht erheblich über oder unter 15° liegen, weil sonst die Ausdehnungskoeffizienten andere sind.

Beispiel: Hat man bei 13° das spez. Gewicht = 0,900 gefunden, so muß man es für 15° um  $2 \times 0,00057$ , also um 0,001 niedriger, d. h. als 0,899 ansetzen, wodurch der Ammoniakgehalt sich um  $\frac{1}{3}$  Prozent höher berechnet.

**Reaktionen** a) des freien Ammoniaks: 1. Es färbt Kupfersulfatlösung lasurblau; 2. feuchtes Lackmuspapier blau, die Färbung verschwindet beim Trocknen; 3. es schwärzt Merkurinitratlösung bzw. ein mit dieser befeuchtetes Papier; 4. es gibt mit Salzsäuredämpfen weiße Nebel.

b) Aus den Ammoniumsalzen wird 1. durch die schon genannten Basen beim Erwärmen Ammoniak in Freiheit gesetzt; 2. mit Neßlerschem Reagens entsteht gelbe bis rotbraune Färbung bzw. ein solcher Niederschlag von Oxydimerkuriammoniumjodid:



**Prüfung.** Für die Erkennung der Ammoniakflüssigkeit ist der Geruch hinreichend. Die Nebel, die Ammoniak mit Salzsäuredämpfen bildet, bestehen aus Ammoniumchlorid. Für die Beurteilung der Reinheit kommen nachfolgende Punkte in Betracht:

Ammoniakflüssigkeit nimmt aus der Luft reichlich Kohlensäure auf, mit der sich das Ammoniak zu Ammoniumkarbonat oder auch zu Ammoniumkarbaminat (s. *Ammonium carbonicum*) umsetzt. Die Flüssigkeit trübt es sich dann beim Mischen mit Kalkwasser. Spuren von Karbonat oder Karbaminat, die manches Präparat enthält, sind vom Arzneibuch zugelassen, lassen sich aber dadurch nachweisen, daß man die Mischung mit Kalkwasser eine Zeit lang kocht, wobei sich eine Trübung von Kalziumkarbonat bildet.

Geändert wurden die Prüfungsvorschriften auf Schwermetallsalze, Kalziumsalze, Sulfate und Chloride. Zum Übersättigen der Ammoniakflüssigkeit war nach dem D. A. B. 5 so viel Salpetersäure nötig, daß schon diese hinreichende Mengen  $\text{SO}_4$  enthalten konnte, um eine deutliche Sulfatreaktion zu geben. Nach der neuen Vorschrift genügen bei der Prüfung auf  $\text{SO}_4$  zur Übersättigung mit Salpetersäure nur wenige Tropfen. — Während früher in der angesäuerten Ammoniakflüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser außer auf Schwermetallsalze gleichzeitig auch auf Arsenverbindungen geprüft wurde, ist zu deren Nachweis nunmehr eine besondere Prüfungsvorschrift aufgenommen worden.

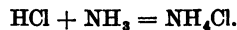
Bei Anwesenheit von Teerbestandteilen färbt Salpetersäure die Lösung rosarot, und die Lösung, die nun nicht mehr nach Ammoniak riecht, läßt die teerigen Stoffe an einem brenzlichen Geruch erkennen. Besonders schön läßt sich die Prüfung mit Salpetersäure durch die Schichtprobe erkennen. Beim Abdampfen der salpetersauren Lösung soll ein ungefärbter Rückstand von Ammoniumnitrat zurückbleiben, ein rötlich oder dunkel gefärbter Rückstand würde wieder durch Teerbestandteile (Anilin, Toluidin, Pyridin, Pyrrol) bedingt sein. Der Rückstand soll bei höherer Temperatur flüchtig sein, also keine anorganischen Verunreinigungen enthalten.

Zum Nachweis von Pyridin wurde außerdem die von Kunz-Krause vorgeschlagene Probe des Übersättigens der Ammoniakflüssigkeit mit Weinsäure aufgenommen.

**Gehaltsbestimmung.** Der Gehalt an gasförmigem Ammoniak läßt sich erstens durch die Bestimmung der Dichte erkennen, der man einen gewissen Spielraum gewährt hat, weil ein Gehaltsverlust bei längerer Lagerung unausbleiblich ist. Einem Gehalt von 10 Prozent  $\text{NH}_3$  entspricht ein spez. Gewicht von 0,959 bei  $15^\circ$ , einem solchen von 9,91 Prozent  $\text{NH}_3$  ein spez. Gewicht von 0,960 bei  $15^\circ$ .

Genauer läßt sich der Gehalt durch Titration bestimmen, und zwar läßt ihn das Arzneibuch vorteilhafterweise nach der indirekten Methode ermitteln. Man setzt eine überschüssige Menge von Normal-Salzsäure hinzu und titriert die nicht durch Ammoniak gebundene, also freie Säure mit Normal-Kalilauge zurück.

Die Reaktion zwischen Ammoniak und Salzsäure verläuft nach der Gleichung



Demnach entspricht 1 Mol  $\text{NH}_3 = 1$  Mol  $\text{HCl}$ .

1000 ccm Normal-Salzsäure = 1 Grammäquivalent  $\text{NH}_3 = 17,023$  g  $\text{NH}_3$ .

- a) 23,35 ccm Normal-Salzsäure = 0,3977 g  $\text{NH}_3$
- b) 23,49 „ „ „ = 0,4001 g  $\text{NH}_3$ .

Daraus ergibt sich bei Anwendung von 4 g Ammoniakflüssigkeit nach den Gleichungen:

$$\begin{array}{ll} \text{a) } 4 : 0,3977 = 100 : x & \text{b) } 4 : 0,4001 = 100 : x \\ x = 9,94 & x = 10,00 \end{array}$$

ein Gehalt der Ammoniakflüssigkeit an Ammoniak von 9,94 bis 10 Prozent.

Bei der Rücktitration des Säureüberschusses ist die Feinbürette zu verwenden.

Die Wägung der Ammoniakflüssigkeit führt man zweckmäßig in der Weise aus, daß man in ein Glasstopfengefäß erst die 30 ccm N/1-Salzsäure gibt, dann Inhalt und Gefäß auf der analytischen Waage wägt, hierauf auf der Rezepturwaage 4 g der Ammoniakflüssigkeit hinzugebt und schließlich auf der analytischen Waage diese Menge genau bestimmt, um bei der Berechnung davon auszugehen.

**Aufbewahrung.** Ammoniakflüssigkeit wird, da sie Korke zerstört und sich dann dunkel färbt, in mit Glasstopfen zu verschließenden Gefäßen, und zwar an einem kühlen Orte (im Keller) aufbewahrt, weil sie anderenfalls durch Entweichen von gasförmigem Ammoniak ärmer an Ammoniak wird.

Es empfiehlt sich, die Sorte „duplex“ anzuschaffen und durch Verdünnen auf 10 Prozent  $\text{NH}_3$ -Gehalt zu bringen. Will man Verluste vermeiden, so fülle man jede neue Sendung sofort in Flaschen mit Glasstopfen um, lasse sie keinesfalls in Ballons mit Korkverschluß stehen.



**Spiritus Dzondii** ist eine Lösung von Ammoniak in Weingeist von 0,830 spez. Gewicht mit 10 Prozent  $\text{NH}_3$ -Gehalt. Spez. Gewicht = 0,808—0,810.

**Anwendung.** In unverdünntem Zustande auf die Haut gebracht, reizt Ammoniakflüssigkeit diese, erzeugt Brennen und Rötung, bei längerer Einwirkung kommt es zu Blasenbildung und Zerstörung des Gewebes. In Verdünnung eingeatmet bzw. aufgerochen, reizt es zum Niesen und vermehrt die Sekretion der Schleimhäute (der Bronchialschleimhaut). Konzentriert ist es ein irrespirables Gas, das, selbst wenn der Tod ausbleibt, schwere Erkrankungen bewirkt.

Die Anwendung im Haushalt und in der Technik ist sehr ausgedehnt.

## Liquor Calcii chlorati — Kalziumchloridlösung.

Syn.: Calcium chloratum, Calcaria muriatica.

Gehalt annähernd 50 Prozent kristallisiertes Kalziumchlorid ( $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Mol.-Gew. 219,09) oder annähernd 25 Prozent wasserfreies Kalziumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ , Mol.-Gew. 110,99).

Platz, farb- und geruchlose Flüssigkeit, die Lackmuspapier nicht verändert. Mit Ammoniumoxalatlösung gibt sie einen weißen Niederschlag, der nach Zusatz von verdünnter Essigsäure nicht verschwindet. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, käsigen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag.

Dichte 1,226 bis 1,233.

Die mit 4 Raumteilen Wasser verdünnte Lösung darf weder nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure sofort, noch nach Zusatz von 1 cem Ammoniakflüssigkeit durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung verändert werden (fremde Schwermetallsalze). Die gleiche Lösung darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Kalziumsulfatlösung (Bariumsalze) verändert werden. Beim Erhitzen von 1 cem Kalziumchloridlösung mit 5 cem Natronlauge darf kein Geruch nach Ammoniak auftreten (Ammoniumsalze). Eine Mischung von 1 cem Kalziumchloridlösung und 3 cem Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

Eine Mischung von 1 g Kalziumchloridlösung, 25 cem Wasser, 1 cem Salzsäure und 2 cem Ammoniakflüssigkeit wird in der Siedehitze mit 15 cem Ammoniumcarbonatlösung versetzt, das Gemisch kurze Zeit im Sieden erhalten und der Niederschlag von Kalziumcarbonat nach dem Erkalten abfiltriert. Der nach dem Verdampfen des Filtrats hinterbleibende Rückstand darf nach dem Durchfeuchten mit 1 Tropfen Schwefelsäure und nachfolgendem Glühen höchstens 0,005 g betragen (Magnesium-, Alkalisalze).

*Neu aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Der Rückstand von der Destillation des Salmiak mit Ätzkalk wurde bereits im 14. Jahrhundert von Isaac Hollandus als Sal ammoniacum fixum bezeichnet. Das Oleum calcis des 17. Jahrhunderts bestand nur aus zerflossenem Chlorkalzium. Näher untersucht wurde es von Bergmann im Anfang des 18. Jahrhunderts.

**Vorkommen.** Das Kalziumchlorid findet sich in geringer Menge im Meerwasser gelöst, und aus diesem Grunde kommen in den Salzlager Kalziumsulfat und Polyhalit  $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  und als sekundäres Umwandlungsprodukt Tachhydrit ( $2\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ) vor. Kalziumchlorid, das keine große praktische Bedeutung hat, wird bei vielen industriellen Prozessen als Nebenprodukt gewonnen; so bildet es sich bei der Ammoniakgewinnung aus Salmiak und Kalk, bei der Darstellung des Kaliumchlorates, bei der Fabrikation der Ammoniaksoda nach Solvay sowie bei der Erzeugung von Kohlendioxyd aus Kalziumcarbonat und Salzsäure.

**Darstellung.** Dampf man die auf die eine oder andere Weise erhaltene rohe Chlorkalziumlauge nach dem Klären in einem eisernen Kessel zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand bis zum Schmelzen, so erhält man eine feste, kristallinische, mehr oder minder grau gefärbte hygroskopische Masse: rohes, geschmolzenes Kalziumchlorid, Calcium chloratum fusum crudum.

Zur Darstellung von reinem Kalziumchlorid löst man entweder reinen Marmor in reiner Salzsäure auf, oder man reinigt die rohe Kalziumchloridlösung. Im ersten Falle übergießt man in einer Porzellanschale 100 T. Marmor mit 280 T. officineller Salzsäure, erwärmt, nachdem die Entwicklung von Kohlendioxyd in der Kälte aufgehört hat, im Wasserbad und filtriert.

Um das käufliche rohe Kalziumchlorid oder das aus unreinem Kalziumcarbonat (Kreide oder gewöhnlichem Marmor) bereitete Salz zu reinigen, versetzt man seine schwach salzsaure Lösung mit so viel frisch bereitetem Chlorwasser, bis sie stark danach riecht, läßt 12 Stunden bei mäßiger Wärme stehen, verjagt das überschüssige Chlor durch Erwärmen und fügt dann

Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion hinzu. An Stelle von Chlorwasser kann man auch Chlorkalk benutzen. Durch das Chlor wird das vorhandene Eisen und Mangan oxydiert, die dann nebst dem vorhandenen Magnesiumsalz durch die Kalkmilch als Hydroxyde gefällt werden. Nachdem man einige Zeit erwärmt hat, filtriert man und neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure.

Dampft man die auf die eine oder andere Art gewonnene Lösung von reinem Kalziumchlorid bis zur beginnenden Salzhaut ein, so scheiden sich beim Abkühlen große, wasserhelle, säulenförmige, hygroskopische Kristalle:  $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  ab, reines kristallisiertes Kalziumchlorid, Calcium chloratum purum crystallisatum. Man läßt die Kristalle auf einem lose verschlossenen Trichter abtropfen, preßt sie vorsichtig zwischen Fließpapier und trocknet sie kurze Zeit im Exsikkator. Aus diesem Kalziumchlorid stellt man dann den Liquor Calcii chlorati her.

**Eigenschaften.** Das kristallisierte Kalziumchlorid bildet große hexagonale, oft gestreifte Säulen von der Formel  $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Da die Kristalle sehr zerfließlich und deshalb schwer zu bearbeiten sind, wurde in das Arzneibuch eine wässrige Lösung aufgenommen, die annähernd 50 Prozent kristallisiertes Salz entsprechend 25 Prozent wasserfreiem Salz enthält. Beim Eindampfen der Kalziumchloridlösung erhält man das Hexahydrat in großen, zerfließlichen, sechseckigen Prismen zurück. Infolge der hohen Sättigungskonzentration der wässrigen Kalziumchloridlösungen liegt die Temperatur, bei der die gesättigte Lösung mit Eis im Gleichgewicht ist, sehr tief, bei  $-48^\circ$ . Außer dem Hexahydrat gibt es noch mehrere wasserärmere Hydrate, die eine niedrigere Dampfspannung besitzen:  $\text{CaCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  (Hammerle),  $\text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (Bakhuis-Roozeboom),  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Bakhuis-Roozeboom). Das Hydrat  $\text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  ist der Hauptbestandteil des Präparates, das als Calcium chloratum siccum in arzneilichem Gebrauch ist. Durch Erwärmen des Hexahydrates auf eine Temperatur von über  $200^\circ$  erhält man das wasserfreie Salz: entwässertes Chlorkalzium. Es ist eine poröse Masse, die im Laboratorium zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten verwendet wird. Es ist gewöhnlich durch etwas Kalziumoxyd verunreinigt, das bei der hohen Entwässerungstemperatur in einer Nebenreaktion entsteht ( $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + 2 \text{HCl}$ ). Ein Raum kann durch Chlorkalzium nur so weit getrocknet werden, bis die Dampfspannung den Wert erreicht hat, den das Kalziumchloridhydrat bei der betreffenden Temperatur besitzt. Konzentrierte Schwefelsäure ist ein wirksameres Trockenmittel, und Phosphorpentoxyd, dessen hydratische Form (Metaphosphorsäure) keine meßbare Wasserdampfspannung besitzt, ist noch wirksamer.

Kalziumchlorid bildet nicht nur mit Wasser Molekularverbindungen, sondern auch mit Alkohol ( $\text{CaCl}_2 + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) und mit Ammoniak ( $\text{CaCl}_2 + 8 \text{NH}_3$ ). Schwefelwasserstoff greift das Salz unter Bildung von Chlorwasserstoff an. Aus diesem Grunde können diese Stoffe nicht mit Chlorkalzium getrocknet werden.

Kocht man eine wässrige Kalziumchloridlösung mit Kalziumhydroxyd, so löst es sich unter Bildung von Kalziumoxychlorid ( $3 \text{CaO} + \text{CaCl}_2 + 15 \text{H}_2\text{O}$ ) auf das sich in dünnen, nadelförmigen Kristallen ausscheidet.

Das geschmolzene Kalziumchlorid wird von Wasser unter beträchtlicher Erwärmung gelöst. 100 T. Wasser von  $15^\circ$  lösen 66 T.  $\text{CaCl}_2$ , 100 T. Wasser von  $99^\circ$  154 T.  $\text{CaCl}_2$  zu einer Flüssigkeit von bitterem, scharf salzigem Geschmack. Geschmolzenes Kalziumchlorid, das dem Licht ausgesetzt war, phosphoresziert im Dunkeln: Hombergs Pyrophor.

Konzentrierte Kalziumchloridlösungen dienen als Bäder von höherem Siedepunkt:

Siedepunkte der Kalziumchloridlösung (Gerlach) die auf 100 T. Wasser enthält:

Teile $\text{CaCl}_2$	11,5	25	41,5	55	69	101	137,5	178
Siedepunkt	$102^\circ$	$105^\circ$	$110^\circ$	$115^\circ$	$120^\circ$	$130^\circ$	$140^\circ$	$150^\circ$

Spezifisches Gewicht der Kalziumchloridlösung nach Gerlach:  $\text{CaCl}_2$  bei  $15^\circ$  und nach Schiff:  $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  bei  $18,3^\circ$ :

Prozent $\text{CaCl}_2$	1	5	10	15	20	25	30	35
Spez. Gewicht	1,0085	1,0426	1,0869	1,1336	1,1822	1,2336	1,2879	1,3443
Prozent $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	5	10	15	20	25	30	35	
Spez. Gewicht	1,020	1,0407	1,0619	1,0838	1,1062	1,1292	1,1527	

**Prüfung.** Kalziumchloridlösung muß eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit sein, die Lackmuspapier nicht verändert. Die Dichte  $d_{20^\circ/4^\circ}$  soll 1,226 bis 1,233 betragen entsprechend einem spez. Gewicht  $d_{15^\circ/15^\circ}$  von 1,229 bis 1,236. Die Identität wird erwiesen durch den Nachweis des Kalziumions mittels Oxalation und des Chlorions mittels Silberion. Auf Schwermetallsalze wird sowohl in der sauren als auch in der alkalischen, mit 4 Raumteilen Wasser

verdünnten Lösung geprüft. Die Prüfung auf Abwesenheit von Sulfaten, Bariumsalzen, Ammoniumsalzen und Arsenverbindungen erfolgt in der üblichen Weise. Zur Prüfung auf Magnesium- und Alkalisalze wird eine Mischung von 1 g Kalziumchloridlösung, 25 ccm Wasser, 1 ccm Salzsäure und 2 ccm Ammoniakflüssigkeit in der Siedehitze mit 15 ccm Ammoniumkarbonatlösung gefällt und das Gemisch noch kurze Zeit im Sieden erhalten. Das nach dem Erkalten erhaltene Filtrat darf nach dem Verdampfen auf dem siedenden Wasserbad, Durchfeuchten des Abdampfrückstandes mit 1 Tropfen Schwefelsäure und nachfolgendem Glühen einen höchstens 0,005 g betragenden Rückstand hinterlassen.

**Anwendung.** Die Kalzium-Ionen wirken in erster Linie beruhigend auf das Nervensystem und entzündungswidrig. Die letztere Wirkung kommt auch nach der Resorption zustande. Die beruhigende Wirkung wird benutzt bei der Behandlung der Tetanie und der Spasmophilie, die entzündungswidrige bei äußerlicher Anwendung (Wundbehandlung, Gurgelungen usw.) sowie innerlich bei exsudativer Diathese und deren Folgeerscheinungen. Zur Therapie sind große Mengen Kalziumchlorid nötig, denn die Kalkausscheidung richtet sich im weitesten Maße nach der Zufuhr und nur bei großen Dosen ist es möglich, eine Kalkretention zu erzielen. Kleine, tägliche Kalkdosen, wie sie viel als sogenannte Vorbeugungs- und Kräftigungsmittel verschrieben werden, sind unnütz, da die Nahrung stets Kalk in genügender Menge enthält, sodaß nicht Kalkmangel, sondern Resorptionsunfähigkeit für Kalk die Ursache vieler sog. Kalkmangelkrankheiten (Rachitis, Osteomalazie usw.) sein dürfte. — Es ist zu bemerken, daß die fast spezifische Wirkung des Kalziumchlorids bei Tetanie und Spasmophilie von einigen Autoren auch der Säuerung durch das Chlorid zugeschrieben wird

## Liquor Carbonis detergens — Steinkohlenteerlösung.

Grob gepulverte Seifenrinde . . . . .	3 Teile
Verdünnter Weingeist . . . . .	15 Teile
Steinkohlenteer . . . . .	7 Teile.

Die Seifenrinde wird mit dem verdünnten Weingeist übergossen und in gut verschlossener Flasche bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln etwa 10 Tage lang stehengelassen. Abschließend wird die Flüssigkeit durchgeseiht und der Rückstand ausgepreßt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nach dem Absetzen durch einen Wattebausch filtriert. 13 Teile des Filtrats werden unter häufigem Umschütteln mit dem Steinkohlenteer 1 Woche lang stehengelassen; die überstehende Flüssigkeit wird dann filtriert.

Steinkohlenteerlösung ist klar und braun.

*Neu aufgenommen.*

Die ursprüngliche Vorschrift lautete so, daß das Ausziehen des Steinkohlenteers mit Seifenrindentinktur auszuführen ist. Das Arzneibuch hat nun den Weg gewählt, daß es die erforderliche Quillajatinktur ex tempore für die Herstellung des Liquors bereiten läßt. Es dürfte aber wohl überflüssig sein, nach dem Abpressen der Tinktur diese erst noch absetzen zu lassen und zu filtrieren, da ja doch nur ein Teil des Teers in Lösung geht. Wenn aber die Tinktur eine Woche lang mit dem Teer stehen soll, so hat sie zum Absetzen dabei reichlich Zeit und außerdem ist ja nach dieser Zeit nochmals eine Filtration vorgeschrieben. Da Steinkohlenteer je nach der Kohlensorte, aus der er gewonnen ist, in seiner Zusammensetzung Schwankungen aufweist, so kann man auch von verschiedenen Herstellungen des Liquor Carbonis detergens nicht weitgehende Übereinstimmung erwarten, weshalb sich das Arzneibuch auch mit ganz allgemeinen Angaben „ist klar und braun“ begnügt. Den Liquor Carbonis detergens anglicus kann man nach der gleichen Vorschrift bereiten, wenn man einen englischen Steinkohlenteer hierzu verwendet.

**Anwendung.** Der Liquor Carbonis detergens findet bei der Behandlung hartnäckiger Hautausschläge Verwendung, die Quillajatinktur dient dazu, die Haut gut benetzbar zu machen.

## Liquor Cresoli saponatus — Kresolseifenlösung.

Gehalt annähernd 50 Prozent rohes Kresol und eine etwa 25 Prozent Fett Säuren entsprechende Menge Seife.

Leinöl . . . . .	120 Teile
Kaliumhydroxyd . . . . .	27 Teile
Wasser . . . . .	41 Teile
Weingeist . . . . .	12 Teile
Roheß Kresol . . . . .	200 Teile.

Dem Leinöl wird unter Umschütteln die Lösung des Kaliumhydroxyds in dem Wasser und dann der Weingeist zugeetzt. Die Mischung wird unter wiederholtem Umschütteln bis zur vollständigen Verseifung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wird das rohe Kresol zugegeben und die Seife darin durch Umschütteln gelöst.

Klare, rotbraune, ölarartige Flüssigkeit, die Lackmuspapier bläut, nach Kresol riecht und in Wasser, Glycerin, Weingeist und in Petroleumbenzin klar löslich ist. Gibt man zu 10 ccm einer Verdünnung von Kresolseifenlösung (1 + 99) 2 ccm Magnesiumsulfatlösung, so bildet sich eine starke Ausfällung.

Wird 1 g Kresolseifenlösung in 24 ccm Weingeist gelöst und die Lösung mit 1 ccm Phenolphthaleinlösung versetzt, so dürfen bis zum Verschwinden einer etwa eintretenden Rotfärbung höchstens 2 Tropfen Normal-Salzsäure verbraucht werden.

**Gehaltsbestimmung.** 40 g Kresolseifenlösung werden in einem Kolben von etwa 1 Liter Inhalt mit 120 ccm Wasser verdünnt, mit 10 Tropfen MethylnorangeLösung versetzt und mit Schwefelsäure bis zur Rotfärbung angesäuert. Hierauf wird mit Wasserdampf destilliert. Sobald das anfangs milchig-trübe Destillat klar übergeht, wird die Kühlung abgestellt und weiterdestilliert, bis Dampf aus dem Kühlrohr aus dem Kühlrohr auszutreten beginnt. Alsdann wird die Kühlung wieder angestellt und die Destillation noch weitere 5 Minuten lang fortgesetzt. Das Destillat wird für je 100 ccm mit 20 g Natriumchlorid versetzt und nach erfolgter Lösung in einem Scheidetrichter mit 100 ccm Petroläther kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Abheben der Petrolätherschicht wird das Destillat unter Nachspülen des Kolbens noch zweimal mit je 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Von den vereinigten, klaren Petrolätherlösungen wird der Petroläther abdestilliert und das zurückbleibende Kresol im aufrecht stehenden Kolben 40 Minuten lang bei 100° getrocknet und gewogen. Das Gewicht muß mindestens 19 g betragen.

Die im Destillationskolben zurückgebliebene, die Fettsäuren enthaltende Flüssigkeit wird nach dem Erkalten in einem Scheidetrichter mit 100 ccm Petroläther kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Abheben der Petrolätherschicht wird die Flüssigkeit unter Nachspülen des Kolbens noch zweimal mit je 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Von den vereinigten klaren Petrolätherlösungen wird der Petroläther abdestilliert und der Rückstand eine halbe Stunde lang bei 100° getrocknet; sein Gewicht muß mindestens 9,5 g betragen.

Werden 5 ccm des bei der Gehaltsbestimmung erhaltenen Kresols in einem Meßzylinder von 100 ccm Inhalt mit 25 ccm Natronlauge und 25 ccm Wasser geschüttelt, so müssen sie sich bis auf geringe Spuren lösen (Naphthalin). Nach Zusatz von 10 ccm rauchender Salzsäure und 5 g Natriumchlorid wird geschüttelt, bis das Natriumchlorid gelöst ist; die sich dann beim ruhigen Stehen ansammelnde Kresolschicht muß mindestens 4,5 ccm betragen.

Weitere 10 g des erhaltenen Kresols werden nach der bei Cresolum crudum angegebenen Gehaltsbestimmung behandelt. Die Menge des dabei erhaltenen Trinitro-m-Kresols muß mindestens 7,4 g betragen; sein Schmelzpunkt darf nicht unter 105° liegen.

#### **Vorsichtig aufzubewahren.**

*Neu sind die Angaben des Fettsäuregehaltes und seine Bestimmung sowie die Prüfung auf unzulässig hohen Alkaligehalt. Die Angaben des spez. Gewichtes und die Prüfung des Liquors auf höhersiedende Kohlenwasserstoffe sind in Fortfall gekommen. Die Gehaltsbestimmung des Liquors im Kresol wurde verbessert und die Prüfung des ausgeschiedenen Kresols erweitert.*

**Darstellung.** Das Arzneibuch hat die bisherige Darstellungsvorschrift beibehalten, obwohl verschiedene Einwände dagegen erhoben worden sind. Daß die Verseifung kalt ausgeführt wird, hat den Vorzug, daß die Einstellung auf ein bestimmtes Gewicht nach erfolgtem Sieden der Seife unterbleiben kann. Die Verwendung von festem Kaliumhydroxyd für die Herstellung im Apothekenlaboratorium ist dringend geboten, da, wie bei den Seifen näher ausgeführt ist, der in der officinellen Lauge leicht vorhandene unzulässig hohe Carbonatgehalt eine richtige Durchführung der Verseifung hindert. Schon im Hinblick darauf, daß das Arzneibuch den Gehalt des Liquors an überschüssigem Alkali nach oben genau begrenzt, ist es empfehlenswert, die erforderliche Ätzkalimenge nicht nach der Mengenangabe des Arzneibuches, sondern nach der vorher festgestellten Verseifungszahl des Leinöls zu berechnen. Da diese Zahl zwischen 187 und 195 schwanken darf, und da der auch im Ätzkali enthaltene und in der Gehaltsangabe von 85 Prozent mit inbegriffene Carbonatgehalt für die Verseifung ausfällt, so werden die 27 T. Kaliumhydroxyd nur dann ausreichen, wenn sein Gehalt an KOH, nach dem Arzneibuche bestimmt, höher als 85 Prozent ist. Rechnerisch ergeben sich für genau den Anforderungen des Arzneibuches entsprechendes Ätzkali etwa 27,5—28,1 T. an Stelle von 27 T., mit denen dann keine vollständige Verseifung zu erzielen wäre.

Wenn die Seife fertiggestellt ist, führe man, ehe man das Kresol zusetzt, die Alkalitätsprüfung durch Lösen von 0,5 g Seife (entsprechend 1 g Liquor) in 24 ccm Weingeist aus, den man vor Zugabe der Seife mit der Phenolphthaleinlösung (in diesem Falle genügen der schwächeren Färbung des Gemisches halber einige Tropfen) und so viel  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge tropfenweise versetzt hat, daß eine eben sichtbare Rosafärbung auftritt. Hält die Seife die Probe, so wird es nachher auch der Liquor tun, hält sie sie nicht, so muß festgestellt werden, ob zu viel Alkali zugesetzt wurde, oder ob etwa die Verseifung noch nicht vollendet ist. Man setze also keinesfalls mehr als die vorgeschriebenen zwei Tropfen Normal-Salzsäure zu. Ist die Flüssigkeit dann noch rot gefärbt, so erwärme man sie bis zum Sieden. Bleibt die rote Farbe dabei bestehen, so ist zu viel Ätzkali zugesetzt worden, und man muß nochmals eine kleine Menge Leinöl zufügen oder einfacher eine kleine Menge Acidum oleicum. Verschwindet aber die rote Farbe beim Erhitzen, so ist das ein Zeichen dafür, daß die Verseifung noch unvollendet ist. Einen ungefähren Anhalt dafür, ob die Verseifung vollzogen ist, hat man daran, daß man etwas von der flüssigen Seife mit der gleichen bis doppelten Raummenge destillierten Wassers mengt. Eine mehr als opalisierende Trübung deutet auf unvollständige Verseifung.

Erst wenn man die Seife für einwandfrei befunden hat, setzt man das Kresol zu.

In der Technik wird man sich an die Herstellungsvorschrift des Arzneibuches kaum halten. Die technischen Methoden der Seifenherstellung sind andere, die aber im Apothekenlaboratorium nicht gut ausgeführt werden können. Unter diesem Gesichtspunkte dürfte auch der Weingeistzusatz für die pharmazeutische Seifenbereitung als erforderlich, für die technische als entbehrlich zu bezeichnen sein. Für die Wirksamkeit des Liquors hat der Weingeistgehalt jedenfalls keine Bedeutung.

**Eigenschaften.** Die Kresolseifenlösung bildet eine sirupdicke Flüssigkeit von dem eigenartigen Geruch des Rohkresols. Sie bläut als wasserhaltige Seifenlösung Lackmuspapier. Ihre Färbung wechselt je nach der Färbung des zur Herstellung benutzten Kresols vom bräunlichen Gelb des gereinigten Honigs bis zum Dunkelbraun des Rhabarbersirups. Die helleren Produkte dunkeln jedoch rasch nach.

Das spez. Gewicht des Präparates ist vom Arzneibuch nicht mehr aufgenommen worden, da die Angaben stark schwanken, und da ihm eine Bedeutung für die Beurteilung der Güte des Präparates kaum zukommt.

Die Kresolseifenlösung mischt sich mit destilliertem Wasser klar, mit Brunnenwasser gibt sie eine etwas trübe Lösung (s. *Aqua cresolica*). Diese Lösungen reagieren alkalisch und schäumen stark.

**Prüfung.** Die Identität ergibt sich außer aus den äußerlichen Eigenschaften aus der mit Magnesiumsulfat entstehenden Fällung, die aus unlöslicher Magnesiumseife besteht sowie aus den im Laufe der Gehaltsbestimmungen zu treffenden Feststellungen. Reinheitsprüfungen enthält das Arzneibuch einige, die mit dem bei der Gehaltsbestimmung erhaltenen Kresol auszuführen sind. Die Probe zur Feststellung unzulässigen Alkaligehaltes ist schon bei der Darstellung genauer besprochen.

Die Gehaltsbestimmung zerfällt in zwei Teile insofern, als nach Zersetzung der Seife durch Mineralsäure das Kresol durch eine gut beschriebene Wasserdampfdestillation übergetrieben und so von der Fettsäure getrennt wird, die dann ebenfalls ihrer Menge nach bestimmt wird. Die der Destillation vorausgehende Ansäuerung ist erforderlich, um zu verhüten, daß Kresol in der Form des nichtflüchtigen Kresolkaliums im Destillierkolben zurückbleibt. Die Gehaltsbestimmung weist gegenüber der Fassung des D. A. B. 5 Unterschiede auf, einmal ist der Chlornatriumzusatz erhöht worden, dann aber wird Petroläther an Stelle von Äther zum Ausschütteln verwendet, wodurch das Mitlösen von Wasser, von dem Äther erhebliche Mengen aufnimmt, nahezu ganz vermieden wird.

Die im Destillationsgefäß zurückbleibende Flüssigkeit, ein Gemisch der Fettsäure mit der wässrigen Salzlösung wird zur Bestimmung des Gehaltes an Fettsäure durch Ansäthern mit Petroläther benutzt. Das Trocknen der Fettsäuren ist ohne Rücksicht auf etwa nicht erreichte Gewichtskonstanz nach einer halben Stunde abzubrechen, da sonst einerseits mit dem Verluste etwa vorhandener flüchtiger Fettsäuren in erheblicherem Maße, ferner aber mit Sauerstoffaufnahme durch die Leinölfettsäuren aus der Luft zu rechnen ist, so daß sich Gewichtskonstanz doch nicht erzielen ließe.

In der Praxis der Handelschemiker hat sich eine annähernde Bestimmung des Gesamtgehaltes an Fettsäure und Kresol eingebürgert, die ihrer Handlichkeit halber hier erwähnt werden soll, zumal die mit ihr zu erzielenden Ergebnisse auf einen recht annehmbaren Grad von Genauigkeit Anspruch machen können.

Zu dieser annähernden Feststellung des Gehaltes der Kresolseifenlösung an Kresol und Fettsäuren werden in einem mit Glasstopfen versehenen Meßzylinder von 100 ccm Inhalt 25 ccm Kresolseifenlösung mit 10 ccm rauchender Salzsäure, 5 g Natriumchlorid und 20 ccm Petroläther kräftig 1—2 Minuten geschüttelt. Beim Stehen scheidet sich die Flüssigkeit bald in zwei Schichten, die obere Schicht ist eine Lösung von Kresol und Fettsäuren in Petroläther. Das Volumen dieser Schicht wird genau abgelesen, die abgelesene Zahl Kubikzentimeter um die 20 des Petroläthers vermindert und der Rest mit 4 multipliziert. So erhält man den annähernden Gehalt des Präparates an Kresol und Fettsäuren in Volumenprozenten. Er muß mindestens 75 Prozent betragen.

Das bei der Arzneibuchprüfung gewonnene Kresol wird dann durch drei weitere Proben, die entsprechend den gleichen bei Cresolum crudum aufgenommenen auszuführen sind, auf Abwesenheit von Naphthalin und auf seine Güte geprüft. Da jedoch bei dem hier erhaltenen Kresol mit einem von der Destillation und Ausschüttelung herrührenden Gehalt an Wasser bzw. Petroläther zu rechnen ist, so darf die Ausbeute an Trinitro-m-Kresol niedriger sein, als beim Cresolum crudum selbst.

Es möge noch erwähnt werden, daß sich auch verschiedene Autoren mit anderen Bestimmungsmethoden für den Kresolgehalt befaßt haben. Keine dieser Methoden hat jedoch so wesentliche Vorzüge aufzuweisen gehabt, daß das Arzneibuch sie aufgenommen hätte. Eine von Danckwortt und Siebler (Arch. Pharm. 1926) nach Erscheinen des Arzneibuches veröffentlichte Methode erscheint bedeutsam. Dieser Verfasser umgehen die Nitrierung des Kresols, indem sie das Destillat zu einer bromometrischen Kresolbestimmung verwenden. Die Vorzüge dieses Verfahrens bestehen darin, daß eine Abscheidung — Ausschüttelung und Trocknung — des Kresols nicht erforderlich ist. Vielmehr wird die Destillation mit solchen Mengen ausgeführt, daß eine wässrige Kresollösung entsteht, die auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und von der ein aliquoter Teil im Jodzählkolben mit Bromid-Bromatlösung innerhalb von 15 Minuten bromiert wird. Der Bromüberschuß — 3 Atome Brom werden gebunden — wird jodometrisch zurückgemessen.

**Anwendung.** Die Kresole sind mindestens ebenso kräftig antiseptisch wirksam wie Phenol, aber etwas weniger giftig. — Die Seifenlösung der Kresole wird in  $\frac{1}{4}$  bis etwa 2prozentiger Lösung viel zur Reinigung der Hände, des Operationsfeldes, der Instrumente, zu Ausspülungen usw. gebraucht; die Reizwirkung der Phenollösungen ist hier nur in geringem Maße vorhanden. — Zu Dauerverbänden ist die Kresollösung ebensowenig brauchbar wie Phenollösungen.

## Liquor Ferri albuminati — Eisenalbuminatlösung.

Gehalt 0,39 bis 0,4 Prozent Eisen.

Frühes Eiweiß . . . . .	220 Teile
Dialysierte Eisenorychloridlösung . . . . .	120 Teile
Natronlauge . . . . .	3 Teile
Aromatische Tinktur . . . . .	etwa 2 Teile
Zimtwasser . . . . .	etwa 100 Teile
Weingeist . . . . .	etwa 150 Teile
Wasser . . . . .	nach Bedarf.

Das durch ein Haarsieb geriebene frische Eiweiß wird mit 2000 Teilen Wasser von etwa 50° gemischt, das Gemisch durchgeseiht und der mit 2000 Teilen Wasser verdünnten, auf etwa 50° erwärmten dialysierten Eisenorychloridlösung unter Umrühren in dünnem Strahle zugefügt. Wenn erforderlich, wird die Fällung durch Zusatz einer Lösung von 2 Teilen Natriumchlorid in 50 Teilen Wasser beschleunigt. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Absetzen und nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit durch wiederholtes Mischen mit Wasser von etwa 50° und Absetzenlassen rasch ausgewaschen, bis das Waschwasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung höchstens noch opalisierend getrübt wird. Den nach dem Abgießen der Flüssigkeit auf einem angefeuchteten, leinenen Sehtuche gesammelten Niederschlag läßt man gut abtropfen und löst ihn alsbald in der mit 200 Teilen Wasser verdünnten Natronlauge und fügt weitere 250 Teile Wasser hinzu. Nachdem die Lösung durch Mull geseiht ist, wird ihr Gehalt an Eisen ermittelt.

Zu diesem Zwecke wird eine Mischung von 20 g der Lösung und 30 g verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad erwärmt, bis der anfangs rotbraune Niederschlag eine weißliche Färbung zeigt. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden mit halbprozentiger Kaliumpermanganatlösung zur schwachen, kurze Zeit

bestehen bleibenden Rötung und nach Entfärbung mit 2 g Kaliumjodid versetzt. Die Mischung läßt man 1 Stunde lang im verschlossenen Glase stehen und titriert sie nach Zusatz von Stärkelösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung bis zum Farbumschlage. Aus der Anzahl der verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung ergibt sich durch Multiplikation mit 0,05584 der Eisengehalt in 100 g der Lösung.

Im Bedarfsfalle ist der Eisengehalt der Lösung durch Zusatz von Wasser auf 5,3 Teile Eisen in 1000 Teilen Lösung einzustellen. Auf je 750 Teile dieser Flüssigkeit werden 2 g aromatische Tinktur, 100 Teile Zimtwasser und 150 Teile Weingeist hinzugefügt.

Eisenalbuminatlösung ist eine rotbraune, fast klare, im auffallenden Lichte wenig trübe Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaktion.

Dichte 0,982 bis 0,992.

Eisenalbuminatlösung riecht und schmeckt schwach nach Zimt, hat aber kaum einen Eisengeschmack. Nach Zusatz von Salzsäure gibt sie eine starke, rotbraune Trübung; beim Erwärmen sondert sich die Mischung in eine klare, gelbe Flüssigkeit und weißliche Flocken. Natriumthioisulfatlösung färbt die mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Eisenalbuminatlösung nach Zusatz von Ammoniumflüssigkeit schwarz und fällt einen schwarzen Niederschlag.

Eisenalbuminatlösung darf sich weder beim Aufkochen noch beim Vermischen mit gleichen Teilen Weingeist stärker trüben (Eiweiß). Eine Mischung von 40 ccm Eisenalbuminatlösung und 0,6 ccm Normal-Salzsäure muß ein farbloses Filtrat geben (fremde Eisensalze, überschüssiges Natriumhydroxyd). Wird eine Mischung von 2 ccm Eisenalbuminatlösung, 4 ccm Wasser und 1 ccm Salpetersäure erwärmt, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden (Salzsäure).

Gehaltsbestimmung. Die Gehaltsbestimmung der Eisenalbuminatlösung erfolgt in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben ist. Es müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes 6,98 bis 7,17 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 0,39 bis 0,4 Prozent Eisen entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung = 0,005584 g Eisen, Stärkelösung als Indikator).

*Außer der Herstellungsvorschrift und des etwas größeren Alkaligehaltes im wesentlichen unverändert.*

**Geschichtliches.** Eisenalbuminatlösung wurde 1877 von Friese unter Angabe einer Darstellungsvorschrift als eine besonders leicht resorbierbare Eisenverbindung zum innerlichen Gebrauche empfohlen. Drees veröffentlichte 1878 eine Studie über Eisenalbuminat und brachte eine Eisenalbuminatlösung unter dem Namen „*Liquor Ferri albuminati* Drees“ als Spezialität in den Handel. 1886 erschienen darüber Arbeiten von Biel, Buwa und de Groot. 1887 veröffentlichten E. Dieterich und Barthel eine Darstellungsvorschrift, die mit einigen Abänderungen in das Arzneibuch übergegangen ist.

**Darstellung.** Wohl bei keinem Arzneimittel sind in neuerer Zeit so viele Änderungen hinsichtlich der Darstellung vorgeschlagen worden wie beim *Liquor Ferri albuminati*, ein Zeichen dafür, daß es schwierig ist, eine haltbare Lösung zu gewinnen. Zu begrüßen ist, daß ebenso wie bisher zur Darstellung dialysierte Eisenoxychloridlösung und frisches Eiereiweiß benutzt wird, obwohl andere Arzneibücher getrocknetes Eiweiß und nicht dialysierten Liquor verwenden lassen. Auch gute Handelsorten von Albumen Ovi siccum enthalten meist erhebliche Mengen von denaturiertem Eiweiß, und die Lösungen von trockenem Eiweiß sind fast immer trübe, so daß filtriert werden muß. Lösen und Filtration von Eiweiß sind aber höchst zeitraubende Arbeiten. Bei frischem Eiereiweiß wird durch Abseihen der Eiweißhäute in kurzer Zeit eine fast blanke Eiweißlösung erhalten. Durch die Anwendung dialysierter Eisenoxychloridlösung ist die mißliche Neutralisation des Ferrialbuminatniederschlages überflüssig. Eine Änderung der bisherigen Vorschrift ist insofern eingetreten, als künftig 220 T. Eiereiweiß statt 75 T. verwendet werden. Die Eiweißmenge, die von den Arzneibüchern der verschiedenen Staaten zur Bereitung der gleichen Menge Eisenalbuminatlösung vorgeschrieben sind, schwanken zwischen 75 und 300 T. Die im D. A. B. 5 angewendete Eiweißmenge von 75 T. reicht zwar aus, um alles Eisen unter den gegebenen Umständen aus der Lösung auszufällen, es entsteht aber ein verhältnismäßig eiweißarmes Präparat. Die mit größeren Eiweißmengen hergestellten Liquores sind haltbarer; das Präparat des D. A. B. 5 gerinnt des öfteren schon nach kurzer Zeit. Es scheint, daß ein Überschuß von Eiweiß als Schutzkolloid wirkt. Die im D. A. B. 5 als zu gering bemessene Eiweißmenge wurde daher von 75 auf 220 T. hinaufgesetzt. Die übrigen Abänderungen in der Darstellung sind als unwesentlich zu bezeichnen. Wie bisher sind die Lösungen zu erwärmen, wodurch die Bereitung rasch und an einem Tage beendet werden, so daß Zersetzungen des Niederschlages auch im Sommer nicht zu gewärtigen sind.

Zum technischen Teil der Darstellung, die das Arzneibuch eingehend genug beschreibt, ist nur wenig hinzuzufügen: Das frische Eiereiweiß wird zur Beseitigung der Eiweißhäutchen mittels eines Borstenpinsels durch ein Sieb getrieben, oder man bearbeitet es mit einer blanken Schere, verdünnt und koliert die klare Flüssigkeit, in der sich die Häutchen zu Boden gesetzt haben, ab. Die Temperatur des zuzusetzenden Wassers muß genau kontrolliert werden, weil Eiweiß durch zu heißes Wasser koaguliert wird. Die Eiweißlösung wird unter Umrühren der verdünnten, auf 50° erwärmten dialysierten Eisenoxychloridlösung zugesetzt, wobei ein rostfarbener Niederschlag sich absetzt. Ein Zusatz von Kochsalzlösung zu der neutralen Lösung wird wohl meist nötig sein. Im D. A. B. 4 wurde der alkalische Liquor ferri oxychlorati mit Salzsäure neutralisiert, und es kam dadurch genügend Kochsalz in die Lösung, um das Albuminat auszuflocken. Der Niederschlag muß völlig zu Boden sinken und die obenstehende Flüssigkeit nur schwach gefärbt sein. Man zieht dann die überstehende Flüssigkeit mittels eines Hebers ab und wäscht den Niederschlag zunächst 3—4mal durch Dekantieren mit Wasser von etwa 50° aus. Dann bringt man ihn auf ein Kolatorium von nicht zu dichter Leinwand und wäscht ihn auf diesem so lange aus, bis das Ablaufende nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung höchstens noch opalisierend getrübt wird. Ist dies der Fall, so kann man sicher sein, daß auch das überschüssig vorhanden gewesene Eiweiß so gut wie vollständig ausgewaschen ist. Der gut abgetropfte Niederschlag wird dann in der mit 200 T. Wasser verdünnten Natronlauge gelöst und mit weiteren 250 T. Wasser versetzt. Nachdem die Lösung durch Mull geseiht ist, ist zunächst ihr Gehalt an Eisen zu ermitteln. Da nämlich bei der Darstellung der Eisenalbuminatlösung geringe Mengen von Eisensalzen verloren gehen, ist vor der endgültigen Verdünnung eine Eisenbestimmung erforderlich, die bei der Gehaltsbestimmung beschrieben wird. Im Bedarfsfalle ist der Eisengehalt der Lösung durch Zusatz von Wasser auf 0,53 Prozent Eisen (5,3 T. in 1000 T. Lösung) einzustellen. Da auf je 750 T. dieser Flüssigkeit (= rund 4 T. Eisen), 2 g aromatische Tinktur, 100 T. Zimtwasser und 150 T. Weingeist hinzuzusetzen sind, ist der Gehalt der fertigen Lösung an Eisen rund 0,4 Prozent (4 T. in 1000 T. Lösung).

Zur Erzielung eines guten, nicht gelatinierenden Präparates ist es notwendig, daß alle Arbeiten möglichst beschleunigt werden und die Darstellung innerhalb eines Tages beendet wird. Besonders ist der noch feuchte Eisenalbuminatniederschlag ohne Verzug in der Natronlauge zu lösen, weil sonst der Niederschlag an Löslichkeit einbüßt. Die Lösung darf nicht erwärmt werden, um dadurch die Lösungsgeschwindigkeit zu erhöhen.

Zur Haltbarmachung der Lösung läßt das schwedische Arzneibuch Glycerin zusetzen, andere empfehlen Zuckerzusatz oder Erhöhung des Alkoholzusatzes. Alles dies ist nach dem Deutschen Arzneibuch nicht erlaubt und scheint auch unnötig.

**Eigenschaften.** Die Eisenalbuminatlösung erscheint im durchfallenden Lichte in dünnen Schichten als eine rotbraune, fast klare, im auffallenden Lichte als eine etwas trübe Flüssigkeit. Sie schmeckt fade, zimtartig und reagiert sehr schwach alkalisch. Gute Präparate dürfen kaum den „Eisengeschmack“ zeigen. Beim Vermischen mit Wasser bleibt die Eisenalbuminatlösung klar, desgleichen beim Vermischen mit wenig Weingeist; ist dieser aber in zu großem Überschuß vorhanden, so erfolgt Abscheidung. Mit Milch läßt sich das Präparat ohne Abscheidung von Niederschlägen mischen. Durch Ammoniakflüssigkeit oder Natriumbikarbonat entsteht gleichfalls keine Fällung. Dagegen entsteht durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ein rostfarbiger Niederschlag, der durch einen Überschuß von Salzsäure in Eiweiß und Ferri-chlorid zersetzt wird. — Fällungen entstehen ferner durch Zusatz von sehr verdünnter Kochsalzlösung ( $\frac{1}{10}$ -Normal-NaCl-Lösung), was dem „Ausflocken“ kolloider Substanzen entspricht. Durch Gerbsäure entsteht keine Schwarzfärbung, durch Kaliumferrozyanid (ohne Zusatz von Salzsäure) keine Blaufärbung, durch Natriumsulfidlösung wird aber nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit schwarzes Ferrosulfid gebildet.

Kohlensäure oder ätzende Alkalien bewirken Gelatinieren der Lösung.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach hält man die Eisenalbuminatlösung für eine mittels Natronlauge hergestellte kolloide Lösung von „Eisenalbuminat“, ohne bestimmte Kenntnis zu haben, wie diese Verbindung zusammengesetzt ist und ob Natronlauge in die Molekel eingetreten ist. Möglicherweise handelt es sich auch hierbei nur um kolloides Eisenhydroxyd [s. Ferrum carbonicum cum saccharo und Ferrum pulveratum (Anwendung)], doch mag hier der Ausdruck „Eisenalbuminat“ beibehalten bleiben.

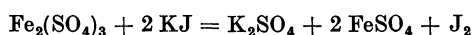
**Prüfung.** Eine vorschriftsmäßige Beschaffenheit des Liquor gewährleisten in der Hauptsache die richtige Dichte und die Gehaltsbestimmung. Die Prüfung des Präparates erstreckt sich auf einen überschüssigen Gehalt an Eiweiß und Natriumhydroxyd, an fremden Eisenverbindungen und Chloriden.



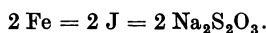
Überschüssiges Eiweiß würde beim Aufkochen koagulieren oder sich durch Weingeist ausflocken lassen, so daß die Mischung getrübt würde. — Werden 40 ccm Eisenalbuminatlösung mit 0,6 ccm Normal-Salzsäure gefällt, so soll das Filtrat farblos sein. Fremde Eisenverbindungen (Chlorid, Azetat, Saccharat) würden nicht oder unvollständig ausgefällt werden und sich durch ihre Farbe im Filtrat zu erkennen geben. Hauptsächlich geht die Prüfung wohl auf einen unerlaubten Gehalt an Natriumhydroxyd. In 40 ccm einer richtig bereiteten Eisenalbuminatlösung sind 0,0180 g NaOH enthalten. Diese erfordern zur Neutralisierung 0,01641 g HCl. In 0,6 ccm Normal-Salzsäure sind aber 0,0219 g HCl enthalten.

Ist das Präparat richtig vorbereitet, so wird durch den Zusatz der angegebenen Menge Normal-Salzsäure das Alkali neutralisiert werden. Es wird also Eisenalbuminat ausfallen und das Filtrat ungefärbt sein. Enthielte der Liquor zu viel Natronlauge, so würde die vorgeschriebene Menge Normal-Salzsäure zur Neutralisation nicht hinreichen, es würde noch Eisenalbuminat in Lösung gehalten werden, das Filtrat also gefärbt erscheinen.

**Gehaltsbestimmung.** Statt der früheren gewichtsanalytischen Eisenbestimmung hat das Arzneibuch die jodometrische Methode von Lüttke-Linde aufgenommen. Beim Mischen der Eisenalbuminatlösung mit Schwefelsäure entsteht zunächst ein brauner Niederschlag von Eisenalbuminat; beim Erwärmen wird dieser jedoch zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich gelb, der Niederschlag weißlich und besteht dann aus fein verteiltem, geronnenem Eiweiß. Das entstehende Ferrosalz wird im Filtrat mit Kaliumpermanganat zu Ferrisalz oxydiert, wonach das Eisen nach dem jodometrischen Verfahren (ausführlich beschrieben bei Ferrum carbonicum cum Saccharo, s. diesen Artikel) bestimmt wird. Nach der Umsetzungsleichung



ist:



Daher:

	1000 ccm N/1 -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 55,84 Fe,
	1 „ N/10-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,005584 g Fe,
a)	6,98 „ N/10-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,03898 g Fe,
b)	7,17 „ N/10-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,04004 g Fe.

Da zur Titration 10 g Eisenalbuminatlösung verwendet wurden, entspricht das Ergebnis einem Gehalt von 0,39—0,40 Prozent Eisen.

Für die Ausführung der Titration sei folgendes bemerkt. Durch das Erwärmen fällt wohl die Hauptmenge des Eiweißes aus, im Filtrat verbleiben aber noch geringe Anteile, die durch das Kaliumpermanganat nicht immer vollständig zerstört werden. Es entsteht dann nach Zusatz des Jodkaliums eine Trübung, indem das gelöste Eiweiß gefällt wird. Das Ergebnis wird jedoch hierdurch kaum beeinträchtigt, da aus den entstandenen Jodeiweißverbindungen der größte Teil des Jods bei gewöhnlicher Temperatur wieder abgespalten wird. — Nach Ziffer 22d der Allgemeinen Bestimmungen ist zur Titration die Feinbürette zu verwenden.

**Aufbewahrung.** Man bewahre die Eisenalbuminatlösung in wohl verstopften, möglichst gefüllten Gefäßen, vor Säuredämpfen geschützt, an einem Orte von mittlerer und gleichmäßig bleibender Temperatur auf. Glasstopfen sind nicht zu empfehlen, weil sie ein Verdunsten des Weingeistes nicht verhindern. Man wähle Korkstopfen, die übrigens fast gar nicht geschwärzt werden. Die Einwirkung von Luft und direktem Sonnenlicht, sowie Temperaturschwankungen sind von dem Präparate möglichst fernzuhalten. Der Fäulnis ist es nicht unterworfen. Da die Haltbarkeit der Eisenalbuminatlösung beschränkt ist, sind vielfach Präparate im Handel, die zur Erhöhung der Haltbarkeit einen Zuckerzusatz erhalten haben. Solche Flüssigkeiten besitzen eine höhere Dichte als die vorgeschriebene. In Pharm. Ztg. 1912, S. 788 sind Vorschläge für die Wiederherstellung eines gelatinierten Präparates gemacht. Es wird mit Recht hinzugefügt, daß nach solchen Wiederherstellungsversuchen festzustellen ist, ob ein so behandelter Liquor noch den Vorschriften des Arzneibuches entspricht, vornehmlich hinsichtlich des Alkali- und Eisengehaltes.

**Anwendung.** Eisenalbuminatlösung steht in dem Rufe, ein milde wirkendes, leicht verdauliches, den Magen nicht belästigendes Eisenpräparat zu sein. Man gibt es Kindern und Erwachsenen je nach dem Alter zu 5—30 Tropfen oder zu  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$  Teelöffel voll dreimal täglich kurz vor den Mahlzeiten entweder mit Wasser oder mit Milch vermischt.

## Liquor Ferri oxychlorati dialysati

### Dialysierte Eisenoxychloridlösung.

Syn.: Ferrum oxydatum dialysatum. Ferrum dialysatum.

Gehalt 3,3 bis 3,6 Prozent Eisen.

Eisenchloridlösung . . . . .	50 Teile
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	33 Teile.

Zu der durch Eiswasser gekühlten Eisenchloridlösung wird unter stetigem Umrühren die Ammoniakflüssigkeit in kleinen Anteilen in der Weise hinzugesetzt, daß die entstehende Fällung vor einem erneuten Zusatz von Ammoniakflüssigkeit jeweils wieder in Lösung gebracht wird. Ist der letzte Anteil Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, so wird noch so lange gerührt, bis eine vollständig klare Lösung entstanden ist. Diese Lösung wird so lange dialysiert, bis eine Probe des umgebenden Wassers nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung sofort höchstens opalisierend getrübt wird. Das Dialysat wird sodann je nach Bedarf durch Wasserzusaß oder durch Eindampfen im luftverdünnten Raume bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur auf die vorgeschriebene Dichte gebracht.

Dichte 1,041 bis 1,045.

Klare, tiefbraunrote Flüssigkeit. Sie rötet Lackmuspapier schwach, schmeckt herb, aber kaum eisenartig und bildet, mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, sofort eine gelb- bis braunrote Gallerte.

Bermischt man 3 Tropfen dialysierte Eisenoxychloridlösung mit 20 ccm Wasser, so darf nach Zusatz von 5 Tropfen Kaliumferrozyanidlösung nur eine braune, aber keine grünbraune bis dunkelgrüne Färbung auftreten (Eisenchlorid). Werden 20 ccm dialysierte Eisenoxychloridlösung mit Natronlauge zum Sieden erhitzt, so darf sich kein Ammoniak entwickeln (Ammoniumchlorid). Werden 20 ccm dialysierte Eisenoxychloridlösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, so muß das Filtrat farblos sein (Kupferfäulze) und beim Eindampfen einen Rückstand hinterlassen, der sich beim Glühen vollständig verflüchtigt (Alkali-, Erdalkalifäulze).

Werden 5 ccm dialysierte Eisenoxychloridlösung mit 15 ccm Salpetersäure bis zur Klärung gekocht, so muß die Mischung nach Zusatz von 4,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung ein klares Filtrat geben, das durch weiteren Zusatz von Silbernitratlösung nicht verändert wird (unzulässige Menge Salzsäure).

Gehaltsbestimmung. 10 g dialysierte Eisenoxychloridlösung werden in einem Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt mit 16 ccm Salzsäure erwärmt, bis eine klare, rotgelbe Lösung entstanden ist, worauf nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. 10 ccm dieser Mischung werden mit 1 ccm Salzsäure und 1,5 g Kaliumjodid versetzt und in einem verschlossenen Glase 1 Stunde lang stehengelassen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes müssen 5,91 bis 6,45 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 3,3 bis 3,6 Prozent Eisen entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung = 0,005584 g Eisen, Stärkelösung als Indikator).

Vor Licht geschützt und kühl aufzubewahren.

Für Liquor Ferri oxychlorati ist dialysierte Eisenoxychloridlösung abzugeben.

*Außer der Verbesserung der Prüfung auf nicht dialysierte Lösung im wesentlichen unverändert geblieben.*

**Geschichtliches.** Auf dem Wege der Dialyse hatte schon Graham kolloide Eisenlösungen (Eisenoxychloridlösungen) dargestellt; Béchamp zeigte 1859, daß sich frisch gefälltes Eisenhydroxyd in Eisenchloridlösung auflöse. Die Arbeiten von Wagner-Pest, Grossinger-Neusalz und Hager trugen zur Klärung der Kenntnis der „basischen Eisenchloride“ wesentlich bei. In den Arzneischatz wurde das basische Eisenchlorid 1867 eingeführt.

**Darstellung.** Eine wässrige Lösung von Eisenchlorid ist imstande, Eisenhydroxyd in großer Menge aufzulösen. Unterwirft man eine derartige Lösung der Dialyse, so diffundiert das als Lösungsmittel dienende Eisensalz in das den Dialysator umgebende Wasser, und es bleibt eine tiefrote Lösung von chlorarmem, kolloiden Eisenoxychlorid in dem Dialysator zurück. Statt frisch gefälltes Eisenhydroxyd in eine wässrige Lösung von Eisenchlorid einzutragen, kann man auch Eisenchloridlösung so lange mit Ammoniakflüssigkeit (oder mit Kali- oder Natronlauge) versetzen, als das ausgeschiedene Eisenhydroxyd beim Umschütteln sich wieder auflöst, und dann die auf diese Weise erzielte klare Lösung der Dialyse unterwerfen. Um das umständ-

liche Verfahren der Dialyse zu umgehen, glaubte man zu demselben Präparat zu gelangen, wenn man zu frisch gefälltem Ferrihydroxyd so viel Salzsäure hinzusetzte, daß bestimmte Mengen Ferrichloridlösung entstanden, die den Rest des Ferrihydroxydes in Lösung hielten. Dieser Weg, den z. B. die 4. Ausgabe des D. A. B. einschlug, ist jedoch unzuweckmäßig, da kein gleichwertiges Präparat erlangt wird. Es hat sich gezeigt, daß man nur durch Dialyse ein gut definiertes und gleichmäßiges Präparat erhält, das sich auch zur Darstellung anderer Eisenpräparate, wie Liquor Ferri albuminati, besser eignet.

Zu der vom Arzneibuch gegebenen Vorschrift ist folgendes hinzuzufügen: Wird einer Eisenchloridlösung in kleinen Anteilen Ammoniakflüssigkeit zugegeben, so entsteht ein Niederschlag von Ferrihydroxyd, der sich in der überschüssigen Eisenchloridlösung wieder löst. Man fälle nicht zu große Mengen auf einmal und warte jedesmal, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat. Die Fällung werde in einem weithalsigen Glas- oder Porzellangefäß, in dem man die Mischung bequem mit einem Glasstab umrühren kann, vorgenommen. Die Mischung soll mit Eiswasser gekühlt werden. Nach dem letzten Zusatze von Ammoniak wird noch so lange (etwa 15 Minuten) gerührt, bis eine vollständig klare Lösung entstanden ist. Ein längeres Stehenlassen vor dem Dialysieren hat keinen Zweck, da die Lösung trübe werden oder gerinnen könnte.

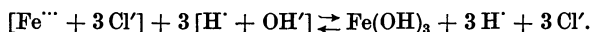
Die völlig klare Lösung des Ferrihydroxydes in der überschüssigen Eisenchloridlösung, die außerdem Ammoniumchlorid enthält, muß zur Entfernung dieser beiden Chloride dialysiert werden. Als Dialysatoren lassen sich alle möglichen Laboratoriumsgeräte benutzen. Man kann entweder ein nicht scharf umgebrochenes Filter aus Pergamentpapier benutzen, das in einen mit Wasser halb gefüllten Zylinder taucht, oder es kann ein Becherglas bzw. ein weithalsiges Arzneiglas, dessen Boden abgesprengt ist, an seinem umgebogenen Rand mit Pergament überzogen werden, oder es wird ein Spitzbeutel tütenförmig mit Pergament ausgekleidet. Um die Dialyse rasch zu Ende zu führen, ist es zweckmäßig, der halbdurchlässigen Membran eine möglichst große Oberfläche zu erteilen. Die käuflichen Dialysiergefäße sind aus diesem Grunde meist flache, zylindrische Gefäße mit sehr großem Durchmesser oder „Dialysatorschläuche“ mit großer Angriffsfläche. Bei kleinen Mengen ist ein idealer Dialysator eine nahtlose Fischblase, die vorher mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung und Nachspülen mit Wasser gereinigt wird; größere Mengen Flüssigkeit dialysiert man am besten in einem Pergamentschlauch. Dieser sog. Osmoseschlauch kommt in Rollen von verschiedenem Durchmesser in den Handel. Vor seiner Benutzung weiche man den Schlauch in Wasser ein und prüfe durch Füllen mit Wasser, wo etwa undichte Stellen vorhanden sind. Angenommen, es werde zum Auswaschen ein zylindrischer Glashafen von 50 cm Höhe und 20 cm Durchmesser benutzt, so schneide man sich Schlauchenden von etwa 70 cm Länge ab und binde das Ende des feuchten Schlauches wie bei einer Wurst mit einem Bindfaden fest zu. Der Schlauch wird dann etwa bis  $\frac{3}{4}$  seines Volumens mit der zu dialysierenden Flüssigkeit gefüllt, sein oberes leeres Ende um einen Holz- oder Glasstab, der quer über den Glaszylinder liegt, herumgelegt und mit einer Heftklammer unterhalb des Stabes wieder an dem leeren Schlauchstück befestigt. Für öftere Darstellung hat Jungclaussen eine ähnliche Vorrichtung beschrieben (Ap.-Ztg. 1902, S. 785). Die Schläuche haben den Vorteil, verhältnismäßig schnell zu dialysieren und billig, aber den Nachteil, öfters undicht zu sein. Die käuflichen Dialysatoren gestatten meist nur geringere Mengen zu verarbeiten und sind für die immerhin nur selten vorkommende Darstellung des Liquors zu teuer.

Zuerst dialysiere man mit gewöhnlichem Wasser, das oben eintritt und unten abgelassen oder abgehebert wird. Zum Schluß muß destilliertes Wasser verwendet werden, das zweimal täglich gewechselt wird. Beim Dialysieren gehen Chlorammonium und Salzsäure in die Außenflüssigkeit über. Wasser tritt dafür ein und verdünnt die Eisenlösung. Eine Verdünnung läßt sich — außer bei den Osmoseschläuchen — dadurch auf ein bescheidenes Maß beschränken, daß man den Dialysator nur eben in das Wasser eintauchen läßt.

Wenn man nicht sehr vorsichtig dialysiert hat, wird die Flüssigkeit meist durch so viel Wasser verdünnt sein, daß die Dichte zu niedrig ist. Man dampfe dann im luftverdünnten Raum so lange ab, bis nach dem Abkühlen die richtige Dichte erreicht ist und beachte, daß beim Abdampfen die Temperatur nicht über 40° steigt.

**Chemie.** Früher nahm man an, daß sich beim Auflösen von Eisenhydroxyd in Eisenchloridlösung basische Eisenchloride bilden, etwa von der Formel  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ . Da sich aber mehr Eisenhydroxyd löst als den Bildungsformeln dieser Oxychloride entsprach, so vermutete man, daß eine komplexe Verbindung von der Zusammensetzung  $[\text{xFe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{yFe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{zFe}(\text{OH})_3]$  entstände.

Vom kolloidchemischen Standpunkte ist die Annahme der Bildung von basischen Chloriden (Oxychloriden) nicht erforderlich. In wässrigen Lösungen von Salzen schwacher Basen mit starken Säuren, wie Eisenchlorid, tritt eine Hydrolyse des Salzes unter Mitwirkung der Ionen des Wassers auf. Bei Ferrichlorid vollzieht sich diese nach folgender Gleichung:



Das entstehende Hydroxyd fällt hierbei zunächst nicht unlöslich aus, sondern bleibt durch Vermittlung der H-Ionen in kolloider Lösung. Im vorliegenden Falle wird diese hydrolytische Spaltung kombiniert mit der Auflösung von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in möglichst wenig Eisenchloridlösung.

**Eigenschaften.** Die durch Dialyse gewonnene Lösung von kolloidem Eisenhydroxyd ist eine tiefbraunrote, klare Flüssigkeit, die noch sehr geringe, durch Dialyse nicht entfernbare Mengen von Chloriden adsorbiert enthält. Der Gehalt an Eisen läßt sich durch den Geschmack kaum, durch Reagenzien auf Ferriion überhaupt nicht nachweisen (siehe Prüfung). Nur Schwefelammon scheidet das Eisen als Eisensulfid ab. Die dialysierte Eisenoxychloridlösung ist gegen Kochen beständig, nur bei tagelangem Kochen im Wasserbade scheidet sich schließlich Eisenhydroxyd ab. Ebensowenig bewirkt ein Zusatz von Alkohol, Zucker, Essigsäure eine Ausflockung. Aber durch Elektrolyte, wie z. B. die meisten Mineralsäuren und organischen Säuren, durch Alkalihydroxyde, Ammoniak, Alkalikarbonate und viele andere Salze, wird das kolloide Eisenhydroxyd ausgefällt.

Bei längerem Kochen mit Säuren, wie Salpetersäure und Salzsäure, löst sich schließlich der Niederschlag unter Bildung der betreffenden Ferrisalze auf.

**Prüfung.** Die dialysierte Eisenoxychloridlösung wird zuerst darauf zu prüfen sein, ob die Dialyse weitgehend genug durchgeführt wurde. Kolloide halten geringe Mengen von Elektrolyten durch Adsorption vermöge ihrer großen Oberfläche hartnäckig fest, so daß sie durch Dialyse nie ganz davon befreit werden können. Nach Jordis scheinen die Sole zum Teil gerade diesen kleinen Mengen ihre Existenz und Stabilität zu verdanken. Rein qualitativ darf weder Eisenchlorid noch Ammoniumchlorid nachgewiesen werden. Da Eisen nicht als Eisenion vorhanden ist, so wird auf Zusatz von Kaliumferrozyanid nur eine schwarzbraune Ausflockung oder auch nur eine solche Trübung entstehen, aber kein blauer Niederschlag. In der vom Arzneibuch angegebenen Verdünnung sind schon solche Eisenionkonzentrationen unzulässig, die eine grünbraune oder dunkelgrüne Färbung erzeugen. Diese Prüfung zeigt an, ob die Hauptmenge der Eisenchloridlösung durch Dialyse entfernt wurde, kleine Mengen werden durch die schwarzbraune Ausflockung verdeckt. Hauptsächlich dient diese Reaktion aber als Unterscheidungsmerkmal gegenüber nicht dialysierten Eisenoxychloridlösungen, die überschüssige Eisenchloridlösung enthalten, also alle Reaktionen auf Ferriion geben. Zu dem gleichen Zweck können deshalb auch andere Eisenreaktionen benutzt werden, von denen die Probe mit Rhodankalium die schärfste ist.

	Liquor Ferri oxychlorati dialysati Deutsches Arzneibuch 5 und 6	Liquor ferri oxychlorati Deutsches Arzneibuch 4
Ferrozyankalium	Schmutzig-braune Fällung, bei verdünnten Lösungen braune Färbung	Schmutzig-blaugrüne Fällung
Jodkalium	Hellbraune Fällung, bei verdünnten Lösungen erst allmählich eintretend. Freies Jod läßt sich mit Chloroform nicht nachweisen	Braune Fällung, Chloroform wird durch das freie Jod violett gefärbt
Rhodankalium	Hellbraune Färbung bzw. Fällung, damit geschüttelter Äther bleibt farblos	Trübung und rotbraune Färbung. Äther wird beim Schütteln mit der Flüssigkeit blutrot gefärbt
Gerbsäure	Durch wenig Gerbsäurelösung wird die Färbung intensiver, größere Mengen trüben schmutzig-braun	Schmutzig-braun-schwarze Fällung

Die Abwesenheit von Ammoniumchlorid wird durch Kochen mit Natronlauge festgestellt. Diese würde als stärkere Base das schwächere Ammoniak aus dem Ammoniumchlorid frei machen, wodurch die Dämpfe eine Bläuung von feuchtem Lackmuspapier bewirken würden.

Eine genaue Prüfung, ob durch die Dialyse die Elektrolyte nach Möglichkeit entfernt wurden, bietet allein eine Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung. Wird dialysierte Eisen-

oxychloridlösung mit Salpetersäure versetzt, so entsteht zunächst durch Ausfallen des Kolloids eine hellrotbraune Trübung, die beim Kochen sich löst und eine hellgelbliche Lösung von Ferrinitrat und Ferrichlorid gibt. Setzt man jetzt 4,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung hinzu, so darf das vom Silberchlorid Abfiltrierte keine Reaktion auf Chloride mehr ergeben, d. h. es darf keine größere Chloridmenge vorhanden sein als 4,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung entspricht:

1 Grammäquivalent  $\text{AgNO}_3 = 1000 \text{ ccm N/1-AgNO}_3 = 1 \text{ Grammäquivalent Chlor} = 35,46 \text{ g Chlor,}$

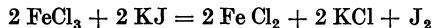
1 ccm N/10-AgNO<sub>3</sub> = 0,003546 g Chlor,

4,5 „ N/10-AgNO<sub>3</sub> = 0,015957 g Chlor.

Da demnach in 5 ccm weniger als 0,015957 g Chlor vorhanden sein müssen, so ist (unter Vernachlässigung der Dichte) ein Höchstgehalt von rund 0,32 Prozent Chlor gestattet.

**Verunreinigungen** sollen in der Weise nachgewiesen werden, daß man den Liquor mit Ammoniak fällt. Ist das ammoniakalische Filtrat blau gefärbt, so ist Kupfer zugegen, bleibt beim Eindampfen und Glühen ein Rückstand, so kann dieser aus Salzen der Alkalien und Erdalkalien bestehen, wenn zum Dialysieren gewöhnliches, besonders hartes Wasser verwendet wurde.

**Gehaltsbestimmung.** Nach dem Kochen der dialysierten Eisenoxychloridlösung mit Salzsäure erhält man eine rotgelbe Lösung, die das Eisen als Ferrichlorid enthält. Nach der Umsetzungsgleichung (die Methode ist ausführlich erklärt bei Ferrum carbonicum cum Saccharo):



entspricht 1 Jod = 1 Fe. Deshalb ergibt sich folgende Berechnung:

1000 ccm N/1-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 55,84 g Fe,

a) 5,91 „ N/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,03300 g Fe,

b) 6,45 „ N/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,03602 g Fe.

Da 1 g dialysierte Eisenoxychloridlösung zur Titration verwendet wurde, entspricht das Ergebnis einem Gehalt von 3,3—3,6 Prozent Eisen.

Nach Ziffer 22d der Allgemeinen Bestimmungen ist zur Titration die Feinburette zu verwenden.

**Aufbewahrung.** Sie erfolgt in gut geschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte, vor Sonnen- oder Tageslicht geschützt, da durch deren Einwirkung die Abscheidung von Niederschlägen begünstigt wird.

**Anwendung.** Eisenoxychloridlösung wird innerlich wenig mehr als „Eisenpräparat“ gegen Bleichsucht verordnet; eher noch als adstringierendes Mittel, z. B. bei Darmkatarrh. Äußerlich benutzt man sie als blutstillendes und adstringierendes Mittel. Ihr Hauptanwendungsgebiet ist die als Ausgangsmaterial für Eisenliquores usw.

## Liquor Ferri sesquichlorati — Eisenchloridlösung.

Gehalt 9,8 bis 10,3 Prozent Eisen.

Eisenchloridlösung ist eine klare, gelbbraune Flüssigkeit, die stark zusammenziehend schmeckt. In verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9) wird durch Silbernitratlösung ein weißer, durch Kaliumferrozyanidlösung ein dunkelblauer Niederschlag hervorgerufen.

Dichte 1,275 bis 1,285.

Ein mit Jodzinkstärkelösung getränkter Papierstreifen darf sich beim Annähern an die Eisenchloridlösung nicht bläuen (freies Chlor). Werden 3 Tropfen Eisenchloridlösung mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung langsam auf etwa 50° erwärmt, so müssen sich beim Erkalten einige wenige Flöckchen Eisenhydroxyd abscheiden (freie Salzsäure). Eine Mischung von 1 ccm Eisenchloridlösung und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine bräunliche Färbung annehmen (Arsenverbindungen). In einer Mischung von 1 ccm Eisenchloridlösung, 10 ccm Wasser und 5 Tropfen Salzsäure dürfen 10 Tropfen Kaliumferrozyanidlösung keine grüne oder blaue Färbung hervorrufen (Ferroschlorid.)

Ein Gemisch von 5 ccm Eisenchloridlösung, 20 ccm Wasser und Ammoniakflüssigkeit im Überschusse muß ein farbloses Filtrat geben (Kupferfalze), das nach dem Ansäuern mit Essigsäure weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Kaliumferrozyanidlösung (Zink-, Kupferfalze) verändert wird. Wird eine Mischung von 2 ccm dieses Filtrats mit 2 ccm Schwefelsäure nach

dem Erkalten mit 100 cm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich zwischen den beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone bilden (Salpetersäure, salpetrige Säure). 5 cm des Filtrats dürfen nach dem Verdampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (Alkali-, Erdbalksalze).

Gehaltsbestimmung. Etwa 5 g Eisenchloridlösung werden in einem Meßkölbchen von 100 cm Inhalt genau gewogen und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. 5 cm dieser Mischung werden mit 2 cm Salzsäure und 1,5 g Kaliumjodid versetzt und in einem verschlossenen Glase 1 Stunde lang stehengelassen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes müssen für je 0,25 g Eisenchloridlösung 4,39 bis 4,61 cm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 9,8 bis 10,3 Prozent Eisen entspricht (1 cm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung = 0,005584 g Eisen, Stärkelösung als Indikator).

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

*Der Eisengehalt darf nunmehr innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Die Prüfungen wurden verbessert.*

**Geschichtliches.** Um das Jahr 1770 wurde die Aufmerksamkeit der Ärzte durch Looß und andere auf die kräftig styptische Wirkung des nur von den Chemikern gekannten oxydierten salzsauren Eisens gelenkt, jedoch war es besonders der Engländer Reid, der 1827 durch eine besondere Schrift den Heilwert der Eisenchloridlösung hervorhob und bekannter machte.

**Darstellung.** In der 6. Ausgabe des D. A. B. ist die Herstellungsvorschrift der Eisenchloridlösung in Fortfall gekommen. Da aber die Darstellung weder Schwierigkeiten noch einen großen materiellen Aufwand erfordert, möge hier die Vorschrift der 5. Ausgabe mitgeteilt und erläutert werden.

„1 T. Eisen wird mit 4 T. Salzsäure in einem geräumigen Kolben so lange gelinde erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Die Lösung nebst dem ungelösten Eisen wird alsdann noch warm auf ein gewogenes Filter gebracht, der Filtrückstand mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Auf je 100 T. gelöstes Eisen werden der Lösung 260 T. Salzsäure und 135 T. Salpetersäure hinzugefügt.

Die Mischung wird in einen etwa zur Hälfte gefüllten Glaskolben mit aufgesetztem Trichter im Wasserbade so lange erwärmt, bis sie eine rötlichbraune Farbe angenommen hat, und bis ein zur Probe herausgenommener Tropfen nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kaliumferrizyanidlösung nicht mehr sofort gebläut wird. Die Flüssigkeit wird dann in einer gewogenen Porzellanschale im Wasserbad eingedampft, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 T. darin enthaltenes Eisen 483 T. beträgt, und der Rückstand so oft mit Wasser verdünnt und wieder auf 483 T. eingedampft, bis sich beim Überschichten einer erkalteten Mischung von 2 cm der Flüssigkeit und 2 cm Schwefelsäure mit 1 cm Ferrosulfatlösung zwischen den beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone mehr bildet. Alsdann wird die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit Wasser bis zum zehnfachen Betrage des Gewichts des darin gelösten Eisens verdünnt.“

Bei Verwendung von Eisendraht muß dieser zuvor mit Fließpapier abgerieben werden, weil er gewöhnlich mit mineralischen Fetten berieben in den Handel kommt. Dann ist wesentlich, daß das Eisen der Säure im Überschuß dargeboten wird, damit nur Eisen und nicht die das Eisen verunreinigenden Metalle in Lösung übergehen. Der Draht wird, in kleine Bündel zusammengebogen, in die Säure gegeben. Bei Anwendung von Eisendrehspänen ist die Säure nach und nach aufzugießen, weil die Auflösung in diesem Falle unter starkem Schäumen vor sich geht.

Um sich die Arbeit leicht zu machen, übergieße man etwa 125 T. Eisen mit 525 T. der 25prozentigen Salzsäure. Wird davon der Kolben nur zu  $\frac{1}{3}$  gefüllt, so gibt man bei Draht und Nägeln die Säure auf einmal zum Eisen. Ist der Kolben bis zur Hälfte seines Bauches gefüllt, so gießt man die Säure in 2 Anteilen mit 2stündiger Zwischenzeit hinzu. Die Lösung geschieht am besten in einem langhalsigen Kolben, dessen Öffnung mit einem Trichter lose bedeckt ist. Gegen Ende der Reaktion erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade an einem Ort, an dem die entweichenden, oft unangenehm riechenden Gase nicht belästigen und namentlich sich nicht entzünden können. Vorsicht! Da die Lösung des Eisens in reiner Salzsäure zu erfolgen hat, ist die Gefahr der Bildung von Arsenwasserstoff ausgeschlossen.

Nachdem die Salzsäure mit Eisen gesättigt ist, wird die warme Lösung in ein tariertes, zuvor mit Wasser genäßtes Filter gegeben und der Eisenrest mit dem letzten Teile der Lösung, zuletzt mit etwas destilliertem Wasser, in das Filter gespült. Es darf jedenfalls weder von der Eisenlösung noch von den ungelösten Eisenresten, so mühsam auch ihr Zusammenspülen sein mag, irgend etwas verloren gehen. Die Lösung ist warm zu filtrieren, denn in der erkalteten bilden sich mitunter Ferrochloridkristalle und scheiden sich ab. Das Filter wird mit warmem Wasser mit Hilfe einer Spritzflasche völlig ausgewaschen und dann mit seinem Inhalte ge-

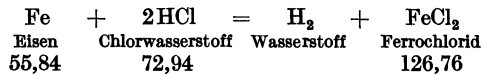
trocknet, um durch Nachwägen das Gewicht des gelösten Eisens zu erfahren. Wären gerade 100 T. Eisen gelöst worden, so sind dem Filtrate 260 T. Salzsäure und 135 T. Salpetersäure zuzusetzen. Wären nur 98 T. Eisen gelöst worden, so müßte der Zusatz berechnet werden,  $100:260 = 98 : x (= 254,8)$  und  $100:145 = 98 : x (= 132,3)$ . Es wären in diesem Falle also 255 T. Salzsäure und 133 T. Salpetersäure hinzuzusetzen.

Man gibt das Filtrat, die Ferrochloridlösung, in einem Glaskolben, der bis zu  $\frac{2}{5}$  damit angefüllt sein kann, mit nicht zu langem Halse, setzt zur Überführung in Ferrichlorid die vorgeschriebenen Mengen Salzsäure und Salpetersäure hinzu, verschließt die Kolbenöffnung mit einem Glastrichter und erhitzt im Wasserbade. Die hierbei freiwerdenden Dämpfe und Gase hüte man sich einzusatmen. Zur Prüfung, ob die Oxydation der Ferrochloridlösung beendet ist, bereite man sich eine sehr verdünnte Lösung eines oberflächlich abgewaschenen Kristalls von Kaliumferrizyanid. In diese läßt man einige Tropfen des Kolbeninhaltes fallen. Zeigt sich nicht sofort eine Blaufärbung, so ist die Überführung des Ferrochlorides in Ferrichlorid vollständig.

Das wiederholte Abdampfen, wie es das Arzneibuch vorschreibt, hat den Zweck, den vorhandenen Überschuß von Salpetersäure (freiem Chlor und Oxyden des Stickstoffs), und die vorhandene freie Salzsäure zu entfernen. Dieser Zweck wird im wesentlichen erreicht, zugleich aber werden kleine Mengen Ferrichlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Ferrihydroxyd verwandelt, so daß die von Salpetersäure und freier Salzsäure befreite Ferrichloridlösung schließlich etwas Ferrioxychlorid enthält. Indessen verfolgt die Vorschrift die Absicht, eine Ferrichloridlösung darzustellen, die keinesfalls freie Salzsäure, Salpetersäure, freies Chlor oder Oxyde des Stickstoffs enthält, während ein geringer Gehalt an Ferrioxychlorid als weniger störend mit in Kauf genommen wird. Aus diesem Grunde darf auch der Liquor nicht nach anderen Verfahren, etwa durch Auflösen von Eisenchlorid in Wasser, hergestellt werden. Hat der Versuch gezeigt, daß die Lösung Salpetersäure nicht mehr enthält, so dampft man, wenn nötig, nochmals ein und verdünnt den noch heißen Rückstand mit so viel Wasser, daß das Gesamtgewicht das 10fache der angewendeten Eisenmenge beträgt, und die Dichte 1,275—1,285 ist.

**Vorgang.** Die bei der Darstellung sich abspielenden Vorgänge sind folgende:

1. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Eisen wird dieses unter Entwicklung von Wasserstoff zu Ferrochlorid,  $\text{FeCl}_2$ , gelöst:

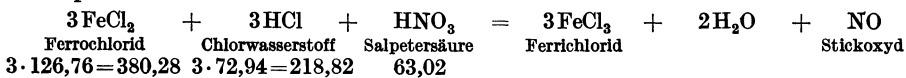


Nach der Gleichung:

$$55,84 : 72,94 = 100 : x; \quad x = 130,6$$

findet man, daß zum Auflösen von 100 T. Eisen = rund 130 T. Chlorwasserstoff (HCl) oder ( $4 \times 130$ ) 520 T. der officinellen Salzsäure erforderlich sind.

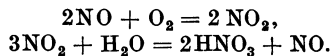
Die Oxydation des Ferrochlorids ( $\text{FeCl}_2$ ) zu Ferrichlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) geschieht mittels Salzsäure und Salpetersäure:



100 T. Eisen liefern rund 227 T. Ferrochlorid und verbrauchen nach der Gleichung:

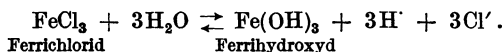
$$380,28 : 63,02 = 227 : x; \quad x = 37,6$$

zur Oxydation = 37,6 T.  $\text{HNO}_3$  oder ( $4 \cdot 37,6$ ) = 150,4 T. der officinellen Salpetersäure. Nach dem D. A. B. 5 wurden nur 135 T. Salpetersäure angewandt. Der Grund hierfür ist der, daß man tatsächlich auch mit dieser Menge auskommt, weil 1. von Ferrochlorid kleine Anteile schon durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden, und 2. Stickoxyd als Zerfallprodukt der Salpetersäure durch den Sauerstoff der Luft zum Teil zu Stickstoffdioxyd regeneriert wird, das mit Wasser Salpetersäure bildet:



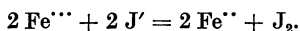
**Eigenschaften.** Der Dichte der officinellen Eisenchloridlösung von 1,275—1,285 entspricht ein Gehalt von 9,8—10,3 Prozent Eisen. Die Lösung ist fast ohne Chlor- und Salzsäuregeruch und von gelbbrauner Farbe. Sie enthält in der Hauptsache die Ionen  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Cl}'$ . Die wässrige Lösung reagiert sauer, weil sie wegen der schwach basischen Eigenschaften des Ferrihydroxyds hydrolytisch gespalten ist. Die Hydrolyse nimmt mit steigender Verdünnung und steigender Temperatur zu, und es tritt mehr und mehr die rotbraune Farbe des Eisenhydroxyds

auf. Dieser Prozeß spielt sich schon bei der Darstellung infolge des Eindampfens ab, beim Abkühlen kehrt er sich um:



Unverändertes Eisenchlorid hält dieses Ferrihydroxyd in kolloider Lösung, oder es bildet sich, wie das Arzneibuch die Reaktion auffaßt, aus beiden Eisenoxychlorid (s. *Liqu. ferr. dialys.*) Bei der Dialyse tritt Salzsäure durch das Kolloidfilter, und kolloides Eisenhydroxyd bleibt zurück. Tages- und besonders direktes Sonnenlicht wirken reduzierend unter Sauerstoffentwicklung ein: Ferrichlorid zerfällt in Ferrochlorid und Chlor. Da Ferrihydroxyd von Ferrichloridlösung kolloid gelöst wird, ist erklärlich, daß eine Ferrichloridlösung auf Zusatz von wenig Ätzalkali kein Ferrihydroxyd ausscheidet, oder daß das ausgeschiedene beim Schütteln wieder in Lösung übergeht.

Durch einen Überschuß von ätzenden Basen (NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> usw.), auch von Ammoniak wird aus der Eisenchloridlösung Ferrihydroxyd gefällt. Durch Zufügung genügender Mengen Natriumazetat zur Ferrichloridlösung entsteht eine rote Lösung von Ferriazetat bzw. komplexen Eisen-Essigsäureverbindungen, die in der Hitze Niederschläge von basischen Ferriazetaten gibt. — Ferrichlorid setzt aus Alkalijodiden Jod in Freiheit:



**Volumengewichtstafel der Lösungen des wasserfreien und kristallisierten Ferrichlorids.**  
Temperatur 17,5° (nach Hager).

Spez. Gewicht	Proz. FeCl <sub>3</sub>	Proz. FeCl <sub>3</sub> + 6 H <sub>2</sub> O	Spez. Gewicht	Proz. FeCl <sub>3</sub>	Proz. FeCl <sub>3</sub> + 6 H <sub>2</sub> O	Spez. Gewicht	Proz. FeCl <sub>3</sub>	Proz. FeCl <sub>3</sub> + 6 H <sub>2</sub> O
1,670	60	100,0	1,415	40	66,6	1,180	20	33,3
1,659	59	98,2	1,403	39	64,9	1,170	19	31,6
1,648	58	96,4	1,390	38	63,2	1,160	18	29,9
1,646	57	94,8	1,376	37	61,5	1,150	17	28,3
1,624	56	93,2	1,364	36	59,9	1,140	16	26,6
1,612	55	91,5	1,352	35	58,2	1,131	15	24,9
1,600	54	89,8	1,340	34	56,6	1,123	14	23,3
1,587	53	88,2	1,328	33	54,9	1,113	13	21,6
1,573	52	86,4	1,316	32	53,2	1,104	12	19,9
1,560	51	84,8	1,304	31	51,6	1,095	11	18,3
1,547	50	83,2	1,292	30	49,9	1,087	10	16,6
1,533	49	81,5	1,280	29	48,2	1,078	9	14,9
1,520	48	79,9	1,268	28	46,6	1,069	8	13,3
1,507	47	78,2	1,256	27	44,9	1,060	7	11,6
1,494	46	76,5	1,245	26	43,2	1,051	6	9,9
1,481	45	74,9	1,234	25	41,6	1,042	5	8,3
1,469	44	73,2	1,223	24	39,9	1,033	4	6,6
1,454	43	71,6	1,212	23	38,3	1,025	3	4,9
1,441	42	69,9	1,202	22	36,6	1,016	2	3,3
1,428	41	68,3	1,191	21	34,9	1,008	1	1,6

Das spez. Gewicht der Lösungen vermehrt oder vermindert sich zwischen 8°—24° bei Ab- und Zunahme der Temperatur um 1° bei einem Gehalt an wasserfreiem Chlorid

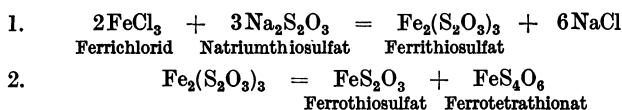
von 50—60 Proz. durchschn. um 0,0008	von 30—39 Proz. durchsch. um 0,0005
„ 45—49 „ „ „ 0,0007	„ 20—29 „ „ „ 0,0004
„ 40—44 „ „ „ 0,0006	„ 10—19 „ „ „ 0,0003

**Prüfung.** Für die Beurteilung der Reinheit des Präparates ist schon dessen äußere Beschaffenheit von Wichtigkeit. Eisenchloridlösung sei gelbbraun, nicht dunkelbraun; sie sei ferner klar, rieche weder nach Chlor noch intensiv nach Chlorwasser und zeige die Dichte 1,257 bis 1,285. Die Identität ergibt sich daraus, daß das Präparat noch in starker Verdünnung durch Silbernitratlösung weiß, durch Kaliumferrozyanidlösung dunkelblau gefällt wird. Im übrigen ist zu den Prüfungen folgendes hinzuzufügen.

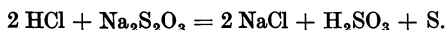
Freies Chlor macht aus Jodzinkstärkelösung Jod frei, das die Stärke blau färbt. Man achte bei dieser Probe darauf, daß nichts von der Eisenchloridlösung auf das Papier kommt.



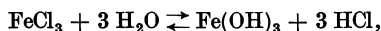
Zum Nachweis von freier Salzsäure (und Eisenoxychlorid) mischt man Ferrichlorid mit Natriumthiosulfatlösung, dadurch entsteht zunächst unter Violettfärbung der Flüssigkeit Ferrithiosulfat  $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ . Beim Erhitzen geht dieses dann in farbloses Ferrothiosulfat  $\text{FeS}_2\text{O}_3$  und Ferrotetrathionat  $\text{FeS}_4\text{O}_6$  über:



So würde die Reaktion verlaufen, wenn die Eisenchloridlösung neutral reagierte. Vorhandenes Eisenoxychlorid würde eine Abscheidung von Eisenhydroxyd hervorrufen, vorhandene freie Säure das Eisenhydroxyd lösen oder das Natriumthiosulfat unter Abscheidung von Schwefel zersetzen:



Nun ist aber die Eisenchloridlösung bis zu einem gewissen Grade hydrolytisch gespalten:



so daß stets etwas freie Säure vorhanden ist. Das Arzneibuch will demnach durch diese Prüfung nur ausschließen, daß zuviel freie Säure vorhanden ist. Geht man bei der Prüfung von einem Präparat aus, das gerade die richtige Chlorionkonzentration besitzt, so treten tatsächlich die vom Arzneibuch verlangten Erscheinungen ein: Es scheiden sich einerseits nur „einige“ Flöckchen Eisenhydroxyd aus, die vorhandene freie Säure ist andererseits nicht imstande, Schwefel auszuscheiden.

Zu der Prüfung auf Arsenverbindungen, die mit Natriumhypophosphitlösung durchgeführt wird, ist zu bemerken, daß sie unsicher ist, da das Ferriion  $\text{Fe}^{+++}$  von der unterphosphorigen Säure nur schwer zum Ferroion  $\text{Fe}^{++}$  reduziert wird. Eindeutig verläuft die Reaktion, wenn man ein Körnchen kristallisiertes Zinnchlorür oder eine Spur Kaliumjodid zusetzt. Das letztere ist vorzuziehen, da Kaliumjodid fast immer arsenfrei ist.

Prüfung auf Ferrochlorid. Bekanntlich bildet Kaliumferrizyanidlösung eine blaue Färbung nur mit Ferrosalzen, die hier nicht vorhanden sein sollen. Zur Ausführung sei folgendes bemerkt:

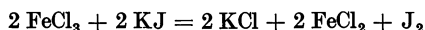
1. Man vergesse nicht, die Kristalle von  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  vor der Auflösung in Wasser abzuspülen, da sie häufig oberflächlich zu  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  reduziert sind.

2. Es kommt hier auf die Menge des zugesetzten Reagens an. Man wende deshalb stets etwa 10 Tropfen an.

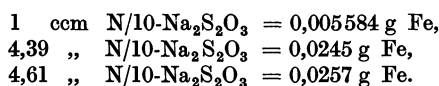
3. Tritt eine grüne Farbe auf, so ist diese schon unzulässig, da sie als Mischfarbe von blau und gelb bereits eine unerlaubte Menge Ferrosalz anzeigt.

Kupfersalze geben sich in dem ammoniakalischen Filtrat durch eine blaue Farbe (Bildung des komplexen Kupriammoniumkations  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ ) zu erkennen. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure tritt durch Kaliumferrozyanidlösung bei Gegenwart von Kupfersalzen eine rötliche Färbung (Kupferferrozyanid), bei Gegenwart von Zinksalzen eine weiße Trübung (Zinkferrozyanid) auf.

**Gehaltsbestimmung.** Die Eisenbestimmung entspricht den Gehaltsbestimmungen der übrigen Eisenpräparate (vgl. die ausführliche Erläuterung bei Ferrum carbonicum cum Saccharo). Da in der Eisenchloridlösung bereits ein Ferrisalz vorliegt, fällt die Oxydation mit Kaliumpermanganat weg. Man titriert die braune Jodlösung in einer Glasstöpselflasche mit Natriumthiosulfatlösung bis zur weingelben Färbung, setzt dann erst Stärkelösung hinzu und titriert bis zur Entfärbung. Nach der Umsetzungsgleichung:



entspricht 1 Atom Eisen = 1 Atom Jod, und dieses wieder ist äquivalent 1 Mol. Natriumthiosulfat. Folglich:



Da zur Titration 0,25 g des Präparates verwendet wurden, entspricht das Ergebnis einem Gehalt von 9,8—10,3 Prozent Eisen.

Zur Gehaltsbestimmung ist zu bemerken: Die Eisenchloridlösung (5 g) läßt sich nicht mit der erforderlichen Genauigkeit auf der Rezepturwaage abwägen. Man tariert deshalb den Meßkolben auf der analytischen Waage, füllt auf der Rezepturwaage etwa 5 g Eisenchloridlösung hinein,

wägt auf der analytischen Waage nach und geht bei der Berechnung von dieser Gewichtsmenge aus. — Nach Ziffer 22d der Allgemeinen Bestimmungen ist zur Titration die Feinbürette zu verwenden.

**Anwendung.** Eisenchloridlösung wird innerlich kaum, äußerlich gelegentlich zur Blutstillung, in der Hauptsache zur Herstellung von galenischen Eisenpräparaten verwendet. Mit Eisenchloridlösung getränktes und dann bei mittlerer Temperatur, also ohne alle Wärmeanwendung getrocknetes Fließpapier liefert eine *Charta styptica*, damit getränkter Feuerschwamm eine *Spongia styptica* (*hemostatique de trousse*), die zum Stillen des Blutes bei frischen Wunden Anwendung finden. *Liquueur du docteur Pravaz* ist eine Ferrichloridlösung von 1,245 spez. Gewicht. Man benutzte die Ferrichloridlösung auch als Desinfektionsmittel der Wunden.

Der äußere Gebrauch der Eisenchloridlösung wird immer mehr eingeschränkt, da das Eisenchlorid zu stark ätzt und solche Wunden leicht infiziert werden können. Ganz absolet ist die Verwendung zu Gurgelungen bei Diphtherie; auch die Einspritzung in Angiome (Blutgeschwülste) wird wohl kaum mehr geübt.

Eisenchlorid verträgt sich nicht mit Natriumbikarbonat, Tannin, gerbstoffhaltigen Aufgüssen, Schleimen, Gummi arabicum, Opium, Morphin, Secale cornutum, Ergotin, Eiweißstoffen, Quecksilbersalzen, Arsenik, Brechweinstein, Schwefelantimon usw.

## Liquor Kali caustici — Kalilauge.

Syn.: Kalium hydricum solutum. Lixivium causticum.

Gehalt 14,8 bis 15 Prozent Kaliumhydroxyd (KOH, Mol.-Gew. 56,11).

Kalilauge ist klar, farblos und bläut Lackmuspapier stark. Eine Mischung von gleichen Teilen Kalilauge und Wasser gibt nach dem Übersättigen mit Weinsäurelösung einen weißen, kristallinischen Niederschlag.

Dichte 1,135 bis 1,137.

Kalilauge muß nach dem Kochen mit 4 Teilen Kaltwasser ein Filtrat geben, das beim Eingießen in überschüssige Salpetersäure keine Gasblasen entwickelt (unzulässige Menge Kohlenäure). Mit 5 Teilen Wasser verdünnte Kalilauge darf nach dem schwachen Übersättigen mit verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht verändert werden (Schwermetallsalze); nach dem Übersättigen mit Salpetersäure darf sie weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) sofort verändert, noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) mehr als opalisierend getrübt werden. Wird eine Mischung von 2 ccm der mit verdünnter Schwefelsäure übersättigten Kalilauge und 2 ccm Schwefelsäure nach dem Erkalten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich zwischen den beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone bilden (Salpetersäure). Kalilauge darf nach dem Übersättigen mit Salzsäure durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit innerhalb 2 Stunden höchstens opalisierend getrübt werden (Tonerde, Kieselsäure).

Gehaltsbestimmung. Etwa 5 g Kalilauge werden genau gewogen und mit etwa 20 ccm Wasser versetzt. Zum Neutralisieren dieser Mischung müssen für je 5 g Kalilauge 13,2 bis 13,4 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Gehalte von 14,8 bis 15 Prozent Kaliumhydroxyd entspricht (1 ccm Normal-Salzsäure = 0,05611 g Kaliumhydroxyd, Methylorange als Indikator).

### Vorsichtig aufzubewahren.

Sachlich unverändert.

**Darstellung.** In den meisten Apotheken ist der Bedarf an Kalilauge nur gering, daher empfiehlt es sich, diese kleinen Mengen aus festem Kaliumhydroxyd darzustellen:

Man übergießt in diesem Falle 20 T. festes Kaliumhydroxyd (*Kali causticum alcohole depuratum*), die etwas über 15 T. KOH enthalten, in einer Flasche mit 80 T. Wasser. Unter erheblicher Selbsterwärmung vollzieht sich die Auflösung. Man läßt die Lösung wohlverstopft an einem warmen Orte einige Tage absetzen, gießt sie dann durch ein Bäuschchen Glaswolle (in Ermangelung dessen auch durch Asbest) und bringt sie schließlich durch Verdünnen mit Wasser auf die geforderte Dichte. Man kann auch so vorgehen, daß man eine hochkonzentrierte Lauge (1 + 1 oder 1 + 2) herstellt oder einkauft und von diesem Vorrat jeweils dem Verbrauch angemessene Mengen verdünnt. Hochkonzentrierte Lauge zieht zwar auch Kohlensäure aus der Luft an, ist aber ein schlechtes Lösungsmittel für das entstehende Karbonat.

Über die Darstellung der Kalilauge in der Technik s. unter Kali causticum fusum.

**Eigenschaften.** Kalilauge ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem eigentümlichen Laugengeruche und ätzendem Geschmacke. Sie ist eine der stärksten Basen und gibt mit Weinsäurelösung allmählich einen kristallinischen Niederschlag von Weinstein (Reaktion auf Kaliumion). Im übrigen besitzt sie alle chemischen Eigenschaften des Kaliumhydroxyds.

**Volumengewichtstafel der Kalilauge.**  
Temperatur 15°

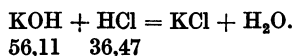
Proz. KOH	Spez. Gewicht	Proz. KOH	Spez. Gewicht	Proz. KOH	Spez. Gewicht	Proz. KOH	Spez. Gewicht
1	1,008	14	1,130	27	1,259	40	1,399
2	1,018	15	1,140	28	1,270	41	1,410
3	1,027	16	1,149	29	1,280	42	1,422
4	1,036	17	1,159	30	1,290	43	1,433
5	1,045	18	1,169	31	1,301	44	1,444
6	1,054	19	1,179	32	1,312	45	1,456
7	1,064	20	1,188	33	1,322	46	1,467
8	1,073	21	1,199	34	1,333	47	1,479
9	1,082	22	1,208	35	1,344	48	1,491
10	1,092	23	1,218	36	1,355	49	1,502
11	1,101	24	1,228	37	1,366	50	1,514
12	1,111	25	1,239	38	1,377		
13	1,120	26	1,249	39	1,388		

**Prüfung.** Die einzelnen Prüfungen richten sich gegen einen zu hohen Gehalt an Kaliumkarbonat, -sulfat, -chlorid, -nitrat, an Schwermetallsalzen sowie an Tonerde und Kieselsäure, alles Verunreinigungen, auf die auch *Kali causticum fusum* geprüft wird. Hier sei nur der zu bestimmende Gehalt an  $K_2CO_3$  und KOH näher erläutert.

Ein gewisser Gehalt an Kaliumkarbonat ist gestattet, und zwar so viel, als von dem in 4 T. Kalkwasser vorhandenen Kalziumhydroxyd gebunden wird. Mischt man 10 g Kalilauge mit 40 g Kalkwasser, so hat man in diesem mindestens 0,06 g  $Ca(OH)_2$ , die 0,0356 g Kohlenensäure  $CO_2$ , entsprechend 0,112 g Kaliumkarbonat zu binden vermögen. Für 100 g Kalilauge ist also ein Gehalt von 1,12 g  $K_2CO_3$  erlaubt.

**Gehaltsbestimmung.** Das Arzneibuch verlangt, daß zum Neutralisieren von 5 g Kalilauge 13,2—13,4 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, „was einem Gehalte von 14,8 bis 15 Prozent Kaliumhydroxyd entspricht“. Diese Angabe entspricht aber nicht ganz den wahren Verhältnissen, da der erlaubte Gehalt von 1,12 Prozent Kaliumkarbonat als Kaliumhydroxyd mit berechnet wird. Man wird also einen Verlust der Lauge an Kaliumhydroxyd durch Aufnahme von Kohlenensäure oder von Kieselsäure aus den Gefäßwandungen durch einfache Neutralisationstiteration nicht feststellen können.

Kalilauge setzt sich mit Salzsäure nach der Gleichung um:



1 Grammäquivalent HCl = 1000 ccm Normal-Salzsäure = 1 Grammäquivalent KOH = 56,11 g KOH.

Daher:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ ccm Normal-Salzsäure} = 0,05611 \text{ g KOH,} \\ \text{a) } 13,2 \text{ „ „ „} = 0,7407 \text{ g KOH,} \\ \text{b) } 13,4 \text{ „ „ „} = 0,7519 \text{ g KOH.} \end{array}$$

Daraus ergibt sich bei Anwendung von 5 g Kalilauge nach den Gleichungen:

$$\begin{array}{ll} \text{a) } 5 : 0,7407 = 100 : x & \text{b) } 5 : 0,7519 = 100 : x \\ x = 14,81 & x = 15,04 \end{array}$$

ein Gehalt der Kalilauge an KOH von rund 14,8—15 Prozent.

**Aufbewahrung.** Da Kalilauge Korkstopfen zerstört und auch in Berührung mit Kork braun gefärbt wird, so bewahre man sie in Flaschen mit Glasstopfen auf. Um deren Einkitten zu verhindern, bestreiche man die Glasstopfen schwach mit Paraffinsalbe. Gute Kautschukstopfen eignen sich zwar auch als Verschuß, sie werden aber leicht schlüpfrig und springen dann ohne äußere Veranlassung bzw. schon infolge geringer Ausdehnung der im Gefäße eingeschlossenen Luft aus dem Halse heraus. Da Kalilauge außerdem begierig Kohlenensäure aus der Luft anzieht, ist die Aufbewahrung in möglichst vollgefüllten Flaschen zweckmäßig.

**Anwendung.** Die Kalilauge wird arzneilich nur äußerlich zu Ätzungen (s. b. Kalium causticum) und eventuell zu hautreizenden Bädern benutzt.

## Liquor Kalii acetici — Kaliumazetatlösung.

Gehalt 33,3 Prozent Kaliumazetat ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{K}$ , Mol.-Gew. 98,12).

Verdünnte Essigsäure . . . . . 34 Teile

Kaliumbikarbonat . . . . . etwa 17 Teile.

Der verdünnten Essigsäure wird die Hauptmenge des Kaliumbikarbonats allmählich zugesetzt; die Lösung wird zum Sieden erhitzt und hierauf noch mit so viel Kaliumbikarbonat versetzt, daß eine Probe der Lösung, mit der doppelten Menge abgekochtem Wasser versetzt, Lackmuspapier schwach bläut. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Wasser auf die vorgeschriebene Dichte verdünnt.

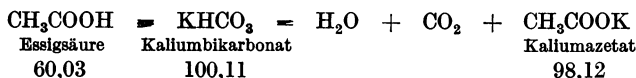
Kaliumazetatlösung ist klar und farblos, bläut Lackmuspapier schwach, verändert Phenolphthaleinpapier aber nicht. Sie gibt nach Zusatz von Weinsäurelösung einen weißen, kristallinischen Niederschlag; nach Zusatz von Eisenchloridlösung färbt sie sich tiefrot.

Dichte 1,172 bis 1,176.

Kaliumazetatlösung darf nicht brenzlich riechen (Teerbestandteile) und darf, mit 4 Teilen Wasser verdünnt, durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht verändert werden (Schwermetallsalze). Die mit 4 Teilen Wasser verdünnte Kaliumazetatlösung darf nach dem Ansäuern mit 1 cem Salpetersäure durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert und durch Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens opalisierend getrübt werden.

*Sachlich bis auf die Angaben der Reaktion unverändert.*

**Darstellung.** Kaliumazetatlösung erhält man durch Neutralisieren von Essigsäure mit Kaliumbikarbonat:



Das Kaliumbikarbonat durch reines Kaliumkarbonat zu ersetzen, wäre nicht rationell, weil dieses erst aus dem ersten gewonnen werden müßte. Pottasche kann der in ihr enthaltenen Verunreinigungen halber nicht verwendet werden. Wegen der sehr lebhaften Kohlensäureentwicklung nehme man die Bereitung in einer sehr geräumigen Porzellanschale vor.

34 T. verdünnte Essigsäure enthalten 10 T. Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) und verbrauchen zu ihrer Neutralisation nach obiger Formel etwa 17 T. Kaliumbikarbonat. Die Reaktionsflüssigkeit soll keine freie Essigsäure enthalten. Um dies mit Hilfe von Lackmuspapier feststellen zu können, muß zunächst die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben werden, denn auch Kohlensäure rötet den Lackmusfarbstoff. Da die verdünnte Essigsäure in ihrer Zusammensetzung nicht ganz konstant ist, so empfiehlt es sich, zunächst nur 16 Teile zuzusetzen und die Reaktion festzustellen. Dann erst neutralisiere man durch weitere Gaben von Kaliumbikarbonat.

Um mit Lackmuspapier prüfen zu können, muß man die Kaliumazetatlösung mit dem 2fachen Volumen Wasser verdünnen, da konzentrierte essigsaure Alkalisalzlösungen unsicher auf Lackmus einwirken. Man stellt die Lösung so ein, daß sie schwach alkalisch gegen Lackmuspapier reagiert, hingegen nicht alkalisch gegen Phenolphthaleinpapier. Der Zweck dieser doppelten Prüfung ergibt sich aus der Tatsache, daß das Umschlagsintervall für Lackmus bei  $p_H = 6-8$ , für Phenolphthalein bei  $p_H = 8-10$  liegt. Die alkalische Reaktion gegen Lackmus gewährleistet also Abwesenheit von überschüssiger Säure, die nicht alkalische gegen Phenolphthalein die Abwesenheit überschüssigen Kaliumkarbonats. Man filtriert nötigenfalls und stellt durch Zufügen von Wasser auf die geforderte Dichte ein.

**Prüfung.** Teerbestandteile, die aus unreiner Essigsäure herrühren könnten, bedingen einen brenzlichen Geruch, den man besonders beim Erwärmen wahrnimmt. Bei Verwendung officineller Essigsäure, die mit Kaliumpermanganat geprüft ist, darf dieser Geruch nicht auftreten. Die Teerbestandteile entstammen ungenügend gereinigter Holzessigsäure, die aber heute kaum noch im Handel angetroffen werden dürfte. — Zur Prüfung auf Schwermetalle, Sulfate und Chloride soll die Lösung jetzt mit 4 T. Wasser verdünnt werden.

**Aufbewahrung.** In nicht zu großen, sorgfältig verstopften und möglichst gefüllten Gefäßen hält sich Kaliumazetatlösung lange Zeit gut. Bei mangelhafter Aufbewahrung (schlechtem Verschuß) kann Auftreten von Pilzvegetationen erfolgen. Zugleich tritt alkalische Reaktion ein, da das Kaliumazetat zu Kaliumkarbonat abgebaut wird. Auf diesen Umstand ist zu achten, weil das Präparat gelegentlich mit Fruchtsäften zusammen verordnet wird, mit denen je nach der Reaktion der Kaliumazetatlösung verschiedene Färbungen auftreten. Man wird daher die Kaliumazetatlösung zweckmäßig in zuvor im Trockenschrank sterilisierte, dem Verbrauch angemessene

Glasflaschen aus alkalifreiem Glase füllen und sie dann samt Inhalt im strömenden Wasserdampf nochmals sterilisieren.

**Anwendung.** Die Kaliumazetatlösung wird häufig als mildes, die Harnsekretion anregendes Mittel gebraucht, besonders, wenn die Nierensekretion infolge von Kreislaufstörungen stockt, mit Digitalis zusammen.

## Liquor Kalii arsenicosi — Fowler'sche Lösung.

### Liquor arsenicalis Fowleri P. I.

Syn.: Solutio arsenicalis Fowleri. Solutio Fowleri.

Gehalt 0,99 bis 1 Prozent arsenige Säure ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , Mol.-Gew. 395,84).

Arsenige Säure . . . . .	1 Teil
Kaliumbikarbonat . . . . .	1 Teil
Lavendelspiritüs . . . . .	3 Teile
Weingeist . . . . .	12 Teile
Wasser . . . . .	nach Bedarf.

Die arsenige Säure wird mit dem Kaliumbikarbonat und 2 Teilen Wasser bis zur völligen Lösung erhitzt; der Lösung werden 50 Teile Wasser, hierauf der Lavendelspiritüs sowie der Weingeist und dann so viel Wasser hinzugesetzt, daß das Gesamtgewicht 100 Teile beträgt.

Fowler'sche Lösung ist klar, farblos, bläut Lackmuspapier und gibt nach Zusatz von Salzsäure im Überschuße mit Natriumsulfidlösung eine gelbe Fällung.

Fowler'sche Lösung darf durch Zusatz von Salzsäure nicht verändert werden (Arsentrisulfid) und muß nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung einen blaßgelben, darf aber keinen rotbraunen Niederschlag geben (Arsensäure).

**Gehaltsbestimmung.** Etwa 5 g Fowler'sche Lösung werden genau gewogen, mit 2 g Natriumbikarbonat, 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Stärkелösung versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung titriert. Je 5 g Fowler'sche Lösung müssen hierbei 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung entfärben, während nach weiterem Zusatz von höchstens 0,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung bleibende Blaufärbung eintreten muß, was einem Gehalte von nicht weniger als 0,99 und nicht mehr als 1 Prozent arseniger Säure entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung = 0,004948 g arsenige Säure, Stärkелösung als Indikator).

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,5 g. Größte Tagesgabe 1,5 g.**

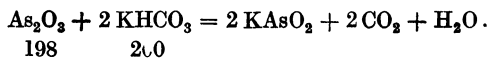
*Im wesentlichen unverändert.*

**Geschichtliches.** Arsenik fand in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts in England nur geringe Verwendung zum innerlichen Gebrauche, während die äußere Anwendung allerdings schon Avicenna bekannt gewesen ist. Als jedoch durch den Apotheker und Arzt Thomas Fowler der Arsenik gegen eine Reihe schwerer Erkrankungen, namentlich gegen Fieber, empfohlen und eingeführt worden war (*Medicinal reports on the effects of arsenic in the cure of agues, remittent fevers and periodic headach* 1786) wurde der medizinische Gebrauch des Arseniks ein um so allgemeinerer, als man damals nur die teure Chinarinde als Fiebermittel besaß.

**Darstellung.** Die Auflösung der arsenigen Säure und des Kaliumbikarbonats mit nicht mehr als 2 T. Wasser bewirkt man am besten in einem kleinen Kölbchen über niedriger, direkter Flamme. Sobald auch das Pulver, das sich an den Wandungen des Glases heraufgesogen hat, durch Umschwenken in Lösung gegangen ist, fügt man 40 T. Wasser zu, läßt hierauf erkalten und setzt schließlich das übrige hinzu.

Der Alkoholzusatz soll die Haltbarkeit der Lösung erhöhen, da ohne ihn die Fowler'sche Lösung bei längerer Aufbewahrung einen Teil ihres Arsengehaltes verlieren kann (Bildung von Arsenwasserstoff durch Pilzvegetation).

Der chemische Vorgang ist in der einfachsten Darstellung folgender: Arsenige Säure und Kaliumbikarbonat vereinigen sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser zu Kaliummetarsenit:



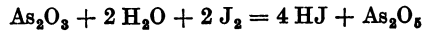
Nach der Gleichung  $198 : 200 = 1 : x$ ;  $x = 1,01$  genügen zur Sättigung von 1 T. arseniger Säure 1 T. Kaliumbikarbonat, wie es das Arzneibuch auch vorschreibt. Doch ist durchaus noch nicht sicher, in welcher Form das Arsen im Liquor Kalii arsenicosi vorliegt. Im allgemeinen wird das

Kaliummetarsenit angenommen:  $\text{As} \begin{matrix} \text{O} \\ \swarrow \text{OK} \\ \searrow \text{OK} \end{matrix}$ ; andere Autoren glauben Kaliumorthoarsenit  $\left( \text{As} \begin{matrix} \text{OK} \\ \swarrow \text{OK} \\ \searrow \text{OK} \end{matrix} \right)$  festgestellt zu haben; auch das Vorliegen eines sauren Metarsenits  $[\text{KH}(\text{AsO}_2)_2]$  wird diskutiert. Das Arzneibuch geht auf diese Frage nicht ein; es berechnet bei der Gehaltsbestimmung das Arsen als  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

**Prüfung.** Als Identitätsreaktionen hat das Arzneibuch die alkalische Reaktion, die von der hydrolytischen Spaltung des Kaliummetarsenits herrührt, und den Niederschlag von gelbem Arsentrisulfid durch Natriumsulfidlösung in saurer Lösung aufgenommen.

Als Verunreinigung der angewandten arsenigen Säure käme Arsentrisulfid in Frage, das in alkalischer Flüssigkeit löslich ist, durch Zusatz von Salzsäure aber ausfällt. — Die Prüfung auf Arsensäure, die sich in der Lösung durch Oxydation bilden kann, ist nötig, da ihre medizinische Wirkung eine andere ist, und da sie sich der unten angegebenen Arsenbestimmung entzieht. In neutraler Lösung gibt der Liquor einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ , bei Gegenwart von Arsensäure würde daneben noch rotbraunes arsensaures Silber  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  ausfallen.

**Gehaltsbestimmung.** Die Umsetzung der arsenigen Säure mit Jod in alkalischer Lösung, die in dem Artikel Acidum arsenicosum ausführlich erklärt ist, geschieht nach folgender Gleichung:



1 Grammolekel  $\text{As}_2\text{O}_3 = 197,92 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_3 = 4 \text{ Grammäquivalente Jod} = 4000 \text{ ccm Normal-Jodlösung.}$

Folglich:  $1000 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung} = \frac{19,792}{4} = 4,948 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_3$

a) 10 „  $\frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung} = 0,04948 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_3$

b) 10,1 „  $\frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung} = 0,0499748 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_3$

Da 5 g Fowlersche Lösung 10 ccm  $\frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung}$  entfärben sollen, so müssen sie wenigstens 0,04948 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder nach der Gleichung:

$$5 : 0,04948 = 100 : x, \quad x = \text{rund } 0,99$$

mindestens 0,99 Prozent  $\text{As}_2\text{O}_3$  enthalten. Da ferner der weitere Zusatz von 0,1 ccm  $\frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung}$  bleibende Blaufärbung der zugesetzten Stärkelösung bewirken soll, dürfen 10,1 ccm  $\frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung}$  nicht ganz gebunden werden, d. h. 0,0499748 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  nicht ganz vorhanden sein. Nach der Gleichung

$$5 : 0,0499748 = 100 : x, \quad x = \text{rund } 1$$

beträgt also der Höchstgehalt rund 1 Prozent.

Die Wägung der für die Gehaltsbestimmung erforderlichen Menge der Fowlerschen Lösung auf der Rezepturwaage genügt nicht. Man muß auf der analytischen Waage nachwägen und bei der Berechnung von dem auf diese Weise festgestellten Gewicht ausgehen. Hierbei werden natürlich nicht genau 5 g abzuwägen sein, so daß man also die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung}$ , die bei der gewogenen Menge Fowlerscher Lösung der vom Arzneibuch erwähnten 10 ccm Jodlösung entsprechen, erst errechnen muß, ehe man die Prüfung ausführt. Da 10 ccm  $\frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung}$  für 5 g Fowlersche Lösung anzuwenden sind, ist diese Rechnung sehr einfach; für  $x \text{ g}$  Fowlersche Lösung sind  $2x \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Normaljodlösung}$  zuzusetzen, ohne daß Blaufärbung auftreten darf.

**Anwendung** s. b. Acidum arsenicosum.

## Liquor Natri caustici — Natronlauge.

Syn.: Natrium hydricum solutum.

Gehalt 14,8 bis 15 Prozent Natriumhydroxyd ( $\text{NaOH}$ , Mol.-Gew. 40,01).

Natronlauge ist klar, farblos, bläut Lackmuspapier stark und färbt beim Erhitzen am Platinbraße die Flamme gelb.

Dichte 1,165 bis 1,169.

Natronlauge muß nach dem Kochen mit 4 Teilen Kaltwasser ein Filtrat geben, das beim Ein gießen in überschüssige Salpetersäure keine Gasblasen entwickelt (unzulässige Menge Kohlen säure). Mit 5 Teilen Wasser verdünnte Natronlauge darf nach dem schwachen Überfättigen mit verdünnter

Eisigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht verändert werden (Schwermetallsalze); nach dem Übersättigen mit Salpetersäure darf sie weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) sofort verändert, noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) mehr als opalisierend getrübt werden. Wird eine Mischung von 2 ccm der mit verdünnter Schwefelsäure übersättigten Natronlauge und 2 ccm Schwefelsäure nach dem Erkalten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich zwischen den beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone bilden (Salpetersäure). Natronlauge darf nach dem Übersättigen mit Salzsäure durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit innerhalb 2 Stunden höchstens opalisierend getrübt werden (Tonerde, Kieselsäure).

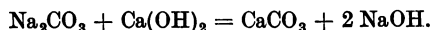
**Gehaltsbestimmung.** Etwa 5 g Natronlauge werden genau gewogen und mit etwa 20 ccm Wasser versetzt. Zum Neutralisieren dieser Mischung müssen für je 5 g Natronlauge 18,5 bis 18,8 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Gehalte von 14,8 bis 15 Prozent Natriumhydroxyd entspricht (1 ccm Normal-Salzsäure = 0,04001 g Natriumhydroxyd, Methylorange als Indikator).

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Sachlich unverändert.*

**Darstellung.** Natronlauge, Natriumhydroxyd oder Ätznatron gewinnt man in reiner Form durch Einwirkung von Wasserdampf bei niederen Temperaturen auf das Metall (Natriumhydroxyd ex metallo paratum).

Zur technischen Darstellung von Natriumhydroxyd verfährt man in der bei Kali causticum fusum angegebenen Weise, indem man Sodalösung mit gelöschtem Kalk kaustiziert:



Die klare Lauge wird abgehoben, eingedampft, wobei sich vorher  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl usw. abscheiden, und schließlich geschmolzen. Zur Reinigung setzt man 1 Prozent Natronsalpeter zu. Es werden dadurch Sulfide, Thiosulfat und Zyanide oxydiert, Eisen ausgefällt und ein farbloses Produkt erzielt. Der Stickstoff entweicht als solcher oder als Ammoniak, kleine Mengen bleiben als Nitrit zurück. Das so erhaltene Ätznatron ist meist recht unrein.

Die Ammoniak soda liefert beim Kaustizieren ein sehr reines Ätznatron. Man kann auch Soda, statt sie zu lösen, in fester Form mit Eisenoxyd glühen. Unter Entweichen von Kohlensäure bildet sich Natriumferrit  $\text{NaFeO}_2$ , das mit Wasser ausgelaugt in Eisenoxyd und Natronlauge zerfällt:  $2\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$ .

Ferner wird Natronlauge auch durch Elektrolyse von Kochsalzlösung dargestellt. Nach dem Ackerprozeß, der an den Niagarafällen ausgeführt wird, dient geschmolzenes Natriumchlorid als Elektrolyt und Blei als Kathode. Das Natrium legiert sich mit dem Blei, das in der Zelle in ständiger Zirkulation begriffen ist. In die Bleinatriumlegierung wird an einer geeigneten Stelle Dampf eingeblasen, der das Natrium in Natriumhydroxyd überführt und gleichzeitig die Bewegung des Bleis sichert. Das geschmolzene Natriumhydroxyd fließt von der Oberfläche des Bleis ab, und das Metall fließt in die Zelle zurück.

Größere Mengen Natronlauge im pharmazeutischen Laboratorium selbst darzustellen lohnt sich nicht. Kleinere Mengen, wie sie meist nur gebraucht werden, wird man durch Auflösen von Ätznatron in Wasser herstellen, wie dies bei *Liquor Kali caustici* beschrieben ist.

**Volumengewichtstafel der Natronlauge**  
bei 15° nach Pickering.

Proz. Gehalt an NaOH	Spez. Gewicht	Proz. Gehalt an NaOH	Spez. Gewicht	Proz. Gehalt an NaOH	Spez. Gewicht	Proz. Gehalt an NaOH	Spez. Gewicht
1	1,011	14	1,155	27	1,299	40	1,434
2	1,022	15	1,167	28	1,310	41	1,444
3	1,033	16	1,178	29	1,320	42	1,454
4	1,044	17	1,189	30	1,331	43	1,464
5	1,055	18	1,200	31	1,342	44	1,473
6	1,067	19	1,211	32	1,352	45	1,483
7	1,078	20	1,222	33	1,363	46	1,492
8	1,089	21	1,233	34	1,373	47	1,502
9	1,100	22	1,244	35	1,384	48	1,511
10	1,111	23	1,255	36	1,394	49	1,521
11	1,122	24	1,266	37	1,404	50	1,530
12	1,133	25	1,277	38	1,414		
13	1,144	26	1,288	39	1,424		

**Eigenschaften.** In ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften stimmt die Natronlauge, abgesehen von den durch die Verschiedenheit des K<sup>+</sup>-Ions und Na<sup>+</sup>-Ions bedingten Abweichungen, mit der Kalilauge überein, so daß für die Zwecke, bei denen es nur auf die Wirkung der Hydroxylionen ankommt, beide gebraucht werden können.

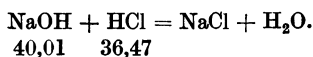
Zum Absorbieren von Kohlensäure zieht man die Kalilauge vor, weil das so entstehende Kaliumbikarbonat löslicher ist als Natriumbikarbonat. Ebenso lassen sich bei der Herstellung von Seifen beide Laugen nicht durch einander ersetzen (s. *Sapo medicatus*).

**Prüfung.** Die einzelnen Prüfungen richten sich gegen einen zu hohen Gehalt an Natriumkarbonat, -sulfat, -chlorid, -nitrat, an Schwermetallsalzen sowie an Tonerde und Kieselsäure, alles Verunreinigungen, auf die auch *Kali causticum fusum* geprüft wird (s. diesen Artikel). Hier sei nur der zu bestimmende Gehalt an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaOH näher erläutert.

Ein gewisser Gehalt an Natriumkarbonat ist gestattet, und zwar so viel, als von dem in 4 T. Kalkwasser vorhandenen Kalziumhydroxyd gebunden wird. Mischt man 10 g Natronlauge mit 40 g Kalkwasser, so hat man in diesen mindestens 0,06 g Ca(OH)<sub>2</sub>, die 0,0356 g Kohlensäure CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,0857 g Natriumkarbonat zu binden vermögen. Für 100 g Natronlauge ist also ein Gehalt von 0,857 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erlaubt.

**Gehaltsbestimmung.** Das Arzneibuch verlangt, daß zum Neutralisieren von 5 g Natronlauge 18,5—18,8 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, „was einem Gehalte von 14,8 bis 15,0 Prozent Natriumhydroxyd entspricht. Diese Angabe entspricht nicht ganz den wahren Verhältnissen, da der erlaubte Gehalt von 0,857 Prozent Natriumkarbonat natürlich auch mit als Natriumhydroxyd berechnet wird. Man wird also einen Verlust der Lauge an Natriumhydroxyd durch Aufnahme von Kohlensäure oder von Kieselsäure aus den Gefäßwänden durch einfache Neutralisationstitation nicht feststellen können.

Natronlauge setzt sich mit Salzsäure nach der Gleichung um:



1 Grammäquivalent HCl = 1000 ccm Normal-Salzsäure = 1 Grammäquivalent NaOH = 40,01 g NaOH.

Daher:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ ccm Normal-Salzsäure} = 0,04001 \text{ g NaOH} \\ \text{a) } 18,5 \text{ „ „ „} = 0,7402 \text{ g NaOH} \\ \text{b) } 18,8 \text{ „ „ „} = 0,7522 \text{ g NaOH} \end{array}$$

Daraus ergibt sich bei Anwendung von 5 g Natronlauge nach den Gleichungen:

$$\begin{array}{ll} \text{a) } 5 : 0,7402 = 100 : x & \text{b) } 5 : 0,7522 = 100 : x \\ x = 14,80 & x = 15,04 \end{array}$$

ein Gehalt der Natronlauge an NaOH von rund 14,8—15 Prozent.

**Aufbewahrung.** In der nämlichen Weise, wie unter *Liquor Kali caustici* angegeben ist.

**Anwendung.** Hauptanwendung als Reagens und zur Darstellung pharmazeutischer und chemischer Präparate. In der Technik werden enorme Mengen zur Seifenfabrikation verbraucht (Seifenstein = *Nutr. caust. crud.*).

Die Natronlauge wird nur äußerlich wie die Kalilauge (s. d.) verwendet.

## Liquor Natrii silicici — Natronwasserglaslösung.

Syn.: Natriumsilikatlösung. Wasserglas.

Eine wässrige, etwa 35prozentige Lösung von wechselnden Mengen Natriumtrifilikat und Natriumtetrafilikat.

Klare, farblose oder schwach gelblich gefärbte, sirupartige, klebrige Flüssigkeit, die Lackmuspapier bläut, nach Zusatz von Säuren einen gallertartigen Niederschlag abscheidet und beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme stark gelb färbt.

Dichte 1,296 bis 1,396.

Mit 20 Teilen Wasser verdünnte Natronwasserglaslösung darf beim Ansäuern mit Salzsäure (Kohlensäure) nicht aufbrausen und nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure weder durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) verändert, noch durch Bleiazetatlösung (Schwefelwasserstoff) dunkel gefärbt werden.

Beim Verreiben von je 15 g Natronwasserglaslösung und Weingeist in einer Schale muß sich in reichlicher Menge ein körniges Salz abscheiden; ein breiiges oder schmieriges Salz darf sich nicht



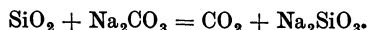
bilben (Mono- oder Disilikat). 10 ccm der von diesem Gemisch abfiltrierten, mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzten Flüssigkeit müssen nach Zusatz von 0,1 ccm Normal-Salzsäure farblos sein (unzulässige Menge Natriumhydroxyd).

*Nummehr ist ein höherer Alkaligehalt als bisher zugelassen und die Reinheitsprüfungen sind auf Vorhandensein von Schwefelwasserstoff ausgedehnt worden.*

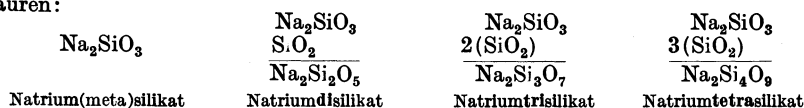
**Geschichtliches.** Die Bildung von Glasflüssen, die sich in Wasser lösen, beobachtete schon Helmont (1640). Im Jahre 1648 stellte Glauber durch Zusammenschmelzen von Sand mit Kaliumkarbonat einen Glasfluß dar, der an der Luft zerfloß. Die so erhaltene Flüssigkeit nannte er *Liquor silicum* (Kieselfeuchtigkeit). L. N. von Fuchs gab 1818 eine Vorschrift zur Darstellung von Wasserglas; seit Mitte des 19. Jahrhunderts wird an Stelle des zuerst benutzten Kaliwasserglases das billigere Natronwasserglas angewendet.

**Chemie.** Wasserglas nennt man Kalium- oder Natriumsilikate von wechselnder Zusammensetzung. Sie sind als Salze von Polykieselsäuren aufzufassen. — Vom Siliziumdioxid  $\text{SiO}_2$  leiten sich zwei Kiesel Säuren ab, die Orthokieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  und daraus durch Wasserverlust die Metakieselsäure  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Aus diesen beiden Säuren entstehen durch Kondensation mehrerer Molekeln unter Austritt von Wasser zahlreiche anhydrische oder Polykieselsäuren. Die Entstehung der verschiedenen Silikate kann man sich auch durch Aufnahme von verschiedener Molekeln Siliziumdioxid erklären.

Schmilzt man äquimolare Mengen von Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), so erhält man Natriummetasilikat  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ :



Wird die Menge des Siliziumdioxids gegenüber dem Natriumkarbonat erhöht, so nimmt das Natriummetasilikat neue Mengen von Siliziumdioxid auf unter Bildung von Salzen der Polykieselsäuren:



Die Wasserglaslösung des Arzneibuches besteht aus wechselnden Mengen Natriumtrisilikat und Natriumtetrasilikat.

**Darstellung.** 45 T. gepulverter Quarz werden mit 23 T. wasserfreiem Natriumkarbonat und 3 T. Kohlepulver in Häfen oder vertieften Flammenofenherden zusammengesmolzen. Die Schmelze wird, um sie leichter pulvern zu können, in Wasser eingegossen, wodurch sie in kleine Partikel zerfällt. Um dieses feste Wasserglas in Lösung zu bringen, wird es in zerkleinertem Zustande unter gesteigertem Druck (Dampfkochtöpfe) mit Wasser gekocht.

Die im Handel vorkommenden Wasserglaslösungen enthalten entweder 60 Prozent oder 33 Prozent Wasserglas gelöst. Das Präparat des Arzneibuches ist sog. 33grädiges (33prozentiges) Wasserglas.

**Eigenschaften.** Natronwasserglaslösung ist eine klare, dickflüssige, farblose bis gelbliche Flüssigkeit von der Dichte 1,296—1,396. Infolge der Hydrolyse reagiert sie alkalisch. An der Luft trocknet sie zu einer amorphen, glasartigen Masse ein, die in Wasser nicht mehr löslich ist, weil sie durch den Kohlensäuregehalt der Luft in kieselensäurereichere Silikate zerlegt wurde. Sie gibt am Platindraht wie alle Natriumverbindungen eine dauernde Gelbfärbung. Erhitzt man Wasserglas längere Zeit unter Druck mit dem 5- bis 10fachen Gewicht Wasser, so entstehen dickflüssige Lösungen, die keine bestimmten Salze enthalten, weil das Wasser das ursprüngliche Salz weitgehend hydrolysiert hat. Man kann annehmen, daß in diesen Lösungen sehr wasserreiche Kieselensäure von der Lauge in kolloider Lösung gehalten wird, indem diese wässrigeren Gebilde durch Adsorption von  $\text{OH}'$ -Ionen die Fähigkeit erlangen, trotz ihrer hochmolekularen Beschaffenheit sich im Wasser zu zerteilen. Durch Säuren wird aus der Natronwasserglaslösung Kieselensäure in kolloider Form als farblose Gallerte abgespalten:



**Prüfung.** Zu den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen ist folgendes zu bemerken: Beim Ansäuern der verdünnten Wasserglaslösung scheidet sich Kieselensäure gallertartig aus, doch darf dabei keine Kohlensäureentwicklung bemerkbar sein, was von Natriumkarbonat herrühren könnte, das bei der Darstellung unangegriffen geblieben ist.

Zu prüfen ist besonders auf Verbindungen, die alkalisch reagieren und deshalb auf die Haut ätzend einwirken, d. h. auf die kieselensäureärmeren Silikate, Mono- und Disilikate

und auf Natriumhydroxyd. Auf Zusatz von Weingeist zur Wasserglaslösung scheiden sich Tri- und Tetrasilikat als körniges Salz aus, Mono- und Disilikat aber als schmierige Masse. Die davon abfiltrierte Flüssigkeit weist auch bei einem reinen Präparat immer eine Bläuung auf, die vermutlich auf einem kleinen Gehalte an Disilikat beruht, der sich nicht vermeiden läßt. Das Arzneibuch trägt diesem Umstande Rechnung, indem es so viel Alkalität erlaubt, als 0,1 ccm Normal-Salzsäure entspricht. Ist dann noch eine Rotfärbung des Phenolphthaleins sichtbar, so ist Natriumhydroxyd (oder Natriumkarbonat) vorhanden. Neu aufgenommen wurde eine Prüfung auf Schwefelwasserstoff mittels Bleiazetatlösung, die deshalb nötig ist, weil aus Ersparnisgründen bei der Darstellung vielfach Glaubersalz an Stelle von Soda verwendet wird. Solche Wasserglaslösung hat aber den Nachteil, daß sie Natriumsulfid enthalten kann. Da das Präparat vielfach zum Konservieren von Eiern benutzt wird, ist es häufig vorgekommen, daß solche Eier durch den aus dem Natriumsulfid entwickelten Schwefelwasserstoff verderben.

**Aufbewahrung.** Am zweckmäßigsten wird die Wasserglaslösung in Gefäßen mit Gummistopfen aufbewahrt, da sowohl Glasstopfen wie Korkstopfen sich festkitten. Wählt man Glasstopfen, so sind die Zapfen mit etwas Paraffinsalbe zu bestreichen. Kohlensäure ist, weil sie zersetzend wirkt, nach Möglichkeit fernzuhalten.

**Anwendung.** Die Hauptanwendung ist eine äußerliche: zur Herstellung von festen, wasserdichten Verbänden (Wasserglasverbände), auch um Gipsverbände wasserdicht zu machen. Je schwächer alkalisch es ist, desto besser eignet es sich zu diesem Zwecke. Das Erhärten bzw. Unlöslichwerden des Wasserglases an der Luft beruht darauf, daß die Lösung während des Eindunstens durch die Kohlensäure der Luft unter Bildung alkalärmerer, unlöslicher Verbindungen zerlegt wird.

In der Technik ist der Verbrauch von Wasserglas ein ausgedehnter. Man benutzt es, um Gewebe wasserdicht bzw. unverbrennlich zu machen, zur Darstellung von Kunststeinen, zum Härten von Bausteinen und Statuenmaterial, zur Herstellung von wetterfesten Gemälden (Stereochromie), in der Färberei als Mordant, als Füllmaterial für Seife. Abgesehen davon, daß in der Seifenfabrikation das Wasserglas ein Fälschungsmittel ist, hat es den Zweck, sich mit den Kalziumsalzen des Wassers zu Kalziumsilikat und Kieselsäure umzusetzen, die sich leicht auswaschen lassen, während sonst Kalziumseifen entstehen, die einen Verlust an Seife bedingen und sich wegen ihrer Unlöslichkeit auch schwieriger aus den Geweben entfernen lassen (Marine-Seife).

## Liquor Plumbi subacetici — Bleieffig.

Syn.: Acetum Plumbi s. Saturni. Extractum Saturni.

Bleiazetat . . . . .	3 Teile
Bleiglätte . . . . .	1 Teil
Wasser . . . . .	10 Teile.

Das Bleiazetat wird mit der Bleiglätte verrieben und das Gemisch in einem verschlossenen Gefäße mit dem Wasser unter häufigem Umschütteln etwa 1 Woche lang stehen gelassen, bis es gleichmäßig weiß oder rötlichweiß geworden ist und die festen Stoffe ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand gelöst sind. Man läßt die trübe Flüssigkeit in dem verschlossenen Gefäße absetzen und filtriert alsdann.

Bleieffig ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die süß und zusammenziehend schmeckt, Lackmuspapier bläut, Phenolphthaleinlösung aber nicht rötet.

Dichte 1,232 bis 1,237.

Wird Bleieffig mit Eisenchloridlösung im Überschuße versetzt, so entsteht ein rötlichgelbes Gemisch, das sich beim Stehen in einen weißen Niederschlag und eine dunkelrote Flüssigkeit trennt.

Bleieffig muß farblos sein (Kupfersalze) und darf durch Zusatz von 3 ccm verdünnter Essigsäure nicht gefärbt werden (Eisensalze).

Bleieffig ist in kleinen, dem Verbrauch angemessenen Gefäßen aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Bleieffig wird jetzt auf kaltem Wege bereitet. Geringe Mengen von Eisen und Kupfer sind zugelassen. Neu ist die Vorschrift der Aufbewahrung in kleinen Gefäßen.*

**Darstellung.** In einem Mörser mischt man 300 g zerriebenes Bleiazetat mit 100 g präparierter Bleiglätte, die vorher gesiebt worden ist, schüttet das Gemisch in einen tarierten Kolben und gibt 950 g destilliertes Wasser dazu. Hierauf läßt man den mit einem Kork verschlossenen Kolben unter häufigem Umschütteln etwa 1 Woche lang stehen, bis das Gemisch weiß oder rötlichweiß geworden ist und die festen Stoffe ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand gelöst sind. Die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird hierauf filtriert. Wesent-

lich ist die Verwendung einer nicht zu viel Mennige, Bleikarbonat oder Bleimetall enthaltenden Bleiglätte, da sonst die Dichte des Filtrats zu niedrig ausfallen würde. Ist die Bleiglätte nicht ganz einwandfrei, so nehme man statt 100 g etwa 110 g in Angriff. Um die Kohlensäure der Luft möglichst fernzuhalten, bedeckt man den Trichter, durch den filtriert wird, mit einem Deckel. Die Bleiessigausbente beträgt fast 1300 g.

**Chemischer Vorgang.** Bleiessig ist eine Lösung von basischem Bleiazetat. Die basischen Bleiazetate bilden sich, wenn man Bleiazetat mit Bleioxyd und Wasser längere Zeit in der Kälte stehen läßt, schneller beim Erwärmen, noch schneller beim Schmelzen von Bleiazetat und Bleioxyd. Nach der ursprünglichen Goulardschen Vorschrift wurde das Bleiazetat erst ex tempore durch die Einwirkung des Essigs auf einen Teil der Bleiglätte gebildet. Bei obigen Mengenverhältnissen bildet sich in der Hauptsache Halb-basisch-Bleiazetat  $2[(C_2H_3O_2)_2Pb] + PbO + H_2O$ , daneben wenig Einfach-basisch Bleiazetat  $(C_2H_3O_2)_2Pb + PbO + H_2O$ .

**Eigenschaften.** Bleiessig ist eine klare, farblose, zusammenziehend-stüßlich schmeckende Flüssigkeit von alkalischer Reaktion und der Dichte 1,232—1,237. Sie mischt sich klar mit kohlenstoffsaurem destilliertem Wasser, auch mit Weingeist, trübt sich aber unter Abscheidung von basisch-kohlensaurem Blei (s. *Cerussa*) auf Zusatz von Brunnenwasser oder durch den Zutritt von kohlenstoffsaurehaltiger atmosphärischer Luft. Durch Ammoniak (kohlenstoffsaurefrei) entsteht in der Kälte kein Niederschlag, beim Erwärmen wird Bleihydroxyd abgeschieden. Aus Lösungen von Pflanzengummi und Pflanzenschleimen fällt Bleiessig schwer lösliche Bleiverbindungen. Durch Zusatz von Essigsäure geht das basische Bleiazetat in neutrales über. Im übrigen gibt das basische Bleiazetat alle für die Bleisalze bekannten Reaktionen.

**Prüfung.** Daß ein basisches Bleiazetat vorliegt, erkennt man an der alkalischen Reaktion und an dem Verhalten gegen Ferrichloridlösung. Diese gibt im Überschuß zugesetzt, einen weißen Niederschlag von Bleichlorid und eine dunkelrote Flüssigkeit, die rote komplexe Ferriazetatverbindungen enthält und etwas Ferrihydroxyd, das durch den Überschuß an Eisenchloridlösung kolloid gelöst bleibt. Die Prüfungen auf Kupfer- und Eisensalze sind abgeschwächt worden, da Spuren von Eisen- und Kupfersalzen, die bei Bleiglätte ja zugelassen werden, im Bleiessig unschädlich sind.

**Aufbewahrung.** Die Flüssigkeit wird in kleine, dem Verbrauch angemessene Gefäße filtriert, bis unter den Stopfen aufgefüllt und mit Spitzkorken und dichten Tekturen aus feuchter Blase oder Pergamentpapier vor dem Zutritt atmosphärischer Luft abgeschlossen. Die Flaschen stellt man in eine Kiste und neben die Flaschen ein offenes Gefäß mit Ätzkalk. Seine Abgabe im Handverkauf geschehe stets mit Vorsicht und mit einer entsprechenden Signatur.

**Anwendung.** Bleiessig wird jetzt nur noch äußerlich, besonders zu Umschlägen bei Verbrennungen, Quetschungen usw. benutzt, seltener zu Einspritzungen (z. B. in die Harnröhre) und zu Augenwässern.

## Lithargyrum — Bleiglätte.

### Bleioxyd.

Syn.: Silberglätte. Glätte. Plumbum oxydatum.

PbO Mol.-Gew. 223,2.

Gelbes oder rotgelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver. Bleiglätte löst sich beim Erwärmen in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die mit Natriumsulfidlösung einen schwarzen und mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen, in überschüssiger Natronlauge löslichen Niederschlag gibt.

Die Lösung von 0,5 g Bleiglätte in 3 ccm Salpetersäure muß nach dem Verfeinern mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure ein Filtrat geben, das beim Überfüttern mit Ammoniakflüssigkeit höchstens bläulich gefärbt wird (Kupfersalze) und höchstens Spuren eines rotgelben Niederschlags (Eisensalze) liefert. Werden 5 g Bleiglätte mit 5 ccm Wasser geschüttelt, und wird das Gemisch alsdann mit 20 ccm verdünnter Essigsäure einige Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten filtriert, so darf das Gewicht des Rückstandes nach dem Auswaschen und Trocknen höchstens 0,05 g betragen (metallisches Blei, unlösliche Verunreinigungen).

1 g Bleiglätte darf beim Glühen höchstens 0,01 g an Gewicht verlieren (Feuchtigkeit, basische Bleikarbonate).

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Sinngemäß unverändert.*

**Geschichtliches.** Bleiglätte war schon den Alten bekannt; Plinius und Dioskurides erwähnen sie bereits. Man kannte schon im Altertume ihre Giftigkeit, benutzte sie übrigens zu äußeren Arzneien und zur Glasfabrikation. Der Name „Lithargyrum“ ist aus *λίθος* Stein, und *ἀργυρος* Silber gebildet, weil Bleiglätte in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Treibarbeit des Silbers gewonnen wird.

**Handelsware.** Die Bleiglätte des Handels ist häufig mit metallischem Blei, Mennige, Kupfer, Eisen, Antimon, Silber, Kieselsäure verunreinigt. Die beste Sorte ist die sog. englische, die als „*Lithargyrum anglicum praeparatum seu laevigatum*“ in den Preislisten aufgeführt ist. Geringer im Werte ist die sog. deutsche Bleiglätte, als „*Lithargyrum germanicum*“ in den Preislisten bezeichnet.

Als Bleiglätte bezeichnet man diejenigen Sorten von Bleioxyd, die bei der Darstellung bis zum Schmelzen erhitzt werden, später beim Erkalten zu schuppenförmigen Teilchen zerfallen. Die Bleiglätte kommt entweder in diesen Schüppchen oder in gemahlenem (*präpariertem*) bzw. gemahlenem und geschlämten (*laevigatum*) Zustande in den Handel.

Massikot ist Bleioxyd, bei dessen Darstellung man das Schmelzen des gebildeten Bleioxydes sorgfältig vermeidet. Es ist amorphes Bleioxyd und wird entweder durch Erhitzen von Blei bzw. Bleikarbonat oder Bleisubnitrat dargestellt. Es eignet sich nicht zur pharmazeutischen Verwendung, weil es häufig durch Bleinitrat und Bleinitrit verunreinigt ist.

**Darstellung.** Die Darstellung der zum pharmazeutischen Gebrauche dienenden Bleiglätte erfolgt in der Weise, daß man reines Blei in Herden schmilzt und über die Oberfläche des geschmolzenen Bleies einen Luftstrom führt. Die Temperatur wird so hoch (auf 950—1000°) gehalten, daß das gebildete Bleioxyd PbO zum Schmelzen kommt. Das geschmolzene Bleioxyd absorbiert etwas Sauerstoff, den es während des Erkaltes wieder abgibt. Aus diesem Grunde zerfällt das geschmolzene Bleioxyd während des Erkaltes in eine aus zarten Schüppchen bestehende, leicht zerreibliche Masse. Erfolgt das Erstarren des Flusses langsam, so erhält man eine mehr gelbe Glätte (Silberglätte), nach raschem Erstarren entsteht eine rötliche Glätte (Goldglätte, Kaufglätte). — Große Mengen Bleiglätte zu technischen Zwecken werden bei der Treibarbeit des Silbers als Nebenprodukt gewonnen.

**Eigenschaften.** Die officinelle Bleiglätte ist die präparierte englische. Sie stellt ein gelbes oder rötlichgelbes, schweres kristallinisches Pulver dar von 9,3—9,5 spez. Gewicht, das auf Kohle vor dem Lötrohre Metallkugeln bildet, die sich unter dem Hammer leicht abplatteln lassen und das sich ferner in verdünnter Salpetersäure farblos löst. Aus dieser Lösung fällt Natriumsulfidlösung das Blei als schwarzes Bleisulfid oder verdünnte Schwefelsäure als weißes, in Wasser unlösliches Bleisulfat aus, das durch überschüssige Natron- oder Kalilauge zu Plumbiten (mit dem Anion  $\text{PbO}_2''$ ) gelöst wird.

Beim Erhitzen wird Bleiglätte dunkelrot, sie nimmt aber während des Erkaltes ihre ursprüngliche Farbe wieder an. In Wasser ist sie nicht ganz unlöslich (nach Joske 1 : 12000 T.), die Lösung reagiert schwach alkalisch, so daß man die Bildung von Bleihydroxyd  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  annehmen muß.

Bleioxyd absorbiert, namentlich in feuchtem Zustande, Kohlendioxyd aus der Luft und geht in basisches Karbonat über. Es bildet mit Säuren Salze und verseift bei Gegenwart von Wasser die Fette und Öle unter Bildung von fettsaurem Blei (Pflaster).

**Prüfung.** Diese richtet sich gegen einen zu hohen Gehalt an basischem Bleikarbonat, Verbindungen des Kupfers, Eisens, an metallischem Blei und Bleidioxyd.

Der zulässige Glühverlust würde, falls er nur durch Entweichen von Kohlendioxyd und Wasser aus dem basischen Bleikarbonat sich ergibt, einem Gehalt von etwa 5 Prozent basischem Bleikarbonat entsprechen. Meist wird jedoch ein Teil des Glühverlustes durch mechanisch anhaftende Feuchtigkeit bedingt sein. Das Glühen geschehe in einem gewogenen Porzellantiegel. Ist der Glühverlust höher als 1 Prozent, sind also unerlaubte Mengen von Bleikarbonat vorhanden, so muß der Vorrat ausgeglüht werden.

Die Bestimmung des in verdünnter Essigsäure unlöslichen Rückstandes führe man auf einem gewogenen Filter aus.

**Aufbewahrung.** Die Bleiglätte muß in gut verstopften oder dicht geschlossenen Gefäßen, vor feuchter Luft geschützt, aufbewahrt werden.

Bei mangelhafter Aufbewahrung zieht sie Kohlendioxyd aus der Luft in erheblichen Mengen an und verursacht alsdann Schwierigkeiten beim Pflasterkochen und bei Darstellung des Bleiessigs.

**Anwendung.** Bleiglätte dient zur Herstellung von Bleipräparaten, Pflastern, Bleiessig, in der Technik zur Herstellung von Kitten und zur Fabrikation des Glases.

## Lithium carbonicum — Lithiumkarbonat.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  Mol.-Gew. 73,88.

Gehalt des bei 100° getrockneten Salzes mindestens 99 Prozent.

Leichtes, weißes, luftbeständiges Pulver, das sich in etwa 80 Teilen Wasser von 20° fast völlig löst; in siedendem Wasser ist es schwerer löslich, die Löslichkeit ist aber wegen der eintretenden Zersetzung und des Entweichens von Kohlendioxyd nicht immer die gleiche. In Weingeist ist es sehr schwer löslich.

Die wässrige Lösung wird durch Phenolphthaleinlösung stark gerötet. Lithiumkarbonat löst sich in Salpetersäure unter Aufbrausen zu einer Flüssigkeit, die beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme karminrot färbt.

Die mit Hilfe von überschüssiger Salpetersäure hergestellte wässrige Lösung (1 + 49) darf durch Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens opalisierend getrübt werden; sie darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch nach dem Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) oder durch Ammoniumoxalatlösung (Kalziumsalze) verändert werden. Die durch Erhitzen von Kohlendioxyd befreite und wieder abgekühlte Lösung von 1 g Lithiumkarbonat in 10 ccm verdünnter Salzsäure darf durch 5 ccm Natronlauge nicht verändert werden (Magnesiumsalze). Eine Lösung von 0,2 g Lithiumkarbonat in 1 ccm Salzsäure muß nach dem Eindampfen zur Trockne einen in 3 ccm Weingeist klar löslichen Rückstand geben (Kalium-, Natriumsalze).

Gehaltsbestimmung. Zum Neutralisieren von 0,5 g des bei 100° getrockneten Lithiumkarbonats müssen mindestens 13,4 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 99 Prozent Lithiumkarbonat entspricht (1 ccm Normal-Salzsäure = 0,03694 g Lithiumkarbonat, Methylorange als Indikator).

*Die Löslichkeitsangaben wurden gemildert. Geändert wurde der Nachweis von Magnesiumsalzen.*

**Geschichtliches.** Das von Arfvedson 1817 entdeckte Lithium wurde 1844, da es im Reagensglase Harnsäure leichter als die anderen Karbonate löst, als Mittel gegen Gicht empfohlen. Davy stellte zuerst durch Elektrolyse das metallische Lithium, allerdings in sehr geringen Mengen dar, Bunsen und Matthiessen erhielten es 1855 in größeren Mengen.

**Darstellung.** Als Ausgangsmaterial dient meist der Lepidolith (Lithionglimmer), ein in Böhmen, Mähren und Frankreich häufiger vorkommendes Mineral, das Kieselsäure, Tonerde, Eisen- und Manganoxydul, Kali und durchschnittlich 1—3 Prozent Lithium, außerdem Fluor enthält.

Lepidolith wird, um ihn aufzulockern, gebrannt, hierauf mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, wodurch das Fluor mit einem Teile des Siliziums als Siliziumfluorwasserstoff  $\text{SiF}_4\text{H}_2$  entweicht, Kieselsäure abgeschieden wird und schwefelsaure Salze erzeugt werden. Nachdem der Überschuß an Schwefelsäure durch Erhitzen verjagt ist, wird die Masse mit Wasser aufgenommen, Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt und die Mischung bis zum Sieden erhitzt. Es fallen nun unlöslich aus: Tonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd. Man filtriert, dampft zur Trockne ein, nimmt von neuem mit wenig Wasser auf und fügt dann zu der filtrierten Lösung eine Auflösung von Ammoniumkarbonat hinzu. Dadurch wird das wenig lösliche Lithiumkarbonat abgeschieden. Es wird mit kleinen Mengen kaltem Wasser ausgesüßt, schließlich getrocknet.

Zur weiteren Reinigung kann man es in Wasser suspendieren, darauf durch Einleiten von Kohlensäure als Lithiumbikarbonat in Lösung bringen. Beim Erhitzen dieser Lösung scheidet sich das schwer lösliche Lithiumkarbonat (unter Entweichen von Kohlendioxyd) ab, während die Karbonate von Kalium und Natrium in Lösung bleiben.

**Eigenschaften.** Lithiumkarbonat bildet ein weißes, lockeres, kristallinisches, geruchloses Pulver von schwach alkalischem Geschmack. Es löst sich in etwa 80 T. Wasser von 20° mit ausgesprochen alkalischer Reaktion wegen eingetretener Hydrolyse des Salzes. Die Löslichkeit nimmt zum Unterschied von den meisten anderen Salzen und Stoffen mit steigender Temperatur ab. Hierbei ist zu bemerken, daß die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur dem Prinzip vom kleinsten Zwang folgt, indem mit steigender Temperatur das Gleichgewicht eines Systems sich nach der Seite des Umsatzes hin verschiebt, die einen Wärmeverbrauch erfordert und mit fallender Temperatur umgekehrt nach der Seite der Wärmeentwicklung hin sich verändert. Verbraucht nun ein Salz oder irgendein anderer löslicher Stoff bei der Auflösung Wärme, d. h. kühlt sich die Lösung beim Auflösen ab, was meistens der Fall ist, so nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu; wenn aber wie beim Lithiumkarbonat die Auflösung unter Wärme-

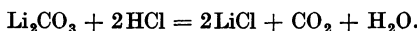
entwicklung vor sich geht, so wird durch Wärmezufuhr die Löslichkeit vermindert, weil die Auscheidung des gelösten Stoffes in diesem Falle Wärme verbraucht und dadurch der Zwang, nämlich die Wärmezufuhr, vermindert wird. Beim Kochen der wässrigen Lösung ist die Löslichkeit wegen der mit der Temperatur zunehmenden hydrolytischen Spaltung des Salzes und wegen des ständigen Entweichens der Kohlensäure auch von der Dauer des Kochens abhängig. Ähnlich wie Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat ist das Lithiumkarbonat in wässriger Lösung teilweise hydrolysiert zu  $\text{LiHCO}_3 + \text{LiOH}$ , und zwar in bei 18° gesättigter Lösung zu etwa 5 Prozent. In kohlensäurehaltigem Wasser ist das Lithiumkarbonat infolge der Bildung von Bikarbonat bedeutend leichter löslich als in reinem Wasser, ein Verhalten, durch das das Lithium an die Seite der Erdalkalimetalle gerückt wird. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt Lithiumkarbonat (bei ca. 700°) und erstarrt während des Erkalten zu einer strahlig-kristallinen Salzmasse, die aus einem Gemenge von Karbonat und Oxyd besteht.

Mit Säuren bildet es, unter Entweichen von Kohlendioxyd, Salze, die durchweg löslich, in der Regel zerfließlich sind und nur schwer kristallisieren. Die Salze sind denen des Natriums und Kaliums analog zusammengesetzt. — Man erkennt die Lithiumverbindungen an der prachtvollen Karminfärbung, die sie der farblosen Flamme erteilen. In konzentrierten Lithiumsalzlösungen erzeugt Ammoniumkarbonat einen weißen Niederschlag von Lithiumkarbonat.

**Prüfung.** Diese erstreckt sich auf einen Gehalt an Sulfaten, Chloriden, an Salzen des Eisens, Mangans, Kalziums, Magnesiums, Natriums und Kaliums. Den vom Arzneibuch angegebenen Prüfungen ist folgendes hinzuzufügen: Die Prüfung auf Magnesiumsalze des D. A. B. 5 mit Ammoniakflüssigkeit und Natriumphosphatlösung war irreführend, weil dabei häufig Lithiumphosphat sich ausschied und die Anwesenheit von Magnesiumverbindungen vortäuschte. Es wurde deshalb eine neue Prüfung mit Natronlauge aufgenommen, nach der 1 Prozent Magnesiumkarbonat durch eine anfängliche Trübung und nachfolgende flockige Auscheidung von Magnesiumhydroxyd sehr sicher erkennbar ist.

Die Prüfung auf Kalium- und Natriumsalze beruht darauf, daß ihre Chloride in Weingeist nicht in gleichem Maße löslich sind wie Lithiumchlorid und daher als schmierige oder kristallinische Rückstände ungelöst bleiben.

**Gehaltsbestimmung.** Die Gehaltsbestimmung erfolgt nach der Gleichung:



Deshalb ergibt sich:

$$2 \text{ Grammäquivalente HCl} = 2000 \text{ ccm Normal-Salzsäure} = 1 \text{ Grammmolekel Li}_2\text{CO}_3, \\ = 73,88 \text{ g Li}_2\text{CO}_3,$$

$$\text{folglich:} \quad 1 \text{ ccm Normal-Salzsäure} = 0,03694 \text{ g Li}_2\text{CO}_3 \\ 13,4 \text{ ,, Normal-Salzsäure} = 0,49500 \text{ g Li}_2\text{CO}_3.$$

Da diese Menge in 0,5 g Salz enthalten sein soll, entspricht das Ergebnis nach der Gleichung:

$$0,5 : 0,495 = 100 : x, \quad x = 99$$

einem Gehalt von 99 Prozent Lithiumkarbonat.

Die Abwesenheit von Magnesium-, Kalium- und Natriumkarbonat muß natürlich gewährleistet sein, wenn man den Verbrauch an Salzsäure auf Lithiumkarbonat berechnen will.

**Anwendung.** Lithiumkarbonat bildet im Reagensglase mit Harnsäure Salze, die leichter wasserlöslich sind als die anderen Alkaliurate; es wird deshalb gegen Harngries und Gicht vielfach (am besten in Form der lithiumhaltigen Mineralwässer) verordnet; der Nutzen ist zweifelhaft.

## Lobelinum hydrochloricum — Lobelinhydrochlorid.



Weißes, körniges Pulver von bitterem Geschmacke, das auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervorruft. Lobelinhydrochlorid löst sich in 40 Teilen Wasser, in 10 Teilen Weingeist und sehr leicht in Chloroform. Die wässrige Lösung ist farblos und rötet Lackmuspapier kaum.

Die wässrige Lösung dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links. Für eine gesättigte wässrige Lösung ist  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -42,51^\circ$ .

Schmelzpunkt nicht unter 178° nach vorhergehender Bräunung.

Beim Kochen der wässrigen Lösung (1 + 99) tritt der eigenartige Geruch des Azetophenons auf, der nach Zusatz von 1 Tropfen Natronlauge besonders deutlich wird. In 1 ccm der wässrigen

Lösung (1 + 99) ruft Silbernitratlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einen weißen, käsigen Niederschlag hervor. 0,01 g Lobelinhydrochlorid löst sich unter Entwicklung von Chlormwasserstoff in 1 cem Schwefelsäure farblos auf; gibt man zu dieser Lösung 1 Tropfen Formaldehyd-Schwefelsäure, so färbt sie sich kirchrot.

In 1 cem der wässrigen Lösung (1 + 99) entsteht nach Zugabe von 1 Tropfen Ammoniakflüssigkeit eine milchige Trübung; nach einigem Stehen erfüllt das ausgeschiedene Lobelin nahezu die ganze Flüssigkeit. Die ausgewaschene, zwischen Filtrierpapier abgepreßte und über Schwefelsäure getrocknete Base darf nicht unter  $118^{\circ}$  schmelzen (Nebenalkaloide, Zersetzungsprodukte).

0,2 g Lobelinhydrochlorid dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Lobelinhydrochlorid kommt in 1prozentiger wässriger Lösung in Ampullen zu 1 cem in den Verkehr.

Lösungen, die Lobelinhydrochlorid enthalten, dürfen nicht erhitzt werden.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g. Größte Tagesgabe 0,1 g.**

*Neu aufgenommen.*

**Darstellung.** Eingehende Untersuchungen über die Bestandteile von Kraut und Samen der *Lobelia inflata* unter Anwendung der verschiedensten Darstellungsmethoden sind in früheren Jahren von einer großen Reihe von Forschern, wie Reinsch, Bastick, Procter, Lewis, Rosen, Lloyd und Richardson vorgenommen worden. Es würde zu weit führen, auf diese Arbeiten näher einzugehen. Erwähnt seien deshalb nur folgende Verfahren.

Man zieht die Pflanzenteile mit essigsäurehaltigem Wasser aus, versetzt die Auszüge bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumbikarbonat und schüttelt wiederholt mit Äther aus. Durch Schütteln der Ätherauszüge mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Übersättigen dieser Lösung mit Natriumbikarbonat und erneutem Ausschütteln mit Äther kann die Base gereinigt werden. Die auf diese Weise isolierte Base bildet ein schwach gelb gefärbtes, honigartiges, stark alkalisch reagierendes Liquidum, dem die Formel  $C_{13}H_{23}NO_2$  zugesprochen wurde.

Man kann auch die Samen mit durch Essigsäure angesäuertem Alkohol ausziehen, die Auszüge bis zur Sirupdicke einengen, mit Magnesia zusammenreiben, mit Wasser verdünnen, unter Umschütteln mehrere Stunden stehen lassen, filtrieren, mit Äther ausschütteln und die Ätherauszüge freiwillig verdunsten lassen.

Nach D. R. P. 279553 kann man die Salze der Gesamtalkaloide, insbesondere die Hydrochloride, in organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol als solchen, oder in Mischungen derselben mit Alkohol leicht lösen. Aus diesen Lösungen fallen die Salze der Alkaloide auf Zusatz von Äther oder Petroläther aus. Harzartige Bestandteile können durch Ausziehen mit Essigäther entfernt werden.

Ein weiteres Verfahren gründet sich darauf, daß die Alkaloide aus der salzsauren Lösung des Drogenauszugs durch fraktionierte Zersetzung mit Alkali abgeschieden werden. Zunächst werden schwach basische, gefärbte Verunreinigungen aus der Lösung durch Zusatz geringer Mengen Natronlauge und Extraktion mit Äther entfernt. Durch weitere Einwirkung von Alkali und Äther und Verdampfen des letzteren wird der größte Teil des als  $\alpha$ -Lobelin bezeichneten Hauptalkaloids kristallinisch abgeschieden.

Nach D. R. P. 336335 werden die nach den üblichen Methoden abgeschiedenen Rohalkaloide in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung das schwer lösliche Chlorhydrat des  $\alpha$ -Lobelins durch Kristallisation getrennt. Dem Filtrate wird dann das leicht lösliche Chlorhydrat des  $\beta$ -Lobelins durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen.

Nach D. R. P. 340116 kann an Stelle von Chloroform zum Ausschütteln auch Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen oder Azetylentetrachlorid genommen werden.

Nach D. R. P. 389816 kann man die ätherische Lösung der Rohalkaloide mit reinem  $\alpha$ -Lobelin impfen und bei Zimmertemperatur oder in Eis bis zur Beendigung der Kristallisation stehen lassen. Die abgesaugten und mit sehr kaltem Äther gewaschenen Kristalle zeigten nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther den richtigen Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Lobelins. Aus der ätherischen Mutterlauge lassen sich die Nebenalkaloide  $\beta$  und  $\gamma$ -Lobelin gewinnen.

Nach Schw. P. 102143 kann man das  $\alpha$ -Lobelin auch durch Versetzen des Alkaloidgemisches mit Anthrachinon- $\beta$ -monosulfosäure gewinnen und zwar wird die alkoholische Lösung der Alkaloide mit einer alkoholischen Lösung der Säure versetzt. Es scheidet sich das schwer lösliche anthrachinon- $\beta$ -monosulfosaure  $\alpha$ -Lobelin ab, das in fein gepulvertem Zustande in Wasser suspendiert und unter Ausschütteln mit Äther mit Ammoniak zerlegt wird.

Von mehreren Forschern wird darauf aufmerksam gemacht, daß Wärme und starke Alkalien

zersetzend auf die Alkaloide einwirken. Es wird besonders betont, daß Lobelin durch Erwärmen des alkoholischen oder wässrigen Auszugs zerstört wird, und daß deshalb weder eine Abkochung noch ein Aufguß der Droge hergestellt werden darf.

**Chemie.** Die Konstitution des Lobelins steht noch nicht einwandfrei fest. Die einzelnen Forscher haben z. T. Zersetzungsprodukte oder Nebenbasen in Händen gehabt. Selbst in neueren Arbeiten sind die für Lobelin angegebenen Formeln nicht übereinstimmend.

In einer Arbeit über die Alkaloide der *Lobelia inflata* gibt Wieland dem Lobelin die Formel  $C_{23}H_{29}NO_2$ . Er isolierte noch 3 Nebenalkaloide, von denen eines als Lobelidin  $C_{20}H_{25}NO_2$  bezeichnet wird.

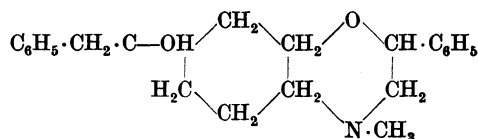
Böhringer-Niederengelheim gibt Lobelin die Formel  $C_{21}H_{23}NO_2$  und nennt das Hauptalkaloid  $\alpha$ -Lobelin, während er die Nebenalkaloide mit  $\beta$  und  $\gamma$ -Lobelin bezeichnet.

In neuester Zeit hat Wieland in den Mutterlaugen des Lobelins 2 Nebenalkaloide aufgefunden, die er mit Lobelamin und Lobelanidin bezeichnet. Eingehende Untersuchungen führten dazu, dem Lobelamin die Formel  $C_{22}H_{25}O_2N$  und dem Lobelanidin die Formel  $C_{22}H_{25}O_2N$  zu geben.

Dem Lobelin gab er zuerst die Formel  $C_{23}H_{29}O_2N$  (F.P. = 129°) und später die Formel  $C_{22}H_{27}O_2N$  (F.P. = 130—131°). Wieland betont, daß bei allen Operationen mit Lobelin und seinen Salzen schwache Zersetzung, am Geruch des Azetophenons erkennbar, auftreten, und daß es damit wohl zusammenhängt, daß trotz wiederholter Reinigung der Salze keine scharfen Analysenwerte zu erreichen sind.

Lobelin geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung unter Aufnahme von 2 H in Lobelanidin über. Es enthält eine OH-Gruppe, die durch Bildung eines Benzoats und durch Ersatz durch Cl nachweisbar ist. Es spaltet ebenso, wie Lobelamin leicht Azetophenon ab, während Lobelanidin sehr beständig ist.

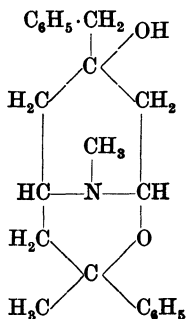
Es wurde für das Lobelin auf Grund dieser Untersuchung folgende Konstitutionsformel aufgestellt:



Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch Ergebnisse beim Hofmannschen Abbau sehr in Frage gestellt. Es ließ sich z. B. die quartäre Ammoniumbase aus Lobelanidin nur sehr schwer spalten und lieferte dann keine definierbaren Produkte.

Es wurden dann die OH-Gruppen des Lobelanidins durch Cl ersetzt und dieses Produkt zu Lobelan  $C_{22}H_{29}N$  reduziert. Aber auch diese Base gab dieselben negativen Ergebnisse beim Hofmannschen Abbau.

Es wurden nun  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenäthylzyklohexyldimethylammoniumhydroxyd dem Hofmannschen Abbau unterworfen, um festzustellen, ob die zuvor erwähnte Widerstandsfähigkeit charakteristisch für die tertiären Basen der Zyklhexylreihe ist. Da dies jedoch nicht der Fall war, diese Verbindungen vielmehr glatt reagierten, wurde für Lobelin folgende Konstitutionsformel aufgestellt:



Auch die Forschungen von Schöpf und Böttcher waren nicht imstande, vollkommene Klarheit in die Konstitution des Lobelins und seiner Nebenalkaloide zu bringen, weshalb hier auf die Arbeiten nicht näher eingegangen werden soll.



**Eigenschaften.** Sehr charakteristisch ist für das salzsaure Salz die leichte Löslichkeit in Chloroform. Auch durch die optische Aktivität unterscheidet sich Lobelin von den Nebenalkaloiden.

**Identitätsreaktionen und Prüfung.** Charakteristisch ist die Bildung von Azetophenon beim Kochen der wässrigen Lobelinhydrochloridlösung. Auch die Rotfärbung der schwefelsauren Lösung mit Formaldehydschwefelsäure ist zum Nachweis von Lobelin eindeutig.

Reines Lobelin schmilzt bei 130—131°. Von einer Abscheidung des Lobelins aus der Lösung seines Salzes durch Ausschütteln mit Äther muß abgesehen werden, um die etwa als Verunreinigung vorhandenen Nebenalkaloide nicht mit der Mutterlauge zu entfernen. Bei der hier beschriebenen Methode der Abscheidung sind geringe Zersetzungen unvermeidlich, weshalb der Schmelzpunkt auf nicht unter 118° festgesetzt worden ist. Der Zersetzungspunkt des Salzes ist, wie bei den meisten Alkaloiden nicht scharf. Da schon beim Erhitzen der wässrigen Lösung Azetophenonbildung auftritt, dürfen Lobelinhydrochloridlösungen nicht erhitzt werden. Nach Feststellungen des Pharmakologen Wieland ist die Zersetzung von Lobelinsalzlösungen bei Aufbewahrung in gewöhnlichem Glase oder bei Verwendung von Ringerlösung zur Herstellung von Lobelinsalzlösungen an der Gelbfärbung sowie am Auftreten des Azetophenongeruches erkennbar.

**Wirkung und Anwendung.** Lobelin wirkt erregend auf das Atemzentrum und lähmend auf die Vagusendigungen in Lunge und Herz, es kommt dadurch zu einer Zunahme der Häufigkeit und Tiefe der Atmung, es gelingt oft die Atmung wieder in Gang zu bringen, wenn sie schon kurze Zeit völlig aufgehört hatte. Das Lobelin kommt daher in allen Fällen zur Anwendung, wo eine Anregung der Respiration nötig ist, vor allem bei Gasvergiftungen (Leuchtgas, Grubengase usw.) und in der Kinderheilkunde.

## Lycopodium — Bärlappsporen.

**Syn.:** Semen Lycopodii. Bärlappssamen. Hexenmehl. Streupulver. Sulfur vegetabilis.

Die reifen Sporen von *Lycopodium clavatum* Linné, auch von anderen Arten der Gattung *Lycopodium*.

Bärlappsporen stellen ein feines, blaßgelbes, samtartig anzufühlendes, leicht haftendes, sehr bewegliches Pulver dar. Es schwimmt auf Wasser, ohne sich zu benetzen, sinkt aber nach dem Kochen darin unter. In eine Flamme geblasen, verpufft es.

Bärlappsporen sind geruch- und geschmacklos.

Die einzelnen Sporen sind nahezu gleich groß. Sie haben meist 30 bis 35  $\mu$ , seltener bis 40  $\mu$  Durchmesser und sind von 3 ziemlich flachen oder seltener mäßig gewölbten und einer stärker gewölbten Fläche begrenzt. Letztere ist vollständig, die anderen Flächen sind bis nahe an die Kanten mit einem Netzwerk von Leisten bedeckt, die fünf- oder sechseckige Maschen bilden.

Im Chloralhydratpräparate dürfen Bruchstücke von Stengeln, Blättern oder Rinden, Pollenkörner (*Corylus*, *Pinus*) und Pollentetraden (*Typha*), im Glycerin-Jodpräparate Stärkekörner jeder Form und Größe, im Glycerinpräparate stark lichtbrechende, farblose, ovale, meist mit exzentrisch gelagertem Luftbläschen versehene, bei Wasserzutritt sofort lösliche Körner von 15 bis 65  $\mu$  Größe (Dextrin) und amorphe oder kristallähnliche Beimengungen (Gips, Talk, Schwefel, Kolophonium und andere Harze) nicht sichtbar sein.

1 g Bärlappsporen darf beim Verbrennen den Geruch der schwefligen Säure nicht entwickeln und darf höchstens 0,03 g Rückstand hinterlassen.

Außer *L. clavatum* werden jetzt auch andere Arten der Gattung *Lycopodium* zugelassen. Die Sporen werden in Chloralhydrat untersucht, da sie sich mit Wasser nicht benetzen lassen. Neu aufgenommen wurde die mikroskopische Reinheitsprüfung und die Prüfung auf Schwefel beim Verbrennen.

**Geschichtliches.** *Lycopodium*-Arten waren den alten Botanikern als *Muscus terrestris*, *Muscus clavatus* bekannt. Dodonaeus führte 1587 für *Lycopodium clavatum* die Bezeichnung *Pes lupi* ein. Der Anwendung der Sporen als Wundmittel geschieht zuerst 1649 Erwähnung, und 1664 findet sich in Apothekertaxen *Lycopodium* erwähnt. Ebenso alt ist ihre Anwendung zu Feuerwerkszwecken im Orient.

**Abstammung.** Die Gattung *Lycopodium* unterscheidet sich von den übrigen Vertretern der *Lycopodiales* dadurch, daß sie nur eine Art von Sporangien mit nur einer Art Sporen hat: Gruppe der *Isosporae* im Gegensatz zu denjenigen *Lycopodiales*, die Mikro- und Makrosporen (*Heterosporae*) besitzen, ferner durch die 1fächerigen, klappig aufspringenden Sporangien, ein chlorophylloses, monözisches Prothallium und sehr kleine Blätter, die die ganze Asche vollständig besetzen und die Sporangien an der Basis oder in den Achseln tragen.

*Lycopodium clavatum* L. zeichnet sich durch die endständigen, ährenförmigen, meist zu 2, seltener zu 4 sitzenden, gabelig gestellten Sporangienträger, sogenannte Fruchtfähren, aus. Die Hauptachse ist bis 1 m lang, kriechend und trägt in Zwischenräumen die aufstrebenden Äste (Abb. 17).

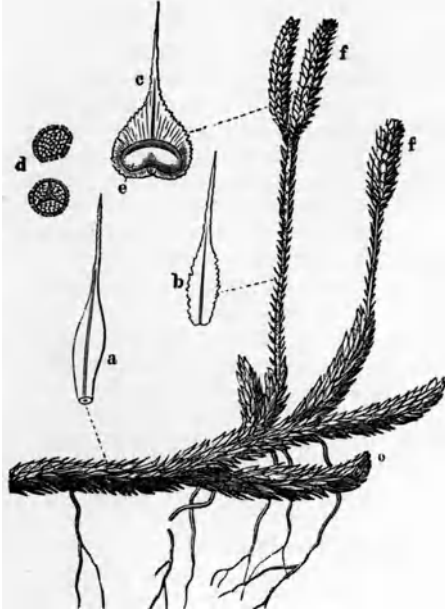


Abb. 17. *Lycopodium clavatum*. *o* ein Stück des Stengels mit den Sporangienföhren (*f*), *a* und *b* Blätter des Stengels, *c* Sporangium mit dem ansitzenden Sporangium (*e*), *d* Sporen.

Sporangien nierenförmig, 2klappig aufspringend. Blätter der Fruchtföhren fein gezähnt.

*Lycopodium clavatum* L. findet sich verbreitet von den Gebirgen Südeuropas an durch fast ganz Nordeuropa, Nordasien bis Japan. Ebenso in den gemäßigeren Gegenden Nord- und Südamerikas und Australiens, auch im Kaplande.

Als andere *Lycopodium*-Arten kommen noch *L. annotinum*, *L. inundatum*, *L. complanatum* und *L. alpinum* in Betracht.

**Beschreibung.** Das in der Beschreibung des Arzneibuches erwähnte Verpuffen des Lycopodiums, wenn es in die Flamme geblasen wird, ist zurückzuführen auf eine entstehende Explosion, veranlaßt durch das Zerplatzen der Membranen; langsam erhitzt, verbrennt es ohne Explosion. Starkes Reiben nimmt ihm die leichte Beweglichkeit. Auf seiner leichten Anhaftbarkeit, dem Mangel an Hygroskopizität und seiner Unveränderlichkeit beruht seine Anwendung als einhüllendes Mittel. Die Sporen (Abb. 18) erscheinen bei schwacher Vergrößerung als farblose, fast kugelige, mit feinen Leisten besetzte Körper. — Im übrigen braucht der Beschreibung des Arzneibuchs nichts hinzugefügt zu werden.

**Handelsware.** Lycopodium wird in Deutschland, Rußland und der Schweiz in der Weise gesammelt, daß die an der Sonne in Gefäßen getrockneten Ähren ausgeklopft werden.

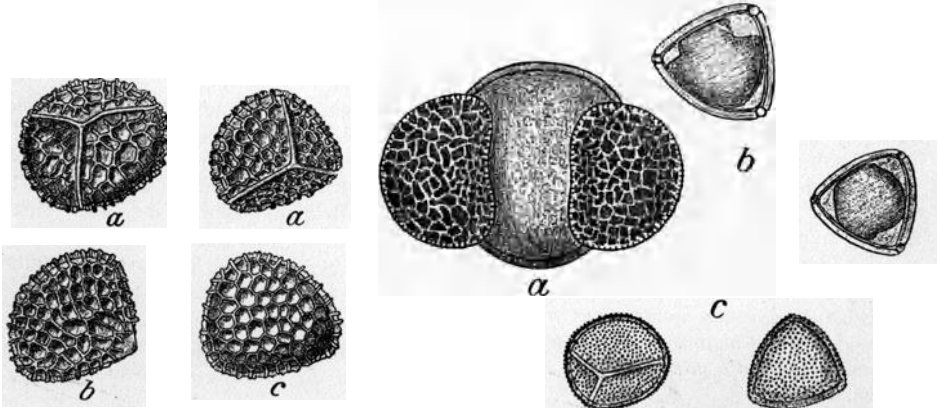


Abb. 18. *Lycopodium*. *a* Sporen von oben, *b* von einer flachen Seite, *c* von der konvexen Basis aus gesehen. Vergr.  $\frac{666}{1}$ . (Mez.)

Abb. 19. Verfälschungen von *Lycopodium*. Pollen von *a* *Pinus silvestris*, *b* *Corylus avellana*, *c* *Typha latifolia*, deren Einzelpollen mit fein netzartiger Exine versehen sind. Vergr.  $\frac{666}{1}$ . (Mez.)

Daß die Sammler mit oder ohne Absicht hierbei auch andere *Lycopodium*-Arten, wie *annotinum*, *inundatum*, *complanatum*, *alpinum* sammeln, ist wohl nicht zweifelhaft und jetzt auch zugelassen und schließlich wegen der großen Ähnlichkeit der Sporen kaum nachzuweisen.

Unreife Sporen geben meist eine weniger bewegliche Ware; in der Ofenwärme getrocknet haben sie eine klumperige Beschaffenheit.

Gute Ware muß durch feinste Florsiebe gereinigt sein.

Deutsche Ware wird vorgezogen.

**Bestandteile.** Die Chemie der Lykopodiumsporen ist durch Langer eingehend studiert. Er bestätigt die Angaben von Buchholz und Berling, die etwa 3 Prozent Zucker fanden.

Die Hauptmasse, etwa 50 Prozent, bildet ein grüngelbes Öl, das aus etwa 86 Prozent flüssiger Ölsäure, daneben Glycerin und festen Säuren besteht. Die flüssige Ölsäure  $C_{16}H_{30}O_2$  soll nach demselben Autor als  $\alpha$ -Dezyl- $\beta$ -Isopropylakrylsäure zu betrachten sein. In den festen Fettsäuren des Öls ist Myristinsäure enthalten. Mazeriert man Lykopodium mit Alkohol, so wird dieser teilweise zu Azetaldehyd oxydiert, was auf der Fähigkeit der Sporen, Sauerstoff in Form des Ozons in sich zu verdichten, beruht.

An mineralischen Bestandteilen enthalten sie etwa 1,15 Prozent, hauptsächlich Phosphate des Kalziums, Kaliums, Natriums, Magnesiums, Eisens und Aluminiums, daneben Kalziumsulfat, Kaliumchlorid, Aluminiumsilikat und Mangan.

Das Pollenin oder Lykopodin älterer Autoren ist die Zellwandsubstanz. Ein Alkaloid Lykopodin  $C_{32}H_{52}N_2O_3$  hat Boedecker im Kraute aufgefunden. Flückiger fand in den Sporen nur Spuren davon. Seine Existenz dürfte zweifelhaft sein.

**Prüfung.** Verfälschungen ist das Lykopodium leicht ausgesetzt (Abb. 19). Mineralische Beimengungen, wie Gips, Kalziumkarbonat, Baryumsulfat, Talk, Sand usw. lassen sich leicht durch die Bestimmung des Aschengehaltes, welcher keinesfalls über 3 Prozent betragen darf, nachweisen. Schwefel gibt sich beim Verbrennen durch den Geruch nach schwefeliger Säure zu erkennen. Auch erkennt man die Schwefelpartikelchen, ebenso wie Stärke, Harzpulver und die Pollenkörner von Pinusarten (Abb. 19 a), Corylus avellana (Abb. 19 b), Typha (Abb. 19 c) und anderen Pflanzen, Pflanzentrümmer, welcher Art sie auch sein mögen, ohne weiteres an ihrer Gestalt unter dem Mikroskop.

**Anwendung.** In der Technik werden große Mengen zu Feuerwerkskörpern verwandt und in den Metallgiebereien als Formpulver, der aber seit dem Kriege in riesigen Mengen aus Kalkstein als „Lykopodiumersatz“ hergestellt wird. Dieser Ersatz kommt aber für irgendwelche pharmazeutischen Zwecke (z. B. Kinderpulver u. dgl.) durchaus nicht in Frage. Pharmazeutisch findet Lykopodium Verwendung zum Bestäuben von Pillen, als Kinderpulver und höchst selten in Form von Emulsion Lykopodii bei Blasenleiden.

## Magnesia usta — Gebrannte Magnesia.

### Magnesiumoxyd.

Syn.: Bittererde.

MgO Mol.-Gew. 40,32.

Weißes, leichtes, feines, in Wasser fast unlösliches Pulver. Gebrannte Magnesia löst sich in verdünnter Schwefelsäure zu einer Flüssigkeit, die nach Zusatz von Ammoniumchloridlösung und Ammoniakflüssigkeit im Überschusse mit Natriumphosphatlösung einen weißen, kristallinischen Niederschlag gibt.

Erhitzt man 0,8 g gebrannte Magnesia mit 50 g heißem, frisch abgekochtem Wasser zum Sieden, so darf die noch heiß abfiltrierte Flüssigkeit Lackmuspapier nur schwach bläuen (Alkalifarbonate) und nach dem Verdampfen höchstens 0,01 g Rückstand hinterlassen (fremde Metallsalze). Die auf dem Filter zurückgebliebene Magnesia wird in 10 ccm verdünnter Essigsäure gelöst; hierbei darf höchstens eine geringe Gasentwicklung auftreten (Kohlenäure). Die Lösung von 0,4 g gebrannter Magnesia in 5 ccm verdünnter Essigsäure und 35 ccm Wasser darf weder durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) verändert, noch durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) sofort verändert, noch nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung (Salzsäure) innerhalb 5 Minuten mehr als opalisierend getrübt werden; nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure darf sie durch 0,5 ccm Kaliumferrozyanidlösung höchstens schwach gebläut werden (Eisensalze).

Werden 0,2 g gebrannte Magnesia mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat durch Ammoniumoxalatlösung innerhalb 5 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden (Kalziumsalze).

Die Prüfungsmethoden wurden teilweise geändert, ohne daß aber andere Anforderungen als bisher gestellt werden.

**Geschichtliches und Vorkommen** in der Natur. Die gebrannte Magnesia wurde zuerst von Black (1755) dargestellt und bestimmt als verschieden von der ähnlichen Kalkerde erkannt. 1759 fand Marggraf, daß die nämliche Base im Asbest und im Talk enthalten sei. Davy gab dem der Magnesia zugrunde liegenden Metall den Namen „Magnium“, da man damals das Metall des Brausteins „Magnesium“ oder „Manganium“ nannte. Nachdem der letztere Name in „Mangan“ abgekürzt worden war, wurde anstatt Magnium der Name Magnesium gebräuchlicher.

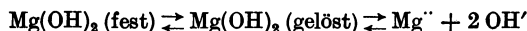
Das Magnesium ist in der Natur weit verbreitet. Es finden sich als Magnesit  $MgCO_3$ , Dolomit  $MgCO_3 + CaCO_3$ , Kieserit  $MgSO_4 + H_2O$ , Kainit  $MgSO_4 + KCl + 6 H_2O$ , Karnallit  $MgCl_2 + KCl + 6 H_2O$ , Spinell  $Al_2O_3 + MgO$ , in Form von Magnesiumsilikaten im Asbest, Meerschäum, Talk, Olivin, Amianth und zahlreichen anderen Mineralien.

**Darstellung.** Rohes Magnesiumoxyd gewinnt man durch Glühen von Magnesit oder von Chlormagnesium, sowie durch Erhitzen von Chlormagnesium mit gespannten Wasserdämpfen. Zu arzneilichen Zwecken, wo ein lockeres Präparat gewünscht wird, stellt man reines Magnesiumoxyd durch Glühen von basischem Magnesiumkarbonat dar. In einem hessischen Tiegel oder nicht glasierten irdenen Topf wird das lose eingedrückte basische Karbonat so lange bei gelinder Rotglut geglüht, bis eine aus der Mitte herausgenommene Probe, mit Wasser angeschüttelt, sich in verdünnter Säure ohne Kohlensäureentwicklung auflöst. Beim Glühen entweicht das gesamte Kohlendioxyd und das Wasser, und ungefähr 40 Prozent Magnesiumoxyd bleiben zurück.

Im Gegensatz zu dieser leichten Magnesia (spez. Gewicht etwa 2,75) wird die in England und in Nordamerika beliebte Art, die schwere Magnesia, *Magnesia ponderosa*, *heavy Magnesia*, *Henry-Magnesia*, aus der schweren kohlensauren Magnesia (vgl. unter *Magnesium carbonicum*) durch Glühen erzeugt. Sie zeichnet sich durch blendende Weiße, asbestartigen Glanz, sowie durch eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und schwache Säuren aus. Spez. Gewicht 3,0—3,6.

**Eigenschaften.** Die offizielle gebrannte Magnesia bildet ein schneeweißes, sehr zartes lockeres, schwach alkalisches, in Wasser fast unlösliches (die Löslichkeit wird zu 1 : 55000 angegeben), geruchloses, etwas erdig schmeckendes Pulver, das im Knallgasgebläse kaum schmelzbar ist (Schmelzpunkt etwa 2800°) und sich in verdünnten Säuren ohne Aufbrausen löst. Trotz der äußerst geringen Löslichkeit in Wasser reagiert die wässrige Lösung deutlich alkalisch. Aus der Luft zieht Magnesia allmählich Feuchtigkeit und Kohlendioxyd an und wird zum Teil in basisches Magnesiumkarbonat verwandelt.

Das Magnesiumoxyd ist im Vergleich zu den Alkalien eine schwächere Base und wird deshalb aus löslichen Magnesiumsalzen durch Alkalilaugen als wasserhaltiges, voluminöses, weißes Hydroxyd gefällt. Von Ammoniak wird es in Anwesenheit von Ammoniumsalzen nicht ausgefällt. Die Ammoniumsalze sind stark ionisiert. Infolgedessen ist die Konzentration des Ammoniumions  $NH_4^+$  sehr groß. Dadurch wird aber die Dissoziation des Ammoniaks stark zurückgedrängt, d. h. die Konzentration des Hydroxylions wird so klein, daß das Löslichkeitsprodukt  $[Mg^{++}] \times [OH^-]^2$  nicht den für die Ausfällung des Magnesiums erforderlichen Wert erreicht. Umgekehrt wird Magnesiumhydroxyd von Ammoniumsalzlösungen in Lösung gebracht. In Gegenwart von viel Chlorammonium tritt  $OH^-$  mit  $NH_4^+$  zu Ammoniumhydroxyd zusammen, und die Gleichgewichte:



verschieben sich in der Richtung von links nach rechts, damit sich neue Mengen  $OH^-$ -Ionen bilden können. Wenn daher die Konzentration des Chlorammoniums genügend groß ist, so kann auf diese Weise das ganze Magnesiumhydroxyd gelöst werden; bei einem geringen Überschuß wird ein Gleichgewichtszustand mit dem festen Magnesiumhydroxyd erreicht. — In der alkalischen Lösung ruft Natriumphosphat einen kristallinen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat  $NH_4 \cdot Mg \cdot PO_4$  hervor.

**Prüfung.** Da das Präparat aus basischem Magnesiumkarbonat dargestellt wird, so entspricht auch die Prüfung den dort angegebenen Forderungen (siehe *Magn. carbon.*).

Die bei Magnesia usta hinzukommende Prüfung auf Kohlensäure bzw. basisches Magnesiumkarbonat soll mit der ausgekochten und abfiltrierten Probe ausgeführt werden. Will man das Pulver direkt prüfen, so koche man es vor dem Zusatz der Säure mit Wasser auf, um Luftbläschen zu entfernen, die nachher mit Kohlensäurebläschen verwechselt werden könnten.

**Aufbewahrung.** Da die gebrannte Magnesia aus der Luft Kohlensäure und Wasser aufnimmt und hierdurch in basisches Magnesiumkarbonat übergeht, so ist sie in gut geschlossenen, nicht zu großen Gefäßen aufzubewahren. Glasstopfen schließen nicht hinreichend dicht. Am besten haben sich Flaschen mit engem Halse und Korkverschluß mit Paraffindichtung bewährt. Die Dispensation erfolgt in Pulverflaschen mit Korken, wohl auch in Papierschachteln.

**Anwendung.** Magnesia usta wird vielfach als ein Mittel, das die überschüssigen Magensäuren bindet, verordnet (bei Sodbrennen); sie hat vor dem Natriumbikarbonat hierbei den Vorzug, daß sie keine Kohlensäure entwickelt und somit nicht zu dem lästigen Aufstoßen führt. — In größerer Dosis wirkt sie abführend. — Auch bei Vergiftungen mit ätzenden Säuren kann sie zur Bindung dieser,

wenn bald zur Verfügung, besser als Karbonate gegeben werden. — Früher wurde die Magnesia auch als Streupulver bei oberflächlichen Hautwunden benutzt.

In der Tierheilkunde wird die gebrannte Magnesia ebenfalls hauptsächlich gegen zu starke Magensäuerung gebraucht.

## Magnesium carbonicum — Basisches Magnesiumkarbonat.

Syn.: Magnesium subcarbonicum. Magnesia alba.

Gehalt mindestens 24 Prozent Magnesium.

Basisches Magnesiumkarbonat von je nach der Darstellungsweise verschiedener Zusammensetzung, z. B.  $(\text{MgCO}_3)_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  oder  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Weiße, leichte, lose zusammenhängende, leicht zerreibliche Massen oder weißes, lockeres Pulver.

Basisches Magnesiumkarbonat ist in kohlenstoffsaurem Wasser nur sehr wenig löslich; diese Lösung bläut Lackmuspapier schwach. In kohlenstoffhaltigem Wasser und in wässriger Ammoniumsalzlösungen ist es leicht löslich. In verdünnter Schwefelsäure löst sich basisches Magnesiumkarbonat unter Entwicklung von Kohlendioxyd zu einer Flüssigkeit, die nach Zusatz von Ammoniumchloridlösung und Ammoniakflüssigkeit im Überschuß mit Natriumphosphatlösung einen weißen, kristallinen Niederschlag gibt.

Erhitzt man 2 g basisches Magnesiumkarbonat mit 50 g heißem, frisch abgekochtem Wasser zum Sieden, so darf die noch heiß abfiltrierte Flüssigkeit Lackmuspapier nur schwach bläuen (Alkalikarbonate) und nach dem Verdampfen höchstens 0,01 g Rückstand hinterlassen (fremde Salze). Die mit Hilfe von verdünnter Essigsäure hergestellte wässrige Lösung (1 + 49) darf weder durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) sofort verändert, noch nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung (Salzsäure) innerhalb 5 Minuten mehr als opalisierend getrübt werden; nach Zusatz von 1 cem Salzsäure darf sie durch 0,5 cem Kaliumferrozyanidlösung höchstens schwach gebläut werden (Eisensalze).

Gehaltsbestimmung. 0,2 g basisches Magnesiumkarbonat müssen nach dem Glühen mindestens 0,08 g Rückstand hinterlassen, was einem Mindestgehalte von 24 Prozent Magnesium entspricht.

Dieser Rückstand muß nach dem Schütteln mit 8 cem Wasser ein Filtrat liefern, das durch Ammoniumoxalatlösung innerhalb 5 Minuten höchstens schwach getrübt wird (Kalziumsalze).

*Sinngemäß unverändert.*

**Geschichtliches.** Etwa um das Jahr 1700 wurde *Magnesia alba* von einem Domherrn in Rom als Geheimmittel verkauft; 1707 stellte sie Slevogt durch Fällung magnesiumhaltiger Mutterlaugen von der Salpeterbereitung mittels Pottaschelösung dar. Friedrich Hoffmann lehrte sie 1722 aus den Mutterlaugen des Kochsalzes gewinnen. 1755 zeigte Black, daß man sie auch aus dem Epsomer Salz (Magnesiumsulfat) erhalten könne, und daß ihre Grundlage eine besondere Erdart sei. Seitdem wurde die kohlenstoffsaure Magnesia namentlich aus England nach dem Kontinent eingeführt. Jetzt wird sie aus den Mutterlaugen der Salinen, aus Magnesiumsulfat und Magnesiumchloridlaugen durch Fällen mit Natriumkarbonat wohl in allen Ländern produziert.

In der Natur werden von Karbonaten des Magnesiums gefunden: Magnesit = neutrales Magnesiumkarbonat  $\text{MgCO}_3$ , Dolomit = Kalzium-Magnesiumkarbonat  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ , Hydromagnesit = basisches Magnesiumkarbonat  $3 \text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

**Darstellung.** Basisches Magnesiumkarbonat erhält man durch Fällung einer Magnesiumsalzlösung mit Alkalikarbonat oder durch Zersetzung von gelöstem Magnesiumbikarbonat. Das zweite Verfahren rührt von Pattinson her, nach ihm arbeitet heute die Technik fast ausschließlich. Dolomit, ein Gemenge von Magnesium- und Kalziumkarbonat, wird mit Wasser und Kohlendioxyd unter einem Druck von 5—6 Atmosphären zersetzt und die entstandenen Bikarbonate durch Erhitzen der Lösung in basische Karbonate verwandelt. Kalziumkarbonat geht dabei nicht in Lösung, solange noch etwas Magnesiumkarbonat ungelöst bleibt. In den Handel kommt das Präparat in Form backsteinförmiger, spezifisch leichter Stücke.

Bei der Selbstdarstellung empfiehlt es sich, um das vom Arzneibuche vorgeschriebene lockere Präparat zu erhalten, eine Lösung von 10 T. kristallisiertem Natriumkarbonat in 50 T. Wasser in eine ebensolche Lösung von Magnesiumsulfat zu gießen und beide Lösungen vorher auf 70—80° zu erwärmen. Die Mischung wird einmal kurz aufgeköcht. Der Niederschlag wird auf einem Kolatorium gesammelt, abgepreßt, wieder mit Wasser angerührt und dies so oft wiederholt, bis alles Sulfation entfernt ist. Schließlich trocknet man das Präparat an der Luft.

Die Umsetzung geht etwa nach folgender Gleichung vor sich:



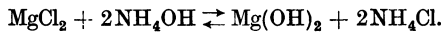
Damit das Präparat nicht natronhaltig wird, muß Magnesiumsulfat etwas im Überschuß angewendet werden. Durch das einmalige Aufkochen wird nicht alles Kohlendioxyd entfernt, sondern im Filtrat bleibt etwas Magnesiumbikarbonat zurück.

Die in England gebräuchliche schwere Magnesia wird bereitet, indem man heiße Lösungen von 100 T. kristallisiertem Magnesiumsulfat mit 120 T. kristallisiertem Natriumkarbonat mischt, eindampft, austrocknet und dann mit Wasser auswäscht. Die Formel dieser schweren Magnesia ist annähernd  $[3 \text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}]$ .

**Eigenschaften.** Das offizielle Präparat ist im Arzneibuch als basisches Magnesiumkarbonat bezeichnet worden. Da es jedoch noch nicht mit Sicherheit feststeht, ob „Magnesium carbonicum“ ein chemisch einheitlicher Stoff oder ein Gemisch von Hydroxyd und Karbonat ist, so geben die angeführten Formeln auch nur die Grenzwerte an, die dem Magnesium- und Kohlensäuregehalt annähernd entsprechen. Je nach der Darstellungsweise wird die Zusammensetzung wechseln, je niedriger die Darstellungstemperatur ist, desto höher ist im allgemeinen auch der Kohlensäuregehalt. Der Mindestgehalt von 24 Prozent Magnesium entspricht der Forderung von 40 Prozent Magnesiumoxyd.

Basisches Magnesiumkarbonat löst sich in ausgekochtem Wasser schwer (etwa in 2500 kaltem und in 9000 heißem Wasser). Beim Sättigen mit Kohlendioxyd unter Wasser wird Magnesiumbikarbonat  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  gelöst, das allmählich das auch in der Natur vorkommende Hydrat  $\text{MgCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  abscheidet. Leitet man zu einem Gemisch von Magnesiumkarbonat und Kaliumchloridlösung Kohlendioxyd, so bildet sich das schwer lösliche Kaliummagnesiumhydrokarbonat  $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , das für die Gewinnung von Kaliumkarbonat eine gewisse Bedeutung hat.

Für den Nachweis und die quantitative Fällung der Magnesiumverbindungen eignet sich das Magnesiumammoniumphosphat  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , das in verdünnt ammoniakalischem Wasser unlöslich ist. Damit durch die alkalische Reaktion der Ammoniaklösung nicht Magnesiumhydroxyd gefällt werden kann, setzt man Salmiak zu, der nach dem Massenwirkungsgesetz die Fällung zurückdrängt (vgl. Magnesia usta):



Beim Glühen geht der Niederschlag in das Magnesiumphosphat  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  über.

**Prüfung.** Als Identitätsprüfung, die das Präparat allerdings nicht als basisches Karbonat erkennen läßt, gilt die Kohlensäureentwicklung auf Zusatz von Säuren und der kristallinische Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  auf Zusatz von Natriumphosphat und Ammoniak. — Zu den vom Arzneibuch geforderten Prüfungen ist folgendes hinzuzufügen: Die Prüfung auf fremde Salze ist genauer beschrieben; die Zulässigkeitsgrenze der löslichen Salze ist auf 0,5 Prozent festgesetzt. — Beim Glühen des basischen Magnesiumkarbonats entweicht Kohlensäure und Wasser, und es bleibt Magnesiumoxyd zurück. Der Gehalt ist auf „Magnesium“ berechnet, weil, wie bereits erwähnt, Präparate verschiedener Zusammensetzung vorliegen können. Da der Magnesiumoxydrückstand 0,08 g beträgt, so entspricht er nach der Gleichung:

$$\text{MgO} : \text{Mg} = 0,08 : x; \quad x = 0,048$$

0,048 g Magnesium. Diese Menge soll in 0,2 g basischem Magnesiumkarbonat vorhanden sein, so daß sich nach der Gleichung:

$$0,2 : 0,048 = 100 : x, \quad x = 24$$

aus dieser Forderung ein Gehalt von 24 Prozent Magnesium ergibt.

**Aufbewahrung.** Die Magnesia wird als ein feines Pulver vorrätig gehalten. Das Pulvern im Stoßmörser oder Reibmörser ist nicht gut ausführbar, indem sie hierbei zu dichteren Massen zusammengedrückt wird. Leichter geht die Pulverung, wenn man die Blöcke durch ein mittelfeines Haarsieb, gegen die Gewebefläche drückend, hindurchreibt.

**Anwendung.** Die Wirkung des Magnesiumkarbonats und seine Anwendung ist ungefähr dieselbe wie die der gebrannten Magnesia, nur tritt hier die abführende Wirkung noch stärker hervor.

## Magnesium citricum effervescens — Braufemagnesia.

Basisches Magnesiumkarbonat . . . . .	5 Teile
Zitronensäure . . . . .	23 Teile
Wasser . . . . .	2 Teile
Natriumbikarbonat . . . . .	17 Teile
Mittelfein gepulverter Zucker . . . . .	4 Teile.

Das basische Magnesiumkarbonat wird mit 15 Teilen Zitronensäure und dem Wasser gemischt und die Mischung bei höchstens 30° getrocknet. Die Masse wird zu einem mittelfeinen Pulver zerrieben und mit dem Natriumbikarbonat, dem Zucker und noch 8 Teilen Zitronensäure gemischt.

Das Gemenge verwandelt man, indem man Weingeist in kleinen Mengen zusetzt, durch leichtes Reiben in eine krümelige Masse, die mit Hilfe eines zur Bereitung grober Pulver bestimmten Siebes geförnt und darauf bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet wird.

Brausemagnesia muß weiß sein und sich in Wasser unter reichlicher Entwicklung von Kohlendioxyd langsam zu einer säuerlich schmeckenden Flüssigkeit auflösen.

*Sachlich unverändert.*

Die Vorschrift des Arzneibuches ist genau inne zu halten; namentlich ist das Trocknen des Magnesiumzitrates bei einer 30° nicht erheblich übersteigenden Temperatur auszuführen, wenn man ein leicht lösliches Präparat erzielen will.

Neutralisiert man eine wässrige Zitronensäurelösung mit basischem Magnesiumkarbonat, so erhält man beim Verdunsten dieser Lösung unterhalb 50° das kristallisierte Magnesiumzitat der Zusammensetzung  $(C_6H_5O_7)_2Mg_3 + 14H_2O$ . Es bildet entweder ein lockeres Kristallmehl oder feste Kristallkrusten und löst sich nur schwer in Wasser auf. Nach Verlust des Kristallwassers ist es in Wasser noch viel schwerer löslich. Anwesenheit von freier Zitronensäure oder Alkalizitratem befördert dagegen die Löslichkeit.

Ein amorphes, leicht lösliches Magnesiumzitat erhält man wie folgt: Man zerreibt 10 T. Zitronensäure, mischt 2,8 T. Magnesiumkarbonat hinzu und erhitzt es in einem bedeckten Porzellangefäße auf dem Sandbade vorsichtig bei 100°—105°, bis es geschmolzen ist, und gießt die Masse dann auf eine Porzellanplatte aus. Dieses Präparat löst sich schon in der doppelten Menge Wasser, aber aus dieser Lösung scheidet sich sehr bald die vorstehend beschriebene, kristallisierte Modifikation ab.

Unter den vom Arzneibuche vorgeschriebenen Bedingungen entsteht, da 4 T. Magnesiumkarbonat zur Bildung des neutralen Salzes etwa 7 T. Zitronensäure verbrauchen, zunächst ein saures Magnesiumzitat.

Die später zuzusetzenden 17 T. Natriumbikarbonat erfordern zur Neutralisierung etwa 14 T. Zitronensäure. Diese Menge Zitronensäure wird bestritten aus den 8 T. Zitronensäure, die zugesetzt werden, und aus den 8 T. Zitronensäure, die in dem sauren Magnesiumzitat noch disponibel sind. Da nur 14 T. Zitronensäure zur Neutralisation gebraucht werden, 16 T. aber vorhanden sind, so verbleiben in dem Gemische noch etwa 2 T. freie Zitronensäure.

Der Zweck, eine leicht lösliche Brausemagnesia zu erzeugen, wird von dem Arzneibuche dadurch zu erreichen gesucht, daß unter Zusatz von wenig Wasser, das zur Bildung eines Salzes mit 14 Mol Kristallwasser nicht ausreicht, das saure Magnesiumzitat den Hauptbestandteil der Mischung bildet, daß bei dem Trocknen des sauren Magnesiumzitrates Erwärmung über 30° vermieden wird und schließlich durch die Anwesenheit von freier Zitronensäure und die spätere Einwirkung von Natriumzitat.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach ist die Brausemagnesia eine Mischung von saurem Magnesiumzitat, freier Zitronensäure, Natriumbikarbonat und Zucker. Das Körnen erfolgt mit Hilfe von Weingeist, weil dadurch die Umsetzung zwischen der Zitronensäure bzw. dem sauren Magnesiumzitat und dem Natriumbikarbonat nicht so leicht vermittelt wird wie durch Wasser.

Das Präparat werde zur Erhaltung seiner „brausenden Eigenschaft“ vor Feuchtigkeit geschützt, am besten unter Korkverschluß aufbewahrt.

Die Brausemagnesia besitzt nicht den bitteren Geschmack anderer Magnesiasalze und zeigt schwach abführende Wirkung.

**Anwendung.** Brausemagnesia ist ein mildes, zugleich anregendes Abführmittel und ist deshalb besonders für Rekonvaleszenten usw. angezeigt.

## Magnesium peroxydatum — Magnesiumsuperoxyd.

Gehalt mindestens 25 Prozent Magnesiumsuperoxyd ( $MgO_2$ , Mol.-Gew. 56,32).

Weißes, lockeres, in Wasser fast unlösliches, geruch- und geschmackloses Pulver. Magnesiumsuperoxyd enthält neben Magnesiumsuperoxyd noch Magnesiumoxyd. In verdünnten Säuren ist es unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd leicht löslich.

Wird 1 ccm einer Lösung von 0,1 g Magnesiumsuperoxyd in einer Mischung von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 9 ccm Wasser mit 5 ccm Äther und einigen Tropfen Kaliumdichromat-

Lösung geschüttelt, so färbt sich der Ather tiefblau. Der Rest der Lösung des Magnesiumsuperoxyds in verdünnter Schwefelsäure gibt nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und so viel Ammoniumchloridlösung, daß sich der entstandene Niederschlag wieder löst, mit Natriumphosphatlösung einen weißen, kristallinen Niederschlag.

Erhitzt man 0,2 g Magnesiumsuperoxyd mit 10 ccm Wasser zum Sieden, so darf die nach dem Erkalten filtrierte Flüssigkeit Lackmuspapier höchstens schwach bläuen (Alkalicarbonate). Schüttelt man 0,2 g Magnesiumsuperoxyd mit 20 ccm Wasser, so darf das Filtrat durch Ammoniumozalatlösung innerhalb 5 Minuten höchstens schwach getrübt werden (Kalziumsalze). Wird die Lösung von 0,2 g Magnesiumsuperoxyd in 2 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trodne verdampft und der Rückstand in 2 ccm verdünnter Essigsäure und 6 ccm Wasser gelöst, so darf die Lösung durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung weder gefärbt noch getrübt werden (Schwermetallsalze). Wird 1 g Magnesiumsuperoxyd in 10 ccm Salpetersäure gelöst, so darf diese Lösung nach Zusatz des gleichen Raumteils Wasser durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert und nach Zusatz des dreifachen Raumteils Wasser durch Silbernitratlösung (Salzsäure) innerhalb 5 Minuten höchstens schwach getrübt werden. Werden 0,2 g Magnesiumsuperoxyd mit 2 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trodne verdampft, und wird der Rückstand in 2 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser gelöst, so darf die Lösung durch 0,5 ccm Kaliumferrozyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze).

Wird 1 g Magnesiumsuperoxyd mit 10 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trodne verdampft und der Rückstand mit 3 ccm Natriumthiohyphosphatlösung aufgenommen, so darf die Mischung nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine bräunliche Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

Gehaltsbestimmung. Etwa 0,2 g Magnesiumsuperoxyd werden genau gewogen und mit 10 g Kaliumjodidlösung und 2 ccm Salzsäure versetzt. Die Mischung wird unter häufigem Umschwenken etwa eine halbe Stunde lang stehengelassen und mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung titriert. Hierbei müssen für je 0,2 g Magnesiumsuperoxyd mindestens 17,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 25 Prozent Magnesiumsuperoxyd entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung = 0,002816 g Magnesiumsuperoxyd, Stärkelösung als Indikator).

#### Neu aufgenommen.

**Darstellung.** Magnesiumsuperoxyd ist in reinem Zustand nicht bekannt. Das an  $MgO_2$  reichste Präparat wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von 10 g Magnesiumsulfat ( $MgSO_4 + 7H_2O$ ) in 200 ccm Wasser 20 g konzentrierte Wasserstoffsuperoxydlösung (30 Gewichtsprozent) und hierauf 500 ccm Natronlauge (40 g NaOH : 1000) hinzufügt. Der hierdurch gebildete schleimige Niederschlag wird rasch abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, zwischen Tonplatten gepreßt und im Exsikkator getrocknet.

Nach E. Merck entsteht Magnesiumsuperoxyd bei wiederholtem Zusammenbringen von trockenem Magnesiumoxyd mit reinem Wasserstoffsuperoxyd.

Als Hopogan wird für arzneiliche Zwecke ein Magnesiumoxyd in den Handel gebracht, das 15 Prozent Magnesiumsuperoxyd enthalten soll.

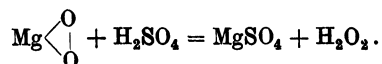
Nach F. Hinz wird Magnesiumsuperoxyd erhalten, wenn man in den Anodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zersetzungszelle Magnesiumchloridlösung (1 + 4), in den Kathodenraum eine neutrale Wasserstoffsuperoxydlösung bringt, welche gleiche Menge  $MgCl_2 + 6H_2O$  enthält, und bei 6—7 Volt Spannung elektrolysiert. Die Anode besteht aus Kohle, die Kathode aus Platin. Das Magnesiumsuperoxyd wird an der Kathode ausgeschieden.

**Eigenschaften.** Bei Wasserstoffsuperoxyd wurde gezeigt, daß die Derivate dieses Stoffes durch Ersatz der Wasserstoffatome des  $H_2O_2$  entstehen. Die miteinander verbundenen zwei Sauerstoffatome —  $O_2$  — stellen das Radikal des Wasserstoffsuperoxyds dar. Das Wasserstoffsuperoxyd ist eine schwache Säure, deren Stärke noch hinter derjenigen der Kohlensäure zurücksteht. Das Natriumperoxyd, das Bariumperoxyd, das Magnesiumperoxyd usw. sind als Salze dieser Säure aufzufassen, aus denen durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure das Wasserstoffsuperoxyd in derselben Weise frei gemacht wird, wie sonst eine schwächere Säure durch eine stärkere. Nicht aus allen Oxyden, die zwei Sauerstoffeinheiten enthalten, entsteht beim Behandeln mit Säuren Wasserstoffperoxyd. Dies ist der Fall bei  $Na_2O_2$ ,  $BaO_2$ ,  $MgO_2$ , nicht aber bei  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ . Diese liefern die Salze der zweiwertigen Elemente und Sauerstoff oder unter günstigen Bedingungen Verbindungen der vierwertigen Stufe, z. B.  $PbCl_4$ . Magnesium

dagegen ist niemals vierwertig. Daher hat Magnesiumsuperoxyd die Strukturformel  $Mg \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ , das Bleisuperoxyd im Gegensatz hierzu die Formel  $Pb \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$



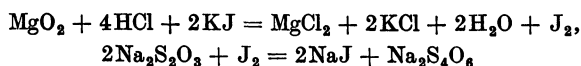
**Prüfung.** Magnesiumsuperoxyd soll ein weißes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver sein, das in Wasser fast unlöslich, in verdünnten Säuren löslich ist unter Bildung von Wasserstoffperoxyd:



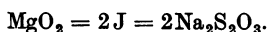
Als Identitätsreaktionen gibt das Arzneibuch die Bildung des kristallinischen Niederschlages von Magnesiumammoniumphosphat  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  auf Zusatz von Ammoniumchlorid, Ammoniak und Natriumphosphat an, ferner die Bildung der dunkelblauen, unbeständigen Verbindung, die Wasserstoffperoxyd in einer Chromsäurelösung erzeugt. Sie kann aus der sauren Lösung durch Äther extrahiert werden, wodurch sich der Äther tiefblau färbt. In saurer Lösung wird Chromsäure von Wasserstoffperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zu Chromsalz reduziert. Intermediär tritt jene blaue Verbindung auf, die man in ätherischer Lösung längere Zeit beobachten kann, und die nach Riesenfeld und Mau eine Perchromsäure von der Formel  $\text{H}_3\text{CrO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  darstellt.

Die Reinheitsprüfung richtet sich gegen Verunreinigungen mit Alkalikarbonaten, Kalziumsalzen, Schwermetallsalzen, Eisensalzen, Arsenverbindungen, Sulfaten und Chloriden. Zu den Prüfungen, die alle in der üblichen Weise ausgeführt werden, ist lediglich zu bemerken, daß bei der Prüfung auf Schwermetallsalze und Arsenverbindungen die Lösung in Salzsäure zur Entfernung des oxydierend wirkenden Wasserstoffperoxyds vorher auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft werden muß. Der Rückstand wird dann in üblicher Weise mit Natriumsulfid- bzw. Natriumhypophosphitlösung behandelt.

**Gehaltsbestimmung.** Die gebräuchlichste Methode zur quantitativen Bestimmung von Perverbindungen (Salze des Wasserstoffsperoxyds, wie z. B. Bariumsuperoxyd, Magnesiumsuperoxyd, sowie Salze von Persäuren, wie z. B. Persulfate, Perborate) besteht darin, daß das bei der Einwirkung auf Kaliumjodid in saurer Lösung frei gemachte Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert wird. Aus den Umsetzungsgleichungen:



folgt, daß



Es entsprechen also:

$$\begin{aligned} 1000 \text{ ccm N/1-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= 1 \text{ Grammäquivalent Jod} = \frac{1}{2} \text{ Grammolekel MgO}_2 = 28,16 \text{ g MgO}_2, \\ 1 \text{ ccm N/10-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= 0,002816 \text{ g MgO}_2, \\ 17,8 \text{ ,, N/10-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= 0,05012 \text{ g MgO}_2. \end{aligned}$$

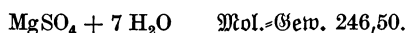
Da diese 0,05012 g  $\text{MgO}_2$  in 0,2 g Magnesiumsuperoxyd enthalten sein sollen, entspricht das Ergebnis einem Gehalt von  $0,05012 \cdot 5 \cdot 100 =$  rund 25 Prozent  $\text{MgO}_2$ .

Bei der Ausführung der Gehaltsbestimmung muß die Vorschrift des Arzneibuches, die zu untersuchende Probe vor der Titration häufig und lebhaft umzuschwenken, streng eingehalten werden, da sonst wegen eines Mangels an Säure an bestimmten Stellen des Reaktionsgemisches infolge der bei niedriger Wasserstoffionkonzentration stattfindenden Sauerstoffentwicklung aus Jod und Wasserstoffsperoxyd zu niedrige Ergebnisse erhalten werden können. Nach der Vorschrift des Arzneibuches sind etwa 0,2 g Magnesiumsuperoxyd abzuwägen. Da es bei größeren Einwagen als 0,2 g vorkommen kann, daß die vorgeschriebene Säuremenge zu gering ist, ist es zweckmäßig, in diesem Falle die Säuremenge etwas zu erhöhen. (2 ccm Salzsäure entsprechen 15,3 Milliäquivalenten. Von 0,2 g Magnesiumsuperoxyd (25 Prozent  $\text{MgO}_2$ ) werden 11,1 Milliäquivalente Säure verbraucht.)

**Wirkung und Anwendung.** Die Wirkung des Magnesiumsuperoxyds beruht in der Umsetzung in Wasserstoffsperoxyd und Magnesiumoxyd, das erste wirkt dann durch den sich entwickelnden Sauerstoff desinfizierend, das zweite wie oben angegeben. Demgemäß wird es bei Hyperazidität und bei Darmkatarrhen verordnet, auch als Sauerstoffentwickler in Zahnpulvern wird es verwandt.

## Magnesium sulfuricum — Magnesiumsulfat. Bittersalz.

Syn.: Sal anglicum. Sal catharticum. Englisches Salz. Epsomsalz.



Farblose, an trockener Luft kaum verwitternde und an feuchter Luft unverändert bleibende, prismatische Kristalle, die bitter und salzig schmecken und in etwa 1 Teil Wasser von 20° und in etwa 0,3 Teilen siedendem Wasser löslich sind.

Die wässrige Lösung gibt mit Bariumnitratlösung einen weißen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag und nach Zusatz von Ammoniumchloridlösung und Ammoniakflüssigkeit im Überschusse mit Natriumphosphatlösung einen weißen, kristallinischen Niederschlag.

0,5 g Magnesiumsulfat und 0,5 g Kalziumhydroxid werden fein zerrieben, mit 3 ccm Weingeist und 3 ccm Wasser gemischt und etwa 2 Minuten lang erwärmt. Setzt man alsdann 10 ccm absoluten Alkohol hinzu und filtriert, so darf das Filtrat nach Zusatz von 0,5 ccm Kurfumatinktur nicht rot gefärbt werden (unzulässige Menge Natriumsulfat). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf Lackmuspapier nicht verändern (Schwefelsäure, Zinksulfat); sie darf durch Silbernitratlösung (Salzsäure) innerhalb 5 Minuten höchstens opalisierend getrübt und weder nach dem Ansäuern mit 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) verändert, noch nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferroxyanidlösung (Eisensalze) sofort gebläut werden.

Ein Gemisch von 1 g zerriebenem Magnesiumsulfat und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Artenverbindungen).

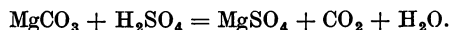
Wird Magnesiumsulfat zu Pulvermischungen verordnet, so ist getrocknetes Magnesiumsulfat zu verwenden.

*Die zulässige Menge Natriumsulfat wurde durch die Änderung der Prüfungsmethode beträchtlich herabgesetzt; sonst sinngemäß unverändert.*

**Geschichtliches.** Nehemias Grew schied das Magnesiumsulfat 1695 aus dem Mineralwasser zu Epsom, einem Dorfe in der englischen Grafschaft Surrey ab und brachte es als Heilmittel in den Handel. Daher erhielt das Magnesiumsulfat die Namen „Epsomer Salz“, „Englisches Salz“. Aus dem Magnesiumchlorid enthaltenden Mutterlaugen des auf Kochsalz verarbeiteten Meerwassers lehrte es Boyle (1710) darstellen.

**Vorkommen.** Magnesiumsulfat ist in der Natur weit verbreitet. Es ist im Meerwasser und in vielen Mineralwässern, die man Bitterwässer nennt, enthalten, man findet es auch in Höhlen und Klüften ausgewittert. In den Quecksilbergruben zu Idria, in der Kalkhöhle bei Jeffersonville (Nordamerika) wittert es in Form eines langhaarigen Überzuges (Haarsalz, Halotrichom) aus. In beträchtlichen Mengen trifft man es in den Staßfurter Salzlagern als Kieserit ( $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), Reichardit ( $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ), Kainit ( $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ), Polyhalit ( $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ), Schönit ( $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ), Astrakanit ( $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ) an.

**Darstellung.** Die Darstellung des Magnesiumsulfates geschah früher durch Abdampfen und Kristallisation der natürlichen Bitterwässer. Später wurde es in beträchtlichen Mengen als Nebenprodukt bei der Mineralwasserfabrikation gewonnen, indem man hierzu das erforderliche Kohlendioxyd durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Magnesiumkarbonat (Magnesit) erzeugte:



Gegenwärtig wird die Hauptmenge des Bittersalzes aus Kieserit dargestellt. Der in Staßfurt vorkommende Kieserit hat die Zusammensetzung  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und ist in Wasser sehr schwer löslich. Man lockert ihn durch schwaches Glühen auf und kocht ihn dann mit Wasser. Er geht dadurch in Lösung, und aus der Lösung kristallisiert beim Eindampfen Bittersalz =  $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  heraus.

**Eigenschaften.** Magnesiumsulfat bildet, in der Ruhe und aus langsam abdunstenden Lösungen kristallisiert, farblose, größere, rechtwinklige, vierseitige Säulen, meist aber, wie es im Handel vorkommt, infolge gestörter Kristallisation kleine nadelförmige (rhombische) Prismen. Spez. Gewicht 1,675—1,680 (Schroeder). Es ist ein neutrales, geruchloses Salz von salzig bitterem Geschmack. Bei 20° lösen sich etwa 10 T. des Salzes in 10 T. Wasser, in der Siedehitze, in der die Kristalle zugleich schmelzen, in 3 T. Wasser. Die wässrigen Lösungen reagieren neutral.

Das aus der heiß gesättigten Lösung zwischen 48,2° und 1,8° auskristallisierende Magnesiumsulfat enthält 7 Mol Kristallwasser (Heptahydrat). Bei höherer Temperatur verliert das Salz schrittweise Wasser unter Bildung niedrigerer Hydrate, deren jedes bei gegebener Temperatur einen bestimmten Dampfdruck zeigt. Bei 150° verbleibt noch 1 Mol Kristallwasser, das erst von 200° an entweicht. Beim Glühen verwandelt sich das entwässerte Salz in eine emailähnliche Masse. — An warmer Luft verwittert das Magnesiumsulfat, indem es in das Hexahydrat übergeht. Nach seinen äußeren Eigenschaften ist das Magnesiumsulfat dem Zinksulfat sehr ähnlich.

**Prüfung.** Diese richtet sich gegen Verunreinigungen mit Natriumsulfat, Arsenverbindungen, Schwermetallsalzen, Chloriden, Eisensalzen sowie gegen freie Schwefelsäure und Zinksulfat.

Zu den Prüfungen ist folgendes hinzuzufügen:

Ein Gehalt an Natriumsulfat kann durch die Flammenreaktion schlecht nachgewiesen werden, da die Magnesiumsalze selbst die Flamme etwas gelb färben. Es ist daher die Biltzsche Prüfungsvorschrift beibehalten. Natriumsulfat setzt sich nach der Gleichung  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{NaOH}$  mit Kalziumhydroxyd zu Kalziumsulfat und Natriumhydroxyd um. Dieses letztere wird von Alkohol gelöst und färbt Kurkumatinktur alsdann rotbraun. Magnesiumion wird dabei als Magnesiumhydroxyd  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  abgeschieden, das in Alkohol so gut wie unlöslich ist.

Magnesiumsulfat kann äußerlich leicht mit Zinksulfat verwechselt werden. Beide Salze können aber durch die saure Reaktion des Zinksulfates leicht voneinander unterschieden werden.

Zu Pulvermischungen soll immer getrocknetes Magnesiumsulfat abgegeben werden, und zwar in der verordneten Menge, also ohne Rücksicht darauf, daß bei diesem Präparat der Magnesiumsulfatgehalt fast doppelt so hoch ist.

**Wirkung und Anwendung.** Alle Salze sind mehr oder minder starke örtliche Reizmittel; sie regen daher, wenn sie in den Darm gelangen, die Peristaltik an. Im stärksten Maße ist das bei den Phosphaten, Zitraten, Tartraten und vor allem Sulfaten der Fall. Diese sind schwer diffusibel und resorbierbar und gelangen deshalb bis in die unteren Abschnitte des Darms und regen auf der ganzen Strecke die Peristaltik an. Ihre Eigenschaft, beträchtliche Mengen Wasser hüllenartig zu binden (vgl. auch die großen Mengen Kristallwasser), bewirkt, daß nicht nur sie selbst nicht resorbiert werden, sondern daß auch große Mengen Wasser im Darm zurückgehalten werden, die auch ihrerseits (durch das Volumen) die Peristaltik anregen. Es kommt daher zur Entleerung wässriger Stühle. — In etwa 10prozentiger Lösung eignet sich das Bittersalz als einmaliges Abführmittel, in etwa 0,2—0,5prozentiger Lösung kürzere Zeit gebraucht bei Fettsucht, chronischer Verstopfung, Gallenleiden. Mehr als das Bittersalz wird aber zu diesen Zwecken das Glaubersalz angewandt, das etwas milder wirkt und sich vor allem mit anderen Salzen zusammen, z. B. im Karlsbader Salz, zur längeren Verabreichung besser eignet als das Bittersalz.

## Magnesium sulfuricum siccatum

### Getrocknetes Magnesiumsulfat.

### Magnesium sulfuricum siccum.

Gehalt mindestens 70 Prozent wasserfreies Magnesiumsulfat.

Magnesiumsulfat wird in einer Porzellschale auf dem Wasserbad unter wiederholtem Umrühren erhitzt, bis es 35 bis 37 Prozent an Gewicht verloren hat. Hierauf wird es durch ein Sieb geschlagen.

Weißes, mittelfeines, lockeres Pulver.

Hinsichtlich seiner Reinheit muß es den an Magnesiumsulfat gestellten Anforderungen genügen; für die Prüfungen sind die dort angegebenen Gewichtsmengen Magnesiumsulfat auf zwei Drittel herabzusetzen.

1 g getrocknetes Magnesiumsulfat darf beim schwachen Glühen höchstens 0,3 g an Gewicht verlieren.

In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

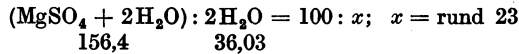
Außer der Änderung der Benennung nicht verändert.

Das Magnesiumsulfat  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  soll beim Trocknen zu Magnesium sulfuricum siccatum 35—37 Prozent an Gewicht verlieren, d. h. 1 Grammol  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = 246,50\text{ g}$  soll etwa 90 g Wasser = etwa 5 Grammol Wasser beim Erhitzen abgeben und damit in ein Salz der ungefähren Zusammensetzung  $\text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  übergehen.

Hinsichtlich seiner Reinheit muß das getrocknete Magnesiumsulfat den an Magnesiumsulfat gestellten Anforderungen genügen; für die Prüfungen sind die dort angegebenen Gewichtsmengen Magnesiumsulfat auf zwei Drittel herabgesetzt.

Wenn man auch bei dem direkten Erhitzen des Magnesiumsulfates im Wasserbade ein Schmelzen des Salzes nicht zu befürchten hat, so empfiehlt es sich doch, das kristallisierte Salz im Trockenschranke bis zum völligen Verwittern zu trocknen — es hat bei 52° getrocknet dann die Zusammensetzung  $MgSO_4 + 6H_2O$  — und hierauf erst die Entwässerung im Wasserbade bis zu dem beabsichtigten Punkte weiterzuführen.

Wird das getrocknete Magnesiumsulfat zur Gehaltsbestimmung geglüht (und zwar schwach geglüht, damit sich nicht Schwefelsäure abspaltet), so dürfte es nach der Gleichung



höchstens 23 Prozent Wasser abgeben. Wenn trotzdem das Arzneibuch einen Glühverlust von 30 Prozent gestattet, so ist damit gesagt, daß das getrocknete Magnesiumsulfat wieder bis 7 Prozent Feuchtigkeit aufgenommen haben kann.

Wegen dieser Begierde, Wasser aufzunehmen, muß das Präparat in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Das getrocknete Magnesiumsulfat ist stets dann zu dispensieren, wenn zu Pulvermischungen (oder Pillen) *Magnesium sulfuricum* auch ohne den Zusatz „*siccatum*“ verordnet wird.

## Manna — Manna.

Gehalt mindestens 75 Prozent Mannit.

Der durch Einschnitte in die Rinde von *Fraxinus ornus* Linné gewonnene, an der Luft eingetrocknete Saft.

Manna besteht aus gerundeten, flachen oder rinnenförmigen, kristallinischen, trockenen Stücken, ist blaßgelblich, innen weiß und löst sich leicht in Wasser.

Manna riecht schwach honigartig und schmeckt süß.

1 g Manna darf durch Trocknen bei 100° höchstens 0,1 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen höchstens 0,03 g Rückstand hinterlassen.

Gehaltsbestimmung. 1 g Manna wird mit 1 ccm Wasser und 20 ccm Weingeist 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht; die Lösung wird heiß durch ein Wattebüschchen filtriert, dieses mit 5 g heißem Weingeist nachgewaschen und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand muß nach dem Trocknen bei 100° mindestens 0,75 g betragen, was einem Mindestgehalte von 75 Prozent Mannit entspricht.

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Mit dem Namen *Manna* bezeichnete man eine ganze Anzahl süßschmeckender Pflanzen- und auch Tiersekrete. Zuerst wird eine Manna an der bekannten Stelle der Bibel beim Auszug der Juden genannt. Woraus diese Manna bestand, ist nicht bekannt, vielleicht ist es eine besonders am Sinai vorkommende *Tamariskenmanna*, vielleicht aber auch eine eßbare Flechte, z. B. *Lecanora esculenta* Eversmann, gewesen. — Die Eschenmanna wird, sicher erkennbar, zuerst in der Mitte des 15. Jahrhunderts genannt und ihre Gewinnung durch Einscheiden der Rinde seit dem 16. Jahrhundert geübt. Seit ungefähr derselben Zeit ist die Manna in Deutschland bekannt.

**Abstammung.** *Fraxinus ornus* L. (die Manna-Esche, Syn. *Ornus europaea* Pers.), Familie der *Oleaceae*, ist ein bis 10 m hoher Baum mit 3—4 jochig-unpaarig-gefiederten Blättern und 4zähligen, zu großen, pyramidenförmigen Rispen angeordneten Blüten. Die Flügel Früchte sind bis gegen 35 mm lang. Heimisch von Turkestan und Kleinasien durch die Balkanhalbinsel bis Südtirol, wenig verbreitet in Italien und Südspanien. Die Manna wird ausschließlich von Pflanzen gewonnen, die man im westlichen Teil der sizilianischen Nordküste kultiviert, hauptsächlich bei Palermo und Cefalu. Die an der wilden Form mehr lanzettlichen Blättchen werden in der Kultur häufig gerundet; diese Form wird auch manchmal als *Fraxinus rotundifolia* Lam. bezeichnet.

**Gewinnung.** Wenn die Bäume in den Pflanzungen (Frasinetti) einen Durchmesser von etwa 8 cm bei einem Alter von 8—10 Jahren erreicht haben, macht man im August und September des Morgens wagrechte Schnitte durch die Rinde bis auf das Holz. Aus diesen Schnitten sickert die Manna als braune, bläulich fluoreszierende Flüssigkeit von bitterlichem Geschmack, die nach einigen Stunden die Bitterkeit verliert und weißkristallinisch wird. Am höchsten geschätzt ist die zu frei aus der Wunde herabhängenden, stalaktitenartigen Massen erstarrte

Manna, deren Bildung besonders früher durch in die Wunde gesteckte Halme (*Manna a cannalo*) begünstigt wurde; weniger geschätzt ist die in Krusten von der Rinde abgelöste, und am niedrigsten im Werte steht die von der Erde aufgelesene (*Manna in sorte, a sminuzzo, in grosso, in frasca*). Ein Baum bleibt 10—20 Jahre ertragfähig. Trockene, windstille Tage begünstigen die Bildung schöner Manna, Regen löst die bereits erstarrte wieder auf; es ist daher der Ausfall der Ernte sehr vom Wetter abhängig.

**Sorten und Beschreibung.** 1. Stengelige Manna, Röhrenmanna, *Manna cancellata* seu *cannulata*, in Palermo als *Manna Geraci* bezeichnet, ist die beste Sorte. Sie bildet gerundet dreikantige oder flach rinnenförmige Stücke von ungefähr 15 cm Länge und mehreren cm Breite. Im Innern ist die Farbe weiß, außen bei den flacheren Stücken auf der dem Stamme zugekehrten Seite gelblich, die Oberfläche nur unbedeutend durch Staub verunreinigt. Sie besteht größtenteils aus locker verbundenen, feinen, brüchigen, prismatischen Kristallen. Geschmack rein süß.

Der im Wasser unlösliche, höchst unbedeutende Rückstand besteht aus spärlichen Pflanzentrümmern (wohl von der Rinde herrührend), vereinzelt Oxalatdrusen, rundlichen Stärkekörnern und sehr zahlreichen Pilzsporen, von denen einzelne zu kurzen Myzelien ausgewachsen sind.

Die zerbrochenen Röhren dieser Sorten gehen als *Manna in fragmentis*, *Manna rottame*. Zu dieser Sorte gehört auch die *Manna in lacrymis*, die aus kleinen, tränenförmigen Stücken besteht, welche durch freiwilliges Ausfließen entstehen sollen.

2. Gemeine Manna, *Manna in Klumpen* (*Manna communis*, *Siciliana* vel *Geracea* des Handels) bildet eine weiche, klebrige, mißfarbige, mit Rindenstückchen usw. verunreinigte Masse, die mehr oder weniger Körner oder Bruchstücke der ersten Sorte enthält. Geschmack etwas schleimig und kratzend und weniger süß wie bei 1. Bessere Qualitäten gehen als *Manna calabrina*, die ausgesuchten Körner als *Manna electa*, die geringste, eine schmierige Masse bildende Sorte als *Manna pinguis, sordida, di Puglia*. — Die Kristalle der 1. Sorte sind bei diesen Sorten weit seltener.

Pharmazeutische Verwendung kann nur die erste Sorte und allenfalls die *Manna electa* der zweiten Sorte finden, obschon die zweite Sorte im allgemeinen als wirksamer gilt.

Durch Auflösen in Wasser, Entfärben mit Tierkohle und Eindampfen wurde eine *Manna depurata* hergestellt, die aber, weil leicht zu verfälschen, mit Mißtrauen zu betrachten und wohl auch wieder aus dem Handel verschwunden ist.

**Bestandteile.** Gute Manna enthält 80—90 Prozent Mannit  $C_6H_{14}O_6$  (ein sechswertiger Alkohol), etwa 11 Prozent Zucker und bis  $\frac{3}{4}$  Prozent Unreinigkeiten. In schlechteren Sorten sinkt der Mannitgehalt; sie enthalten daneben Schleim, Rohrzucker, Lävulose, Zitronensäure, Dextrin und Fraxin  $C_{16}H_{18}O_{10}$ , auch bittere Stoffe. Der Aschengehalt einer guten Röhrenmanna beträgt 1,18 Prozent, der Wassergehalt 5—10 Prozent.

**Prüfung.** Die vom Arzneibuch angegebene Mannitbestimmung wurde von Kremel festgestellt. Sie ist sehr einfach auszuführen.

Geringe Sorten, die aber überhaupt nicht pharmazeutische Verwendung finden sollen, werden mit Mehl, Stärke, Honig und Fruchtzucker verfälscht. Die beiden ersteren werden durch das Mikroskop und die Jodreaktion nachgewiesen. Zum Nachweis der letzteren soll man nach Hager einen Tropfen der alkoholischen Lösung auf dem Objektträger verdunsten und dann unter dem Mikroskop untersuchen. Gute Manna zeigt die charakteristischen, büschelig geordneten Mannitkristalle, wogegen die Verfälschungen die Bildung der Kristalle beeinträchtigen sollen.

**Anwendung.** Manna wirkt prinzipiell in der gleichen Weise abführend wie *Magnesium sulfuricum*, also dadurch, daß sie schlecht im Darm resorbiert wird. Die Wirkung ist sehr mild.

Sie wird für sich oder als *Sirupus Mannae* gegen Verstopfung und gegen Husten, namentlich bei Kindern angewendet; sie bilden einen Bestandteil des *Infus. Sennae comp.*

## Mastix — Mastig.

Syn.: *Resina Mastix.*

Das Harz der auf der Insel Chios kultivierten baumartigen Form von *Pistacia lentiscus* Linné.

Mastig besteht aus rundlichen, seltener birnförmigen Körnern von bläulichgelber Farbe mit weiß bestäubter Oberfläche, glasartig glänzendem Bruche und einem Durchmesser bis zu 2 cm. Die Körner sind leicht zerbrechlich und erweichen beim Kauen.

Mastix riecht und schmeckt würzig.

Mastix ist in Äther völlig, in Weingeist und in Chloroform teilweise löslich.

*Neu aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Mastix ist wohl schon seit den ältesten Zeiten bekannt und in Gebrauch gewesen; wahrscheinlich wurde er von den Ägyptern auch bei der Einbalsamierung der Leichen verwendet. Dioskurides berichtet ebenfalls über Mastix und gibt schon an, daß der Mastix von Chios der beste sei. Er erwähnt den Gebrauch des Mastixkauens, was insofern von aktuellem Interesse sein dürfte, als die amerikanischen Kaugummis ebenfalls aus Mastix bestehen. Während des ganzen Mittelalters spielte die Insel Chios, als Hauptlieferant von Mastix, eine große Rolle. Sie war Eigentum genuesischer Patrizier, die ihr Eigentumsrecht wiederholt gegen die griechischen Kaiser, Venezier und Türken zu verteidigen hatten, bis die Insel im Jahre 1566 in türkischen Besitz gelangte.

**Abstammung und Gewinnung.** *Pistacia lentiscus* L. gehört zur Familie der Anacardiaceae, Gruppe der Rhoideae. Die Stammpflanze ist die baumartige Form, welche im südlichen und südwestlichen Teile der Insel Chios kultiviert wird und daher auch die Bezeichnung *P. lentiscus* L. var.  $\gamma$  *Chia* DC führt. Die Pflanze selbst kommt auf mehreren Mittelmeerinseln und den südlichen Küsten des Mittelmeeres bis Marokko und bis zu den kanarischen Inseln vor; sie liefert zwar auch Mastix, doch eine weniger geschätzte und pharmazeutisch nicht brauchbare Sorte.

Das Harz findet sich in besonderen schizogenen Sekretgängen der Rinde, es tritt teils freiwillig, teils an Einschnitten hervor und trocknet am Stamm zu tränenförmigen Körnern ein. Es wird mit viel Sorgfalt in mit Papier oder Baumwollzeug ausgelegte Körbchen gesammelt. Die beste Sorte ist der von den Zweigen abgenommene Mastix, eine zweite Sorte geben die von den Steinplatten und Blättern, mit denen der Boden rings um den Baum belegt wird, aufgelesenen Harzkörner, während die zwischen den Steinen auf der Erde liegenden, stärker verunreinigten Stücke eine dritte geringere Sorte bilden. Jeder Baum liefert 4—5 kg Mastix; die jährliche Ernte beträgt nach Tschirch etwa 125000 kg.

**Beschaffenheit.** Die Droge besteht aus pfefferkorngroßen bis erbsengroßen rundlichen, seltener keulenförmigen Tränen von blaßzitronengelber Farbe mit glasartig glänzendem Bruche, welche leicht zerreiblich sind und beim Kauen erweichen. Die gewaschenen, möglichst hellfarbigen, klaren Sorten sind am meisten geschätzt.

**Beschreibung.** Aus der Beschreibung des Arzneibuches geht unzweideutig hervor, daß es sich um den *Mastix in lacrimis*, *M. in granis*, *M. electa*, also die beste Sorte handelt.

**Chemie.** Zu den Löslichkeitsangaben des Arzneibuchs ist zu sagen, daß z. B. Tschirch angibt, Mastix löse sich vollkommen in Chloroform. In absolutem Alkohol ist Mastix beim Erwärmen vollständig löslich. Ferner löst sich Mastix völlig in Essigäther, Xylol, Benzol, Toluol und in 80prozentiger Chloralhydratlösung, fast ganz löst er sich in Azeton und Amylalkohol, teilweise in Terpentinöl, Nelkenöl, Schwefelkohlenstoff, Methyl- und Äthylalkohol (zu zwei Drittel). Tschirch und Dieterich fanden Mastix in Petroläther unlöslich; es scheinen aber Sorten vorzukommen, die hierin teilweise löslich sind.

Mastix erweicht bei etwa 80° und schmilzt unter Zersetzung bei 105—120°. Säurezahl d. 61—71; Säurezahl ind. 45—48. Die wässrige Auskochung reagiert sauer und schmeckt stark bitter.

Mastix enthält nach Tschirch und Reutter 42,5 Prozent freie Harzsäure, davon a) in 1prozentigem Ammoniumkarbonat löslich:  $\alpha$ -Mastizinsäure, durch Bleiazetat fällbar und  $\beta$ -Mastizinsäure, durch Bleiazetat nicht fällbar, zusammen 4 Prozent. b) in 1prozentiger Soda löslich: 0,5 Prozent Mastikolsäure und 20 Prozent  $\alpha$ -Mastikonsäure, beide durch Bleiazetat fällbar, ferner 18 Prozent  $\beta$ -Mastikonsäure, durch Bleiazetat nicht fällbar; ferner 50 Prozent Resene, davon 30 Prozent  $\alpha$ -Mastikoresen, in Alkohol löslich und 20 Prozent  $\beta$ -Mastikoresen in Alkohol unlöslich, dann 1—2 Prozent ätherisches Öl (Siedepunkt 155—160°, spez. Gew. 0,858 bis 0,868;  $\alpha_D = +22$ —28°), endlich 5,5 Prozent eines wasserlöslichen, noch nicht rein isolierten Bitterstoffes und Verunreinigungen. Der Aschengehalt darf nicht über 1 Prozent hinausgehen.

**Verfälschungen und Verwechslungen.** Als Verfälschung kommt höchstens Sandarak in Betracht, dieser zerfällt beim Kauen, ohne zu erweichen. Mastixpulver ist sehr oft, meistens mit Kolophonium, verfälscht; man erkennt solche Verfälschungen an der außerordentlichen Erhöhung der Säurezahl.

**Anwendung.** Die größte Menge Mastix wird in der Firnisfabrikation zur Herstellung feiner Lacke verbraucht; ferner wird amerikanisches Kaugummi aus Mastix hergestellt. In das Arzneibuch wurde Mastix aufgenommen, weil es zu Pflastern, Verbänden usw. verwandt wird.

## Mel — Honig.

Der von der Honigbiene in den Waben abgelagerte, süße Stoff.

Honig bildet in frischem Zustand eine dickflüssige, durchscheinende Masse, die allmählich mehr oder weniger fest und kristallinisch wird. Honig ist meist weißgelb bis braungelb; er riecht eigenartig und schmeckt süß. In Wasser löst sich Honig zu einer nicht völlig klaren, optisch aktiven Flüssigkeit auf, die Lackmuspapier schwach rötet und nach Zusatz einiger Tropfen Gerbsäurelösung sofort deutlich getrübt wird. Filtriert man eine wässrige Lösung (1 + 2), so sind in dem auf dem Filter verbliebenen Rückstand Pollenkörner nachweisbar.

Die wässrige Lösung (1 + 2) muß eine Dichte von mindestens 1,11 besitzen. Die filtrierte wässrige Lösung darf durch Silbernitratlösung (Salzsäure) und durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nur schwach getrübt und beim Vermischen mit 1 Teil Ammoniakflüssigkeit (fremde Farbstoffe) in der Farbe nicht sofort verändert werden. 5 ccm dieser Honiglösung dürfen durch einige Tropfen Salzsäure nicht sofort rosa oder rot gefärbt werden (Azofarbstoffe).

5 g Honig verreibt man in einer Reibschale mit etwa 10 g Äther, filtriert die ätherische Lösung in ein Porzellanschälchen und läßt das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Befeuchtet man den vollkommen trockenen Rückstand mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat-Salzsäurelösung, so darf er sich nicht kirchrot färben (Kunsthonig, Invertzucker). Werden 15 ccm der wässrigen Lösung (1 + 2) auf dem Wasserbad erwärmt, mit 0,5 ccm Gerbsäurelösung versetzt und nach der Klärung filtriert, so darf 1 ccm des erkalteten, klaren Filtrats nach Zusatz von 2 Tropfen rauchender Salzsäure durch 10 ccm absoluten Alkohol nicht milchig getrübt werden (Stärkeisirup, Dextrin). Zum Neutralisieren von 10 g Honig dürfen nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser höchstens 0,5 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden, Phenolphthalein als Indikator (verdorbener, saurer Honig).

2 g Honig dürfen nach dem Verbrennen nicht weniger als 0,002 g und nicht mehr als 0,016 g Rückstand hinterlassen.

*Neu aufgenommen ist die Fiehesche Reaktion auf Invertzucker und Kunsthonig. Sonst unverändert.*

Die Honigbienen, *Apis mellifica* L. und andere Apis-Arten (*Insecta hymenoptera*; Fam. *Anthophila* s. *Meletridea*) sammeln den Honig aus den Nektarien (Honigdrüsen) der Blumen mit Hilfe einer dreilappigen Zunge, bergen ihn in einer kropfartigen Erweiterung der Speiseröhre, verarbeiten ihn in ihrem Verdauungsapparat und setzen das entstandene Stoffwechselprodukt in den Wachszellen (Waben) ab.

Der Honig ist ein dickflüssiger, klebriger, frisch fast durchsichtiger, nach und nach körnig oder fest werdender, gelblichweißer, gelber oder braungelber, zuckerartiger Saft von süßem, schwach kratzendem Geschmacke und angenehmem, fast balsamischem Geruch. Geruch und Geschmack sind mehr oder weniger, je nach den verschiedenen Pflanzen, aus deren Blüten der Honig gesammelt ist, verschieden.

Bezüglich der Definition begnügt sich das Arzneibuch mit der Angabe, daß er der „von der Honigbiene in den Waben abgelagerte süße Stoff“ ist. Die Lebensmittelchemie unterscheidet aber je nach der Herkunft verschiedene Arten von Honig, zunächst einmal Blütenhonig, der durch Sammeln der Bienen auf Blüten verschiedenster Pflanzen erhalten sein kann. Von dem Blütenhonig unterscheidet sich der Blatt- oder Tannenhonig dadurch, daß er nicht von Blüten, sondern von Ausscheidungen auf Blättern, in Blattwinkeln usw. besonders bei Koniferen gesammelt wird. Solcher Honig ist braun, grünbraun, ja schwärzlich gefärbt, riecht zwar auch „eigenartig“, wie das Arzneibuch sagt, aber doch meist anders als Blütenhonig, nämlich harzartig und weist auch gewöhnlich einen entsprechenden Geschmack auf. Es ist wohl als sicher anzunehmen, daß man derartige Honige von der arzneilichen Verwendung ausschließen muß, denn die Beschreibung des Arzneibuchs trifft auf sie nicht in allen Punkten zu.

Die oben wiedergegebene Definition des Arzneibuches unterscheidet sich aber noch in einem anderen Punkte von der der Lebensmittelchemiker, die den Honig als ein Umwandlungsprodukt des von den Bienen von Pflanzen gesammelten zuckerreichen Saftes definieren, eine Begriffsbestimmung, nach der Honig von Bienen, die während der Sammelperiode mit Zuckersaft gefüttert worden sind, als verfälscht zu betrachten ist. Das Arzneibuch macht, wie gesagt, diesen Unterschied nicht.

Auch bezüglich der Gewinnung des Honigs aus den Waben macht das Arzneibuch keine Vorschriften.

Der Handel unterscheidet hier ebenfalls zwischen verschiedenen Qualitäten:

Scheibenhonig ist die Bezeichnung für die Waben einschließlich ihres Honiginhaltes.

Jungfernhonig ist der aus den zerschnittenen Waben ohne mechanische Hilfe von selbst ausgeflossene Honig.

Tropfhonig entsteht aus Scheibenhonig nach Zerquetschen der Scheiben durch Abtropfen auf einem Siebe.

Schleuderhonig wird durch Zentrifugieren der Waben gewonnen.

Seimhonig wird gewonnen durch Schmelzen der Waben in der Wärme, wobei der Honig sich unten absetzt, während das Wachs obenauf schwimmt. Diese Gewinnungsart kommt hauptsächlich für die ausländischen (südamerikanischen) Honige in Betracht, bei der der gesamte Wabenbau eingestampft und ausgeschmolzen wird.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht der Honig im wesentlichen aus einer konzentrierten wässrigen Lösung von Traubenzucker und Fruchtzucker, er hat also die Zusammensetzung des Invertzuckers. Neben diesen beiden Zuckerarten enthält jeder Honig noch kleine Mengen von Rohrzucker. Außerdem sind in gelöstem bzw. feinverteilter Zustande vorhanden wechselnde Mengen von Eiweißstoffen, Wachs, Farbstoff, Riechstoffen, freie Ameisensäure, anorganische Salze, endlich kommen auch im normalen Honig kleine Mengen dextrinartiger Körper vor. Als zufällige Beimengungen sind vorhanden Pollenkörner, die unter Umständen über die Herkunft des Honigs Auskunft geben können. Als normal sieht man Honig an, wenn er etwa folgende Zusammensetzung aufweist:

Invertzucker . . . . .	70—80	Prozent,
Wasser etwa . . . . .	20	„
Rohrzucker, andere Kohlehydrate, Dextrin nicht über	10	„
Stickstoffhaltige Substanzen etwa . . . . .	1	„
Mineralbestandteile . . . . .	0,1—0,8	„

Die Asche ist phosphorsäurehaltig.

In frischem Zustande ist der Honig ein klarer, dickflüssiger Sirup; im Verlaufe der Aufbewahrung wird er allmählich körnig und undurchsichtig, indem der vorhandene Traubenzucker als  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$  kristallisiert und den vorhandenen Fruchtzucker einschließt. Bisweilen scheidet sich der Honig auch in einen festen, aus Traubenzucker bestehenden, und in einen flüssigen, aus Fruchtzucker bestehenden Teil. Im naturellen Zustande ist Honig gut haltbar. Wird er jedoch mit Wasser verdünnt, so gerät er leicht in Gärung (hierau beruht die Gewinnung des Mets), und dies um so leichter, je mehr Eiweißstoffe er enthält. Die zumeist vorhandene freie Ameisensäure scheint in dem Honig die Rolle eines Konservierungsmittels zu spielen. In Wasser löst sich Honig nicht völlig klar auf, die Ursache der eintretenden Trübung ist das sich ausscheidende, vorher gelöste Wachs. Ebenso aber ist er auch in Weingeist nicht klar löslich, weil dieser die Eiweißstoffe ausfällt. — Die wässrige Lösung des Honigs reagiert schwach sauer und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Rechtsdrehende Honige sind mit Ausnahme einzelner Fälle von schwach rechtsdrehenden Waldhonigen stets als mit Rohrzucker oder Stärkesirup verfälscht erkannt worden. Auf dem optischen Verhalten gründet sich eine Beurteilungsmöglichkeit des Honigs, in dem man eine Ablenkungsfähigkeit für polarisiertes Licht vor und nach seiner Inversion mit Salzsäure mißt. Eine Rechtsdrehung vor der Inversion oder eine erhebliche Verschiebung der Drehung durch die Inversion deuten stets auf Fälschungen mit Rohrzucker oder Stärkesirup. Das spez. Gewicht des Honigs bewegt sich zwischen 1,410 bis 1,440, es beträgt im Mittel 1,425.

**Prüfung.** Das Wort „meist“ bei Bezeichnung der Farbe ist mit Rücksicht auf anders als weiß- bis braungelb gefärbte Honige zugefügt, da es auch in der Farbe abweichende echte Honigarten gibt.

Kunsthonige lösen sich in der Regel fast klar in Wasser und sind eiweißarm oder ganz eiweißfrei (Gerbsäurereaktion zur Eiweißprüfung).

Die Dichte der wässrigen Honiglösung 1 + 2 von 1,11 entspricht einem Wassergehalt von 22 Prozent; nach den an reinen Honigen gemachten Feststellungen beträgt ihr Wassergehalt durchschnittlich 20,0 Prozent.

Die Prüfungen auf Chloride und Sulfate sollen zum Nachweis von Melasse und Stärkesirup dienen. Der negative Ausfall ist aber kein Beweis für Abwesenheit der Verfälschungsmittel, da diese nicht immer Chloride bzw. Sulfate enthalten.

Bei der Prüfung auf fremde Farbstoffe und Azofarbstoffe (Kunsthonige sind meist gefärbt) ist nur eine sofortige Farbenänderung beweisend.



Die Reaktion auf Kunsthonig und Invertzucker ist von Fiehe angegeben und sehr charakteristisch. Die Prüfung auf Dextrin usw. ist so eingerichtet, daß sie Rücksicht auf einen normalen Gehalt reiner Bienenhonige an Eiweißstoffen und dextrinartigen Substanzen, die durch Alkohol gefällt werden, nimmt.

Die Prüfungsvorschrift auf freie Säure ist unverändert geblieben, die zugelassene freie Säure entspricht 0,23 Prozent Ameisensäure.

Zur Ausführung der Aschenbestimmung ist die Auslaugung der Kohle erforderlich, da die schmelzenden Mineralbestandteile des Honigs nicht unbedeutende Mengen Kohle einschließen. Die angegebenen Ascheprozente stellen die in der Praxis gefundenen Mindest- und Höchstwerte dar.

Die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches genügen für den quantitativen Nachweis von Verfälschungen. Handelt es sich um präzisierte und quantitative Nachweise, so wird man ausführlichere Untersuchungsmethoden anwenden müssen, z. B. für den Nachweis von Rohrzucker das optische Verhalten des Honigs vor und nach der Inversion, und bei Verfälschung mit Stärkesirup das gleiche Verhalten vor und nach der Vergärung.

## Mel depuratum — Gereinigter Honig.

Honig . . . . .	40 Teile
Wasser . . . . .	60 Teile
Weißer Ton . . . . .	3 Teile.

Die Lösung des Honigs in dem Wasser wird mit dem durch Behandlung mit Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser von Eisen befreiten weißen Tone angerührt, eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Absetzen heiß filtriert und durch Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Dichte 1,34 gebracht.

Gereinigter Honig ist klar, gelb bis braun und riecht und schmeckt nach Honig.

Die wässrige Lösung (1+2) darf durch Silbernitratlösung höchstens getrübt werden (Salzsäure). Zum Neutralisieren von 10 g gereinigtem Honig dürfen nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser höchstens 0,4 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden, Phenolphthalein als Indikator (verdorben, saurer Honig).

*Sachlich unverändert.*

Die Reinigung des Honigs hat den Zweck, die suspendierten Verunreinigungen (Pollen) sowie diejenigen Substanzen zu beseitigen, die beim Auflösen des Honigs in Wasser Trübung verursachen. Ferner sollen die eiweißartigen Substanzen entfernt werden, da diese den Eintritt der Gärung des Honigs begünstigen. Dabei werden auch die Enzyme, die der Honig enthält, zerstört.

Die Reinigung des Honigs hat so zu erfolgen, daß weder fremde Stoffe in den Honig hineingebracht, noch Farbe, Geschmack und Aroma des Honigs beeinträchtigt werden.

Es gibt eine große Anzahl von Vorschriften zur Reinigung des Honigs, die aber fast alle nicht vollkommen sind in der Erfüllung obiger Anforderungen.

Die bisher hauptsächlich in Anwendung gekommenen Verfahren sind kurz folgende:

1. Einfaches Aufkochen, Abschäumen und Kolieren. Hierbei geht das Aroma verloren, Geschmack und Farbe verändern sich.

2. Der mit Wasser verdünnte Honig wird im Dampfbade erhitzt, koliert und filtriert. Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs, 4. Ausgabe. Nach dieser Methode lassen sich nicht alle Honige blank reinigen.

3. Kochen der Honiglösung mit Eiweiß. Das fertige Produkt ist leicht dem Verderben ausgesetzt.

4. Zusatz von Gerbsäure oder Kalkmilch. Der Honig bleibt mit Anteilen der Zusätze verunreinigt.

5. Kochen mit Filtrierpapierabfällen. Gegen diese Methode ist an sich nichts einzuwenden; ein klares Filtrat wird aber auch nicht immer erzielt.

6. Kochen mit Karrageen. Der Honig klärt sich gut, bleibt aber immer mit Karrageenschleim verunreinigt.

Die im Arzneibuch aufgenommene Herstellungsmethode bewährt sich sehr gut. Der Honig wird vollkommen blank, filtriert gut, und ist keiner Nachgärung unterworfen.

Die Reinigung des Bolus geschieht durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme und nachheriges Auswaschen mit heißem Wasser; man dekantiert, bis das Wasser keine

Chlorreaktion mehr gibt. Bei dieser Behandlung verliert der Bolus 15—20 Prozent seines Gewichts.

Da bei dieser Herstellung des gereinigten Honigs das Kochen vermieden wird, kann keine Karamelisierung eintreten und nur ein geringer Verlust flüchtiger Bestandteile.

Für die Prüfungen gilt das unter Mel Gesagte, es ist zu erwähnen, daß bei einer Farbenprüfung mit Ammoniak auch Gerbsäure angezeigt wird, die vielleicht zur Klärung verwendet sein könnte.

**Anwendung.** Der gereinigte Honig wird als einhüllendes Geschmackskorrigens verwandt. Früher verwendete man den Honig vielfach zu Lecksäften an Stelle von Zuckersirup, ein Verfahren, das auch heute noch vielfach empfohlen wird.

## Mentholum — Menthol.

$C_{10}H_{19}OH$  Mol.-Gew. 156,2.

Spitze, spröde, farblose Kristalle von pfefferminzähnlichem Geruch und Geschmacke.

In Wasser ist Menthol nur sehr wenig, in Äther, Chloroform und in Weingeist leicht löslich. Schmelzpunkt  $42^{\circ}$  bis  $44^{\circ}$ .

Menthol dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links. Für eine weingeistige Lösung, die in 10 ccm 1 g Menthol enthält, ist  $[\alpha]_D^{20} = -47^{\circ}$  bis  $-51^{\circ}$ .

Menthol muß sich vollkommen trocken anfühlen und darf beim Pressen zwischen glattem, weißem Papier auf diesem keine Flecken zurücklassen.

0,2 g Menthol dürfen beim Erhitzen auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

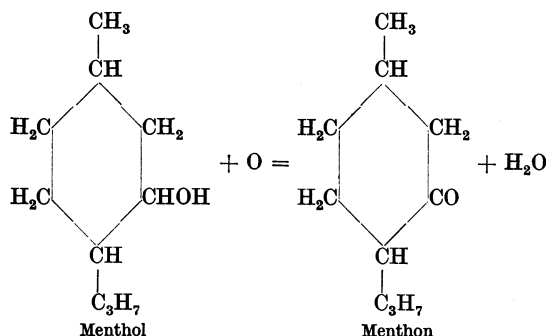
*Die wesentlichsten Änderungen sind die Herabsetzung des Schmelzpunktes und die Angaben der optischen Drehung.*

**Geschichtliches.** Menthol wurde in China und Japan schon in den ältesten Zeiten als Hausmittel benutzt. In Europa scheint es erst viel später bekannt geworden zu sein, denn es wird zuerst von Gaubius im Jahre 1771 als „Camphora Europae Menthae Piperitidis“ erwähnt (Flückiger). Noch im Anfang des vorigen Jahrhunderts hielt man das Menthol für identisch mit dem gewöhnlichen Kampher, bis Dumas sowie Blanchet und Sell das Irrige dieser Ansicht nachwiesen und im Jahre 1832 die procentische Zusammensetzung ermittelten. Walter stellte dann (1838) auf Grund einer Dampfdichtebestimmung die Formel  $C_{10}H_{20}O$  auf. Oppenheim endlich bewies im Jahre 1861 durch Darstellung mehrerer Ester die Alkoholnatur und führte den Namen „Menthol“ ein. Ausgedehntere praktische Verwendung fand das Menthol seit 1880 zu Migränestiften.

**Vorkommen und Gewinnung.** Menthol ist der wichtigste Bestandteil der Pfefferminzöle, die je nach ihrer Herkunft verschieden große Quantitäten davon enthalten. Es kommt darin zum allergrößten Teil frei, zum kleineren Teil verestert (als Azetat und Isovalerianat) vor. Das normale japanische Öl ist so reich an Menthol, daß es schon bei gewöhnlicher Temperatur eine mehr oder weniger feste, mit Öl getränkte Kristallmasse bildet. Bei Pfefferminzölen anderer Herkunft, z. B. den englischen oder amerikanischen, zeigen sich oft erst nach langem Verweilen im Kältegemisch Ausscheidungen von Menthol, zum eigentlichen Erstarren kommt es hier manchmal gar nicht. Da das japanische Öl außerdem niedriger im Preise ist als die anderen, so versteht es sich nach alledem ganz von selbst, daß nur dieses als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Menthols in Frage kommt. Ein großer Teil des Menthols wird schon in Japan durch einfaches Ausfrierenlassen des normalen japanischen Pfefferminzöles („Unseparated Oil“, von den Japanern „Torioroschi“ genannt) gewonnen und gelangt dann von dort aus als Rohmenthol in den Handel. Dieses Rohmenthol, dem naturgemäß noch etwas Öl anhaftet, wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol oder Petroläther gereinigt. Das als Nebenprodukt abfallende, sogenannte flüssige japanische Pfefferminzöl („Oil“), das ebenfalls ein wichtiger Handelsartikel ist, enthält noch beträchtliche Mengen Menthol (um 50 Prozent herum) und kann seinerseits weiter hierauf verarbeitet werden, indem man die leichter flüchtigen Anteile durch fraktionierte Destillation entfernt und aus den höher siedenden das Menthol auskristallisieren läßt. Auch dieses muß dann selbstverständlich noch durch Umkristallisieren gereinigt werden.

**Chemie.** Menthol ist ein sekundärer Alkohol der Formel  $C_{10}H_{20}O$ . Als solcher vermag es beim Erhitzen mit Säuren oder Säureanhydriden leicht die entsprechenden Ester zu bilden. Auf diese Weise sind die Ester der Essigsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure dargestellt worden. Über die quantitative Bestimmung des Menthols in ätherischen Ölen siehe unter *Oleum Menthae piperitae*.

Durch gemäßigte Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhält man aus Menthol das Menthon,  $C_{10}H_{18}O$ , das dem sekundären Alkohol entsprechende Keton. Menthon, ebenfalls ein Bestandteil der Pfefferminzöle, liefert bei geeigneter Behandlung mit Hydroxylamin das gut kristallisierende, bei  $60-61^{\circ}$  schmelzende Menthonoxim  $C_{10}H_{18}\cdot NOH$ .



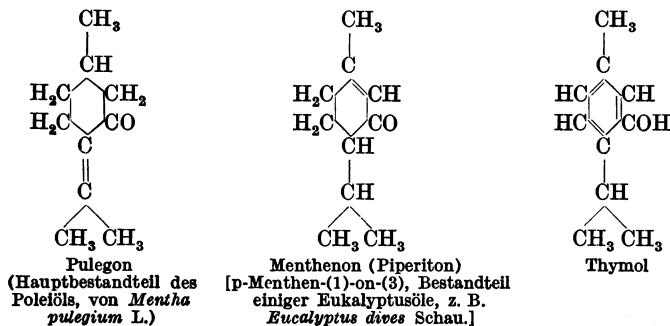
Durch reduzierende Mittel läßt sich Menthon wieder in Menthol zurückverwandeln, zu dem es also in derselben Beziehung steht, wie der Kampher zum Borneol. Pulegon, der Hauptbestandteil des Poleiöls, geht bei der Reduktion ebenfalls in Menthol über.

Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird Menthol zu Hexahydrozymol reduziert. Wasserabspaltung mittels Kaliumbisulfat, Phosphorsäureanhydrid oder Zinkchlorid führt in der Hauptsache zu dem Kohlenwasserstoff Menthen,  $C_{10}H_{18}$ , Siedepunkt  $167^{\circ}$ . Zu dem gleichen Kohlenwasserstoff gelangt man durch Destillation des Menthols mit 1—2 Prozent konzentrierter Schwefelsäure. Erhitzt man es mit wasserfreiem Kupfersulfat auf  $250-280^{\circ}$ , so entsteht der Kohlenwasserstoff Zymol,  $C_{10}H_{14}$ .

Infolge seiner charakteristischen physikalischen Eigenschaften bedarf Menthol kaum noch eines besonderen chemischen Nachweises. Sollte ein solcher erwünscht sein, so eignet sich hierfür besonders das durch Einwirkung von Phenylisocyanat entstehende, bei  $111-112^{\circ}$  schmelzende Menthylphenylurethan. Auch das Menthylbenzoat (Smp.  $67-68^{\circ}$ ), das Dimethylsukzinat (Smp.  $62^{\circ}$ ) und das Mono- und Dimethylphthalat (Smp.  $110$  bzw.  $133^{\circ}$ ) können hierzu dienen.

Von Estern des Menthols ist noch das Menthylisovalerianat erwähnenswert, das als Analeptikum und Antinervosum therapeutische Anwendung findet; auch als Mittel gegen die Seekrankheit soll es sich bewährt haben (10—15 Tropfen auf Zucker). Ein mentholhaltiges Präparat ist unter dem Namen „Validol“ im Handel.

In den letzten Jahren hat das künstliche Menthol sehr an Bedeutung zugenommen, weshalb es hier kurz Erwähnung finden soll. Der bekannteste Weg zu seiner Darstellung geht vom Menthon, Menthenon oder Pulegon aus, die durch Reduktion mit einem Überschuß von naszierendem Wasserstoff (aus Natrium und Alkohol) in Menthol übergeführt werden. Bei einem anderen Verfahren dient als Ausgangsmaterial Thymol. Es wird in Gegenwart geeigneter Katalysatoren (z. B. Nickel, Kobalt, Platin, Palladium) mit Wasserstoff unter Druck erhitzt und geht dabei in Menthol über. Auch Menthenon wird dieser Reaktion unterworfen, wobei es aber eventuell nur bis zu Menthon reduziert wird, das dann weiter in der erwähnten Weise mit naszierendem Wasserstoff behandelt werden muß.



Die erhaltenen Produkte weichen in ihren physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Drehung usw.) mehr oder weniger vom Naturprodukt ab, da stets Gemenge mehrerer stereoisomerer Menthole entstehen (es sind deren acht aktive möglich, die wiederum paarweise zu vier razemischen zusammentreten können), unter denen allerdings meist das in der Natur vorkommende, stark links drehende Menthol vorherrscht. Die Isomeren, die sowohl Rechtsdrehung wie Linksdrehung aufweisen, sind teils flüssig, teils schmelzen sie niedriger oder auch höher als das natürliche Menthol, doch haben die bisherigen Kunstprodukte des Handels stets einen niedrigeren Schmelzpunkt als dieses, es wurde bis herab zu  $+15^{\circ}$  beobachtet. Die Drehung wechselt von  $\pm 0^{\circ}$  bis  $[\alpha]_D$  etwa  $-40^{\circ}$ . Das aus Thymol gewonnene Menthol ist inaktiv. Es stellt die razemische Form zu dem natürlichen Menthol dar und läßt sich mit Hilfe des Bruzinsalzes und des Cinchoninsalzes des sauren Phthalates in die optischen Antipoden zerlegen. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es Nadeln vom Schmelzpunkt  $34^{\circ}$ .

Über Geruch und Geschmack des künstlichen Menthols kann man verschiedener Ansicht sein, jedenfalls sind aber die Angaben, wonach es hierin dem Naturprodukt sogar überlegen sein soll, unzutreffend.

Zweifellos kann das künstliche Menthol in vielen Fällen an Stelle des natürlichen Verwendung finden, wo es aber auf hohen Schmelzpunkt besonders ankommt, wie z. B. bei den Mentholstiften, wird man gern bei dem Naturprodukt bleiben. Gegen äußerliche Anwendung bestehen keinerlei Bedenken, dagegen dürfte beim internen Gebrauch Vorsicht am Platze sein, da die pharmakologische Wirkung der einzelnen Isomeren noch nicht genügend studiert ist. Bei einem diesbezüglichen Versuch an Fröschen und Ratten ergab sich, daß ein festes synthetisches Menthol vom Schmelzpunkt  $28-30^{\circ}$  weniger giftig war als ein flüssiges, aber giftiger als das natürliche.

**Eigenschaften.** Das Menthol bildet farblose, dem hexagonalen System angehörige Nadeln oder Spieße und besitzt einen erfrischenden, pfefferminzartigen Geruch und einen zuerst brennenden, später angenehm kühlenden Geschmack. Auf die Haut gebracht, erzeugt es Kältegefühl und Brennen. Menthol schmilzt zwischen  $42$  und  $44^{\circ}$ . Eine Erklärung für den etwas wechselnden Schmelzpunkt bieten vielleicht die Beobachtungen von F. E. Wright [Journ. Americ. chem. Soc. **39** (1917)1515], wonach Menthol in vier verschiedenen Modifikationen kristallisiert, die verschieden schmelzen, und die er als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Menthol bezeichnet. Von ihnen ist nur eine, die  $\alpha$ -Form (das gewöhnliche Menthol) beständig, die übrigen gehen allmählich in die  $\alpha$ -Form über. Selbstverständlich hängt der Schmelzpunkt auch von den Versuchsbedingungen ab und wechselt besonders mit der Art des Apparates.

Der Siedepunkt liegt bei  $216^{\circ}$  ( $753$  mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf). Menthol ist leicht flüchtig und sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur. Während es sich in Alkohol, selbst in verdünntem, sowie in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Eisessig leicht löst, wird es von Wasser nur sehr wenig aufgenommen. Die alkoholische Lösung des Menthols lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach links ab,  $[\alpha]_{D_{20}}$  etwa  $-48$  bis  $-49^{\circ}$  in 20 prozentiger alkoholischer Lösung. Das Arzneibuch gibt als Grenzwerte  $-47$  bis  $-51^{\circ}$  an und läßt die Bestimmung, ähnlich wie bei Kampfer, in der Weise ausführen, daß die alkoholische Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht wird, was die Berechnung der spezifischen Drehung vereinfacht, da dann das spezifische Gewicht der Lösung unberücksichtigt bleiben kann. Bei dem vorgeschriebenen Mengenverhältnis braucht der Drehungswinkel der Lösung nur mit 10 multipliziert zu werden. Synthetische Menthole drehen niedriger oder sind inaktiv.

Beim Zusammenreiben von Menthol mit Kampfer, Borneol oder Thymol tritt schnell eine Verflüssigung der Gemische ein.

Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Chloral mit 1 bzw. 2 Mol. Menthol erhält man Chloralmono- und Chloraldimenthol, zwei flüssige Verbindungen, die therapeutisch verwertbar sein sollen.

**Prüfung.** Die an Menthol hinsichtlich Löslichkeit, Schmelzpunkt und Drehung gestellten Ansprüche gewährleisten im allgemeinen ein reines Präparat. Das Arzneibuch läßt aber noch besonders auf vollständige Flüchtigkeit prüfen, indem es verlangt, daß  $0,2$  g beim Verdampfen in einem Schälchen auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Außerdem soll es sich vollkommen trocken anfühlen und beim Zerdrücken zwischen Papier auf diesem keine Ölflecken hervorrufen, was auf schlechte Reinigung (Rohmenthol) schließen lassen würde. Mit Recht ist für diese Prüfung glattes, weißes Papier und nicht, wie früher, Filtrierpapier vorgeschrieben, da sich etwaige Ölflecken auf diesem viel weniger deutlich abheben.

Von Verfälschungen des Menthols sind, abgesehen vom synthetischen Produkt, Azetanilid,  $\alpha$ -Bromkampfer (Schmelzpunkt  $76^{\circ}$ ), Wachs, Paraffin, Thymol und anorganische Substanzen

(Magnesiumsulfat) festgestellt worden. Sie würden dem aufmerksamen Beobachter nicht entgehen können.

**Dispensation.** Pulver, die Menthol enthalten, müssen in Wackskapseln dispensiert werden. Mentholstifte können leicht auf folgende Weise dargestellt werden: Über ein in Form eines Mentholstiftes gedrechseltes Stückchen Holz wird Stanniol ganz glatt gestrichen, hierauf das Holz entfernt, die Stanniolformen in ein Suppositoriengestell verteilt und das geschmolzene Menthol hineingegossen.

Interessant sind Beobachtungen, die A. Schwenkenbecher<sup>1)</sup> an sich selbst beim Einnehmen von 8 g Menthol gemacht hat. Das bekannte brennende Kältegefühl in Mund und Rachen ging bis zur Speiseröhre hinab, soweit Kältnerven vorhanden sind, hörte demnach im Magendarmkanal auf. Schließlich ging das Kältegefühl auch auf die Nasenschleimhaut und auf die äußere Haut über, wobei aber eine Veränderung der Zirkulation in den Hautgefäßen nicht beobachtet wurde. Menthol erregt demnach die Kälte perzipierenden oder vermittelnden nervösen Endorgane überall, wo es sie trifft.

**Anwendung.** Menthol wird innerlich ähnlich wie Kampfer als ein besonders die Zirkulation anregendes Mittel benutzt. Äußerlich dient es, jetzt meist in Form des sogenannten Migränestiftes (oder in Form des Mentholbalsams), als ein Mittel gegen Kopfschmerzen und andere Neuralgien. Das beim Bestreichen mit einem solchen Stifte entstehende kühle Gefühl beruht auf einer Einwirkung des Menthols auf die Temperaturnerven. In spirituöser Lösung wird Menthol zur Pinselung von tuberkulösen Geschwüren im Kehlkopf und auch bei einfachen Rachen- und Kehlkopftzündungen, ferner bei stark juckenden Hautaffektionen angewendet. Die Lösungen sind stark antiseptisch. — Auch zu Inhalationen wird Menthol, in Dampfform, benutzt. — Menthol ist ferner ein viel gebrauchter Zusatz zu Hustenbonbons, -pastillen usw. und ebenso häufig ein Bestandteil von Salben zur Einführung in die Nase bei Schnupfen und entzündlichen Erkrankungen der Nasenschleimhäute.

## Methylenum caeruleum — Methylenblau.

### Tetramethylthioninchlorid.

$C_{16}H_{18}N_2S_2Cl$  Mol.-Gew. 319,7.

Dunkelgrüne, bronzeglänzende Kristalle oder dunkelgrünes Pulver mit wechselndem Wassergehalte. Methylenblau löst sich mit blauer Farbe leicht in Wasser, schwerer in Weingeist.

Die Lösung von etwa 0,01 g Methylenblau in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure wird nach Zusatz einer genügenden Menge Zinkfeile allmählich entfärbt; läßt man die entfärbte und vom ungelösten Zink abgedessene Flüssigkeit an der Luft stehen, so kehrt langsam die blaue Farbe wieder.

In einem langhalsigen Kolben aus Jenaer Glas von etwa 100 ccm Inhalt wird 1 g Methylenblau mit 10 ccm konzentrierter Wasserstoffsuperoxydlösung und sodann mit 5 ccm Schwefelsäure versetzt. Nachdem die bald einsetzende Reaktion beendet ist, wird die Mischung auf dem Drahtnetz erhitzt, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Wird die Flüssigkeit nach dem Erkalten in 5 ccm Wasser gegossen, die Mischung filtriert und nach Zusatz von 20 ccm Natriumhypophosphitlösung eine Viertelstunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt, so darf weder Braunfärbung noch Abscheidung brauner Flockchen eintreten (Arsenverbindungen).

1 g Methylenblau darf durch Trocknen bei 100° nicht mehr als 0,22 g und nicht weniger als 0,18 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen höchstens 0,01 g Rückstand hinterlassen; wird dieser Rückstand in 10 ccm Salzsäure gelöst, die Lösung nach dem Überfättigen mit Ammoniakflüssigkeit zum Sieden erhitzt und filtriert, so darf nach Zusatz von Natriumsulfidlösung kein Niederschlag entstehen (Zinkverbindungen).

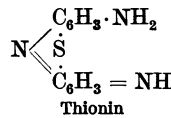
Vor Licht geschützt aufzubewahren.

*Neu aufgenommen.*

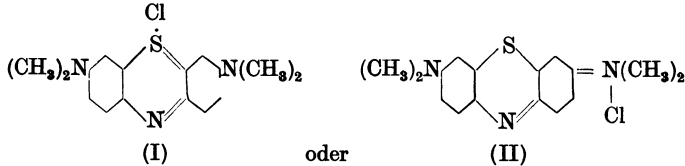
Das Arzneibuch hat für das Methylenblau lediglich die Bruttoformel angegeben und außerdem ein Molekulargewicht, daß jedoch nur bedingten Wert insofern hat, als das Methylenblau stets wasserhaltig ist. Der Wassergehalt, der in der Molekulargewichtsangabe nicht berücksichtigt ist, beträgt etwa 20 Prozent, das Arzneibuch läßt 18—22 Prozent zu, was 5 Molekülen Wasser auf 1 Molekül Farbstoff entsprechen würde. Da es aber nicht sicher ist, daß es sich um Kristallwasser handelt, da ferner in der Literatur auch Präparate mit anderem Wassergehalt beschrieben werden, so ist es verständlich, daß das Arzneibuch von einer diesbezüglichen Angabe Abstand genommen hat.

<sup>1)</sup> Münch. med. Wochenschr. 1908, Nr. 28.

Aus der vom Arzneibuch angegebenen Bruttoformel lassen sich Schlüsse auf die Konstitution des Methylenblaus naturgemäß nicht ziehen. Methylenblau ist ein Abkömmling des Thionins, dessen salzsaures Salz als Lauthsches Violett bekannt ist.



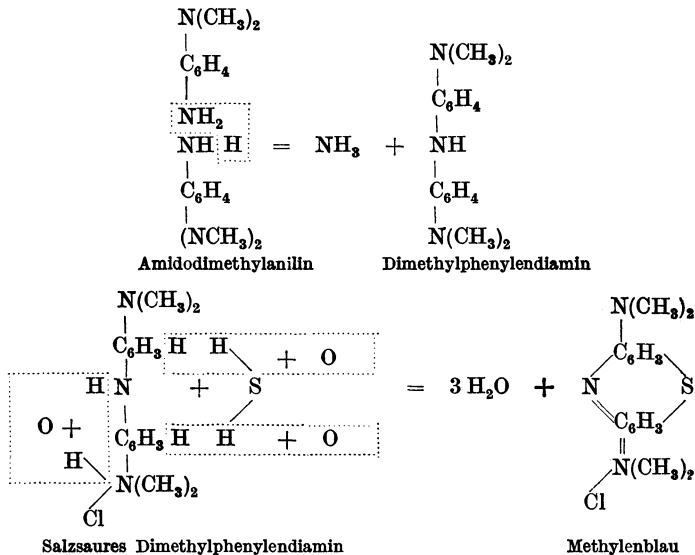
Methylenblau wird der Gruppe der Thiazinfarbstoffe zugezählt. Die Konstitutionsformel des Methylenblaus wird in der Literatur in zwei verschiedenen Auffassungen angegeben



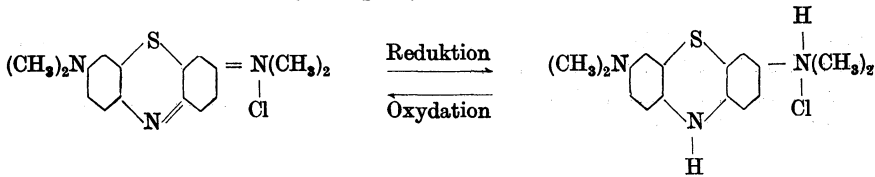
Aus beiden Formeln geht die chinoid Struktur des Methylenblaus hervor, dabei ist in Formel (I) die Annahme gemacht, daß das Schwefelatom vierwertig auftritt, während die Formel (II) zweiwertigen Schwefel und ein fünfwertiges Stickstoffatom annimmt. Ohne in eine Diskussion der Berechtigung der einen oder andern Formel einzutreten, soll hier nur die Formel (II) für die Besprechung der Eigenschaften usw. des Methylenblaus zugrunde gelegt werden.

**Darstellung.** Das Ausgangsmaterial für Methylenblau ist das Dimethyl-p-phenyldiamin  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{H}_4\text{C}_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  bzw. das p-Amidodimethylanilin  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , von dem unter geeigneten Versuchsbedingungen zwei Moleküle unter Austritt von 1 Molekül Ammoniak zu Dimethyl-p-phenyldiamin zusammentreten.

Läßt man auf das Amidodimethylanilin in saurer Lösung und in Gegenwart von Eisenchlorid als Oxydationsmittel Schwefelwasserstoff einwirken, der entweder eingeleitet wird, oder aus zugesetztem Natriumthiosulfat in der sauren Flüssigkeit entsteht, so vollziehen sich etwa die folgenden, durch nachstehende Gleichungen wiedergegebenen Reaktionen:



Zur Prüfung des Methylenblaus auf Identität läßt das Arzneibuch den Leukofarbstoff durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure, also mit naszierendem Wasserstoff herstellen, der dann nach Entfernung des überschüssigen Zinks durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydiert wird. Diese Reaktion ist bedingt durch den chinoiden Charakter des Methylenblaus, und man kann den Reduktions- und Oxydationsvorgang etwa an folgendem Reaktionsschema veranschaulichen:



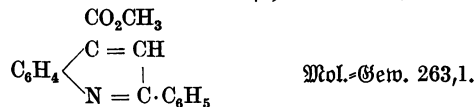
An weiteren Prüfungen ist vorgesehen die Feststellung eines etwaigen Arsengehaltes, der durch arsenhaltige Ausgangsmaterialien bei der Herstellung bedingt sein könnte. Zum Zwecke des Arsennachweises wird der Farbstoff durch saure Wasserstoffsperoxydlösung zerstört, dann wird die bekannte Arsenreaktion mit Natriumhypophosphitlösung ausgeführt. Die Bestimmung des Wassergehaltes ist wichtig, und vor allem die der Asche und eines etwa in ihr vorkommenden Gehaltes an Zink. Während das für medizinische Zwecke zu verwendende Methylenblau selbstverständlich frei von Zink sein muß, wird in der Färberei vielfach ein Doppelsalz mit Zinkchlorid angewendet, das entsteht, wenn man Methylenblaulösungen mit Chlorzink und Kochsalz fällt.

**Anwendung.** Das Methylenblau kommt wegen seiner parasitiziden Wirkung äußerlich wie innerlich zur Anwendung, innerlich hat es sich besonders gegen Malaria perniciosa bewährt, doch soll es auch bei Rheumatismus und Neuralgie gut wirken. Erschwerend wirkt der Umstand, daß bei innerlicher Anwendung die Ausscheidungen (Harn, Schweiß usw.) intensiv gefärbt werden, doch macht man hiervon bei der Funktionsprüfung der Niere Gebrauch. Weiter findet das Methylenblau ausgiebige Verwendung als Bakterienfärbemittel.

## Methylium phenylchinolincarboneum

### Phenylchinolincarbonsäure-Methylester.

Novatophan (E. W.).



Kleine, gelblichweiße, geschmacklose Kristalle, die in Wasser unlöslich sind. Phenylchinolincarbonsäure-Methylester löst sich in je etwa 5 Teilen Ather, Essigäther oder Benzol. In Weingeist von 20° ist er schwer, in siedendem Weingeist sehr leicht löslich.

Schmelzpunkt zwischen 58° und 60°.

Wird 0,1 g Phenylchinolincarbonsäure-Methylester mit einer Mischung von 1 cem Natronlauge und 1 cem Weingeist 1 Minute lang gekocht und dann mit 2 cem Wasser verdünnt, so entsteht eine klare Lösung, die nach dem Erkalten und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen gelblichen Niederschlag abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltriert, etwa fünfmal mit je 5 cem Wasser ausgewaschen und getrocknet: er schmilzt dann zwischen 208° und 213°. Werden 0,05 g des getrockneten Niederschlags mit 2,5 cem Salzsäure gut angerührt, und wird das Gemisch erwärmt, so entsteht eine hellgelbe Lösung, die mit dem gleichen Raumteil Bromwasser einen orangefarbenen Niederschlag gibt.

Werden 0,6 g Phenylchinolincarbonsäure-Methylester mit 12 cem Wasser eine halbe Minute lang geschüttelt, und wird das Filtrat mit 5 Tropfen Salpetersäure versetzt, so darf es nach Zusatz von 1 Tropfen Silbernitratlösung (Salzsäure) innerhalb 1 Minute nur eine Opaleszenz zeigen und durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert werden.

0,2 g Phenylchinolincarbonsäure-Methylester dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

*Neu aufgenommen.*

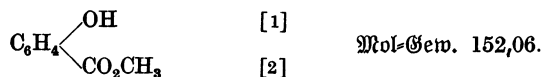
Die Konstitution des Phenylchinolincarbonsäuremethylesters ergibt sich aus der deutschen Bezeichnung wie aus der vom Arzneibuche angegebenen Konstitutionsformel. Bezüglich der Chemie und der Darstellung kann auf den Artikel Acidum phenylchinolincarboneum verwiesen werden.

Bei den Prüfungen läßt das Arzneibuch auf Identität prüfen, indem der Ester mit Natronlauge verseift und nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen, was wichtig ist, mit Salzsäure gefällt wird. In warmer Salzsäure ist die Phenylchinolincarbonsäure infolge Salzbildung am Chinolin-Stickstoff löslich. Die bei der Reaktion ausfallende Phenylchinolincarbonsäure wird dann durch ihren Schmelzpunkt und durch das Verhalten gegen Bromwasser

gekennzeichnet. Die Reinheitsprüfungen beziehen sich auf einen etwa vorhandenen, unzulässigen Gehalt an Salzsäure, Schwefelsäure und anorganischen Verunreinigungen.

Anwendung s. b. Acidum phenylchinolincarboicum. Das Novatophan ist etwas schwächer wirksam als das Atophan.

## Methylum salicylicum — Methylsalizylat.



Gehalt mindestens 98 Prozent.

Farblose oder schwach gelbliche, eigenartig riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser schwer, in Weingeist oder Äther leicht löst und in fetten oder ätherischen Ölen in jedem Verhältnis löslich ist. Dichte 1,180 bis 1,185.

Siedepunkt 221° bis 225°.

Die wässrige Lösung des Methylsalizylats wird durch Eisenchloridlösung violett gefärbt.

Die weingeistige Lösung (1 + 9) darf Lackmuspapier höchstens schwach röten. Werden 10 ccm Kalilauge mit 1 ccm Methylsalizylat geschüttelt, so muß eine klare, farblose oder darf eine nur schwach gelblich gefärbte Lösung entstehen, die weder an der Oberfläche der Flüssigkeit noch am Boden ölige Tröpfchen zeigt (flüchtige Öle, Petroleumbestandteile).

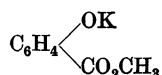
Gehaltsbestimmung. Etwa 1 g Methylsalizylat wird in einem Kölbchen aus Jenaer Glas genau gewogen und mit 25 ccm weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge 1 Stunde lang am Rückflußkühler unter mehrfacher Umschwenken auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Für je 1 g Methylsalizylat müssen hierbei mindestens 12,9 ccm weingeistige  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß zum Zurücktitrieren höchstens 12,1 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 98 Prozent Methylsalizylat entspricht (1 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge = 0,07603 g Methylsalizylat, Phenolphthalein als Indikator).

*Neu aufgenommen.*

Salizylsäuremethylester ist im Pflanzenreiche außerordentlich weit verbreitet. Am bekanntesten sind die Vorkommen in dem Kraute von Gaultheria procumbens und in der Birkenrinde, doch nimmt die Aufzählung der Pflanzen in denen der Ester festgestellt worden ist, nahezu zwei Seiten in dem bekannten Werke „Die ätherischen Öle“ von Gildemeister und Hoffmann ein. Der Ester kommt übrigens in den meisten Pflanzen nicht als solcher vor oder doch nur in kleinerem Maße. Er befindet sich vielmehr zumeist in glykosidischer Bindung, so wird z. B. für die beiden wichtigsten Vorkommen das Glykosid Gaultherin beschrieben und auch in Primulazeenwurzeln sind Glykoside enthalten, durch deren Spaltung Salizylsäuremethylester entsteht.

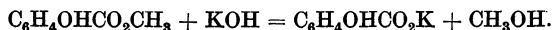
Der im Handel befindliche Ester wird seit langer Zeit ausschließlich nur noch synthetisch gewonnen aus Salizylsäure und Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure.

Die Angaben des Arzneibuches bedürfen kaum einer Ergänzung. Die violette Färbung, die beim Mischen der wässrigen Lösung mit Eisenchloridlösung entsteht, ist durch die freie Phenolhydroxylgruppe der Salizylsäure bedingt. Diese Gruppe befähigt den Ester auch zur Bildung von salzartigen Verbindungen beim Zusammenbringen mit kalten wässrigen Alkaliläugen. Die Kaliumverbindung, der die Formel



zukommt, ist leicht wasserlöslich, die Natriumverbindung dagegen schwer. Die Reaktion mit kalter wässriger Kalilauge gestattet daher den Nachweis von Verfälschungen mit ätherischen oder Mineralölen.

Die Gehaltsbestimmung beruht auf der Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge, wobei Methylalkohol und Kaliumsalizylat entstehen. Der Laugenüberschuß wird dann azidimetrisch zurückgemessen.

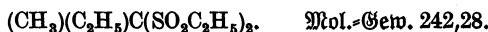


Anwendung findet das Methylsalizylat hauptsächlich zu Einreibungen bei Gliederschmerzen u. dgl. Auch innerlich wird es bei Rheumatismus gegeben, doch darf es nur in dünnarm-lösllichen Kapseln verabreicht werden, da es die Magenschleimhaut zu stark reizen würde.



## Methylsulfonalum — Methylsulfonal

Trional (E. W.).



Farb- und geruchlose, glänzende Kristalltafeln. Methylsulfonal ist in Äther und in Weingeist leicht löslich; in etwa 450 Teilen Wasser löst es sich zu einer bitter schmeckenden Flüssigkeit, die Lachmuspapier nicht verändert.

Schmelzpunkt 76°.

Erhitzt man 0,1 g Methylsulfonal mit 0,1 g gepulverter Holzkohle, so tritt ein Geruch nach Merkaptan auf.

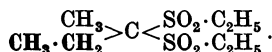
Werden 0,5 g Methylsulfonal in 25 g siedendem Wasser gelöst, so darf sich kein Geruch entwickeln (Merkaptol); die nach dem Erkalten filtrierte Lösung darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden; 10 ccm der Lösung dürfen 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht sofort entfärben (Merkaptol).

0,2 g Methylsulfonal dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 1,0 g. Größte Tagesgabe 2,0 g.**

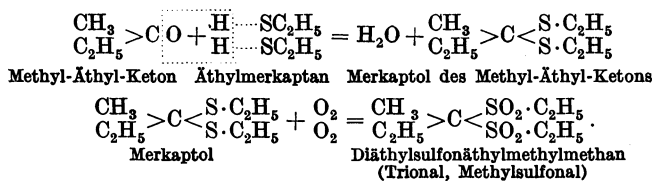
Außer der Richtigstellung der Angaben über die Löslichkeit und der Herabsetzung der Maximaldosen auf die Hälfte der bisherigen nichts geändert.

**Allgemeines.** Die hier als „Methylsulfonal“ bezeichnete Verbindung ist dasjenige Präparat, das wissenschaftlich als „Diäthylsulfonmethyläthylmethan“ zu bezeichnen ist, und das zuerst von den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. als „Trional“ in den Handel gebracht wurde. — Die Verbindung ist das völlige Analogon des Sulfonals und gleicht diesem etwa in der nämlichen Weise, wie sich zwei direkt aufeinander folgende homologe Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe gleichen. Methylsulfonal unterscheidet sich von Sulfonal dadurch, daß ein Wasserstoffatom des Sulfonals durch Methyl (CH<sub>3</sub>) ersetzt ist, und so läßt sich der viel angefeindete und vielleicht nicht ohne weiteres verständliche amtliche Name Methylsulfonal, das ist methyliertes Sulfonal, doch durch folgendes Formelbild rechtfertigen:



Der warenzeichenrechtlich geschützte Name Trional ist nach der Anzahl der Äthylgruppen gebildet.

**Darstellung.** Die Verbindung wird in ähnlicher Weise wie das Sulfonal erhalten, indem man Äthylmerkaptan C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH mit Methyläthylketon kondensiert und das entstandene Merkaptol mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die so erhaltene Verbindung wird durch öfteres Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle rein und namentlich frei von anhaftendem Merkaptolgeruch erhalten.



Im Hinblick auf das bei Sulfonal Gesagte bedarf dieser Artikel keiner Erläuterung.

**Anwendung** s. b. Sulfonalum.

## Minium — Mennige.

Syn.: Rotes Bleioxyd. Plumbum peroxydatum rubrum.

Rotes, in Wasser unlösliches Pulver, das im wesentlichen aus Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> besteht. Beim Übergießen mit Salzsäure geht Mennige unter Entwicklung von Chlor in weißes, kristallinisches Bleichlorid über.

2,5 g Mennige werden in eine Mischung von 10 ccm Salpetersäure und 10 ccm Wasser eingetragen. Der dabei entstehende braune Niederschlag muß sich beim Hinzufügen einer Mischung von 1 ccm konzentrierter Wasserstoffsuperoxydlösung und 9 ccm Wasser bis auf höchstens 0,035 g Rückstand lösen (fremde Beimengungen).

**Vorsichtig aufzubewahren.**

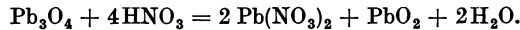
Sinngemäß unverändert.

**Geschichtliches.** Nach Vitruvius entsteht Mennige (sandaracha minium) durch Erhitzen von Bleiweiß im Ofen. Die Alten benutzten Mennige weniger zu Arzneizwecken, sondern vielmehr als Malerfarbe und Schminke. Vielfach aber wurden Mennige und Zinnober miteinander verwechselt, bei Plinius und Dioskurides z. B. herrscht in dieser Beziehung große Unklarheit.

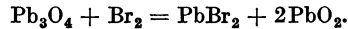
**Darstellung.** Man gewinnt Mennige durch vorsichtiges, längeres Erhitzen von gelbem pulvrigem Bleioxyd (Massicot) in Flammenöfen auf 300—450°. Meist verwandelt man geschmolzenes reines Blei in Flammenöfen durch Luftzutritt zunächst in ungeschmolzenes gelbes Bleioxyd und führt dieses dann nach dem Schlämmen in obiger Weise in Mennige über.

Eine lebhafter gefärbte Orange-Mennige, Pariser Rot, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Bleiweiß.

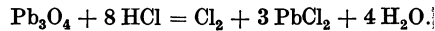
**Eigenschaften.** Die chemische Zusammensetzung der Mennige ist nicht immer die gleiche; sie entspricht annähernd der Formel  $Pb_3O_4$ , zum Teil sind auch basischere Verbindungen wie  $Pb_4O_5$  darin enthalten. Die Mennige ist nicht als ein Oxyd des Bleis, sondern als das Plumbosalz der Orthobleisäure,  $Pb_2PbO_4$ , aufzufassen. Ähnlich wie das Zinndioxyd bildet auch das Bleidioxyd mit Basen Salze, die Plumbate genannt werden. Die reine Mennige hat ein spez. Gewicht von 8,6—9,0. Beim Glühen wird sie violett, dann schwarz, beim Erkalten wieder rot; beim stärkeren Glühen gibt sie Sauerstoff ab und geht in Bleioxyd über. Mit Salpetersäure, oder auch mit verdünnter Essigsäure oder Bleiazetatlösung digeriert, zerfällt sie in Bleioxyd, das sich auflöst, und in ungelöst bleibendes braunes Bleidioxyd:



Auf Zusatz von Oxalsäure oder Zucker sowie von Wasserstoffperoxyd, Milchsäure, Formaldehyd und anderen leicht oxydierbaren Verbindungen tritt vollständige Lösung ein. Ähnlich wie Salpetersäure wirken auch kleinere Mengen von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure sowie Chlor- und Bromwasser:



Überschüssige Salzsäure entwickelt aus der Mennige beim Erwärmen Chlor:



**Prüfung.** Als Identitätsreaktion gibt das Arzneibuch die Chlorentwicklung auf Zusatz von Salzsäure an (s. o.).

Von Verfälschungen der Mennige sind beobachtet worden: Ziegelmehl, Ocker, eisenoxydhaltige Erden, Caput mortuum; von Verunreinigungen: Bleisulfat, Bleinitrat, Bleichlorid. Die meisten bleiben beim Auflösen der Mennige in Salpetersäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxydlösung ungelöst zurück. — Die quantitative Bestimmung führe man in der Weise aus, daß man die Lösung einer gewogenen Menge durch ein gewogenes Filter abfiltriert, Filter und Rückstand auswäscht, trocknet und wägt.

Man kann diese Prüfung dadurch vervollständigen, daß man die Mennige mit Wasser auszieht. Das Filtrat darf beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Zur Prüfung auf fremde Metallsalze erwärmt man Mennige mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert vom Bleisulfat ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak im Überschuß. Blaufärbung zeigt Kupfer, weißer Niederschlag Wismut, rötlicher Niederschlag Eisen an.

**Aufbewahrung.** Mennige werde, weil sie aus der Luft Kohlensäure und Feuchtigkeit aufnimmt, in gut geschlossenen Glasgefäßen, und zwar vorsichtig aufbewahrt.

**Anwendung.** Mennige dient nur zur Bereitung des Emplastrum fuscum camphoratum.

## Mixtura oleoso-balsamica — Hoffmann'scher Lebensbalsam.

Syn.: Balsamum Vitae Hoffmanni.

Lavendelöl . . . . .	1 Teil
Melkenöl . . . . .	1 Teil
Zimtöl . . . . .	1 Teil
Thymianöl . . . . .	1 Teil
Zitronenöl . . . . .	1 Teil
Ätherisches Muskatöl . . . . .	1 Teil
Perubalsam . . . . .	4 Teile
Weingeist . . . . .	240 Teile

werden gemischt. Die Mischung läßt man mehrere Tage lang unter wiederholtem Umschütteln an einem kühlen Orte stehen und filtriert sie dann.

Hoffmann'scher Lebensbalsam ist klar und bräunlichgelb.

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Der schon vor mehr als 250 Jahren von den Apothekern bereitete Lebensbalsam wurde damals ungefähr in folgender Weise dargestellt: Aus 13 verschiedenen würzigen Stoffen machte man eine weingeistige Tinktur, die man der Destillation unterwarf, um das Destillat mit Gewürznelkenöl und dem Öle der römischen Kamillen zu mischen und wiederum auf 13 Gewürzstoffe aufzugießen. Die Tinktur parfümierte man mit Ambra- und Moschustinktur. Friedrich Hoffmann († 1742), Professor an der Universität Halle und Arzt, vereinfachte die frühere umständliche Bereitungsweise, indem er die ätherischen Öle der Gewürze und Perubalsam in kohobiertem Lavendelspiritibus auflösen ließ.

Um einen dauernd klaren Lebensbalsam zu erzielen, der während der Aufbewahrung nicht stets von neuem Bodensätze bildet, empfiehlt es sich, die Mischung vor dem Filtrieren 8—14 Tage an einem kühlen Orte absetzen zu lassen.

**Anwendung.** Der „Lebensbalsam“ dient nur zu Einreibungen bei Neuralgien, Frostbeulen usw.

## Morphinum hydrochloricum — Morphinhydrochlorid.



Weiße, seidenglänzende, oft büschelförmig vereinigte Kristallnadeln oder weiße, würfelförmige Stücke von mikrokristallinischer Beschaffenheit. Morphinhydrochlorid löst sich in 25 Teilen Wasser und in 50 Teilen Weingeist.

Die Lösungen sind farblos; sie ändern Lackmuspapier nicht und schmecken bitter. Salzsäure scheidet aus der kalt gesättigten wässrigen Lösung einen Teil des Morphinhydrochlorids in Kristallen wieder aus. Silbernitratlösung ruft in der wässrigen Lösung eine weiße, käsige Fällung hervor. 1 Tropfen Eisenchloridlösung färbt 5 cm der wässrigen Lösung (1 + 49) blau. Wird ein Körnchen Morphinhydrochlorid in einem trockenen Probierrohr in 5 Tropfen Schwefelsäure gelöst und diese Lösung eine Viertelstunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt, so nimmt sie nach dem Erkalten auf Zusatz einer Spur Salpetersäure eine blutrote Färbung an. Trägt man eine Mischung von 0,01 g Morphinhydrochlorid und 0,04 g Zucker in Schwefelsäure ein, so färbt sich das Gemisch rot; durch Zusatz von 1 Tropfen Bromwasser wird die Rotfärbung noch verstärkt. Wird ein Körnchen Morphinhydrochlorid in etwa 2 ccm Formaldehyd-Schwefelsäure gegeben, so tritt eine rote, bald in Violet und Blauviolett übergehende Färbung ein.

0,05 g Morphinhydrochlorid müssen von 1 ccm Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff farblos oder dürfen doch nur sehr schwach rötlicher mit Färbung gelöst werden (Nebenalkaloide). Wird die wässrige Lösung (1 + 49) mit etwa 0,1 g Natriumbicarbonat und einer Spur Jodlösung versetzt, so darf beim Schütteln mit Äther weder der Äther rötlich, noch die wässrige Lösung grün gefärbt werden (Apomorphin).

0,2 g Morphinhydrochlorid dürfen durch Trocknen bei 100° höchstens 0,029 g an Gewicht verlieren; das getrocknete Salz darf höchstens schwach gelblich gefärbt sein und nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Wird Morphinum aceticum zu Einspritzungen unter die Haut verordnet, so ist Morphinhydrochlorid abzugeben.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,03 g. Größte Tagesgabe 0,1 g.**

*Die Prüfung auf Apomorphin wurde wesentlich verschärft; die Formaldehyd-Schwefelsäureprobe und die Zucker-Schwefelsäureprobe wurden verbessert; sonst im wesentlichen nicht geändert.*

**Geschichtliches.** Ludwig gab 1688 zuerst in seiner Dissertation de Pharmacia eine Andeutung über das Morphin und nannte es Magisterium Opii. Derosne und Seguin und unabhängig von diesen Sertürner stellten 1803 bis 1805 aus dem Opium kristallisierte Produkte dar, die wohl zum Teil aus Morphin bestanden. Die reine Base erhielt Sertürner im Jahre 1817 und erkannte ihre „alkalische, salzfähige Natur“. Er nannte sie Morphium (von *μορφής*, Sohn des Schlafes und Gott der Träume).

Die Ermittlung der noch heute gültigen Formel  $C_{17}H_{19}O_3N$  rührt von Laurent (1847) her. Seit der Entdeckung der Base sind über ihre Darstellung, Derivate, Reaktionen und ihren Nachweis eine außerordentlich große Zahl von Abhandlungen veröffentlicht worden. Unsere heutige Kenntnis der Konstitution des Morphins verdanken wir hauptsächlich den Arbeiten von Grimaux, Hesse, Vongerichten und seinen Schülern, M. Freund und besonders L. Knorr und dessen Mitarbeitern.

Die fabrikmäßige Darstellung des Morphins und seiner Nebenalkaloide wurde 1820 von E. Merck in Darmstadt aufgenommen.

Durch Hoppes Dissertatio de Morphio et Acido meconico, Lips. 1820, und durch Vasals Considerations medico-chimiques sur l'acétate de morphine etc., Paris 1824, wurde Morphin in den Arzneischatz eingeführt.

**Vorkommen.** Siehe Opium.

**Darstellung.** Die Darstellung des Morphins geschieht fabrikmäßig nach verschiedenen Verfahren, deren Einzelheiten zum Teil geheim gehalten werden. Nach dem ursprünglich von Robertson aufgefundenen Verfahren, das später von Gregory und von Anderson vervollkommnet wurde, verfährt man folgendermaßen: Das zerschnittene Opium wird mit Wasser von etwa 38° ausgezogen. Da die Alkaloide nicht frei, sondern an Säuren gebunden im Opium enthalten sind, gehen sie in Lösung. Der geklärte Auszug wird unter Zusatz von gepulvertem Marmor zur Sirupkonsistenz eingedampft und mit Chlorkalziumlösung im Überschuß versetzt. Dadurch fällt die Mekonsäure als Kalksalz aus, die Alkaloide bleiben als Hydrochloride in Lösung. Man filtriert dann ab und dampft im Vakuum zum dünnen Sirup ein. Dieser erstarrt nach einiger Zeit zu einem Kristallbrei, dessen kristallisierter Anteil im wesentlichen aus Nadeln von Morphin- und Kodeinchlorhydrat besteht. Die Kristalle werden von der schwarzbraun gefärbten Mutterlauge, die die übrigen Opiumalkaloide enthält, abgepreßt und durch mehrmaliges Umkristallisieren und Entfärben mit Tierkohle gereinigt. Man stellt endlich eine verdünnte Lösung der salzsauren Salze dar und fällt aus dieser durch Ammoniak das Morphin aus, Kodein bleibt in Lösung.

Nach dem von Merck angegebenen Verfahren wird das Opium mit kaltem Wasser erschöpft, der wässerige Auszug bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur zum dünnen Sirup eingedampft und mit Natriumkarbonat versetzt, wodurch sämtliche Opiumalkaloide gefällt werden. Den nach 24 Stunden abgeschiedenen Niederschlag wäscht man mit Wasser aus und behandelt ihn dann mit kaltem Weingeist, der, neben harzigen Bestandteilen und geringen Mengen von Morphin, sämtliche letzteres begleitende Alkaloide aufnimmt. Das abgepreßte und getrocknete Rohmorphin wird in verdünnter Essigsäure unter Vermeidung eines Überschusses gelöst, wobei etwa noch vorhandenes Narkotin, das kein Azetat bildet, ungelöst zurückbleibt. Die essigsäure Lösung wird mit Tierkohle entfärbt und mit Ammoniak gefällt. Das dadurch abgeschiedene Morphin wird gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Dieses fein kristallinische, präzipitierte Morphin ist für die Darstellung der Salze meist genügend rein.

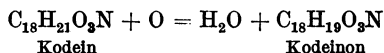
**Darstellung des Morphinhydrochlorids.** Man geht zur Darstellung dieses Salzes am besten vom reinen präzipitierten Morphin aus, übergießt dieses mit etwa der dreifachen Menge heißen Wassers, fügt so viel 25prozentige Salzsäure zu, als zur Lösung und genauen Neutralisation erforderlich ist und läßt die kochend heiße filtrierte Lösung kristallisieren. Man preßt das nach dem Erkalten auskristallisierte Salz ab und reinigt es durch Umkristallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Die Kristalle werden durch Abschleudern von der Mutterlauge befreit und bei gelinder Wärme getrocknet. Die im Handel meist vorkommenden Würfel werden erhalten, wenn man eine heiße Morphinhydrochloridlösung unter geeigneten Bedingungen so zur Kristallisation bringt, daß sie einen gleichmäßigen, feinkristallinischen Kuchen bildet, der nach dem Erkalten von der Lauge befreit, bei mäßiger Wärme getrocknet und dann in Würfel zerschnitten wird. Die Würfel fallen je nach der Konzentration der Laugen leichter oder schwerer aus.

**Konstitution des Morphins.** Die Zahl der Abhandlungen, die sich mit der Konstitution des Morphins befassen, ist eine sehr große. Es ist deshalb nicht möglich, auf alle diese Arbeiten auch nur andeutungsweise einzugehen und alle die Irrwege mitzugehen, die die Forschung gerade auf diesem schwierigen Gebiete oftmals eingeschlagen hat.

Ohne den Stoff auch nur annähernd erschöpfen zu wollen, hat sich die Konstitutionsforschung des Morphins etwa in folgenden Bahnen bewegt: Das Morphin ist eine tertiäre Base, gleichzeitig ist es auch ein einatomiges Phenol, denn es löst sich in ätzenden Alkalien unter Bildung von Salzen, die schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden. Durch Alkylieren läßt es sich leicht in Äther überführen (Methyläther = Kodein, Äthyläther = Dionin). Andererseits liefert es Diazetyl- und Dibenzoylverbindungen, daraus geht hervor, daß in ihm außer dem phenolartigen Hydroxyl noch ein alkoholisches vorhanden ist. Das alkoholische Hydroxyl läßt sich durch Halogene ersetzen. Es entstehen Chloromorphid und Bromomorphid. Das dritte Sauerstoffatom des Morphins ist indifferenten Natur, also ätherartig gebunden.

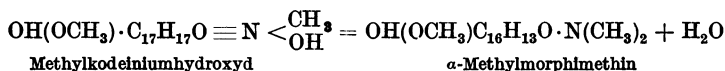
Als Phenol ist das Morphin gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich; es reduziert bereits in der Kälte Gold- und Silbersalze, sowie Jodsäure. Es wird ferner durch den Luftsauerstoff in alkalischer Lösung oxydiert. Auch salpetrige Säure, Kaliumpermanganat, Ferrizyankalium,

ammoniakalische Kupferlösung und Fermente wirken ebenso. Auch durch Elektrolyse kann Oxydation erfolgen. Es bildet sich hierbei ein dem Pseudomorphin identischer Körper, dem nach Polstorff die Formel  $(C_{17}H_{18}NO_3)_2$  zukommt. Einen großen Teil der Untersuchungen über seine Konstitution hat man deshalb mit seinem Methyläther, dem Kodein ausgeführt, in dem das Phenolhydroxyl durch die Methoxygruppe ersetzt ist, und das demzufolge gegen Oxydationsmittel weit resistenter ist. Eine gewisse Rolle bei der Konstitutionsermittelung des Morphins haben dann weiter ein anderes Opiumalkaloid, das Thebain und das Apomorphin (siehe dieses) gespielt. Das Thebain ist nach den Untersuchungen von Freund und von Knorr der Methyläther der Enolform des Kodeinons. Das Kodeinon seinerseits entsteht aus dem Kodein durch Oxydation der sek. Alkoholgruppe zur Ketongruppe.

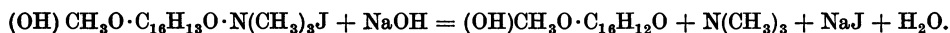


Durch Schmelzen mit Ätzkali oder durch Erhitzen mit Natronkalk wird das Morphin unter Entwicklung von Methylamin zersetzt. Es entsteht Protokatechusäure neben geringen Mengen von Pyridin- und Chinolinbasen. Diese Bildung läßt auf die Anwesenheit zweier Sauerstoffatome in Orthostellung schließen.

Den ersten tieferen Einblick in die Konstitution erhielt man bei der Destillation des Morphins über Zinkstaub. Dabei entsteht nämlich Phenanthren (Vongerichten 1881); es schien also das Morphin ein Derivat dieses Kohlenwasserstoffes zu sein. Die weiteren Untersuchungen haben diese Annahme bestätigt. Als nämlich Vongerichten und Schrötter das Morphin mit Jodmethyl behandelten und das so erhaltene Kodeiniummethyljodid mit Silberoxyd in die freie Ammoniumbase überführten, erhielten sie beim Erhitzen dieser mit Natronlauge eine neue tertiäre Base, das  $\alpha$ -Methylmorphimethin, das aus dem Morphin durch Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes entstanden ist.

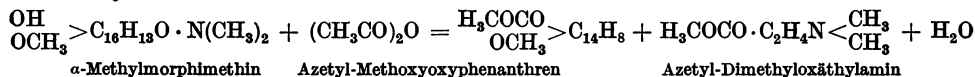


Kocht man das Jodmethylat des  $\alpha$ -Methylmorphimethins mit Natronlauge, so entsteht neben Trimethylamin ein stickstofffreier Körper, der bei der Destillation mit Zinkstaub Phenanthren liefert

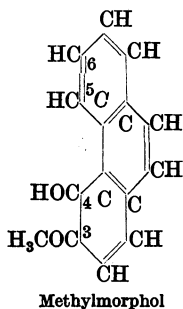


Aus diesen Spaltungen ergibt sich, daß der Stickstoff als Glied eines ringförmigen Komplexes im Morphin enthalten ist, und daß eine Methylgruppe an den Stickstoff gebunden sein muß.

Das  $\alpha$ -Methylmorphimethin erleidet beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit Essigsäureanhydrid eine Spaltung in ein Methoxyoxyphenanthren und Dimethyloxäthylamin in Form ihrer Azetylderivate.

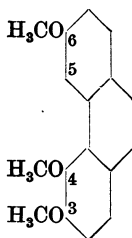


Durch eingehende Untersuchungen von Vongerichten und von Pschorr hat sich für dieses Methyl-Morphol genannte Methoxyoxyphenanthren folgende Konstitution ergeben:



Damit war der Sitz der Phenolhydroxylgruppe in Stellung 3 festgelegt. Die Lage der alkoholischen Gruppe, die bei der Morpholbildung als Wasser abgesprengt wird, wurde bei

C-Atom 6 festgestellt, und zwar auf folgende Weise: Das Kodein kann durch Chromsäure in ein Keton, in das Kodeinon, übergeführt werden. Dieses läßt sich durch Essigsäurespaltung zu dem 3.4.6-Trimethoxyphenanthren abbauen, welches von Pschorr, Seydel und Stöhrer synthetisch erhalten wurde, wodurch seine Konstitution festgestellt war:

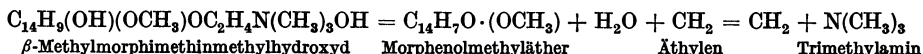


Bei anders geleiteter Spaltung des  $\alpha$ -Methylmorphimethins, nämlich mit gasförmiger Salzsäure erhält man statt des Dimethyloxäthylamins ein Gemisch davon mit Tetramethyläthylendiamin, beide Körper sind aber nicht die primären Produkte der Reaktion, sondern verdanken ihre Entstehung erst einer nachträglichen Einwirkung von Natronlauge auf primär entstandenes Chloräthyl dimethylamin ( $\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ). Ferner entsteht durch Spaltung des  $\alpha$ - und des später zu erwähnenden  $\beta$ -Methylmorphimethins mit Natriumäthylat neben Methylmorphol Dimethylaminoäthyläther ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>N — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

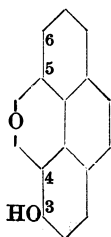
Die unter Umständen überaus leicht eintretende Bildung des Oxäthyl dimethylamins und ähnlicher nahe verwandter Verbindungen bei der Spaltung des  $\alpha$ -Methylmorphimethins und anderer Morphinderivate hat zu einem Irrtum hinsichtlich der Konstitution des Morphins geführt. Man glaubte nämlich, daß die in dem Morphin enthaltenen Gruppe — CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—N—CH<sub>3</sub>, aus der das Oxäthyl dimethylamin bzw. dessen O-Derivate entstehen, und die als stickstoffhaltiger Nebenring der Morphinalkaloide bezeichnet wird, durch Vermittelung von Sauerstoff an den Phenanthrenkern geknüpft sei. Aus diesen Erwägungen stellte L. Knorr seine Oxazinformel für das Morphin auf, eine Formel, die lange Zeit fast unbestritten angenommen war, sich aber schließlich als nicht haltbar erwiesen hat.

Wichtig für die Beurteilung der Konstitution des Morphins ist dann noch die Spaltung eines der 6 bekannten Methylmorphimethine, des  $\beta$ -Methylmorphimethins geworden, insofern, als sie über die Rolle des indifferenten Sauerstoffatoms des Morphins Rechenschaft gegeben hat. Das  $\beta$ -Methylmorphimethin entsteht aus der  $\alpha$ -Verbindung durch Umlagerung mit Hilfe alkoholischer Kalilauge (Knorr und Smiles) oder durch Destillation im Vakuum (Pschorr). Das  $\beta$ -Methylmorphimethin ist optisch isomer mit der  $\alpha$ -Verbindung, ist aber nicht sein optischer Antipode.

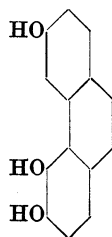
Das Methylhydroxyd des  $\beta$ -Methylmorphimethins zerfällt durch Erhitzen auf dem Wasserbade in Morphenolmethyläther, Trimethylamin, Äthylen und Wasser. (Vongerichten.)



Der Morphenolmethyläther läßt sich leicht in sein zugehöriges Phenol, das Morphenol überführen. Durch Schmelzen dieses Morphenols mit Kaliumhydroxyd erhielten Vongerichten und Dittmer das 3.4.5-Trioxyphenanthren. Dem Morphenol kommt also folgende Konstitution zu:



Morphenol



Trioxyphenanthren

Damit war der Sitz des ätherartig gebundenen Sauerstoffatoms als Brücke zwischen 4 und 5 festgelegt.

Auf Grund der bisherigen Ausführungen steht fest, daß das alkoholische Sauerstoffatom sich in Stellung 6, das Phenylhydroxyl in Stellung 3 befindet und daß das ätherartig gebundene Sauerstoffatom die Brücke zwischen 4 und 5 bildet.

Demnach war nur noch die Haftstelle des sogenannten Nebenringes unbestimmt. Einen Anhaltspunkt für diese Haftstelle hat Knorr bei der Untersuchung der Spaltungsprodukte des Pseudokodeinons erhalten. Beim Schmelzen von Kodein mit Oxalsäure entsteht neben anderen Verbindungen eine dem Kodein strukturisomere Base, die Knorr als Pseudokodein bezeichnet. Das Pseudokodein ist strukturisomer mit dem Kodein, es enthält aber noch das gleiche Kohlenstoffstickstoffskelett, wie das Kodein, denn es läßt sich in dasselbe Desoxykodein  $C_{18}H_{21}O_2N$  überführen, das man auch aus dem Kodein erhalten kann. Durch Oxydation dieses Pseudokodeins erhält man ein dem oben erwähnten strukturisomeres Keton, das Pseudokodeinon.

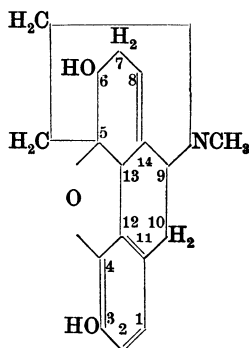
Erhitzt man das Jodmethylat des Pseudokodeinons mit Alkohol, so findet seine Spaltung statt in Dimethylaminoäthyläther und ein Methoxydioxyphenanthren, das sich durch Methylieren in das 3.4.8-Trimethoxyphenanthren überführen läßt. Kodeinon zerfällt bei der analogen Behandlung unter Entstehung eines 3.4.6-Trioxyphenanthrenderivates.

Das dem Kodeinon strukturisomere Pseudokodeinon enthält also den Carbonylsauerstoff in 8-Stellung, und bei der Umwandlung von Kodein in Pseudokodein tritt demnach eine Verschiebung des Alkoholhydroxyds von 6 nach 8 ein, ohne daß eine weitere Veränderung des Kohlenstoffstickstoffskeletts stattfindet.

Die Kohlenstoffkette des Nebenringes kann also weder im Pseudokodein noch im Kodein und Morphin an der Stelle 8 haften, im Gegensatz zum Apomorphin (siehe dieses), für das diese Haftstelle von Pschorr nachgewiesen ist. Es ergibt sich daraus, daß bei der Bildung des Apomorphins aus Morphin die Kohlenstoffkette von ihrer ursprünglichen Haftstelle abgelöst wird und erst sekundär durch einen Kondensations- oder Additionsvorgang an der Stelle 8 substituierend eintritt.

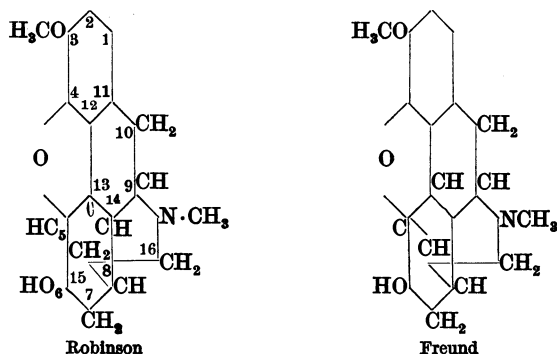
Im Morphin, Kodein und im Thebain ist die Stellung 8 nicht besetzt, demnach kann eine Pyridinformel für diese Alkaloide nicht in Betracht kommen; sie sind nach einem anderen Typus aufgebaut als die übrigen Alkaloide des Opiums, die alle Pyridin bzw. Isochinolinderivate darstellen.

Ferner kann als Haftstelle die Stelle 6 des Phenanthrenkerns nicht in Frage kommen, da ja dort im Morphin die sekundäre Alkoholgruppe steht, ebenso fällt Stelle 7 weg, weil, wie Knorr nachgewiesen hat, sich an dieser Stelle eine Methylengruppe befindet. Aus diesen und einigen anderen Gründen kommen Knorr und Hörlein zu folgender Konstitutionsformel für das Morphin, in der nur noch die Stellung des Stickstoffs in 9 oder 10 und die Lage der Doppelbindung im Kern III noch unsicher ist.

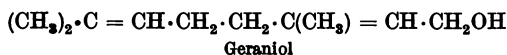


In neuerer Zeit haben sich noch eine Anzahl Forscher mit der Konstitution des Morphins beschäftigt, so Freund, Gulland und Robinson, Wieland und Kotake, Faltis und Suppan, Speyer und Popp sowie Schöpf.

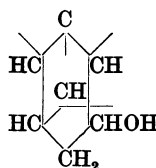
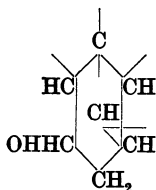
Gulland und Robinson haben für Kodein eine neue Formel aufgestellt, die sich von der von Freund aufgestellten durch die Lage der C-Brückenbindung unterscheidet.



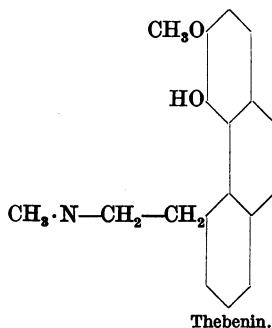
Mit dieser Formel lassen sich nach Ansicht der Verfasser sämtliche Reaktionen der Morphin-Gruppe erklären, wie Abspaltung der Seitenkette beim Übergang in aromatische Phenanthren-derivate, der Übergang der Kodeinreihe in die  $\psi$ -Kodeinreihe und die Isomeriefälle der Methylmorphimethine. Der Übergang der Kodeinreihe in die  $\psi$ -Kodeinreihe wird dadurch vergleichbar mit der Umlagerung von Geraniol in Linalool



oder in Teilformeln ausgedrückt



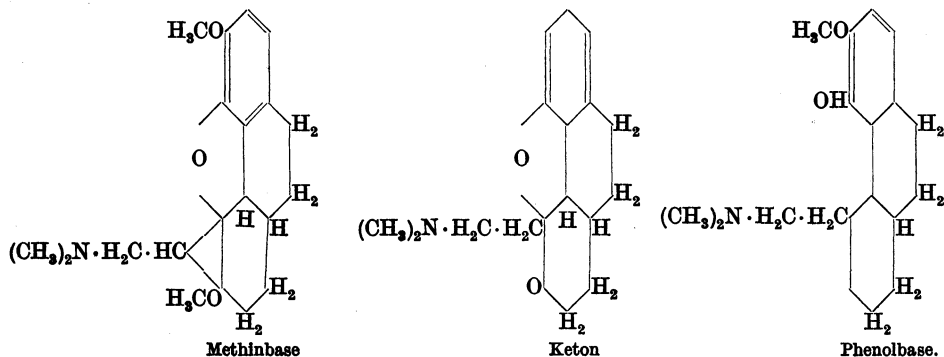
Die einzige Schwierigkeit besteht in der Ableitung der Thebeninformel. Man kann diese Base sowohl aus Kodeinon als auch aus  $\psi$ -Kodeinon gewinnen, und zwar leichter aus dem ersten, das die CO-Gruppe in 6 enthält. Es wird angenommen, daß nach Sprengung der O-Brücke, Ablösung des N, sowie Lösung der C-C-Bindung die so entstandene Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCH}_3$  an Kohlenstoffatom 5 wandert.



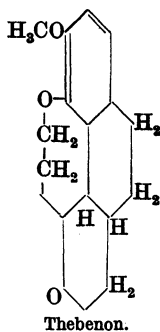
Wieland und Kotake finden, daß die bisher aufgestellten Formeln nicht eindeutig die komplizierten Umwandlungen der Basen der Morphinreihe erklären und glauben, daß diese Unsicherheit in der leichten Verschiebbarkeit der Haftstelle der N-haltigen Seitenkette zu suchen



ist. Sie kommen auf Grund zahlreicher Abbaureaktionen, die vom Kodein ausgehen, zu einer Methinbase, die unter Einwirkung von  $\text{HCl}$   $\text{CH}_3\text{OH}$  abspaltet und in ein Keton übergeht, dessen O-Brücke durch Reduktion mit Aluminiumamalgam gesprengt werden kann unter Bildung einer Phenolbase, welche die Seitenkette an  $\text{C}_5$  hat.



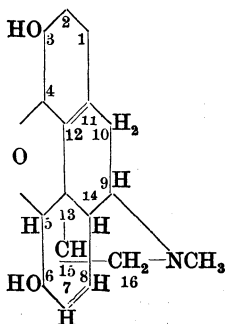
Für diese Lagerung der Seitenkette spricht, daß das Jodmethylat dieser Base mit Lauge unter Abspaltung von  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und Wasser in Thebenon übergeht und daß bei beiden beim Behandeln mit  $\text{HNO}_2$  und Aldehyden nur eine  $\text{CH}_2$  Gruppe reagiert.



Es wird ferner die Doppelbindung von  $\text{C}_3 = \text{C}_7$  verlegt. Dadurch findet die durch Alkali verursachte Umlagerung des  $\alpha$ -Methylmorphinmethins in die  $\beta$ -Verbindung sowie die Umlagerung von Kodein in  $\psi$ -Kodein eine Erklärung.

Durch die Arbeiten von Schöpf dürften die Lagerung der O-Brücke, sowie die Haftstellen der N-haltigen Seitenketten endgültig festgelegt sein.

Daß die Seitenkette einerseits an  $\text{C}_9$  haftet, war bereits bestimmt. Es war deshalb nur noch zwischen der Ansicht von Gulland und Robinson, die  $\text{C}_{13}$  für die andere Haftstelle hielten und derjenigen von Wieland und Kotake, die  $\text{C}_5$  für die richtige Haftstelle hielten, zu entscheiden. Die Arbeiten von Schöpf, die von Dihydrokodeinon ausgingen, sowie theoretische Überlegungen beweisen, daß nur  $\text{C}_{13}$  die richtige Haftstelle sein kann. Es kommt somit dem Morphin folgende Konstitutionsformel zu.



**Eigenschaften des Morphins.** Das Morphin kristallisiert in farblosen rhombischen Prismen mit 1 Mol Kristallwasser, das es bei 110° verliert. Es ist in kaltem Wasser 1 : 5000, in heißem Wasser 1 : 500 löslich. In 90prozentigem Alkohol löst sich Morphin 1 : 300, in absolutem Alkohol 1 : 300, in Äther etwa 1 : 1500, in Essigäther 1 : 1700 und in Benzol etwa 1 : 5000.

Ätzende Alkalien, Baryt und Kalkwasser lösen es reichlich auf; in 10 Prozent Ammoniak löst es sich 1 : 100. Der Schmelzpunkt liegt bei 230° unter Zersetzung.

Das Morphin ist eine starke Base, die mit Säuren neutral reagierende Salze bildet. Die Salze sind ebenso wie die freie Base linksdrehend. Für eine Lösung in verdünnten Säuren ist  $[\alpha]_D = -89,8^\circ$ .

Das Morphin zeichnet sich durch seine leichte Oxydierbarkeit aus. Seine Lösungen in Wasser nehmen leicht Sauerstoff auf unter Bildung von Pseudomorphin (= Oxydimorphin)  $C_{34}H_{36}O_6N_2$  und Braunfärbung der Lösung. Durch Wärme wird die Oxydation noch beschleunigt. Die Salze des Morphins sind resistenter gegen die Oxydation, immerhin fallen sie bei erhöhter Temperatur der gleichen Zersetzung anheim, ein Verhalten, das beim Sterilisieren von Morphinlösungen wohl zu beachten ist.

Mit den meisten Alkaloidfällungsmitteln gibt das Morphin Niederschläge. Von Farbenreaktionen sind außer den vom Arzneibuch angegebenen folgende zu erwähnen. Aus Jodsäurelösung scheidet es durch Reduktion freies Jod ab. Streut man ferner in die Lösung des Morphins oder eines seiner Salze in konz. Schwefelsäure eine geringe Menge basisches Wismutnitrat ein, so ruft dieses eine dunkelbraune Färbung hervor, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot umschlägt.

Mit Molybdänschwefelsäure (Fröhdes Reagens) färbt sich Morphin schön violett, dann allmählich blau und dann verblassend mißfarbig. Erwärmt man 0,01—0,03 g Morphin mit einigen Tropfen Furfurolschwefelsäure (1 g 1prozentige wässrige Furfurolösung und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure) in einer Porzellanschale vorsichtig, so erhält man eine zuerst rötliche, dann kirschrote und schließlich violettrote Färbung.

Erhitzt man 0,01—0,02 g Morphin mit der gleichen Menge salzsaurem Benzidin und einigen ccm konzentrierter Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit zuerst gelb, dann dunkelbraun und schließlich intensiv grün. Träufelt man diese Flüssigkeit nach dem Abkühlen in die doppelte Menge Wasser, so entsteht eine bläulichviolette Flüssigkeit; schüttelt man diese mit Chloroform, so wird dieses bläulich und die wässrige Lösung rosenrot. Weitere Morphinreaktionen siehe unten.

**Eigenschaften des Morphinhydrochlorids.** Den Angaben des Arzneibuches wäre hinzuzufügen, daß sich das Salz in siedendem Wasser im Verhältnis 1 + 1, in siedendem Alkohol 1 + 10 löst. In Glycerin löst es sich 1 + 19.

**Identitätsreaktionen.** In Salzsäure ist das Morphinhydrochlorid ziemlich schwer löslich: es liegen hier dieselben Verhältnisse vor wie bei der Löslichkeitsverminderung des Kochsalzes und des Bariumchlorids durch Salzsäure. Mit Silbernitrat gibt die Lösung des Salzes natürlich eine Fällung von Chlorsilber. Die Blaufärbung der Morphinlösung durch Eisenchlorid ist durch die Anwesenheit der Phenolhydroxylgruppe im Morphin bedingt. Die Farbenreaktion, die das mit Schwefelsäure erhitzte Morphin auf Zusatz von wenig Salpetersäure gibt, ist eine Modifikation der Husemannschen Morphinprobe. Sie beruht auf der Überführung des Morphins in Apomorphin, das sich mit Salpetersäure allein schön blutrot färbt. Die Lösung färbt sich zunächst vorübergehend rotviolett, geht dann in Blutrot über, und diese Färbung verschwindet rasch wieder.

Die Rotfärbung eines Gemisches von Morphin und Zucker ist eine Furfurolreaktion. Die Reaktion kann übrigens auch zum raschen Nachweis des Morphins in Morphimpulvern dienen.

Die Blaufärbung mit Formalinschwefelsäure ist die sogenannte Marquissche Reaktion. Zu erwähnen wäre noch folgende Reaktion: Erhitzt man 0,05 g Zitronensäure und einige mg Morphinhydrochlorid mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine braune, später intensiv grüne Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser rotviolett und auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit blau wird.

**Prüfung.** Beim Auflösen des Salzes in Schwefelsäure wird man meist eine schwach rötliche Färbung der Schwefelsäure beobachten, eine stärkere Färbung rührt von Narkotin (Arzneibuch) oder von Thebain (Fromme) her.

Die in der 5. Ausgabe enthaltenen Prüfungen auf Narkotin mit Ammoniak und Ätzkali sind weggelassen worden, weil durch die Prüfung mit Schwefelsäure diese Verunreinigung ausgeschaltet ist. Die gleichfalls in die 5. Ausgabe aufgenommene Prüfung auf Apomorphin ist durch die Pellagrinsche Prüfung ersetzt, weil diese charakteristischer ist.

Der Höchstgehalt an Wasser ist mit 14,5 Prozent angegeben. 3 Moleküle Kristallwasser entsprechen 14,38 Prozent.

Zu erwähnen ist noch, daß man den Stickstoff des Morphins nach Kjeldahl bestimmen kann, wenn man zum Aufschließen eine Mischung von 5 ccm. konzentrierter Schwefelsäure, 15 ccm Phosphorsäure (60° Bé) und 5 g Kaliumsulfat nimmt. Der Aufschluß ist nach etwa 1½ Stunden beendet. Bei der Titration von Morphinlösungen verwendet man am besten Methylrot als Indikator.

**Aufbewahrung.** Man bewahre das Morphinhydrochlorid vor Feuchtigkeit und am besten auch vor Licht geschützt auf. Sehr lange aufbewahrtes Salz enthält immer Oxydationsprodukte und gibt deshalb gefärbte Lösungen.

**Anwendung.** Über die Wirkung und Anwendung des Morphins ist das Wesentliche bereits bei *Extractum Opii* gesagt; hinzuzufügen ist, daß Morphin bei vielen Personen, auch wenn es subkutan eingespritzt wird, zu Anfang seiner Wirkung Erbrechen hervorruft. — Wegen des schnellen Eintritts der Wirkung wird meist die subkutane Einspritzung bevorzugt, wenn es sich darum handelt, Schmerzen zu stillen; Morphin an der schmerzenden Stelle einzuspritzen, ist zwecklos, da es keine lokalanästhesierende Wirkung besitzt und erst nachdem es resorbiert ist, seinen Einfluß auf das Gehirn usw. entfalten kann. — Bei wiederholten subkutanen Einspritzungen ist die Gefahr der Gewöhnung, des Verfallens in den Morphinismus — eine Gefahr, der erfahrungsgemäß gerade Apotheker und Ärzte sehr oft unterliegen — besonders groß.

Die akute Morphinvergiftung ist hauptsächlich charakterisiert durch ein Seltenerwerden der Atemzüge; auch der Tod tritt infolge Lähmung der Atmung ein. Als Gegenmittel dienen am besten Lobelin und heißer schwarzer Kaffee; eventuell kann Strychnin (in kleiner Dosis) oder Atropin versucht werden.

In der Tierheilkunde ist Morphin besonders für Hunde (ca. 1/2 cg pro kg) geeignet, für Rinder, Pferde, Katzen sehr wenig, allenfalls noch bei der Kolik der Pferde.

## Mucilagines — Schleime.

Schleime sind dickflüssige, durch Lösen, Aufschütteln oder Ausziehen von Pflanzenstoffen mit kaltem oder heißem Wasser hergestellte Arzneizubereitungen.

*Unverändert.*

Die charakteristische Eigenschaft eines Schleimes ist die Dickflüssigkeit und eine gewisse Viskosität.

Nach dem Wortlaut des Textes werden die Schleime durch Lösen, Aufschütteln oder Ausziehen von Pflanzenstoffen gewonnen. Schleime sind also entweder Lösungen von Pflanzengummi oder Quellungen von Pflanze schleimen.

Mucilago Gummi arabici wird durch Lösen bereitet; Salep- und Traganthschleim sind Aufschüttelungen, während durch Ausziehen Schleime aus Samen Lini, Cydoniae, Foenugraeci, und Psyllii gewonnen werden; Karrageen liefert ebenfalls einen schleimigen Auszug. Das nach Vorschrift des Arzneibuches kalt zu bereitende „Decoctum“ radices Althaeae würde auch als Eibischschleim zu bezeichnen sein.

Bleissig ruft in den Schleimen von Gummi arab., Leinsamen, Quittensamen und Karrageen eine weiße, im Eibischschleim eine gelbe Fällung hervor; von Bleiazetatlösung wird Leinsamen- und Quittensamenschleim weiß, Eibischschleim gelb gefällt; im Schleim von Sem. Psyllii entsteht weder durch Bleiazetat noch Bleissig eine Fällung.

Die Schleime enthalten als wesentlichste Bestandteile kolloide Kohlehydrate, die in gereinigter Form durch mehrfaches Aussalzen der kolloidalen Lösungen gewonnen werden können.

Nach J. Pohl werden folgende Gruppen von Schleimen unterschieden:

1. Durch Neutralsalze nicht fällbar: Gummi arabicum.
2. Durch Ammoniumsulfat fällbar: Traganthschleim, Eibischschleim, Leinsamenschleim, Quittenschleim.
3. Durch Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat und Kaliumazetat fällbar: Karrageenschleim.
4. Durch Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat und Ammoniumphosphat fällbar: lösliche Stärke, Lichenstärke, Dextrin, Pektin, Salepschleim.

Die meisten Schleime liefern durch Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, eine Tetraoxyadipinsäure von der Formel  $\text{COOH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ ; Quittenschleim und Salepschleim liefern diese Säure nicht.

## Mucilago Gummi arabici — Gummischleim.

Arabisches Gummi . . . . . 1 Teil  
Wasser . . . . . 2 Teile.

Das arabische Gummi wird in einer Flasche, die zur Hälfte damit gefüllt wird, wiederholt gewaschen, bis das angewendete Wasser klar abfließt. Alsdann werden 2 Teile Wasser hinzugefügt. Die verschlossene Flasche wird, ohne sie umzuschütteln, an einen kühlen Ort gelegt und mehrmals am Tage in ihrer Lage verändert, bis das arabische Gummi vollständig gelöst ist. Die Lösung wird durchgeseiht.

Gummischleim ist schwach gelblich, schwach opalisierend und schmeckt fade. Er darf Lackmuspapier nur schwach röten.

Gummischleim ist in kleinen, ganz gefüllten Flaschen kühl aufzubewahren.

*Sachlich unverändert.*

**Darstellung.** Das Arzneibuch gibt bei „*Gummi arabicum*“ als Stampfpflanzen *Acacia Senegal* und einige andere afrikanische *Acacia*arten an. Als die besten Handelsmarken werden „Cordofan“ und „Senegal“, also ebenfalls afrikanische Sorten, bezeichnet. Es fehlt jedoch

auch nicht an Empfehlungen, zur Bereitung des Gummischleimes aus Arabien stammendes, arabisches Gummi zu verwenden, da die Lösung des Senegalgummis stärker sauer reagiere und sich für viele Mischungen insofern nicht eigne, als sie zur Entstehung von Trübungen und Niederschlägen auch in solchen Fällen Veranlassung geben soll, in denen die Mischungen mit arabischem Gummi arabischer Herkunft klar ausfallen. Es ist jedoch zu beachten, daß die Bezeichnung „arabisch“ nicht so sehr für die Herkunft als für den Importweg gebraucht wird. Die Unverträglichkeit des Gummischleimes mit vielen Arzneistoffen dürfte auf den Gehalt des Gummis an Fermenten (Gummasen) beruhen.

Das Abwaschen des Gummis hat den Zweck, den feinen Staub, der die Gummistücke zu bedecken pflegt und Ursache einer trüben Gummilösung ist, durch Abspülen mit Wasser zu beseitigen.

In einen geeigneten Topf gibt man z. B. 2 Liter möglichst kaltes, destilliertes Wasser, schüttet das Gummi in einer Menge von 1,0 kg in ganzen Stücken auf einmal dazu, rührt schnell mit einem Spatel um, dekantiert das

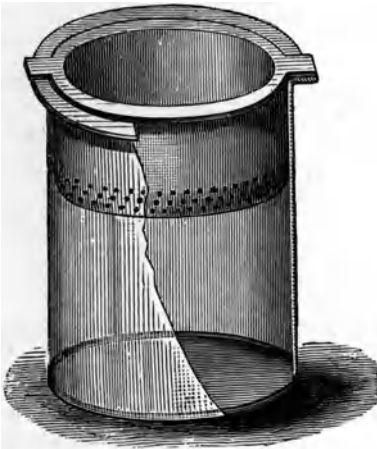


Abb. 20. Glashafen mit aufgesetztem Durchschlag zur Bereitung des Gummischleimes.

Wasser, gießt noch ein Liter kaltes Wasser auf, rührt um und schüttet das Gummi in einen weißblechernen Durchschlag, damit das Waschwasser schnell und möglichst vollständig ablaufe. Die Waschoperation ist in 5 Minuten zu vollenden, während dieser Zeit tritt ein Aneinanderkleben der Gummistücke oder eine Lösung kaum ein. Einfacher ist es, das Gummi in einen weißblechernen oder porzellanernen Durchschlag zu geben, den Durchschlag in Wasser unterzutauchen, wieder herauszuheben und dann durch Aufgießen von destilliertem Wasser abzuspülen.

Einfach wird die Operation des Lösens, wenn man das Gummi in einen porzellanernen Durchschlag gibt, diesen in das kalte destillierte Wasser so weit hineinhängt, daß das Niveau der Wasserschicht wenigstens bis zu  $\frac{3}{4}$  der Gummischicht reicht, und dann bedeckt beiseite stellt (Abb. 20). In zwei Tagen ist in der wärmeren Jahreszeit das Gummi in Lösung übergegangen und hat sich in Gestalt eines honigdicken Schleimes am Grunde des Wassers angesammelt. Durch Umrühren wird die Mischung dieses Schleimes mit dem Wasser vervollständigt. Sollte trotz des Abwaschens eine nicht genügend klare Lösung erfolgt sein, oder schwimmen in der Lösung undurchsichtige Partikel herum, so läßt man mehrere Tage absetzen und dekantiert entweder oder koliert durch ein feines Drahtsieb.

Es empfiehlt sich, den Gummischleim durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen in strömendem Wasserdampf zu sterilisieren, einmal um Schimmelbildung zu verhüten, dann auch, um die in dem Gummi enthaltenen Oxydasen und Peroxydasen zu zerstören, die der Haltbarkeit des Schleimes und der mit ihm bereiteten Arzneien abträglich sind.

**Eigenschaften.** Die Anforderungen, die das Arzneibuch an den Gummischleim stellt, sind folgende: Er sei nicht bräunlich gefärbt, sondern von heller Farbe, anderenfalls wurden zur Bereitung geringe Gummisorten verwendet. Der Geschmack sei fade; süßer Geschmack könnte von Zucker oder Glycerin herrühren. Er röte Lackmuspapier nur schwach;

stark saurer Gummischleim befindet sich wahrscheinlich in Gärung. Im übrigen entsprechen er den an das arabische Gummi gestellten Anforderungen, d. h. er mische sich mit der Lösung des neutralen Bleiazetates ohne Trübung in jedem Verhältnisse, werde aber durch Bleiessig (basisches Bleiazetat) noch in große Verdünnung gefällt (s. u. Gummi arabicum), und durch Weingeist oder Eisenchloridlösung zu einer steifen Gallerte verdickt. Die mit Eisenchlorid erzeugte Gallerte ist hellrot-braun und durchscheinend; auf Zusatz von Weingeist zu Gummischleim oder umgekehrt entsteht je nach den Mengenverhältnissen eine weiße Emulsion, aus der sich beim Umschütteln asbestähnliche Fasern abscheiden oder eine wenig elastische, weiße, ziemlich kompakte Abscheidung. Die Prüfung auf Stärke, Dextrin und Zucker werde in der bei Gummi arabicum beschriebenen Weise unter entsprechender Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse ausgeführt. Ist der Gummischleim aus einer für pharmazeutische Zwecke geeigneten guten Handelsorte bereitet, so muß eine Verdünnung mit Wasser, derart daß sie 10 Prozent Gummi enthält, im 100 mm Rohr eine Ablenkung von etwa  $-1^{\circ}$ , jedenfalls aber eine Linksdrehung zeigen.

**Aufbewahrung.** Sie erfolge in gut geschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte.

Sollte aus irgendeinem Umstande ein Gummischleim von unbekanntem Gehalte gewonnen sein, so kann man ihn durch Abdampfen im Wasserbade (!) oder durch Verdünnen auf einen Gehalt von 33,3 Prozent bringen. Eine Lösung mit 33,3 Prozent hat bei mittlerer Temperatur ein spez. Gewicht von 1,130, mit 35 Prozent 1,137, mit 30 Prozent 1,116, mit 25 Prozent 1,096.

Den Gummischleim zum Kleben und Kitten kann man aus 2 T. Senegalgummi und 5 T. Wasser herstellen und ihn zum Zwecke der Konservierung mit Aluminiumsulfat oder Alaun, oder mit etwas Salizylsäure oder Thymol versetzen.

In der warmen Jahreszeit ist die Gärung des vorrätig gehaltenen Gummischleimes kaum zu verhindern, sobald ein Gefäß einmal angebrochen ist. Man kann bei geringem Bedarfe sich damit helfen, daß man den zum innerlichen Gebrauche bestimmten Gummischleim während dieser Zeit jedesmal durch Anreiben von Gummi in geeigneter Form mit Wasser *ex tempore* darstellt.

**Anwendung.** Gummischleim wird arzneilich tee- bis eßlöffelweise bei Magen- und Darmkatarrh (besonders der Kinder) gegeben.

## Mucilago Salep — Salepschleim.

Syn.: Decoctum Salep.

Mittelfein gepulverter Salep . . . . .	1 Teil
Weingeist . . . . .	1 Teil
Siedendes Wasser . . . . .	98 Teile.

Der Salep wird in eine trodrene Flasche gegeben und mit dem Weingeist gut umgeschüttelt. Dann setzt man etwa 10 Teile siedendes Wasser zu, schüttelt kräftig durch und fügt den Rest des siedenden Wassers hinzu. Die Flüssigkeit wird in kurzen Zwischenräumen bis zum Erfalten geschüttelt. Salepschleim ist zur Abgabe frisch zu bereiten.

*Das Arzneibuch gestattet jetzt das Anschütteln des Saleppulvers mit Weingeist.*

Die gepulverte Salepknolle löst sich nicht im Wasser, quillt aber darin auf und bildet eine Art Schleim. Wird das Saleppulver mit kaltem Wasser geschüttelt, so quillt das Pulver zwar allmählich auf, macht auch das Wasser schleimig, setzt sich aber in der Ruhe als eine dichte Schleimmasse ab, die sich durch Schütteln nicht, oder ungemein schwierig in dem überstehenden Wasser wieder zerteilen läßt. Mit kochend heißem Wasser geschüttelt, quillt das Saleppulver schnell und vollständig, jedoch nicht immer gleichmäßig auf. Aus der dicklichen Flüssigkeit setzt sich dann das Pulver nicht mehr oder erst nach Tagen und dann nur teilweise ab.

Zur Bereitung eines Salepschleimes ist die sehr anschauliche Arzneibuchvorschrift genau zu befolgen, sie liefert einen vorzüglichen Schleim.

Salepschleim ist stets frisch zu bereiten.

Das Gewichtsverhältnis von Salep zu Weingeist und Wasser für verschiedene Salepschleimquantitäten gibt folgende Tabelle an:

Mucilago Salep . . . . .	g	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	150
Salep. pulv. . . . .	g	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5
Weingeist . . . . .	g	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5
Aqua fervida . . . . .	g	19,6	29,4	39,2	49,0	58,8	68,6	78,4	88,2	98,0	117,6	147,0

**Anwendung** wie bei Mucilago Gummi arabici.

## Myrrha — Myrrhe.

Syn.: Gummiresina Myrrha.

Das Gummiharz mehrerer Arten der Gattung *Commiphora*, besonders von *Commiphora molmol* Engler.

Myrrhe besteht aus Körnern oder löcherigen Klumpen, die gelblich, rötlich oder braun, innen an manchen Stellen weißlich gefärbt und in kleinen Stücken durchscheinend sind. Die Bruchfläche ist körnig.

Myrrhe riecht würzig, schmeckt bitter und kratzend und haftet beim Kauen an den Zähnen.

Myrrhe gibt beim Verreiben mit Wasser eine weißgelbe Emulsion. Schüttelt man 1 g zerriebene Myrrhe mit 3 com Äther, filtriert und läßt zu dem Verdunstungsrückstande des gelben Filtrats Dämpfe von rauchender Salpetersäure hinzutreten, so färbt er sich rotviolett. Übergießt man einige Körnchen Myrrhe mit 1 Tropfen 80prozentiger Schwefelsäure und gibt ein Kriställchen Vanillin hinzu, so färbt sich die Säure rot. Die Rotfärbung bleibt beim Verdünnen mit Wasser bestehen.

Der beim vollkommenen Ausziehen von 3 g zerriebener Myrrhe mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 2 g betragen. Der Rückstand muß sich fast völlig in Wasser zu einem trüben Schleime lösen.

1 g Myrrhe darf nach dem Verbrennen höchstens 0,07 g Rückstand hinterlassen.

Zur Herstellung des Pulvers wird Myrrhe über gebranntem Kalk getrocknet und dann zerrieben.

Als Stammpflanzen werden jetzt eine oder mehrere Arten der Gattung *Commiphora* angegeben. Neu ist die Angabe, daß die Bruchfläche körnig ist, ferner wurde die Identitätsreaktion mit Schwefelsäure und Vanillin aufgenommen. Der in Weingeist unlösliche Rückstand muß sich jetzt fast völlig in Wasser zu einem trüben Schleim lösen.

**Geschichtliches.** Der Name *Myrrha* kommt vom arab. *mur*, d. h. bitter; ihre Verwendung, besonders zu Räucherungen und Salben, ist uralte; sie findet sich bei den Ägyptern, Juden usw.

**Abstammung.** Nach Schweinfurth wird Myrrhe in den Ländern um das Rote Meer von *Commiphora abyssinica* Engl. und vielleicht von *C. Schimperi* Engl. gesammelt. Hauptsächlich aber kommen in den Somaliländern *C. molmol* Engl., *C. Playfairii* Engl., *C. Hildebrandtii* Engl., *C. serrulata* Engl. und andere Arten der Gattung (Fam. der *Burseraceae*) als Myrrhelieferanten in Betracht. Die Myrrhe dringt aus Rissen der Rinde in halbflüssigem Zustande hervor, erstarrt aber bald an der Luft und färbt sich dabei dunkler. Auf dem Querschnitt durch einen Zweig der Myrrhenpflanze sieht man in der Rinde einen Kreis von schizolysigenen Balsamgängen, in denen die Myrrhe enthalten ist. Sie fließt freiwillig aus der Rinde aus, wird wohl aber meist durch vorsichtige Einschnitte gewonnen.

Myrrhe wird hauptsächlich westlich und südwestlich vom Kap Guardafui von den Somalis gesammelt und nach Aden gebracht, von wo ein Teil direkt nach Europa (England), ein Teil nach Indien (Bombay) geht, wo man sie sortiert und die besseren Sorten nach Europa bringt.

**Beschreibung.** Die Myrrhe bildet rundliche oder unregelmäßige Körner oder löcherige Massen bis zu Faustgröße. Die Farbe schwankt zwischen gelbrot und braun, innen sind die Stücke oft weit heller, fast weiß, zuweilen geschichtet oder mit in eine hellere Grundmasse eingesprengten dunkleren Partikeln. Die Oberfläche ist matt, der Geruch schwach, aber angenehm aromatisch, der Geschmack bitter und kratzend. Sie klebt beim Kauen an den Zähnen.

**Bestandteile.** Nach Tschirch und Bergmann enthält Myrrhe: in Alkohol lösliche Anteile 28—30 Prozent, davon unlöslich in Äther 5 Prozent (darin etwa 3 Prozent  $\alpha$ -Heerabo-Myrrholol, etwa 2 Prozent  $\beta$ -Heerabo-Myrrholol), davon löslich in Äther 21—23 Prozent (darin etwa 4 Prozent  $\alpha$ -Heerabo-Myrrhol, etwa 2 Prozent  $\beta$ -Heerabo-Myrrhol, etwa 6 Prozent Heeraboresen, 2 Prozent sek.  $\alpha$ -Heerabo-Myrrhol, 6—7 Prozent ätherisches Öl, 1,5 Prozent sek. ätherisches Öl). In Alkohol unlöslich: 61 Prozent Gummi und Enzym, etwa 3—4 Prozent Verunreinigungen. Wassergehalt etwa 5 Prozent. Der Aschengehalt beträgt etwa 6 Prozent.

**Handelssorten.** Man unterscheidet hauptsächlich Heerabol-Myrrhe (die officinelle Sorte) und Bisabol-Myrrhe. Von der Heerabol-Myrrhe ist wieder nur die *Myrrha electa* zum pharmazeutischen Gebrauch geeignet, da die zweite Sorte *Myrrha* in sortis zu weitgehend verfälscht zu sein pflegt.

Außer der echten Myrrhe kommen noch einige ihr ähnliche Gummiharze vor, die der Myrrhe hier und da beigemischt sind oder auch selbständige Handelsartikel bilden: Die im Nordosten Afrikas von den Somali als *Habokhadi* gesammelte, in Indien *Baisabol* oder *Bisabol*, in Aden

*Coarse Myrrha*, d. h. grobe Myrrha, genannte, gummireiche und harzarme Sorte. Sie wird wahrscheinlich von *Commiphora erythraea* Engler gesammelt und gibt die vom Arzneibuch angegebene Reaktion nicht. Arabische Myrrha, in Indien *Meetiga* genannt, wird bei Aden gesammelt; man kann 2 Sorten unterscheiden, von denen die eine der echten *Heerabol*-, die andere der *Bisabol-Myrrha* ähnlich ist. Mit der *Meetiga* hat eine unter dem Namen *Chinaibol* aus Siam kommende Sorte Ähnlichkeit. Persische Myrrha, unbekanntem Ursprungs, ist von kräftigem Geruche.

**Prüfung.** Die vom Arzneibuch angegebene Prüfung der Myrrha mit rauchender Salpetersäure hat den Zweck, die officinelle Heerabol-Myrrha von der weniger angenehm riechenden und schmeckenden Bisabol-Myrrha zu unterscheiden. Die Reaktion kommt dem ätherischen Öl zu; und deshalb ist es verständlich, daß jene bei alter Myrrha, besonders in gepulverter Form, im Stich lassen kann.

Die Forderung, daß die Menge der in Alkohol löslichen Bestandteile mindestens  $33\frac{1}{3}$  Prozent betragen soll, ist nach den Untersuchungen Tschirchs scharf zu nennen. Es wird dadurch vom Arzneibuch eine gute Myrrha verlangt. Doch sind allerdings Sorten im Handel, die bis 50 Prozent alkohollöslicher Bestandteile (Harz und ätherisches Öl) enthalten.

Der vom Arzneibuch festgesetzte Aschengehalt von höchstens 7 Prozent ist von guter Myrrha zu erfüllen. Man achte darauf, daß man zuerst bei sehr kleiner Flamme erhitzt, da die Myrrha sich stark aufbläht und leicht über den Rand des Tiegels steigt.

**Anwendung.** Die früher viel gebräuchliche innerliche Verwendung der Myrrha (gegen Bronchitis, Phthise und noch vieles andere) ist jetzt ganz verlassen; auch äußerlich wird sie fast nur in Form der Tinktur als Adstringens, z. B. als Zusatz zu Mundwässern, zuweilen auch zum Verschluss von Wunden und neuerdings auch in Salben und Cremes benutzt.

## Naphthalinum — Naphthalin.

$C_{10}H_8$  Mol.-Gew. 128,1.

Glänzende, farblose Kristallblätter. Naphthalin riecht durchdringend und schmeckt brennend würzig; es ist löslich in Äther, Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder flüssigem Paraffin, unlöslich in Wasser. Naphthalin verdampft langsam schon bei Zimmertemperatur; es verbrennt mit leuchtender und rauchender Flamme.

Schmelzpunkt  $80^{\circ}$ .

Wirb 1 g Naphthalin mit 10 ccm Wasser gekocht, so darf das Wasser Lackmuspapier nicht röten. Schüttelt man 0,5 g Naphthalin mit 5 ccm Schwefelsäure, so darf sich diese auch beim Erhitzen der Mischung im siedenden Wasserbade nicht oder höchstens blaßrötlich färben (fremde Teerbestandteile).

0,2 g Naphthalin dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Die Prüfung auf Teerbestandteile wurde zahlenmäßig gefaßt, sonst unverändert.

**Geschichtliches.** Naphthalin wurde 1819 von Garden in den Kondensationsapparaten der Steinkohlenteergewinnung, von Kidd (1821) in dem Teer selbst aufgefunden. Von Kidd rührt auch der Name her. In der chemischen Literatur wurde früher der Name „Naphthalin“ geschrieben, das Arzneibuch hatte schon immer die richtigere Schreibweise „Naphthalin“. Der Name leitet sich ab von *ναφθα* = Bergöl.

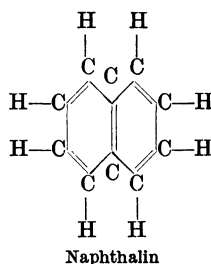
**Bildung.** Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich gewöhnlich, wenn organische Verbindungen einer starken Hitze ausgesetzt werden. Er ist daher im Leuchtgas, im Braunkohlen-, Steinkohlen-Holzteer und Tieröl enthalten. Er entsteht ferner, wenn die Dämpfe von Alkohol, Äther, Essigsäure, flüchtigen Ölen, Kampfer, Petroleum, Teer, ferner wenn Äthylen, Azetylen oder ein Gemenge von Benzoldampf und Azetylen durch glühende Röhren geleitet werden. Er ist ferner auch durch eine Anzahl unzweideutiger Synthesen dargestellt worden.

**Darstellung.** Sie erfolgt fabrikmäßig bei den Teerdestillationen:

Aus den zwischen  $180$ — $250^{\circ}$  übergehenden Destillationsprodukten, dem Schweröl, scheiden sich nach längerem Stehen dunkelgefärbte, kristallinische Massen ab, die im wesentlichen aus stark verunreinigtem Naphthalin bestehen. Sie werden von beigemengten flüssigen Bestandteilen durch Pressen befreit; der Rückstand wird zuerst mit Natronlauge, um die beigemengten sauren (Phenole), und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um die basischen Stoffe (Anilin usw.) zu entfernen. Zur weiteren Reinigung erhitzt man das Roh-naphthalin wiederholt mit kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure auf  $180^{\circ}$  und destilliert es mit Wasserdämpfen. Man erhält es so zwar rein weiß, indessen zeigt es die unangenehme Eigen-

schaft, sich namentlich unter dem Einflusse von Luft und Licht bald zu bräunen. Um diesen durch Phenole bewirkten Übelstand zu beseitigen, schmilzt man das Naphthalin nochmals mit Schwefelsäure (von 66° B $\acute{e}$ ), setzt 5 Prozent vom Gewicht des Naphthalins an Braunstein hinzu und erhitzt 15—20 Minuten lang im Wasserbade; dann wäscht man das Produkt mit Wasser und Natronlauge und destilliert es abermals. Durch diese Behandlung werden die störenden Verunreinigungen oxydiert, während das Naphthalin fast völlig unangegriffen bleibt. Das zum pharmazeutischen Gebrauche bestimmte Naphthalin ist aus Weingeist umzukristallisieren!

**Chemie.** Das Naphthalin ist ein Kohlenstoffwasserstoff der Formel  $C_{10}H_8$  und wie das Benzol das Anfangsglied einer Reihe, der Naphthalin-Reihe. Von seiner Konstitution macht man sich die Vorstellung, es seien in ihm zwei Benzolkerne in eigentümlicher Weise verbunden, die durch nachfolgendes Schema verdeutlicht wird.



Naphthalin zeigt alle Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffes der aromatischen Reihe. Mit Schwefelsäure gibt es Sulfosäuren, mit rauchender Salpetersäure Nitroderivate und seine Hydroxylverbindungen besitzen Phenolcharakter. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wird es zu Phthalsäure, durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig zu Naphthochinon und Phthalsäure oxydiert.

Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu einer molekularen Verbindung, die die Zusammensetzung  $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$  hat.

Die vom Arzneibuch angegebenen **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen: Naphthalin bildet farblose, häufig silberglänzende Kristallblätter von durchdringendem, an Steinkohlenteer erinnerndem Geruch und brennendem, aromatischem Geschmack. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders leicht aber mit Wasserdämpfen oder Alkoholdämpfen flüchtig; es siedet bei 218° und verbrennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in Äther, Chloroform, Petroleumbenzin und in Schwefelkohlenstoff. Beim Erwärmen löst es sich auch in Weingeist, fetten Ölen und in flüssigem Paraffin. Sein spez. Gewicht ist bei 15° = 1,1517.

Früher ein lästiges Nebenprodukt bei der Teerverarbeitung, hat Naphthalin immer mehr an Bedeutung gewonnen wegen seiner Verwendung in der Farbstofftechnik. Es wird weiter verwendet zur Gewinnung von Phthalsäure, zur Bereitung von Ruß, Wagenschmiere, zur Karburierung von Leuchtgas u. a.

Zu den **Prüfungen** des Arzneibuchs ist folgendes zu bemerken: Eine stärkere Färbung der Schwefelsäure würde auf nicht näher definierte, aus dem Steinkohlenteer stammende Verunreinigungen schließen lassen. Unreines Naphthalin färbt sich, wenn es der Luft und dem Lichte ausgesetzt ist, besonders an den Rändern der Blättchen rötlich bis braun; saure Reaktion würde anhaftende Säure von der Darstellung her anzeigen.

**Aufbewahrung.** Unter den indifferenten Mitteln; doch empfiehlt es sich, es ähnlich wie Moschus, Jodoform usw. von den übrigen Arzneimitteln getrennt unterzubringen und besondere Dispensiergeräte dafür zu halten.

**Anwendung.** Naphthalinum wurde früher manchmal gegen Darmkatarrh, Brechdurchfall der Kinder und sonstige Darmaffektionen innerlich gegeben; jetzt ist diese Anwendung absolet, nur gegen Spulwürmer wird es noch empfohlen. Äußerlich kann es in Salbenform gegen Krätze gebraucht werden. — Räucherungen mit Naphthalin sollen gegen Keuchhusten wirksam sein.

In der Tierheilkunde wird Naphthalin innerlich gegen Darmkatarrh (Dosis 0,1—10,0 je nach der Größe) und äußerlich gegen verschiedene parasitäre Hautaffektionen (Räude) und als ein die Granulation beförderndes Mittel angewendet.



## Naphtholum — $\beta$ -Naphthol.

$C_{10}H_7OH$  Mol.-Gew. 144,1.

Farblose, glänzende Kristallblättchen oder weißes, kristallinisches Pulver.  $\beta$ -Naphthol färbt sich beim Aufbewahren gelblichgrau, riecht schwach phenolartig und schmeckt brennend scharf, jedoch hält dieser Geschmack nicht lange an.  $\beta$ -Naphthol ist leicht löslich in Weingeist, Ather, Chloroform, Kali- oder Natronlauge sowie beim gelinden Erwärmen in fetten Ölen. Es löst sich in etwa 1000 Teilen Wasser von 20° und in etwa 75 Teilen siedendem Wasser; die wässrige Lösung verändert Lackmuspapier nicht.

Schmelzpunkt 122°.

0,5 g  $\beta$ -Naphthol werden mit 100 ccm Wasser 2 bis 3 Minuten lang geschüttelt und filtriert. Versetzt man 10 ccm des Filtrats mit 10 Tropfen Chloraminlösung und 1 ccm Salzsäure, so entsteht eine gelblichweiße Trübung, die nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit verschwindet; die Lösung nimmt dabei eine gelbe Färbung an, die schnell über Grün, Braun in Schmutzviolett übergeht. Fügt man zu weiteren 10 ccm des Filtrats der wässrigen Ausschüttelung 3 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (1 + 9), so färbt sich die Flüssigkeit schwach grünlich; nach einiger Zeit erfolgt Abfärbung eines Nieder schlägs.

0,2 g fein zerriebenes  $\beta$ -Naphthol müssen sich in 10 g Ammoniakflüssigkeit ohne Rückstand zu einer nur blaßgelb gefärbten Flüssigkeit lösen (Naphthalin), die nach Verdünnen mit 90 ccm Wasser eine blaviolette Fluoreszenz zeigt. Chloralkalilösung darf die kalt gesättigte wässrige Lösung nicht violett färben ( $\beta$ -Naphthol).

0,2 g  $\beta$ -Naphthol dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

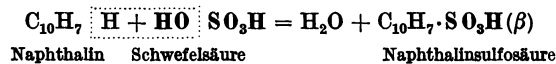
Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die Identitätsreaktionen mit Chlorwasser und Eisenchlorid wurden neu gefaßt. Sonst nicht verändert.

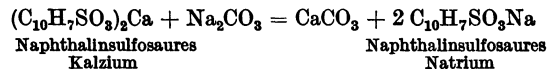
**Geschichtliches.** Das  $\beta$ -Naphthol wurde zuerst von Schäffer (1869) durch Schmelzen von  $\beta$ -Naphthalinsulfosaure mit Ätzkali, später von Liebermann (1876) durch Einwirkung von salptryger Säure auf  $\beta$ -Naphthylamin dargestellt.

**Bildung.** In kleinen Mengen entsteht es bei der Steinkohlendestillation; ferner erhält man es beim Schmelzen von Alkalien mit den Sulfosauren des Naphthalins.

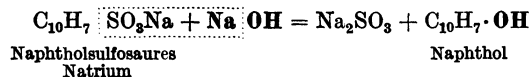
**Darstellung.** I. Sie erfolgt unter Benutzung der Monosulfosaure, die beim Erhitzen von Naphthalin mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht. Erhitzt man auf 80°, so entstehen beide ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) Monosulfosauren nebeneinander, erhöht man aber die Temperatur auf 160°, so erhält man nur die  $\beta$ -Säure, da bei dieser Temperatur die anfangs gebildete  $\alpha$ -Naphthalinsulfosaure nahezu quantitativ in  $\beta$ -Naphthalinsulfosaure übergeht.



Man löst das Reaktionsprodukt in Wasser, sättigt die Lösung mit Kalkmilch, scheidet aus dem Filtrat das  $\beta$ -naphthalinsulfosaure Kalzium durch Einengen und darauffolgende Kristallisation ab, löst das Salz wiederum in Wasser und führt es durch Zusatz von Natriumkarbonat (Soda) in das Natriumsalz über.



Das durch Eindampfen der geklärten Flüssigkeit gewonnene Natriumsalz wird dann in schmelzendes Natronhydrat eingetragen. In der Natronschmelze bilden sich schwefligsaures Natrium und Naphtholnatrium  $C_{10}H_7 \cdot ONa$ , aus dem durch Salzsäure Naphthol in Freiheit gesetzt wird.



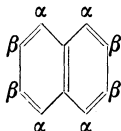
Das gesammelte  $\beta$ -Naphthol wird in Filterpressen abgepreßt, der Destillation unterworfen und aus heißem Wasser umkristallisiert.

II. Auch durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphthylamin (und dessen Derivaten) mit  $SO_2$  und Bisulfidlösung oder letzterer allein. Es entstehen Schwefligsäureester, die weiterhin durch Alkali verseift werden können.

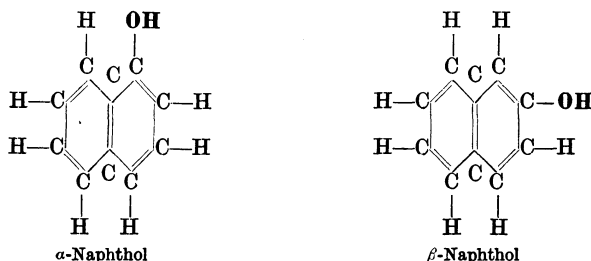
$\beta$ -Naphthol in Schüppchen erhält man durch Umkristallisieren des Präparates aus heißem Petroläther.

**Chemie.** Ersetzt man in dem Naphthalin  $C_{10}H_8$  ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ( $-OH$ ), so gelangt man zu der Verbindung  $C_{10}H_7 \cdot OH$ , die Naphthol genannt wird und sich zum Naphthalin verhält, wie Phenol zu Benzol.

Während aber bei den Benzolderivaten die Monosubstitutionsprodukte nur in einer Form auftreten können, sind bei der Substituierung des Naphthalins nicht alle Wasserstoffatome gleichwertig. Sie kann entweder bei einem Kohlenstoffatom stattfinden, das mit einem der beiden gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome direkt verbunden ist oder an den anderen je 4 Kohlenstoffatomen, die aber unter sich wieder gleichwertig sind, wie aus dem nachstehenden Schema, in dem die gleichfunktionierenden Wasserstoffatome mit gleichen Buchstaben bezeichnet sind, ersichtlich ist.



Man ist übereingekommen, bei Monosubstitutionsprodukten des Naphthalins diejenigen als  $\alpha$ -Derivate zu bezeichnen, bei denen die mit  $\alpha$  bezeichneten Wasserstoffatome ersetzt sind, in anderen Falle dagegen sie  $\beta$ -Derivate zu nennen. Für die Verbindung  $C_{10}H_7 \cdot OH$  kommen daher nachstehende zwei mögliche Formeln in Betracht :



Naphthol ist ein Phenol. Dies zeigt sich z. B. darin, daß es mit ätzenden Alkalien gut charakterisierte Salze bildet, aus denen schon durch schwache Säuren, wie Kohlensäure und Essigsäure, wieder Naphthol abgeschieden wird.

Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen.  $\beta$ -Naphthol siedet bei  $286^\circ$  und ist auch in Benzol löslich. Die wässrige Lösung wird weder durch Ferrosulfat noch durch Bleiazetat verändert.  $\beta$ -Naphthol addiert 1 Mol. Pikrinsäure zu einem orangefarbenen Pikrat. Beim Erhitzen mit Kalilauge und Chloroform tritt Blaufärbung ein, die durch Grün in Braun übergeht.

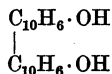
Zur Unterscheidung von  $\alpha$ -Naphthol sind viele Reaktionen bekannt, es seien hier nur folgende wiedergegeben. Mit Jod-Jodkaliumlösung und wässriger Natronlauge im Überschuß gibt  $\beta$ -Naphthol eine ungefärbte klare Flüssigkeit,  $\alpha$ -Naphthol aber eine stark violette und trübe Flüssigkeit. Enthält  $\beta$ -Naphthol  $\alpha$ -Naphthol, so ist die Reaktion je nach dem Grade der Verunreinigung schwächer oder stärker.

Erwärmt man  $\beta$ -Naphthol mit der 25fachen Menge Chloralhydrat 10 Minuten lang im Wasserbade, so nimmt die Mischung eine tiefblaue Färbung an;  $\alpha$ -Naphthol liefert damit eine rubinrote Färbung. Mit Alkohol entsteht dann eine blaue oder rote Lösung.

In der durch Schütteln von 0,1 g  $\beta$ -Naphthol mit 20 g Wasser bereiteten, filtrierten Lösung entsteht auf Zusatz von Alkalien (Ammoniak, Laugen, Kalkwasser) eine violette Fluoreszenz.

Zu den **Identitätsreaktionen und Prüfungen** ist folgendes zu bemerken :

Die weiße Trübung auf Zusatz von Chloramin und das Auftreten weißer Flocken bei der Behandlung mit Eisenchlorid werden durch Bildung eines Oxydationsproduktes des  $\beta$ -Naphthols, des  $\beta$ -Dinaphthols



verursacht.

Wichtig ist die Bestimmung des Schmelzpunktes, weil er durch eine Verunreinigung mit dem bei 95° schmelzenden  $\alpha$ -Naphthol erheblich herabgedrückt wird.

Bei der Auflösung in Ammoniakflüssigkeit könnte ein sich zeigender Rückstand aus Naphthalin bestehen, starke Färbung würde auf mangelhafte Reinigung hindeuten.

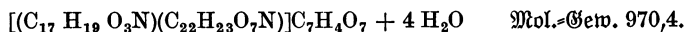
**Aufbewahrung.** Sie erfolge vor dem Tageslichte geschützt, weil das Präparat unter dem Einflusse von Luft und Tageslicht rötliche Färbung annimmt. Obgleich das  $\beta$ -Naphthol kein durchaus harmloser Stoff ist, so hat man es doch nicht den vorsichtig aufzubewahrenden Arzneimitteln zugeteilt.

**Anwendung.** Naphthol wird innerlich (als Darmdesinfiziens) kaum mehr gebraucht; äußerlich gibt man es in Salbenform gegen die verschiedensten chronischen Hauterkrankungen (Ekzem, Pruritus, Psoriasis, Krätze u. a. v.). Auch bei der äußerlichen Anwendung darf nicht zuviel auf einmal aufgebracht werden, da es besonders von erkrankter Haut leicht resorbiert wird und dann zu Vergiftungen (Nierenerkrankung) Anlaß gibt.

In der Tierheilkunde benutzt man Naphthol als Wurmmittel und äußerlich ebenfalls gegen verschiedene Hautkrankheiten.

## Narcophin — Morphin (E. W.).

### Morphin-Narcotinmetonat.



Gehalt des lufttrockenen Narcophins etwa 30 Prozent Morphin ( $C_{17}H_{19}O_3N$ , Mol.-Gew. 285,2) und etwa 43 Prozent Narcotin ( $C_{22}H_{23}O_7N$ , Mol.-Gew. 413,2).

Gelblichweißes Kristallpulver, das zwischen 90° bis 95° im Kristallwasser zu einer halb durchsichtigen Masse zusammensintert. Streut man 0,1 g Narcophin auf 1,2 ccm Wasser, so entsteht eine schwach gelbliche Lösung. Narcophin löst sich in 25 Teilen Weingeist.

Die Lösungen röten infolge ihres Gehalts an freier Metonsäure Lackmuspapier. Natriumazetatlösung scheidet aus der wässrigen Lösung (1 + 99) Narcotin als weißen, flockigen Niederschlag aus, der nach kurzer Zeit kristallinisch wird. Er schmilzt nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 174° bis 176°. Werden 10 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, so nimmt die Flüssigkeit infolge ihres Gehalts an Metonsäure eine rote Färbung an. Diese Färbung schlägt infolge des Morphingehalts nach Zusatz von 1 Tropfen einer frisch bereiteten Kaliumferrizyanidlösung in Blau um.

Die mit Salpetersäure versetzte wässrige Lösung (1 + 99) darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden.

**Gehaltsbestimmung.** Zu 20 g der wässrigen Lösung (1 + 99) gibt man in einem Becherglase 3 ccm Natriumazetatlösung und sammelt den sich bildenden Niederschlag nach dem Absetzen auf einem glatten Filter von 8 cm Durchmesser. Danach wäscht man Becherglas und Filter sorgfältig mit Wasser aus, bis 1 Tropfen des ablaufenden Filtrats durch 1 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (1 + 9) nicht mehr rot gefärbt wird. Nachdem der Niederschlag (= 0,2 g Narcophin) gut abgetropft ist, löst man ihn in einem Kölbchen in 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure, filtriert die Lösung durch ein kleines, anliegendes Filter in ein Kölbchen und wäscht Kölbchen und Filter dreimal mit je 5 ccm Wasser nach. Nach Zusatz von 2 Tropfen Methylorangelösung titriert man mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlage. Hierzu dürfen nicht mehr als 2,97 ccm und nicht weniger als 2,87 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 2,03 und höchstens 2,13 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Narcotins erforderlich sind, was einem Gehalte von 42 bis 44 Prozent Narcotin entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,04132 g Narcotin, Methylorange als Indikator).

Zu 20 g der wässrigen Lösung (1 + 99) gibt man in einem Arzneiglas 0,3 g gebrannten Kalk, der durch 2 Tropfen Wasser frisch gelösch ist, und 0,5 g Seesand, läßt das Gemisch unter wiederholtem Umschütteln 2 Stunden lang stehen und filtriert es dann durch ein trockenes Faltenfilter von 8 cm Durchmesser. 10 g des Filtrats (= 0,1 g Narcophin) versetzt man in einem Arzneiglas von 30 ccm Inhalt mit 0,2 g Ammoniumchlorid sowie nach dessen Lösung mit 2 ccm Essigäther und schüttelt 10 Minuten lang kräftig durch. Danach fügt man weitere 4 ccm Essigäther hinzu und läßt unter zeitweiligem, leichtem Umschwenken 1 Stunde lang stehen. Alsdann bringt man zuerst die Essigätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 6 cm Durchmesser, gibt zu der im Arzneiglas zurückgebliebenen wässrigen Flüssigkeit nochmals 2 ccm Essigäther, bewegt das Gemisch einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Essigätherschicht auf das Filter. Nach dem Abfließen der ätherischen Flüssigkeit läßt man das Filter lufttrocken werden,

gießt die wässrige Lösung, ohne auf die an der Wandung des Arzneiglasess haftenden Kristalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses sowie das Arzneiglas dreimal mit je 1 ccm äthergesättigtem Wasser nach. Nachdem das Arzneiglas gut ausgelaufen und das Filter vollständig abgetropft ist, trocknet man beide bei 100°, löst dann die Morphin-kristalle in 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure, gießt die Lösung durch ein kleines, gut anliegendes Filter in ein Kölbchen von etwa 50 ccm Inhalt und wäscht Filter, Arzneiglas und Stopfen sorgfältig mit Wasser nach. Nun fügt man 2 Tropfen Methylrotlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlag. Hierzu dürfen nicht mehr als 3,97 ccm und nicht weniger als 3,93 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 1,03 ccm und höchstens 1,07 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Morphins erforderlich sind, was einem Gehalte von 29,4 bis 30,5 Prozent Morphin entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,02852 g Morphin, Methylrot als Indikator).

0,2 g Narkophin dürfen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzeldose 0,03 g. Größte Tagesgabe 0,1 g.**

*Neu aufgenommen.*

**Darstellung.** Narkophin wird nach dem Verfahren von Böhringer u. Söhne dargestellt und enthält auf 1 Molekül Mekonsäure je 1 Molekül Morphin und Narkotin. Es ist also ein Doppelsalz. Das Handelspräparat enthält eine geringe Menge freie Mekonsäure und reagiert deshalb sauer.

**Eigenschaften.** Narkophin ist ein gelblichweißes Kristallpulver, das sich in einem Teil Wasser zu einer sirupartigen Flüssigkeit löst; bei weiterem Zusatz von Wasser trübt sich die Flüssigkeit, um nach Zusatz von 12 Teilen Wasser wieder klar zu werden. Hierbei ist zu beachten, daß man das Narkophin auf das Wasser streut. Verfährt man umgekehrt, dann löst sich Narkophin nur teilweise und es bleibt eine gelbe, ölige, durchsichtige Masse ungelöst zurück, die erst bei längerem Stehen in Lösung geht.

Narkotin  $C_{22}H_{23}NO_7$  bildet lange, farblose, glänzende Nadeln, die bei 176° schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich; in Chloroform und siedendem Alkohol löst es sich dagegen sehr leicht; aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig aus. Es ist ferner noch löslich in Azeton, Essigäther und Benzol.

Das Alkaloid ist linksdrehend  $[\alpha]_D^{20}$  für eine Lösung in Chloroform =  $-207^\circ$ . Die Narkotinsalze dagegen sind rechtsdrehend.

Die Mekonsäure ist eine 3 Oxy- $\gamma$ -pyron-2,6-dikarbonsäure; sie ist in heißem Wasser, heißem Alkohol, Methanol und Essigäther leicht löslich.

**Identitätsreaktionen.** Charakteristisch für Narkotin ist, daß es aus seinen Lösungen durch Natriumazetatlösung vollständig ausgefällt wird, für Mekonsäure, daß die wässrige Lösung durch Eisenchloridlösung blutrot gefärbt wird. Die Blaufärbung auf weiteren Zusatz von Kaliumferrizyanidlösung ist die bekannte Morphinreaktion.

Zu dem Schmelzpunkt ist zu bemerken, daß Narkophin bei etwa 90° in seinem eigenen Kristallwasser zu einer halb durchsichtigen Masse zusammensintern beginnt. Bei etwa 120° wird diese Masse wieder undurchsichtig, um dann bei etwa 140° unter Blasenentwicklung sich zu zersetzen. Das getrocknete Salz zersetzt sich bei etwa 163° unter Blasenentwicklung.

**Gehaltsbestimmung.** Die Bestimmung des Narkotins beruht auf der bereits oben erwähnten Eigenschaft, durch Natriumazetat vollständig ausgefällt zu werden. Der Narkotinniederschlag wird ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Eisenchlorid keine Rotfärbung mehr zeigt, bis also keine Mekonsäure mehr nachweisbar ist. Das Narkotin wird dann in Salzsäure gelöst und der Überschuß mit Kalilauge zurücktitriert. Theoretisch müßte das Präparat 42,7 Prozent enthalten. Deshalb sind die Grenzen auf 42—44 Prozent festgesetzt. Der Morphingehalt wird nach der bekannten Kalkmethode bestimmt. Durch den Kalkzusatz werden das Narkotin und die Mekonsäure in Form ihrer Kalziumsalze abgeschieden, während Morphin in Lösung bleibt. Der Zusatz von Seesand erfolgt deswegen, um den sehr voluminösen Niederschlag von narkotin- und mekonsaurem Kalzium zu lockern. Ohne diesen Zusatz wird von dem Niederschlag Morphin eingeschlossen, was zu Unterwerten führen würde. Die Abscheidung und Bestimmung des Morphins erfolgt dann genau so, wie sie bei Opium beschrieben ist. Es gelten deshalb hierfür auch die beim Opium angegebenen Erläuterungen.

Theoretisch muß das Präparat 29,1 Prozent Morphin enthalten; da der Morphingehalt meist etwas höher ist, sind als Grenzen 29,4—30,5 Prozent festgesetzt.

Von einer Wasserbestimmung wurde abgesehen, weil bei 50—80° das Wasser sich nicht vollkommen verflüchtigt. Theoretisch müßte das Präparat 7,8 Prozent Wasser enthalten.

**Wirkung und Anwendung.** Durch die molekulare Kombination von Morphin und Narkotin soll die zentralnarkotische Wirkung des ersten erhöht, die atemlähmende verringert werden. Während diese Eigenschaften des Narkophins im Tierversuch deutlich in Erscheinung treten, ist wie das Ergebnis am Menschen nicht so eindeutig. Das Anwendungsgebiet des Narkophins ist das gleiche des Morphins.

## Natrium aceticum — Natriumazetat.



Farblose, durchsichtige, in warmer Luft verwitternde Kristalle. Natriumazetat löst sich in etwa 1 Teil Wasser und in etwa 30 Teilen Weingeist von 20° sowie in 1 Teil siedendem Weingeist. Die gesättigte wässrige Lösung bläut Lackmuspapier und wird durch Phenolphthaleinlösung schwach gerötet.

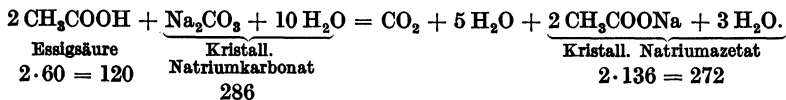
Beim Erwärmen auf etwa 58° schmilzt Natriumazetat in seinem Kristallwasser und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in das wasserfreie Salz, das erst bei ungefähr 315° schmilzt. Bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt es sich unter Entwicklung des Azetongeruchs und Hinterlassung eines die Flamme gelb färbenden und mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier stark bläuenden Rückstandes. Die wässrige Lösung des Natriumazetats wird durch Eisenchloridlösung dunkelrot gefärbt.

Die wässrige Lösung (1 + 19) darf weder nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalatlösung (Kalziumsalze) verändert werden. Die wässrige Lösung (1 + 39) darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden (Salzsäure). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrozyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze). Ein Gemisch von 1 g Natriumazetat und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arfenverbindungen).

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Die Erstdarstellung des Natriumazetats wird Bacon oder Duhamel zugeschrieben. 1767 erhielt es Friedrich Meyer aus destilliertem Essig und Natriumkarbonat in schönen Kristallen. Dörfurt gab 1793 Methoden an zur Darstellung aus Bleiazetat und Natriumkarbonat oder Natriumsulfat.

**Darstellung.** Das Natriumazetat des Handels wird fast ausschließlich aus dem Holzessig gewonnen. In kleinem Maßstabe kann man es durch Sättigen von Essigsäure mit Natriumkarbonat gewinnen:



In diesem Falle neutralisiert man 40 T. verdünnte Essigsäure mit 28,6 T. kristallisiertem Natriumkarbonat und bringt die Lösung zur Kristallisation.

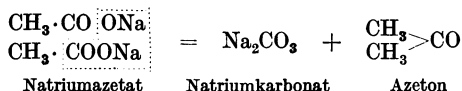
Große Mengen Natriumazetat werden in der Technik aus rohem Holzessig dargestellt:

Man sättigt den Holzessig mit roher Soda, trennt die sich abscheidenden Teerbestandteile von der Lösung und dampft sie ein. Das so erhaltene Salz wird durch Erhitzen auf 130° entwässert, darauf zur Entfernung der ihm noch anhaftenden Teerbestandteile einige Zeit unter Umrühren auf 300° erhitzt. Bei dieser Temperatur verflüchtigen sich oder verbrennen die Teersubstanzen (die sog. empyreumatischen Substanzen), während Natriumazetat nicht verändert wird. Das auf diese Weise von Teerbestandteilen befreite, trockene Natriumazetat wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Die Verarbeitung des Holzessigs auf Natriumazetat erfolgt außerdem in der Weise, daß man durch Sättigen von Holzessig mit Kalkmilch zunächst Kalziumazetat darstellt und dieses mit Natriumsulfat umsetzt.

**Eigenschaften.** Natriumazetat bildet große oder kleine, farb- und geruchlose, wasserhelle, spießige oder säulenförmige, dem monoklinen System angehörende Kristalle von bitterlich-salzigem Geschmacke. Es löst sich in etwa 1 T. Wasser und in etwa 30 T. Weingeist von 20° sowie in 1 T. siedendem Weingeist. Wie bei allen Salzen aus starker Base und schwacher

Säure tritt in wässriger Lösung eine hydrolytische Spaltung ein, so daß die Lösung gegen Lackmuspapier und Phenolphthalein alkalisch reagiert. — Die Vorgänge beim Erhitzen des Salzes sind im Arzneibuch ausführlich beschrieben; als Zerfallsprodukte bilden sich im wesentlichen Azeton und Natriumkarbonat, das an der gelben Natriumflamme und an der alkalischen Reaktion der wässrigen Lösung erkannt werden kann:



Eisenchlorid erzeugt in neutralen Natriumazetatlösungen eine rote bis rotbraune Färbung von komplexen Eisen-Essigsäureverbindungen verschiedenartiger Zusammensetzung. Erwärmt man diese Lösung, so scheidet sich basisch-essigsäures Salz als braunroter Niederschlag ab, während die überstehende Flüssigkeit entfärbt wird.

**Saure Natriumazetate.** Durch Auflösen von Natriumazetat in konzentrierter Essigsäure entsteht je nach den gewählten Bedingungen: saures Natriumazetat  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$  und zweifach-saures Natriumazetat  $\text{CH}_3\text{COONa} + 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Prüfung.** Sie erstreckt sich auf Schwermetallsalze, Sulfate, Chloride, Kalzium- und Eisensalze sowie Arsenverbindungen. Es könnte noch hinzugefügt werden, daß das Salz beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure keine Braunfärbung zeigen darf, was auf das Vorhandensein empyreumatischer Stoffe deuten würde.

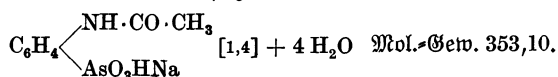
**Aufbewahrung.** In dicht geschlossenen Glas- oder Porzellengefäßen an einem kühlen Orte, um ein Verwittern zu verhüten.

**Anwendung** s. b. Liquor kalii acetici.

## Natrium acetylarsanilicum

### Azetyl-p-aminophenylarsinsaures Natrium.

#### Arfazetin (E. W.).



Gehalt 21,2 bis 21,7 Prozent Arsen (As, Atom-Gew. 74,96).

Weißes, kristallinisches Pulver, in etwa 10 Teilen Wasser von 20° oder in etwa 3 Teilen Wasser von 50° löslich. Die wässrige Lösung rötet Lackmuspapier schwach.

In der wässrigen Lösung (1 + 10) erzeugt Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag. Erhitzt man ein Gemisch von 0,1 g azetyl-p-aminophenylarsinsaurem Natrium und je 0,5 g getrocknetem Natriumkarbonat und Natriumnitrat in einem Porzellantiegel zum Schmelzen, löst die erkaltete Masse in 10 ccm Wasser, neutralisiert die Lösung mit Salpetersäure, überfärbt einen Teil der Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit, fügt Ammoniumchloridlösung und Magnesiumsulfatlösung hinzu, so scheidet sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus. Fügt man zu dem anderen Teile der neutralisierten Flüssigkeit Silbernitratlösung, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der in Ammoniakflüssigkeit und in Salpetersäure löslich ist. Beim Erwärmen eines Gemisches von 5 ccm Weingeist und 5 ccm Schwefelsäure mit 0,2 g azetyl-p-aminophenylarsinsaurem Natrium tritt der Geruch nach Essigäther auf.

Die wässrige Lösung (1 + 10) muß nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure ein Filtrat geben, das durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden darf (Salzsäure). Das nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure zu der wässrigen Lösung (1 + 10) erhaltene Filtrat darf durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht sofort verändert werden (arsenige Säure, Schwermetallsalze). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf, mit Magnesiumsulfatlösung, Ammoniumchloridlösung und Ammoniakflüssigkeit im Überschuß versetzt, innerhalb 2 Stunden keine Trübung oder Auscheidung zeigen (Arsensäure).

0,4 g azetyl-p-aminophenylarsinsaures Natrium dürfen durch Trocknen bei 105° nicht weniger als 0,075 g und nicht mehr als 0,082 g an Gewicht verlieren.

Gehaltsbestimmung. Etwa 0,2 g azetyl-p-aminophenylarsinsaures Natrium werden in einem Kolben mit eingeriebenem Glasstopfen genau gewogen und in 10 ccm Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst; darauf wird unter Umschwenken innerhalb 1 Minute in kleinen Anteilen

1 g gepulvertes Kaliumpermanganat hinzugefügt. Nach Beendigung des Gasentwickelung wird mit 30 ccm Wasser unter Abspülen des Kolbenhalses verdünnt und 1 g Oxalsäure hinzugefügt. Die vollkommen klare und farblose Flüssigkeit wird erneut mit 30 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 2 g Kaliumjodid nach einer halben Stunde mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung ohne Zusatz eines Indikators titriert, bis die Flüssigkeit farblos ist. Zur Bindung des ausgefiedenen Jodes müssen hierbei für je 0,2 g 11,3 bis 11,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 21,2 bis 21,7 Prozent Arsen entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung = 0,003748 g Arsen).

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,2.**

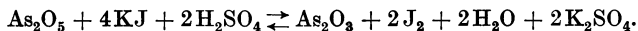
Bei der Gehaltsbestimmung wird jetzt Kaliumpermanganat zur Mineralisierung verwendet. Sonst sachlich unverändert.

**Darstellung.** Arsazetin ist das Natriumsalz der Azetyl-arsanilsäure, die durch Azetylieren der Arsanilsäure genommen wird, deren Natriumsalz als Atoxyl bekannt ist. Die Arsanilsäure selbst wird erhalten durch Erhitzen von arsensaurem Anilin auf 190—200°. Das arsensaure Anilin  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot AsO(OH)_3$  geht dabei unter Wasserabspaltung teils in p-Amidophenylarsinsäure  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2(1,4)$ , teils in p-Diamidodiphenylarsinsäure  $(H_2N \cdot C_6H_4)_2AsO(OH)$  über. Das Reaktionsprodukt wird in Sodälauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag durch Umkristallisieren gereinigt. Die azetylierte Arsanilsäure wird dann gewonnen durch Behandeln von z. B. 30 g Atoxyl mit 55 ccm Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur, wobei unter Lösung und Selbsterwärmung die Azetylierung rasch eintritt. Die Masse erstarrt zu einem Kristallbrei, der mit etwa 300 ccm Wasser angerührt und mit 50 ccm Salzsäure behandelt wird, wobei die Azetylarsanilsäure in Form glänzender Blättchen ausfällt. Auch andere Azetylierungsmethoden führen zum Ziel. Die freie Säure wird mit Natronlauge neutralisiert und die wässrige Lösung mit Alkohol gefällt, wobei ein Produkt mit 4 Mol. Kristallwasser ausfällt. Aus Wasser umkristallisiertes Arsazetin enthält dagegen 5 Mol. Kristallwasser.

**Eigenschaften.** Die Einwirkung der Reagenzien auf Arsazetin verläuft weniger heftig wie auf Atoxyl. So kann Arsazetin durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zerstört werden, während Atoxyl dabei verpufft. In dem Schmelzgemisch kann die Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarseniat  $Mg(NH_4)AsO_4 + 6 H_2O$  oder als arsensaures Silber  $Ag_3AsO_4$  nachgewiesen werden. Der Essigsäurerest wird an dem Essigestergeruch erkannt, wenn Arsazetin mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol verseift wird.

**Prüfung.** Das Arzneibuch läßt in der Hauptsache auf anorganische Arsenverbindungen prüfen. Die Bestimmung des Trockenverlustes ist wichtig, da wie oben angegeben, je nach der Darstellung der Wassergehalt verschieden hoch sein kann. Bromwasser spaltet den Arsensäurerest des Arsazetins ab. Während aber beim Atoxyl durch die sofort einsetzende Reaktion Tribromanilin gebildet wird, verläuft die Reaktion beim Arsazetin langsamer und in zwei Stufen. Kurze Zeit nach dem Zusatz von Bromwasser zu der wässrigen Lösung scheidet sich Monobromazetanilid vom Schmelzpunkt 146° aus, und aus dem Filtrat kristallisiert allmählich das bei 168° schmelzende Dibromazetanilid. Tribromazetanilid (232°) wird nicht gebildet.

Bei der Gehaltsbestimmung ist das Verfahren zur Mineralisierung mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure neu. Es ist zu beachten, daß die Temperatur des Gemisches nicht zu hoch steigen soll, damit ein ruhiger Ablauf gesichert ist. Durch die Mineralisierung entsteht Arsensäure, die mit Jodkalium nach folgender Gleichung reagiert



Diese Reaktion verläuft im sauren Stadium quantitativ von links nach rechts, im bikarbonat-alkalischen von rechts nach links.

Der Umschlag ist auch ohne Zusatz eines Indikators deutlich und scharf. Da nach der Reaktionsgleichung 1 Atom Arsen 2 Atome Jod in Freiheit setzt, entsprechen einem ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung 0,003748 g Arsen.

**Wirkung und Anwendung.** Das Arsazetin stellt ein azetyliertes Atoxyl dar. Durch die Azetylierung nimmt die allgemeine Giftigkeit ab, die antiparasiticide Wirkung zu. Angewandt wird es wie das Atoxyl gegen Trypanosomenkrankheiten (Schlafkrankheit) und wohl nur noch selten gegen Syphilis. Auch gegen perniziöse Anämie wird das Arsazetin angewendet. — Arsazetin ist durchaus noch nicht ungiftig, vielmehr hat es schon mehrfach, in therapeutischen Dosen verabreicht, Erblindung, vereinzelt sogar den Tod verursacht.

## Natrium benzoicum — Natriumbenzoat.

$C_6H_5 \cdot CO_2Na$  Mol.-Gew. 144,04.

Weißes Pulver oder weiße, körnige Massen. Natriumbenzoat löst sich in etwa 2 Teilen Wasser und in etwa 45 Teilen Weingeist. Beim Erhitzen schmilzt Natriumbenzoat unter Schwärzung und hinterläßt beim Veraschen einen mit Säuren aufbrausenden Rückstand, der, am Platindraht erhitzt, die Flamme gelb färbt.

Die wässrige Lösung (1 + 19) gibt nach Zusatz von Salzsäure einen Brei von weißen, in Äther löslichen Kristallen, die nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen bei 122° schmelzen. Eisenchloridlösung ruft in der wässrigen Lösung einen hellrötlichbraunen Niederschlag hervor.

Die wässrige Lösung (1 + 19) darf Lackmuspapier nicht verändern und weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalatlösung (Kalziumsalze), noch durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) verändert werden. 5 ccm der gleichen Lösung, mit 5 ccm Weingeist vermischt, dürfen nach dem Ansäuern mit 10 Tropfen Salpetersäure nach Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden (Salzsäure). 0,1 g Natriumbenzoat darf beim Übergießen mit 1 ccm Schwefelsäure nicht aufbrausen und sich nicht färben (Kohlensäure, fremde, organische Stoffe).

0,2 g Natriumbenzoat dürfen durch Trocknen bei 100° höchstens 0,002 g an Gewicht verlieren.

*Neu aufgenommen.*

**Darstellung.** Benzoesaures Natrium wird erhalten durch Eintragen von Benzoesäure in eine heiße Lösung von Natriumkarbonat bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmuspapier. Dabei entwickelt sich Kohlensäure. Dann wird die Lösung zur Trockne eingedampft. In den Lehrbüchern wird auch ein kristallisiertes Natriumbenzoat mit 1 Molekül Kristallwasser beschrieben.

Im übrigen kann auf den Artikel Acidum benzoicum verwiesen werden.

Natrium benzoicum war bereits einmal, und zwar in der Pharm. Germ. Ed. II officinell; damals wurde die Herstellung aus Harzbenzoesäure gefordert, so daß auf Zimtsäure zu prüfen war, was natürlich jetzt nicht mehr in Frage kommt. Natrium benzoicum aus Harzbenzoesäure würde durch den Geruch, über den das Arzneibuch allerdings keine Angaben enthält, und beim Übergießen mit Schwefelsäure durch eine auftretende Schwärzung kenntlich sein.

Während das Arzneibuch bei Benzoesäure eine Prüfung auf Chlorbenzoesäuren vorschreibt, fehlt diese Prüfung bei Natrium benzoicum. Es dürfte sich empfehlen, diese Probe in der bei Benzoesäure beschriebenen Weise mit dem Rest der bei der Identitätsprüfung durch Fällen der wässrigen Lösung des Salzes mit Salzsäure erhaltenen Benzoesäure auszuführen.

**Anwendung** s. b. Acidum benzoicum.

## Natrium bicarbonicum — Natriumbicarbonat.

Syn.: Doppeltkohlensaures Natron.

$NaHCO_3$  Mol.-Gew. 84,01.

Gehalt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes mindestens 98 Prozent.

Weißes, luftbeständige Kristallkrusten oder weißes, kristallinisches Pulver von salzigem, nur schwach laugenhaftem Geschmacke. Beim Erhitzen gibt Natriumbicarbonat Kohlendioxyd und Wasser ab und hinterläßt einen Rückstand, dessen wässrige Lösung durch Phenolphthaleinlösung stark gerötet wird. Natriumbicarbonat löst sich in etwa 12 Teilen Wasser; in Weingeist ist es sehr schwer löslich.

Die mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von 0,3 g Natriumbicarbonat in 10 ccm Wasser darf nach Zusatz von 2 ccm Natriumkobaltinitritlösung innerhalb 2 Minuten nicht getrübt werden (Kaliumsalze). Die mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion gegen Lackmuspapier versetzte wässrige Lösung von Natriumbicarbonat (1 + 49) darf durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) nicht verändert werden, durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) innerhalb 3 Minuten nicht verändert werden. Die wässrige, mit Salpetersäure übersättigte Lösung (1 + 49) muß klar sein (Thiochwefelsäure) und darf nach Zusatz von Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens opalisierend getrübt werden; durch Eisenchloridlösung darf sie nicht rot gefärbt werden (Rhodanwasserstoffsäure). Die bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur unter leichtem Umschwenken hergestellte Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung höchstens schwach gerötet werden



(Natriumkarbonat). Beim Erwärmen der wässrigen Lösung (1 + 49) mit 1 cem Natronlauge darf sich kein Ammoniak entwickeln (Ammoniumsalze). Ein Gemisch von 1 g Natriumbicarbonat und 5 cem Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

Gehaltsbestimmung. 1 g über Schwefelsäure getrocknetes Natriumbicarbonat darf nach dem Glühen höchstens 0,638 g Rückstand hinterlassen, was einem Mindestgehalte von 98 Prozent Natriumbicarbonat des getrockneten Salzes entspricht.

Zum Neutralisieren einer Lösung von 2 g über Schwefelsäure getrocknetem Natriumbicarbonat in etwa 40 cem Wasser dürfen höchstens 24,1 cem Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 98 Prozent Natriumbicarbonat des getrockneten Salzes entspricht (1 cem Normal-Salzsäure = 0,08401 g Natriumbicarbonat oder = 0,053 g wasserfreies Natriumkarbonat, Methylorange als Indikator).

Die Prüfungen auf Salzsäure und Schwefelsäure wurden verschärft; neu eingeführt ist die Prüfung auf Arsen und die volumetrische Gehaltsbestimmung.

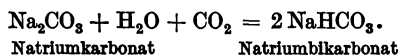
**Geschichtliches.** Natriumbicarbonat wurde zuerst von Valentin Rose dargestellt. In der Natur kommt es in vielen Mineralwässern vor; ein anderthalbfachkohlenensaures Natron (Urao, Trona) wittert in manchen Gegenden (Ungarn, Ägypten, Ostafrika) aus dem Erdboden aus.

**Handelssorten.** Die Preislisten führen auf: 1. *Natrium bicarbonicum puriss. (germanicum)*. 2. *Natrium bicarbonicum pur.* 3. *Natrium bicarbonicum anglicum*. Nur die erste der angeführten Sorten entspricht dem Präparate des Arzneibuches; die als *purum* bezeichnete Sorte 2 ist ein brauchbares Material zur Herstellung künstlicher Mineralwässer. Das englische Natriumkarbonat (Nr. 3) ist die am wenigsten reine Sorte.

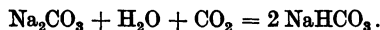
**Darstellung.** Natriumbicarbonat wird nach verschiedenen Verfahren dargestellt: I. durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Natriumkarbonat mit Kohlensäure; II. durch Sättigen von festem Natriumkarbonat mit Kohlensäure; III. nach dem Solvayschen Ammoniak soda-prozeß durch Umsetzen der Lösungen von Natriumchlorid mit Ammoniak und Kohlendioxyd.

Die für I und II notwendige Kohlensäure erzeugt man entweder durch Zersetzung von Karbonaten mit Säuren, oder man verwendet Kohlensäure, die bei Gärungsvorgängen als Nebenprodukt auftritt, oder man verwertet natürliche Kohlensäure.

I. Eine Lösung von 1 T. reinstem Natriumkarbonat in 2 T. Wasser setzt man längere Zeit einer Kohlensäureatmosphäre aus. An der Oberfläche der Lösung entsteht Natriumbicarbonat, das schwerer löslich ist als das neutrale Natriumkarbonat, sich daher abscheidet und am Boden des Gefäßes in Krusten absetzt. — Man kann auch Kohlensäure in die konzentrierte Natriumkarbonatlösung einleiten, doch ist das Verfahren nicht rationell, weil die Absorption der Kohlensäure nicht so schnell erfolgt, wie die Kohlensäure zugeleitet wird:



II. Man setzt kristallisierte Soda (die nicht ganz rein zu sein braucht) auf Hürden in dicht verschlossenen Kammern, von denen mehrere zu einem System vereinigt sind, der Einwirkung von Kohlensäure aus. Von den 10 Mol Wasser, die die kristallisierte Soda enthält, treten 9 Mol Wasser aus. Dieses austretende und abfließende Wasser löst Natriumkarbonat und die in diesem enthaltenen Verunreinigungen (Chloride und Sulfate) auf, so daß zugleich eine Reinigung stattfindet:



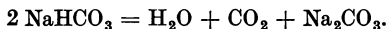
In der Regel wird so verfahren, daß man (nach Berzelius) ein Gemenge von 1 T. kristallisierten und 3 T. kalzinierter Soda, das die zur Natriumbicarbonatbildung gerade notwendige Menge Wasser enthält, der Einwirkung von Kohlensäure in geschlossenen Räumen überläßt. Der Endverlauf des Prozesses wird durch die oben angegebene Gleichung ausgedrückt. In den meisten Fällen wird das erhaltene Natriumbicarbonat bei etwa 30°, womöglich in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet.

III. Über die Gewinnung von Natriumbicarbonat nach dem Ammoniak soda-prozeß siehe unter Natrium carbonicum. Das nach diesem Verfahren erhaltene Natriumbicarbonat wird durch Umkristallisieren aus kohlenensäurehaltigem Wasser unter Kohlensäuredruck gereinigt.

**Eigenschaften.** Natriumbicarbonat bildet kleine, schiefe, vierseitige Tafeln. Spez. Gewicht der Kristalle bei 15° = 2,22. Es ist geruchlos, von mild salzigem, nur schwach alkalischem Geschmacke und löst sich in 12 T. Wasser von 20° und in 2400 T. Weingeist. In einer mit Kohlen-

säure gesättigten wässrigen Lösung reagiert das Natriumbikarbonat bei 0° gegen Phenolphthalein neutral, bei gewöhnlicher Temperatur schwach alkalisch infolge geringer Hydrolyse.

In kristallisiertem Zustande (also in Scherben oder Krusten) ist das Natriumbikarbonat an der Luft beständig. Das Pulver gibt schon beim Liegen an der Luft oder in einer feuchten Atmosphäre, namentlich, wenn es in dünner Schicht ausgebreitet wird, Kohlensäure ab. Durch Erwärmen wird allmählich die Hälfte der vorhandenen Kohlensäure und Wasser ausgetrieben, bei 350—400° hinterbleibt wasserfreies Natriumkarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , das an seiner stark alkalischen Reaktion erkannt werden kann:



Der Dissoziationsdruck des Kohlendioxyds bei 60° entspricht 25 mm, bei 100° 310 mm Quecksilberdruck. Wird Natriumbikarbonat mit Wasser von niedriger Temperatur übergossen, so löst es sich ohne Veränderung auf. Aber aus dieser Lösung wird schon durch heftiges Schütteln der Lösung oder Erwärmen Kohlensäure abgespalten, wobei ein entsprechender Teil des Natriumbikarbonates in Natriumsesquikarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NaHCO}_3$ ) übergeht.

Durch Säuren wird das Natriumbikarbonat unter Freiwerden von Kohlensäure zerlegt. 1 g Natriumbikarbonat liefert etwa 270 ccm Kohlensäuregas.

**Prüfung.** Der Geschmack des Natriumbikarbonats darf „nur schwach“ laugenhaft sein. Damit wird — abgesehen von der besonderen Prüfung auf Karbonat — zum Ausdruck gebracht, daß nur ein karbonatfreies oder höchstens karbonatarmes Natriumbikarbonat zu arzneilichen Zwecken verwendet werden soll. In der 5. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches wurde zur Prüfung von Natriumsalzen auf die Verunreinigung mit Kaliumsalzen die Flammenfärbungsprobe benutzt. Es wurde verlangt, daß bei der Beobachtung der Flammenfärbung durch ein Kobaltglas keine dauernde Rotfärbung eintritt. Dieses Verfahren hat u. a. folgende Mängel:

1. Die Intensität der Färbung hängt von der Menge des in die Flamme gebrachten Salzes sowie von der Art des Erhitzens ab.

2. Die beobachtete Flammenfärbung und besonders ihre Dauer ändern sich mit der Dicke und Beschaffenheit des benutzten Kobaltglases.

Es ist praktisch unmöglich, durch Festlegung der Versuchsbedingungen die Erkennung eines bestimmten Kaliumgehaltes zu gewährleisten. Aus diesen Gründen kam die wenig exakte und dem subjektiven Empfinden des Beobachters einen weiten Spielraum lassende Flammenfärbungsmethode für die 6. Ausgabe nicht mehr in Betracht. Die zur Identitätsprüfung von Kaliumsalzen angewandte Reaktion mittels Weinsäurelösung, die nach L. W. Winkler sicherer mit zerriebener fester Weinsäure ausgeführt wird, ist ungeeignet, da sie zu wenig empfindlich ist. Als gut geeignet erweist sich die Prüfungsmethode mittels Natriumkobaltinitrit  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$ , das aus neutraler oder schwach saurer Lösung bei Gegenwart von Kaliumion gelbes kristallinisches Kaliumkobaltinitrit ausfällt. Da dieses Verfahren leicht ausführbar und genügend empfindlich ist, wurde es in die 6. Ausgabe aufgenommen.

Bei den in Frage kommenden Natriumsalzen: Natriumbikarbonat, Natriumchlorid, Natriumbromid, Natriumjodid und Natriumnitrat ist ein Gehalt von etwa 0,5 bis 0,7 Prozent Kalium als zulässig anzusehen. Deshalb wurde die Konzentration der Lösung des zu prüfenden Salzes so gewählt (0,3 g in 10 ccm), daß die Natriumsalzlösung bei einem Gehalt von etwa 0,6 Prozent Kalium innerhalb zwei Minuten auf Zusatz von 2 ccm Natriumkobaltinitritlösung (1 + 9) keine Trübung zeigt. Nur bei Natriumphosphat ist wegen des großen Kristallwassergehaltes ein geringerer Höchstgehalt an Kalium (etwa 0,4 Prozent) festgesetzt worden. Dementsprechend wird die Lösung von 0,5 g Natriumphosphat in 10 ccm Wasser verwendet.

Hinsichtlich der Natriumkobaltinitritlösung ist zu bemerken, daß sie wenig haltbar und deshalb bei Bedarf frisch zu bereiten ist. Sie läßt sich nicht in alkalischer und stärker saurer Lösung verwenden. Aus diesem Grunde kann die Gegenwart von Phosphaten störend wirken. Zwar bleibt die kalte Lösung des sekundären Natriumphosphates bei Abwesenheit unzulässig großer Mengen von Kaliumsalzen in der oben angegebenen Zeit klar, in der warmen Lösung oder bei längerem Stehen der kalten, mit dem Reagens versetzten Lösung aber scheiden sich wegen der schwach alkalischen Reaktion des sekundären Natriumphosphates bald Flocken in erheblicher Menge aus. Um jede Unsicherheit über den Ausfall der Reaktion auszuschließen, ist bei der Prüfung von Natriumphosphat und Natriumbikarbonat mit verdünnter Essigsäure anzusäuern.

Der Nachweis von Schwermetallsalzen, Sulfaten und Chloriden ist ohne weiteres verständlich. — Wenn sich beim Erhitzen ein Geruch nach Ammoniak entwickelt, so ist der Verdacht begründet, daß ein durch den Ammoniakprozeß hergestelltes Präparat vorliegt.

Bei Gegenwart von Thiosulfaten würde sich auf Zusatz von Salpetersäure Schwefel ausscheiden, der die Lösung trüben würde:

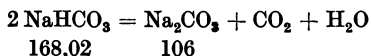


Entsteht durch Eisenchlorid eine rote Färbung, so sind Rhodanide vorhanden, die allenfalls auf dem Wege des Solvayschen Verfahrens in die Soda und dann in das Natriumbikarbonat gelangt sein können.

Zur Prüfung auf Monokarbonat ist eine restlose Lösung des Salzes nicht nötig. Einmaliges vorsichtiges Wenden des Gefäßes genügt, um etwa vorhandene Soda in Lösung zu bringen. Auch vorsichtiges Schütteln sollte vermieden werden, damit nicht Kohlensäure abgegeben wird und sich dadurch eine entsprechende Menge Monokarbonat bildet. Aus diesem Grunde setze man das Phenolphthalein auch möglichst bald hinzu. Die schwache vom Arzneibuch erlaubte Rötung ist erstens durch die hydrolytische Spaltung des beigemengten Natriumkarbonats, zweitens aber durch diejenige des Natriumbikarbonats selbst bedingt. Ein zu großer Gehalt an Monokarbonat würde eine stärkere Rötung verursachen. In der 4. Ausgabe wurde die Rötung durch Zusatz von 0,2 ccm Normal-Salzsäure zum Verschwinden gebracht. Hierdurch wird zwar ein Gehalt an Monokarbonat von 2 Prozent gerade in Bikarbonat verwandelt, die Hydrolyse des Bikarbonats wird dadurch aber kaum beeinflusst, so daß eine schwache Rötung bestehen bleiben kann. Neu ist die Prüfung auf Arsenverbindungen.

**Gehaltsbestimmung.** Neben der gravimetrischen Gehaltsbestimmung wurde auch eine titrimetrische Bestimmung aufgenommen.

a) Gravimetrische Bestimmung. Sie beruht darauf, daß beim Glühen reinen Bikarbonates:



$$168,02 \qquad 106$$

nach der Gleichung:

$$168,02 : 106 = 100 : x; \quad x = 63,09$$

100 T. Bikarbonat rund 63,1 T. Karbonat geben. Je mehr Karbonat als Verunreinigung vorhanden ist, desto größer wird der Rückstand:

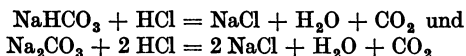
100 T.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hinterlassen bei entsprechendem Glühen 100 T. Rückstand  
 100 T.  $\text{NaHCO}_3$  „ „ „ „ 63,1 T. Rückstand.

Ein 100 Prozent  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthaltendes Präparat muß daher beim Glühen ein Mehr hinterlassen, das dieser Differenz = 36,9 entspricht. Da aber die Anwesenheit von nur 2 Prozent Karbonat zugelassen ist, so ergibt sich nach dem Ansatz:

$$100 : 36,9 = 2 : x; \quad x = \text{rund } 0,73$$

bei einem Natriumbikarbonatpräparat mit einem Gehalt von 2 Prozent Natriumkarbonat ein Glührückstand von  $63,1 + 0,73 = \text{rund } 63,8$  Prozent.

b) Titrimetrische Bestimmung. Nach den Gleichungen:



ergibt sich:

1. 1 Grammäquivalent HCl = 1000 ccm N/1-HCl = 1 Gramm  $\text{NaHCO}_3$   
 = 84,01 g  $\text{NaHCO}_3$

1 ccm N/1-HCl = 0,08401 g  $\text{NaHCO}_3$   
 24,1 ccm N/1-HCl = 2,0246 g  $\text{NaHCO}_3$

2. 2 Grammäquivalente HCl = 2000 ccm N/1-HCl = 1 Gramm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
 = 106 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

1 ccm N/1-HCl = 0,053 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
 24,1 ccm N/1-HCl = 1,2773 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Da die Anwesenheit von 2 Prozent Natriumkarbonat ( $0,012773 \cdot 2 = 0,025546$  g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) zugelassen ist, so entsprechen 24,1 ccm Normal-Salzsäure rund 98 Prozent  $\text{NaHCO}_3$  des getrockneten Salzes ( $2,0246 - 0,0255 = 1,9991 = \text{rund } 2$ ).

**Anwendung.** Natrium bicarbonicum ist wohl das am häufigsten angewendete Medikament; es wird bei Sodbrennen zur Säuretilgung, bei Völle des Magens und auch bei „Magenkatarrh“ verordnet; ferner bei der sogenannten Harnsäureidiathese (Harngriesbildung, Gicht), um den Harn alkalisch und damit besser lösungsfähig für Harnsäure zu machen; bei Fettsucht, Gicht u. v. a.

## Natrium bromatum — Natriumbromid.

Syn.: Natrium hydrobromicum. Bromnatrium.

NaBr Mol.-Gew. 102,92.

Gehalt des bei 100° getrockneten Salzes mindestens 98,7 Prozent Natriumbromid, entsprechend 76,6 Prozent Brom.

Weißes, kristallinisches Pulver, das beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme gelb färbt. Natriumbromid löst sich in etwa 1,2 Teilen Wasser und in etwa 12 Teilen Weingeist. Setzt man zu der wässrigen Lösung (1 + 19) 2 ccm verdünnte Salzsäure und 5 Tropfen Chloraminlösung und schüttelt dann mit Chloroform, so färbt sich dieses rotbraun.

Die mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von 0,3 g Natriumbromid in 10 ccm Wasser darf nach Zusatz von 2 ccm Natriumkobaltinitritlösung innerhalb 2 Minuten nicht getrübt werden (Kaliumsalze). Zerriebenes Natriumbromid darf mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier nicht sofort bläuen (Alkalikarbonate). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Natriumphosphatlösung (Kalium-, Magnesiumsalze) verändert werden; mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, darf sie durch 0,5 ccm Kaliumferrozyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisenalze). Die wässrige Lösung (1 + 9) darf nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine Färbung annehmen; auch darf sich Chloroform, das mit dieser Mischung geschüttelt wird, nicht gelb färben (Bromsäure). Ein Gemisch von 1 g Natriumbromid und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen). 10 ccm der wässrigen Lösung (1 + 19) dürfen nach Zusatz von 3 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Stärkelösung innerhalb 10 Minuten keine Blaufärbung zeigen (Sodawasserstoffsäure).

1 g Natriumbromid darf durch Trocknen bei 100° höchstens 0,05 g an Gewicht verlieren.

Wertbestimmung. Etwa 0,4 g des bei 100° getrockneten Natriumbromids werden genau gewogen und in 20 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung darf nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatatlösung für je 0,4 g getrocknetes Natriumbromid höchstens 39,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung bis zum Farbumschlage verbrauchen, was einem Höchstgehalte von 1,3 Prozent Natriumchlorid in dem getrockneten Salze entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung = 0,010292 g Natriumbromid oder = 0,005846 g Natriumchlorid, Kaliumchromat als Indikator; je 0,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung, die über den für reines Natriumbromid zu berechnenden Wert von 38,9 ccm hinausgehen, entsprechen 1 Prozent Natriumchlorid, wenn sonstige Verunreinigungen fehlen).

In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

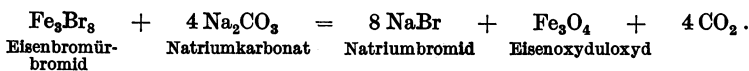
*Sachlich nur geändert durch Aufnahme der Prüfung auf Arsen und wesentliche Verbesserung der Prüfung auf Kalium.*

*Die Angabe des Bromgehalts und seine Ermittlung wurden präzisiert.*

**Geschichtliches.** Seit 1872 hat man von seiten der Ärzte dem Natriumbromid gegenüber dem Kaliumbromid Beachtung zugewendet. In Frankreich war dieses Bromid bereits gegen Ende der dreißiger Jahre des 19. Jahrhunderts im Gebrauch, und Jourdan erwähnt in seiner *Pharmacopée universelle* (1840), daß man es aus Ferribromid mittels Natriumkarbonat bereite. Eulenburg und Guttman konnten später nur konstatieren, daß seine Wirkung mit der des Natriumchlorids übereinstimme, doch Rabuteau fand, daß es die Sensibilität und Reflexaktion bedeutend zurückdränge, und Decaisne erprobte es als Antiepileptikum ohne die unangenehmen Nebenwirkungen des Kaliumbromids zu beobachten.

**Vorkommen.** Natriumbromid kommt in der Natur fertig gebildet vor und ist neben Magnesiumbromid in geringer Menge im Meerwasser, in vielen Salzquellen und in dem Staßfurter Abraumsalz enthalten.

**Darstellung.** Die Darstellung des Natriumbromids ist derjenigen des Kaliumbromids analog; vorzugsweise wird das Präparat aus dem Brom Eisen durch Umsetzung mit kohlen-saurem Natrium gewonnen:



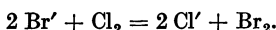
**Eigenschaften.** Das Natriumbromid ist ein farbloses, neutral reagierendes Salz von alkalisch salzigem, kaum bitterem Geschmack. Es kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur

mit 2 Mol Wasser,  $\text{NaBr} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , in monoklinen Säulen; über  $30^\circ$  schießt es in wasserfreien Würfeln an und zeigt in dieser Beziehung Analogie mit dem Natriumchlorid, das unterhalb  $-10^\circ$  ebenfalls mit 2 Mol Wasser in sechsseitigen Tafeln kristallisiert, oberhalb dieser Temperatur aber sich in wasserfreien Würfeln ausscheidet. Das wasserfreie Natriumbromid bedarf zur Lösung bei  $0^\circ$  1,29, bei  $20^\circ$  1,13, bei  $40^\circ$  0,96, bei  $60^\circ$  0,9, bei  $100^\circ$  0,87 T. Wasser; die gesättigte Lösung siedet bei  $120-121^\circ$ . Das officinelle Natriumbromid bildet ein kristallinisches, weißes Pulver, das nach der Trocknung bei  $100^\circ$  mindestens 98,7 Prozent NaBr enthalten soll. In Weingeist löst sich das wasserfreie Salz im Verhältnis 1 : 5. Wassergehalt beeinflusst die Löslichkeit in Weingeist, so daß ein Salz mit 5 Prozent Wasser zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 T. Weingeist von 90 Prozent und 3 T. Weingeist von 60 Prozent erfordert.

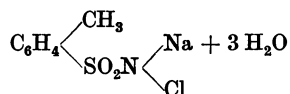
Spez. Gewicht der Natriumbromidlösung bei  $15^\circ$  nach Kremers:

Prozent NaBr	5	10	15	20	25	30	35	40
Spez. Gewicht	1,040	1,080	1,125	1,175	1,226	1,281	1,344	1,410

Zur Prüfung auf Identität sei folgendes bemerkt: Wenn man Chlor in Lösungen gibt, die Brom-Ion enthalten, so geht das Chlor in Chlor-Ion und das Brom-Ion in elementares Brom über, dessen Anwesenheit man durch Ausschütteln mit Chloroform feststellen kann:



Das für diese Reaktion erforderliche Chlor wird aus Chloramin



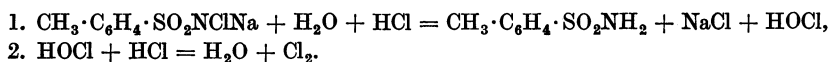
entwickelt. Wegen der geringen Beständigkeit des Chlorwassers und der Notwendigkeit, es von Zeit zu Zeit neu herzustellen, wurde es im D. A. B. 6 als Reagenz durch Chloraminlösung, Bromwasser und Wasserstoffsuperoxydlösung ersetzt. Man verwendet:

Chloraminlösung zum Nachweis von Jodiden, Bromiden, Wismutoxyjodidgallat und  $\beta$ -Naphthol,

Bromwasser bei Chininsulfat, Chininhydrochlorid, Chinarinde und anderen Chininpräparaten,

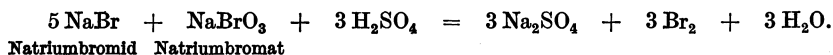
Wasserstoffsuperoxydlösung bei Koffein, Theobromin und Theophyllin.

Die oxydierende Wirkung des Chloramins, auf die es bei den Identitätsreaktionen ankommt, beruht darauf, daß in angesäuertem wässriger Lösung von Chloramin unterchlorige Säure und aus dieser Chlor abgespalten wird nach den Gleichungen:



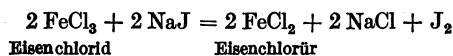
**Prüfung.** Die nach dem Arzneibuch vorzunehmende Prüfung des Natriumbromids erstreckt sich auf folgende Verunreinigungen: Kaliumsalze, Alkalikarbonate, Natriumbromat, Schwermetallsalze, Sulfate, Bariumsalze, Magnesiumsalze, Eisen-salze, Natriumjodid, Natriumchlorid und Arsenverbindungen. Ferner ist eine Bestimmung des Wassergehaltes vorzunehmen. Zu den Prüfungen ist folgendes zu bemerken: Die Flammenfärbungsprobe des D. A. B. 5 zum Nachweis von Kaliumsalzen ist fortgefallen und durch die Natriumkobaltinitritprobe (in der angesäuerten Lösung) ersetzt worden; über Ausführung derselben vgl. Natrium bicarbonicum.

Bei Gegenwart von Natriumbromat  $\text{NaBrO}_3$  färbt Schwefelsäure die wässrige Lösung gelb, weil aus einem Gemisch von Natriumbromid und -bromat durch Säure Brom frei gemacht wird:

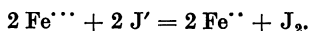


Sollte die Menge des Broms gering und die Färbung als solche nicht zu sehen sein, so schüttelt man mit Chloroform aus, das dann die gelbe bis rotgelbe Färbung des freien Broms gut erkennen läßt.

Etwa vorhandenes Jodid setzt sich mit Eisenchlorid nach folgender Gleichung um:



Das dreiwertige Ferriion geht dabei in zweiwertiges Ferroion und das Jodion in elementares Jod über:



Freies Jod färbt Stärkelösung blau.

Da Natriumkarbonat alkalisch reagiert, so kann eine Verunreinigung damit durch Bläuung von befeuchtetem Lackmuspapier erkannt werden. Bequemer und sicherer führt man die Prüfung aus, indem man die wässrige Lösung 1 + 19 mit 1—2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt; es darf keine oder eine kaum merkliche rote Färbung auftreten.

**Gehaltsbestimmung.** Die Angabe, daß das Präparat mindestens 95 Prozent wasserfreies Salz enthalten soll, läßt das Arzneibuch durch eine Bestimmung des Wassergehaltes prüfen. Eine genau gewogene Menge des fein zerriebenen Salzes von 1 g wird etwa 2 Stunden bei 100° getrocknet, nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen und bis zum konstanten Gewicht nochmals erhitzt. Das so getrocknete Salz wird dann zweckmäßig zur Titration verwendet.

Die Gehaltsbestimmung ist zweckmäßig als Wertbestimmung bezeichnet, da neben dem Natriumbromid das gleichzeitig anwesende Natriumchlorid mitbestimmt wird. Aus diesem Grunde ist auch keine Mindestgrenze für den Verbrauch an  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung angegeben, sondern nur noch eine Höchstgrenze. Zum Verständnis der Berechnung der Wertbestimmung ist zu bemerken, daß man von der Annahme ausgegangen ist, daß zur Bereitung des Präparates ein Brom des Handels verwendet wird, das neben 99 Prozent Brom 1 Prozent Chlor enthält. Aus 100 T. eines solchen Broms werden nach der theoretischen Berechnung gewonnen: 127,5 T. Natriumbromid und 1,65 T. Natriumchlorid, also insgesamt 129,15 T. Salz. Auf 100 T. umgerechnet, ergibt sich daher ein Präparat, das rund 1,3 (genauer 1,28) Prozent Natriumchlorid enthält.

Die Bestimmung geschieht maßanalytisch mittels  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung. 0,4 g des bei 100° getrockneten Natriumbromids sollen nicht mehr als 39,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung bis zum Farbumschlag verbrauchen. Da 1 ccm der Normallösung = 0,010292 g Natriumbromid entspricht, so brauchen 0,4 g reines 100prozentiges Natriumbromid 38,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung. Der Mehrverbrauch über die theoretisch für ein reines Salz erforderlichen Kubikzentimeter entspricht dem zulässigen Gehalt an Natriumchlorid:

0,4 g NaCl entsprechen	68,4 ccm	$\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung	
0,4 g NaBr	„ 38,9 ccm	$\frac{1}{10}$ -	„ „
	Differenz 29,5 ccm	$\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung.	

Ein Mehrverbrauch von 29,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung würde also einer Verunreinigung von 100 Prozent NaCl entsprechen; ein Mehrverbrauch von 0,4 (39,3 — 38,9 = 0,4), wie ihn das Arzneibuch erlaubt, zeigt eine Verunreinigung von rund 1,3 Prozent NaCl an.

$$29, \text{ ccm} : 100 \text{ Prozent} = 0,4 : x$$

$$x = 1,35$$

Es folgt ferner, daß je 0,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung, die über den für reines Natriumbromid zu berechnenden Wert von 38,9 ccm hinausgehen, 1 Prozent Natriumchlorid entsprechen, wenn sonstige Verunreinigungen fehlen (1,35 : 0,4 = 1 : x; x = 0,3).

Wie man graphisch den Prozentgehalt an Chlorid bestimmen kann, siehe unter *Kalium bromatum*.

**Anwendung.** s. b. Ammonium bromatum.

## Natrium carbonicum — Natriumkarbonat.



Gehalt mindestens 37 Prozent wasserfreies Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Mol.-Gew. 106).

Farblose, durchscheinende, an der Luft verwitternde Kristalle von laugenhaftem Geschmacke, die sich langsam in etwa 1,5 Teilen Wasser von 20° und in etwa 0,3 Teilen siedendem Wasser lösen; in Weingeist sind sie sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung bläut Lackmuspapier stark.

Natriumkarbonat braust beim Übergießen mit Säuren auf und färbt beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme gelb.

Die wässrige Lösung (1 + 19) darf durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht verändert werden (Schwermetallsalze); mit Salpetersäure übersättigt, darf sie durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert, durch Silbernitratlösung (Salzsäure) innerhalb 10 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung (1 + 19) darf sich kein Ammoniak entwickeln (Ammoniumsalze). Ein Gemisch von 1 g Natriumcarbonat und 5 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

Gehaltsbestimmung. Zum Neutralisieren einer Lösung von 2 g Natriumcarbonat in 50 ccm Wasser müssen mindestens 14 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 37 Prozent wasserfreiem Natriumcarbonat entspricht (1 ccm Normal-Salzsäure = 0,053 g wasserfreies Natriumcarbonat, Methylorange als Indikator).

Wenn Natriumcarbonat zu Pulvermischungen verordnet wird, so ist getrocknetes Natriumcarbonat abzugeben.

Der Artikel *Natrium carbonicum crudum* ist weggefallen. Die Anforderungen an die reine Soda sind im wesentlichen unverändert geblieben.

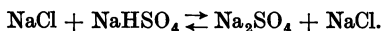
**Geschichtliches.** Was Plinius in seinen Werken Nitrum nennt, war natürliches Natriumcarbonat. Es wurde in den alten Zeiten vielfach mit Kaliumcarbonat verwechselt, bis Stahl (1702) und Duhamel (1736) auf das bestimmteste die Verschiedenheit von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat nachwiesen. Man nannte das Natriumcarbonat „mineralisches Alkali“ weil es gleichsam als Mineral gefunden wurde (Trona, Urao), das Kaliumcarbonat im Gegensatz zu diesem „vegetabilisches Alkali“, weil es durch Auslaugen der Asche von Landpflanzen gewonnen wurde. (In der Asche von Meerpflanzen ist vorzugsweise Natriumcarbonat enthalten.) Das Leblancsche Sodaverfahren wurde 1790 eingeführt; die Idee zu dem Ammoniaksodaverfahren läßt sich auf ein 1838 an Dyar und Hemming erteiltes englisches Patent zurückführen, doch wurde diese Industrie erst seit 1861 durch die Bemühungen des Belgiers Solvay lebensfähig.

Als „Soda“ bezeichnete man bis zu Anfang des 19. Jahrh. die Asche von Meerespflanzen, später verstand man darunter die beim Leblanc-Prozeß erzeugte Rohschmelze, heute wird Soda das mit 10 Mol. Wasser kristallisierende technische Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$  genannt.

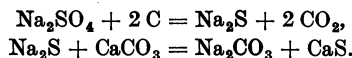
**Vorkommen.** Natriumcarbonat kommt natürlich vor in zahlreichen Mineralquellen und in den sog. Natronseen in Ägypten, Südamerika, Zentralafrika usw. In Ungarn wittert an manchen Gegenden Natriumcarbonat aus dem Erdboden heraus. Durch Auslaugen der Erde wird dort Soda (Szek) gewonnen. Urao ist die aus einem See in Kolumbien auskristallisierende, Trona<sup>1)</sup> die Salzmasse der ägyptischen Natronseen. Ferner ist Soda in der Asche verschiedener Strandpflanzen aus den Gattungen: *Salsoda*, *Salicornia*, *Chenopodium*, *Atriplex*, *Statice* enthalten. Die Asche dieser Pflanzen kam früher als natürliche Soda unter verschiedenen Namen in den Handel: Barilla-Soda war vorzugsweise die Asche von *Salsoda* Soda L. *Salicor*- und *Blanquette*-Soda stammten besonders von *Salicornia europaea* G. Kelp und Varek wurden die an der englischen und französischen Meeresküste produzierten Aschen der Tange genannt. Die natürliche Soda hat nur noch Anspruch auf historisches Interesse.

**Künstliche Soda.** Die zahlreichen zur Fabrikation von Soda vorgeschlagenen Verfahren verfolgen sämtlich das Ziel, die in großen Mengen vorkommenden natürlichen Natriumverbindungen in Natriumcarbonat überzuführen. Als Ausgangsmaterial kommt für die deutsche Industrie das Kochsalz (Chlornatrium NaCl) in Betracht. Die wichtigsten Verfahren sind der Leblanc-Sodaprozeß und der Solvay- oder Ammoniaksodaprozeß.

1. Der Sodaprozeß nach Leblanc. Der Leblanc-Sodaprozeß besteht im wesentlichen aus drei chemischen Vorgängen. Zunächst wird Natriumchlorid mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure in großen gußeisernen oder irdenen Pfannen zu Natriumbisulfat umgesetzt. Das Bisulfat wird mit dem unveränderten Natriumchlorid zusammen auf den Herd eines Flammenofens geschafft; hier wird es stärker erhitzt und dabei beständig durchgeschaufelt, bis die Reaktion beendet ist:

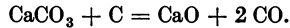


Der Chlorwasserstoff, der in der ersten und zweiten Stufe der Reaktion frei wird, geht durch Türme, in denen er von Wasser absorbiert wird. Die zweite und dritte Reaktion des Prozesses wird zusammen ausgeführt; das Natriumsulfat wird mit Kohle reduziert und das entstehende Sulfid setzt sich mit Kalkstein zu Soda um:



<sup>1)</sup> Aus Trona ist das Wort „Natron“ gebildet.

In den älteren Fabriken wurden Sulfat, Kalkstein und Kohle auf dem Herd eines Flammenofens mit der Hand durchgeschaufelt und zuletzt in Ballen aufgehäuft. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß Kohlenoxyd an der Oberfläche des Reaktionsgemisches mit blauer Flamme verbrennt. Das Gas entsteht durch Einwirkung von Kohle auf Kalziumkarbonat, die beide im Überschuß vorhanden sind:

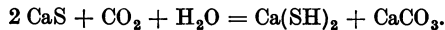


Das entweichende Gas verleiht dem Reaktionsprodukt eine poröse Struktur, die Auflösung des Natriumkarbonates später erleichtert. In den modern eingerichteten Fabriken wird die Handarbeit dadurch überflüssig, daß man dem Flammenofen die Gestalt eines rotierenden Zylinders gibt, in dem die Mischung des Materials durch Vorsprünge der Zylinderwände gefördert wird.

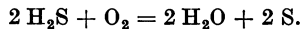
Das Reaktionsprodukt besitzt sehr wechselnde Zusammensetzung. Es enthält gewöhnlich 45 Prozent Natriumkarbonat, 30 Prozent Kalziumsulfid, 10 Prozent Kalziumoxyd und viele andere Verunreinigungen. Die zur Reduktion des Sulfates nötige Kohle muß möglichst frei von gebundenem Stickstoff sein, da sich sonst Zyanide bilden.

Kalziumsulfid ist in Wasser nicht sehr löslich und wird besonders in Gegenwart von Kalziumhydroxyd nur langsam hydrolysiert. Man kann deshalb das Natriumkarbonat durch einen systematischen Auslaugeprozeß mit Wasser in Lösung bringen.

Die gesättigte Lösung wird in flachen Pfannen eingedampft, die in geheizten Kanälen aufgestellt sind und das Monohydrat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , das aus der heißen Flüssigkeit auskristallisiert, wird ausgeschöpft und kalziniert; man gewinnt so die kalzinierte Soda. Beim Umkristallisieren aus Wasser von gewöhnlicher Temperatur fällt das Dekahydrat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , die Kristallsoda oder Waschsoda, aus. Die Auslaugerückstände oder die sog. Sodarückstände bestehen zu 35—55 Prozent aus Kalziumsulfid. Sie enthalten den Schwefel der Schwefelsäure. Ihre Aufarbeitung bereitet Schwierigkeiten. Wenn man sie in der Nähe der Fabrik auf die Halde wirft, ist der Schwefel verloren; er wird nach und nach in Form löslicher Polysulfide ausgelaugt, und der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff verpestet die Luft. Nach dem Verfahren von Chance gelingt die Wiedergewinnung des Schwefels in lohnender Weise. Die Sodarückstände befinden sich in einer Reihe von Zylindern, durch welche man Kohlendioxyd hindurchstreichen läßt. Der in dem ersten Zylinder frei werdende Schwefelwasserstoff wird in den folgenden Zylindern von Kalziumsulfid zu saurem Sulfid gebunden:

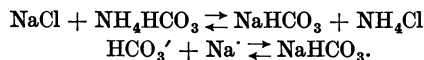


Das saure Kalziumsulfid wird durch erneute Einwirkung des Kohlendioxyds zersetzt, und man erhält schließlich ein Gasgemisch, das zum großen Teil aus Schwefelwasserstoff besteht. Durch Verbrennen des Schwefelwasserstoffs mit einer beschränkten Luftmenge wird der Schwefel in freiem Zustande gewonnen:

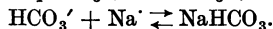


Auf diese Weise werden jährlich 70000 Tonnen Schwefel wiedergewonnen.

2. Der Solvay- oder Ammoniaksodaprozeß. In dem Solvay- oder Ammoniaksodaprozeß (1860) ist dem ursprünglich allein angewendeten Leblanc-Verfahren ein gefährliches Konkurrenzverfahren erwachsen. In eine auf 40° erwärmte ammoniakalische Kochsalzlösung, die sich in einem mit durchlöchernten Querwänden versehenen Turm befindet, wird Kohlendioxyd eingeleitet. Das zunächst entstandene Ammoniumbikarbonat setzt sich mit dem Kochsalz zu Natriumbikarbonat um, das sich an den Querwänden ausscheidet:



oder



Das feste Natriumbikarbonat geht beim Erhitzen in Natriumkarbonat über:



Das entweichende Kohlendioxyd geht wieder in den Prozeß zurück. Aus der Mutterlauge des Natriumkarbonates gewinnt man durch Erhitzen mit Kalk das Ammoniak zurück, das ebenfalls wieder Verwendung findet.

Das für den Prozeß nötige Kohlendioxyd wird in Kalköfen von besonderer Form dargestellt. Der hierbei entstandene Kalk dient zur Gewinnung des Ammoniaks aus der Mutterlauge. Dieses Verfahren ist billiger als das Leblanc-Verfahren und liefert ein reineres Produkt. Trotzdem wird nach dem Leblanc-Verfahren noch weiter gearbeitet, weil dabei Chlorwasserstoff als Nebenprodukt entsteht; aus diesem wird in lohnender Weise Chlor dargestellt.



Möglicherweise wird man Soda mit Vorteil auch aus elektrolytischem Natriumhydroxyd und Kohlendioxydgas darstellen können.

**Darstellung.** Aus der nach dem einen oder anderen Verfahren gewonnenen rohen Soda wird durch mehrmaliges Umkristallisieren unter gestörter Kristallisation, Sammeln des Kristallmehles und Auswaschen mit einer Lösung von reinem Natriumkarbonat ein zum größten Teil von seinen Verunreinigungen befreites Produkt erhalten. Eine Selbstdarstellung erscheint nicht lohnend. Will man aber z. B. als Urtingstoff zu maßanalytischen Zwecken chemisch reines Natriumkarbonat sich darstellen, so erhitzt man reines Natriumbikarbonat auf 110° bis 120° bis zum konstanten Gewicht.

**Eigenschaften.** Aus der nicht zu konzentrierten wässrigen Lösung kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur Natriumkarbonat in großen, durchsichtigen, spitzen, monoklinen Kristallen von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$  und dem spez. Gewichte 1,45.

Das Arzneibuch gibt an, daß es sich „langsam“ in ungefähr 1,5 T. Wasser von 20° und in etwa 0,3 T. siedendem Wasser löst. Damit ist gemeint, daß der Sättigungszustand auch beim ständigen Umrühren sich erst nach längerer Zeit einstellt. Es löst sich ferner in etwa 1800 T. Weingeist. Die wässrige Lösung ist hydrolysiert und besitzt deutlich alkalische Reaktion. An trockener Luft verwittern die Kristalle zunächst oberflächlich, allmählich zerfallen sie vollständig zu einem weißen Pulver  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Wird kristallisiertes Natriumkarbonat erhitzt, so schmilzt es bei 34° unter teilweiser Ausscheidung der Verbindung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Die nämliche Verbindung wird erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung von Natriumkarbonat bei Temperaturen über 35° kristallisieren läßt. Das Natriumkarbonatmonohydrat ist nach Rakusin (Zeitschr. angew. Chem. 1927) recht beständig, da es selbst im Exsikkator über Schwefelsäure kein Wasser abgibt. Dieser Autor glaubt daher, ihm die Formel  $\begin{matrix} \text{NaO} > \text{C} < \text{OH} \\ \text{NaO} < \text{C} > \text{OH} \end{matrix}$ , d. h. Natriumsalz der (hypothetischen) Orthokohlensäure, zuerteilen zu sollen. Das bei Verwittern der Kristallsoda an der Luft entstehende Dihydrat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) wäre dann ein Monohydrat des orthokohlensäuren Natriums. Ein Salz der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich in Rhomboedern aus, wenn man eine warm gesättigte Lösung bei Luftabschluß erkalten läßt. Beim Erhitzen auf 100° wird das Natriumkarbonat wasserfrei, es hinterbleibt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , das bei höherer Temperatur schmilzt, und zwar besonders leicht, wenn man es im Verhältnisse der Molekular-Gewichte mit Kaliumkarbonat mischt (Kalium-Natriumkarbonat). — Die Existenz verschiedener Hydrate des Natriumkarbonates, ihre abweichende Löslichkeit und ihre Bildung und Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen bedingt, daß das Natriumkarbonat eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt. Die Löslichkeit des Natriumkarbonats in Wasser steigt nämlich mit zunehmender Temperatur, und zwar bis 34°. Bei 34° ist die Löslichkeit am größten (Löslichkeits-Optimum), über 34° wird die Löslichkeit geringer. Eine bei 34° gesättigte Lösung trübt sich daher beim weiteren Erwärmen. Dies beruht darauf, daß die in höheren Temperaturen sich bildenden Salze mit geringem Wassergehalte eine geringere Löslichkeit besitzen als das Dekahydrat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ ). Beim Abkühlen auf 34° bildet sich dies Salz wieder zurück und geht in Lösung.

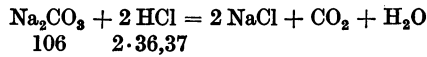
#### Volumengewichtstafel wässriger Lösungen von Natriumkarbonat bei 15°.

Nach Gerlach.

Prozente $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$	Spez. Gewicht bei 15°	Prozente $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$	Spez. Gewicht bei 15°	Prozente $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$	Spez. Gewicht bei 15°
1	1,004	14	1,054	27	1,106
2	1,008	15	1,058	28	1,110
3	1,012	16	1,062	29	1,114
4	1,016	17	1,066	30	1,119
5	1,020	18	1,070	31	1,123
6	1,023	19	1,074	32	1,126
7	1,027	20	1,078	33	1,130
8	1,031	21	1,082	34	1,135
9	1,035	22	1,086	35	1,139
10	1,039	23	1,090	36	1,143
11	1,043	24	1,094	37	1,147
12	1,047	25	1,099	38	1,150
13	1,050	26	1,103		

**Prüfung.** Das nach dem Ammoniakprozeß dargestellte und nachher gereinigte Natriumkarbonat wird meist nur noch geringe Spuren von Chloriden enthalten, die vom Arzneibuch erlaubt sind. Nicht erlaubt sind jedoch Schwermetallsalze (ein dunkler Niederschlag mit Natriumsulfidlösung könnte von Kupfer-, Blei- und Eisensalzen, ein weißer von Zinksalzen herrühren), Sulfate und Ammoniumsalze, die man beim Erhitzen am Geruch des Ammoniaks und an der Bläuung von Lackmuspapier erkennen kann. Neu aufgenommen wurde eine Prüfung auf Arsenverbindungen, die in üblicher Weise mit Natriumhypophosphitlösung durchgeführt wird.

**Gehaltsbestimmung.** Nach der Gleichung:



ergibt sich:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ Grammäquivalente HCl} = 2000 \text{ ccm Normal-Salzsäure} \\ \quad = 1 \text{ Grammol Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \\ 1 \text{ ccm Normal-Salzsäure} = 0,053 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \\ 14 \text{ ccm „ „ „} = 0,742 \text{ g Na}_2\text{CO}_3. \end{array}$$

Da diese 0,742 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 2 g Natriumkarbonat enthalten sein sollen, entspricht das Ergebnis einem Gehalt von  $50 \cdot 0,742 = 37,1$  oder rund 37 Prozent  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . — Der Gehalt wird deshalb nicht auf kristallisiertes Natriumkarbonat ausgerechnet, weil, sobald das Salz etwas verwittert ist, bei dieser Berechnung der Gehalt etwas zu hoch gefunden wird. Es müßte damit eine Wasserbestimmung Hand in Hand gehen. Zweckmäßiger ist deshalb die Berechnung auf wasserfreies Salz.

**Aufbewahrung.** Da das Natriumkarbonat leicht verwittert, so werde es in gut verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt.

**Anwendung.** Soda wird innerlich kaum mehr gebraucht; äußerlich in dünner Lösung zu Mundspülungen usw. und wie *Kal. carbon.*, zu Bädern  $\frac{1}{2}$ prozentige Sodalösungen verwendet man zum Sterilisieren von medizinischen Instrumenten usw., die man mit einer solchen Lösung 30 Minuten lang kocht.

## Natrium carbonicum siccatum

### Getrocknetes Natriumkarbonat.

### Natrium carbonicum siccum.

Gehalt mindestens 74 Prozent wasserfreies Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Mol.-Gew. 106).

Natriumkarbonat wird gröblich zerfeinert, in dünner Schicht ausgebreitet und, vor Staub geschützt, einer  $25^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt, bis es fast vollständig verwittert ist, dann bei  $40^\circ$  bis  $50^\circ$  unter zeitweiligem Durchrühren getrocknet, bis es die Hälfte seines ursprünglichen Gewichts verloren hat. Hierauf wird es durch ein Sieb geschlagen.

Weißes, mittelfeines, lockeres Pulver, das beim Drücken nicht zusammenballt.

Hinsichtlich seiner Reinheit muß es den an Natriumkarbonat gestellten Anforderungen genügen; für die Prüfungen sind die dort angegebenen Gewichtsmengen Natriumkarbonat auf die Hälfte herabzusetzen.

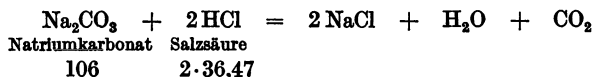
**Gehaltsbestimmung.** Zum Neutralisieren einer Lösung von 1 g getrocknetem Natriumkarbonat in 50 ccm Wasser müssen mindestens 14 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 74 Prozent wasserfreiem Natriumkarbonat entspricht (1 ccm Normal-Salzsäure = 0,053 g wasserfreies Natriumkarbonat, Methylnorange als Indikator).

*Außer der Änderung der Bezeichnung sachlich unverändert.*

**Darstellung.** Der Vorschrift des Arzneibuches ist nur wenig hinzuzufügen: Werden die Kristalle des reinen Natriumkarbonates an einen Ort gelegt, der etwa  $30\text{--}35^\circ$  warm ist, so zerfließen sie in ihrem Kristallwasser, und die Masse durchdringt die Papierschichten, auf denen sie liegt. Die zerflossene und wieder erstarrte kristallinische Masse läßt ihr Wasser nur schwierig abdunsten. Deshalb schreibt das Arzneibuch die erste Austrocknung an einem nicht über  $25^\circ$  warmen Orte, etwa in dem oberen Teil eines ungeheizten Zimmers, vor. Hierdurch verlieren die Kristalle ihr Kristallwasser so weit, daß es möglich ist, das Trocknen bei einer Temperatur von  $40\text{--}50^\circ$  fortzusetzen, ohne daß nunmehr ein Schmelzen des Salzes zu befürchten ist. Die Entwässerung dauert meist über eine Woche.

Das um die Hälfte seines Gewichtes entwässerte Salz entspricht der Formel eines Salzes  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Mol.-Gewicht = 142. Es enthält 25,35 Prozent Wasser und 74,65 Prozent Natriumkarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Prüfung.** Die Reinheit des Präparates soll der des kristallisierten Natriumkarbonates entsprechen; es sind daher die zu prüfenden Lösungen nur halb so konzentriert anzuwenden. — Ballt sich das Pulver beim Drücken zusammen, so enthält es wahrscheinlich mehr Wasser als zulässig ist. — 1 g entwässertes Natriumkarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 14 cem Normal-Salzsäure erfordern. — Da die Neutralisation im Sinne der nachfolgenden Gleichung:



erfolgt, so ergibt sich daraus, daß 1 cem Normal-Salzsäure (0,03647 g HCl) = 0,053 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisieren wird. 14 cem Normal-Salzsäure neutralisieren daher  $14 \cdot 0,053 = 0,742$  g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so daß das Arzneibuch einen Mindestgehalt von 74,2 oder rund 74 Prozent  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verlangt.

Da das entwässerte Natriumkarbonat aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, so ist es in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Wenn der Arzt zu Pulvermischungen *Natrium carbonicum* verordnet, so ist stets *Natrium carbonicum siccatum* in der verordneten Menge zu dispensieren.

## Natrium chloratum — Natriumchlorid.

**Syn.:** Natrium hydrochloricum. Chlornatrium. Kochsalz (reines).

$\text{NaCl}$  Mol.-Gew. 58,46.

Weiß, würfelförmige Kristalle oder weißes, kristallinisches Pulver. Natriumchlorid löst sich in etwa 3 Teilen Wasser.

Natriumchlorid färbt beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme gelb. Die wässrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, käsigen, in Ammoniakflüssigkeit leicht löslichen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

Eine Lösung von 0,3 g Natriumchlorid in 10 cem Wasser darf nach Zusatz von 2 cem Natriumkobaltinitritlösung innerhalb 2 Minuten nicht getrübt werden (Kaliumsalze). Die gesättigte wässrige Lösung muß farblos sein und darf Lackmuspapier nicht verändern (Natriumkarbonat, freie Säure). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Natriumphosphatlösung (Kalium-, Magnesiumsalze) verändert werden; mit einigen Tropfen Salzsäure angeäuert, darf sie durch 0,5 cem Kaliumferrozyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze). Ein Gemisch von 1 g Natriumchlorid und 3 cem Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

*Neu ist die Prüfung auf Arsenverbindungen, sonst sachlich unverändert.*

**Vorkommen.** Natriumchlorid (Kochsalz) ist in der Natur weit verbreitet, findet sich z. B. in fester Form in großen Massen und in verschiedenen geologischen Formationen als Steinsalz, in gelöstem Zustande im Meerwasser (Ostsee unter 1 Prozent, Nordsee 2,4 Prozent, Weltmeer 2,6—2,9 Prozent), ferner in den sog. Salzsolen. In kleinen Mengen ist es fast in jedem Quell- oder Brunnenwasser enthalten, ferner in allen Gewebssäften des tierischen und pflanzlichen Organismus, ja man kann wohl sagen, daß Kochsalz in kleinen Mengen überall auf der Erde nachweisbar ist, da es durch die Luft stets in kleinen Mengen aus dem Meerwasser fortgeführt wird.

**Gewinnung.** Man unterscheidet im wesentlichen je nach der Gewinnung drei Arten von Natriumchlorid: das Seesalz, das Steinsalz und das durch Konzentrieren von Salzsolen erzeugte Solsalz oder Siedesalz.

Seesalz, *Sal marinum*, gewinnt man in südlichen Ländern, indem man Meerwasser in eigens angelegten Salzärten verdunsten läßt. In kalten Gegenden läßt man das Meerwasser gefrieren, wobei sich zunächst reines Eis ausscheidet; die nicht gefrierende konzentrierte Mutterlauge wird auf Salz weiter verarbeitet. — Das Seesalz bildet größere Kristalle als das Kochsalz, enthält bisweilen geringe Mengen von Bromiden, außerdem 3—10 Prozent fremde Salze, wie Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid.

Steinsalz, *Sal Gemmae*, *Sal fossile s. montanum*, wird bergmännisch gewonnen. Besonders geschätzt wegen seiner Reinheit ist das „jüngere“ Steinsalz von Staßfurt und das von Heil-

bronn; sonst ist das meiste Steinsalz zu stark durch Anhydrit und Magnesiumsalze verunreinigt, um direkt verwendbar zu sein.

Kochsalz, *Sal culinare*, ist bei uns in Deutschland fast durchweg ein durch Eindampfen von Salzsolen erzeugtes Salz, Siedesalz, Solsalz. Entweder geht man von den natürlich vorkommenden Salzsolen aus, die an zahlreichen Orten aus Bohrlöchern aus der Tiefe heraufgepumpt werden, oder man löst Steinsalz unter Tage und hebt die gesättigte Sole nach oben.

Sind die zu verarbeitenden Solen nicht „siedewürdig“, d. h. weniger konzentriert als 16° Bé, so werden sie an einigen Orten gradiert. Man läßt sie über Reisigwände von Schwarzdorn tropfen, wobei eine starke Verdunstung und eine Konzentrierung bis zur Sättigung stattfindet. Gleichzeitig scheiden sich viele der verunreinigenden Salze, wie z. B. Gips und Karbonate, als „Dornstein“ auf dem Reisig ab. Die Gradierwerke haben sich heute im allgemeinen überlebt; gewöhnlich kauft man sich Steinsalz hinzu und sättigt damit die Solen. Beim Eindampfen hat man zwei Abschnitte zu unterscheiden: „Stören“ nennt man das Einkochen der Sole bis zur völligen Sättigung (Kristallhaut). Dabei scheiden sich Gips, Glaubersalz und organische Stoffe teils als Schaum, teils als Schlamm (Pfannenstein) ab. Kleine Mengen Eisen fallen als Hydroxyd aus, größere Mengen werden vor dem Eindampfen durch Einblasen von Luft entfernt. Der zweite Abschnitt heißt das „Soggen“, d. h. es wird in eigentlichen Siedepfannen unter Herauskrücken des zu Boden fallenden Salzes weiter eingedampft. Je nach der Temperatur des Eindampfens erhält man verschieden körnige Präparate, bei Siedehitze das Feinsalz, unter 60° das Grobsalz oder Mittelsalz. Das Trocknen geschieht auf Horden in Trockenstuben, durch

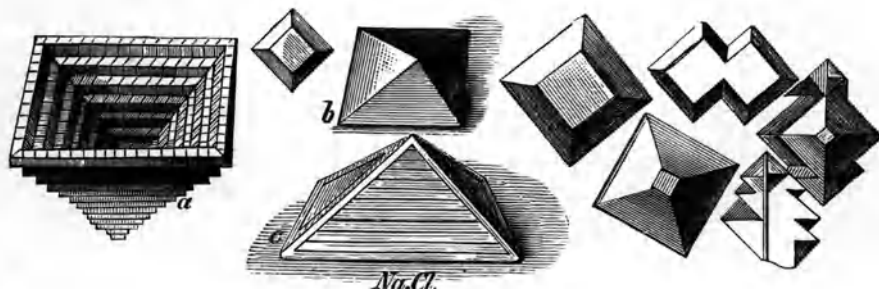


Abb. 21. Kristallformen des Natriumchlorids. *a* Soggenkristall, aus kleinen Würfeln zusammengesetzter Halbwürfel. *b*, *c* Kristallformen nach dem Abdunsten der Lösung auf einem Objektglase. 100fache Vergr.

die erhitzte Luft streicht. Feines „Tafelsalz“ wird in Zentrifugen geschleudert und durch warme Luft nachgetrocknet.

Um die Sole in Vakuumapparaten eindampfen zu können, muß das Kalziumsulfat, das in jeder Sole bis zur Sättigung vorkommt, entfernt werden. So wird z. B. die Sole mit Ätzkalk und Ammoniumkarbonat behandelt. Kalziumhydroxyd fällt alle Magnesia als Magnesiumhydroxyd, und Ammoniumkarbonat scheidet den als Sulfat gelösten Kalk als Kalziumkarbonat ab. Das „Versieden“ der so gereinigten Sole geschieht in Dreikörper-Verdampfapparaten. Entsprechend dem spez. Gewichte schwimmt hier die durch den Dampf der anderen Apparate (daher Mehrkörper-Apparate) zum Sieden erhitzte Flüssigkeit auf der kälteren Sole, während das sich oben ausscheidende Kochsalz durch die kälteren Schichten herunter fällt und von hier ununterbrochen selbsttätig ausgetragen wird. Man erhält so nahezu chemisch reines Kochsalz mit 99,8 Prozent NaCl.

Darstellung von reinem Natriumchlorid. Das im Handel vorkommende Kochsalz ist für viele Zwecke hinreichend rein, z. B. zur Fabrikation von Mineralwässern, zur Herstellung von Kältemischungen usw., obwohl es einige Prozente fremder Salze: Natriumsulfat, Magnesiumchlorid enthält.

Wesentlich reineres Natriumchlorid erhält man, indem man aus der Lösung des käuflichen Kochsalzes zunächst durch Bariumchlorid die Sulfate fällt und hierauf die geklärte Flüssigkeit mit einem Überschuß von Natriumkarbonat erwärmt<sup>1)</sup>. Nach 24stündigem Absetzen trennt man die überstehende Flüssigkeit von dem aus Bariumkarbonat und basischem Magnesiumkarbonat bestehenden Niederschläge, säuert sie mit Salzsäure schwach an und scheidet das Natriumchlorid durch Eindampfen ab.

<sup>1)</sup> In der Kälte bleibt ein Teil des Magnesiums als Magnesiumbikarbonat gelöst.

Indessen enthält auch auf diese Weise gereinigtes Natriumchlorid immer noch nachweisbare Mengen von Magnesiumchlorid, weil Magnesiumbikarbonat in konzentrierter Natriumchloridlösung etwas löslich ist.

Völlig rein erhält man das Natriumchlorid, wenn man in seine kalt gesättigte, wässrige Lösung gewaschenes Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet. Kochsalz fällt dann in Form eines rein weißen Kristallmehles aus, das man mit Salzsäure behandelt und von der anhaftenden Salzsäure entweder durch schwaches Glühen oder durch Umkristallisieren aus Wasser befreit. Zur Darstellung kleinerer Mengen kann man die kalt gesättigte Kochsalzlösung auch direkt mit dem 2fachen Volumen officineller oder besser rauchender Salzsäure fällen. Die Ausfällung des Kochsalzes beruht auf dem Gesetze der gleichionigen Zusätze. Natriumchloridlösung enthält undissoziiertes NaCl und die Ionen Na' und Cl' in einem bestimmten Gleichgewicht. Durch Zusatz von Salzsäure tritt eine Erhöhung der Chlorion-Konzentration ein. Zur Wahrung des Gleichgewichtes muß daher die Konzentration der Na'-Ionen abnehmen. Sie treten wieder mit Chlorionen zu undissoziiertem Kochsalz zusammen; da für dieses aber die Lösung übersättigt ist, muß es ausfallen. Ein so gereinigtes Natriumchlorid eignet sich besonders zur Titerstellung der maßanalytischen Silbernitratlösung.

**Eigenschaften.** Natriumchlorid kristallisiert in Würfeln, die sich, falls sie an der Oberfläche der Lösung entstehen, in Form 4seitiger, treppenförmiger, innen hohler Pyramiden aneinander lagern. Unter  $-10^{\circ}$  kristallisiert aus der wässrigen Lösung ein Salz  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  in großen, 6seitigen Tafeln; dieses geht beim Liegen an der Luft in wasserfreies, würfelförmiges Salz über. Das Steinsalz bildet große, im reinsten Zustande durchsichtige und farblose, häufig aber gefärbte und mit Verunreinigungen durchsetzte Würfel.

Werden Natriumchloridkristalle erhitzt, so verknistern sie, indem die in den Kristallen eingeschlossene Mutterlauge die Kristalle auseinander sprengt. Man sehe sich vor, daß man von den umherspritzenden heißen Kristalltrümmern nicht verletzt wird. Bei Rotglühhitze schmelzen die Kristalle, zugleich aber verflüchtigt sich etwas Natriumchlorid. Natriumchlorid, das Magnesiumchlorid enthält, reagiert nach dem Glühen alkalisch (infolge Bildung von Magnesiumoxychlorid), völlig reines Natriumchlorid reagiert auch nach dem Glühen neutral.

In 100 T. Wasser lösen nach Poggiale:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Teile Kochsalz	35,5	35,7	35,8	36,2	36,6	36,7	37,3	37,9	38,2	38,9	39,6 g

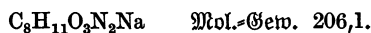
**Prüfung.** Die Identität des Natriumchlorids ergibt sich aus der Kristallform, dem rein salzigen Geschmack, der gelben Flammenfärbung und aus der Bildung von Silberchlorid bei Zusatz von Silbernitratlösung. Ist das Salz in Pulverform vorrätig, so darf das Pulver nicht feucht sein, sonst wäre anzunehmen, daß Magnesiumchlorid in größeren oder geringeren Mengen zugegen ist.

Zu den vorgeschriebenen Prüfungen ist folgendes zu bemerken: Zum Nachweis von Kaliumsalzen ist die Flammenprobe durch die Natriumkobaltinitritprobe ersetzt worden (vgl. hierzu die Erläuterungen in dem Artikel Natrium bicarbonicum), bei der Prüfung auf Schwermetallsalze ist an die Stelle des Schwefelwasserstoffwassers die Natriumsulfidlösung getreten. Die Prüfung auf Bariumsalze wurde fortgelassen und die Prüfung auf Kalziumsalze mit derjenigen auf Magnesiumsalze vereinigt. Bei der Prüfung auf Eisensalze ist die Verwendung von Salzsäure vorgeschrieben worden. Neu aufgenommen wurde eine Prüfung auf Arsenverbindungen mittels Natriumhypophosphitlösung.

**Anwendung.** Kochsalz besitzt nur die allgemeine Salzwirkung (vor allem Anregung der Diurese und des Stoffwechsels); medicinal wird es in Form der Mineralwässer und Mineralwassersalze und in Spülwässern für Nase und Rachen gebraucht.

## Natrium diaethylbarbituricum Diäthylbarbitursäures Natrium.

Medinal (E. W.). Veronal-Natrium (Veronal E. W.).



Weißes, kristallinisches Pulver von bitterem, laugenhaftem Geschmacke, das sich in 4 Teilen Wasser, schwer in siedendem Weingeist löst. Die wässrige Lösung bläut Lackmuspapier.

Werden 0,05 g diäthylbarbitursäures Natrium mit 0,2 g getrocknetem Natriumkarbonat gemischt und in einem Probierrohr vorsichtig erhitzt, so tritt ein eigenartiger Geruch auf, und darüber-

gehaltenes, mit Wasser angefeuchtetes Lachmuspapier wird gebläut. Wird 0,1 g diäthylbarbitursäures Natrium verascht, so färbt der mit wenig Salzsäure befeuchtete Rückstand beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme gelb.

In der wässrigen Lösung (1 + 4) erzeugen verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure einen voluminösen, weißen Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit wenig Wasser, Umkrystallisieren aus Weingeist und Trocknen über Schwefelsäure bei 190° bis 191° schmilzt. Die Lösung von 0,01 g diäthylbarbitursäurem Natrium in 2 ccm Wasser gibt mit 1 Tropfen einer Lösung von 0,1 g Quecksilberoxyd in 10 Tropfen Salpetersäure einen weißen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag.

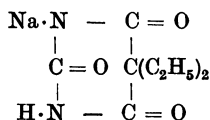
Werden 2 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) mit 2 Tropfen Salpetersäure versetzt, so darf 1 ccm des Filtrats durch 1 Tropfen Silbernitratlösung (Salzsäure) und darauffolgenden Zusatz von 1 Tropfen Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert werden. 0,1 g diäthylbarbitursäures Natrium muß sich in 1 ccm Schwefelsäure ohne Färbung lösen (fremde organische Stoffe).

Werden 0,2 g diäthylbarbitursäures Natrium in 100 ccm Wasser gelöst, so muß nach Zusatz von 3 Tropfen Methylorangelösung die gelbe Farbe der Lösung nach Zusatz von 9,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure unverändert bleiben, nach weiterem Zusatz von 0,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure jedoch in Rot umschlagen.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,75 g. Größte Tagesgabe 1,5 g.**

*Neu aufgenommen.*

Die Diäthylbarbitursäure ist eine schwache einbasische Säure, die mit Natrium ein gut kristallisierendes Salz liefert. Das Natrium ersetzt dabei den Wasserstoff an dem einen Stickstoffatom. Dem diäthylbarbitursäuren Natrium kommt demnach die Formel zu:



Bezüglich der Löslichkeit schwanken die Angaben insofern, als für Medinal 3, für Veronalnatrium 6 und vom Arzneibuch 4 T. Wasser angegeben werden.

Die **Darstellung** erfolgt durch Vereinigung äquimolekularer Mengen von Diäthylbarbitursäure und Natriumhydroxyd, oder -karbonat in wässriger Flüssigkeit und nachfolgendem Eindampfen sowie Umkrystallisieren.

**Prüfung.** Das Arzneibuch läßt vier Identitätsproben vornehmen, die erste, Erhitzen mit getrocknetem Natriumkarbonat, und die letzte mit Merkurinitrat sind bei dem Artikel Acidum diäthylbarbituricum eingehend beschrieben, die zweite dient zum Nachweise des Natriums durch die Flammenfärbung des Verbrennungsrückstandes, bei der dritten schließlich wird die Diäthylbarbitursäure in Freiheit gesetzt und durch ihren Schmelzpunkt identifiziert.

Die gewissermaßen als **Gehaltsbestimmung** zu betrachtende Prüfung mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure beruht auf der geringen Dissoziation der Diäthylbarbitursäure, die so schwach sauren Charakter besitzt, daß sich die wässrige Lösung des Natriumsalzes gegen Methylorange wie Natronlauge verhält. 9,3 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure entsprechen einem Gehalt von 95,8 Prozent des reinen Salzes, 9,8 ccm, bei denen aber der Umschlag bereits erfolgt sein muß, würden 100,2 Prozent reinen Salzes entsprechen. Aus diesen Zahlen ergibt sich also, daß das Präparat mindestens 95,8 Prozent reines diäthylbarbitursäures Natrium enthalten muß. Das Arzneibuch läßt nicht austitrieren, weil der Umschlag bei Verwendung von Methylorange nicht ganz scharf ist. Eine schärferer Umschlag wäre aber bei Verwendung von Kongorot als Indikator zu beobachten.

**Anwendung** s. b. Acidum diaethylbarbituricum, vor der das Natriumsalz lediglich die leichtere Löslichkeit voraus hat.

## Natrium jodatum — Natriumjodid.

**Syn.: Natrium hydrojodicum. Jodnatrium.**

$\text{NaJ}$  Mol.-Gew. 149,92.

Weißes, kristallinisches, an der Luft feucht werdendes Pulver, das, am Platindraht erhitzt, die Flamme gelb färbt. Natriumjodid löst sich in etwa 0,6 Teilen Wasser und in etwa 3 Teilen Weingeist.

Setzt man zur wässrigen Lösung (1 + 19) je einige Tropfen Salzsäure und Chloraminlösung und schüttelt dann mit Chloroform, so färbt sich dieses violett.

Die mit verdünnter Essigsäure schwach angeäuerte Lösung von 0,3 g Natriumjodid in 10 ccm Wasser darf nach Zusatz von 2 ccm Natriumkobaltinitritlösung innerhalb 2 Minuten nicht getrübt werden (Kaliumsalze). Zerriebenes Natriumjodid darf mit Wasser angefeuchtetes Lachmuspapier nicht sofort blau färben (Alkalikarbonate). Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1 + 19) darf sich nach Zusatz von je einigen Tropfen Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure nicht sofort blau färben (Jodsäure, Kupfer, Eisen). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf weder nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) verändert werden, noch, mit wenig Ferrosulfat und 1 Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge gelinde erwärmt, beim Übersättigen mit verdünnter Salzsäure blau gefärbt werden (Zyanwasserstoffsäure). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrozyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze). Wird 1 g Natriumjodid mit 5 ccm Natronlauge und je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver erwärmt, so darf sich kein Ammoniak entwickeln (Salpetersäure).

Zu einer Lösung von 0,2 g Natriumjodid in 8 ccm Ammoniakflüssigkeit gibt man unter Umschütteln 14 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung und schüttelt das Gemisch etwa 1 Minute lang kräftig durch. Das klare Filtrat darf sich nach dem Übersättigen mit Salpetersäure nicht dunkel färben (Thiochwefelsäure) und darf innerhalb 5 Minuten keine stärkere Trübung zeigen, als eine Mischung von 0,6 ccm  $\frac{1}{100}$ -Normal-Salzsäure, 8 ccm Wasser und 1 ccm Salpetersäure nach Zusatz von 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung in der gleichen Zeit zeigt (Salzsäure, Bromwasserstoffsäure).

1 g Natriumjodid darf durch Trocknen bei 100° höchstens 0,05 g an Gewicht verlieren.

In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

#### **Vorsichtig aufzubewahren.**

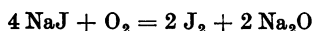
*Im wesentlichen sind die Anforderungen nicht geändert worden.*

**Vorkommen.** Natriumjodid findet sich in sehr geringer Menge im Meerwasser, in vielen Salzsolen und Heilquellen und neben Natriumjodat  $\text{NaJO}_3$  in dem Chilesalpeter.

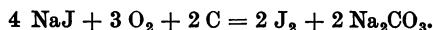
**Darstellung.** Natriumjodid kann nach allen Verfahren der Darstellung des Kaliumjodids (s. diesen Artikel) gewonnen werden. Hat man auf die eine oder andere Art eine wässrige Lösung des Salzes dargestellt, so wird diese, zuletzt unter ständigem Umrühren, so weit eingedampft, bis ein Kristallbrei entstanden ist, der durch Ausschleudern in Zentrifugen von der Lauge befreit wird. Die Kristalle werden hierauf bei 50—60° getrocknet. Ist die wässrige Lösung des Natriumjodids frei von Verunreinigungen, so kann sie auch direkt unter ständigem Umrühren bis zur Trockne eingedampft werden, wobei das Salz als weißes Kristallpulver hinterbleibt.

Offizinell ist nicht das durch Kristallisation erhaltene 2 Mol Kristallwasser enthaltende Jodnatrium, sondern das durch Abdampfen zur Trockne bereitete wasserfreie Salz.

**Eigenschaften.** Natriumjodid kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol Wasser,  $\text{NaJ} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , in monoklinen Kristallen, die an trockener Luft verwittern und beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser schmelzen. Über 40° kristallisiert die Verbindung wasserfrei in Würfeln, die schwerer schmelzen und schwerer verdampfen als Kaliumjodid und sich beim Glühen an der Luft teilweise in Jod und Natriumoxyd oder bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohle in Jod und Natriumkarbonat umsetzen:



und



Das wasserfreie Natriumjodid zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zersetzt sich in feuchtem Zustande allmählich durch Einwirkung von Luft und Kohlendioxyd unter Gelbfärbung und Abscheidung von Jod in Spuren. Das wasserhaltige Salz ist etwas beständiger. In Wasser löst sich Natriumjodid leicht auf, es erfordert 1 T. der wasserfreien Verbindung bei 0° 0,63 T., bei 15° 0,6 T., bei 20° 0,56 T., bei 40° 0,48 T., bei 100° 0,32 T., bei 140° 0,3 T. Wasser zur Lösung; die gesättigte wässrige Lösung siedet bei 141°. Von 90prozentigem Weingeist erfordert das Salz etwa 3 T. zur Lösung.

Spez. Gewicht der wässrigen Lösung bei 19,5° nach Kremers:

Proz. NaJ	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Spez. Gew.	1,040	1,082	1,142	1,200	1,262	1,330	1,410	1,491	1,590	1,695

Aus der wässrigen Lösung des Natriumjodids wird durch Chloraminlösung (vgl. Natriumbromatum) Jod abgeschieden, das sich beim Schütteln mit Chloroform in diesem Lösungs-

mittel mit violetter Farbe löst. Daß eine Natriumverbindung vorliegt, erkennt man durch die gelbe Färbung, die das Salz, am Platindrahte erhitzt, der Flamme erteilt.

**Prüfung.** Die nach dem Arzneibuche anzustellende Prüfung nimmt Rücksicht auf folgende Verunreinigungen: Kaliumjodid, Natriumkarbonat, Schwermetallsalze, Zyan-natrium, Natriumjodat, Eisensalze, Natriumnitrat, Chlor- und Bromnatrium, Natriumthiosulfat. Außerdem muß eine Bestimmung des Wassergehaltes vorgenommen werden.

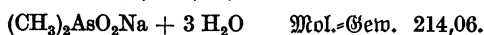
Abgesehen von dem Nachweis der Kaliumsalze durch Natriumkobaltinitritlösung (Erläuterungen hierzu s. *Natrium bicarbonicum*) werden die übrigen Prüfungen, wie bei Jodkalium angegeben ist, ausgeführt. Bei der Prüfung auf Salzsäure und Thioschwefelsäure ist das Natriumjodid vor der Wägung zu trocknen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes trocknet man 1 g des fein zerriebenen Salzes mehrere Stunden lang bei 100—110° bis zu konstantem Gewicht. Der Gewichtsverlust ergibt den Wassergehalt, der 5 Prozent nicht übersteigen darf, während das kristallisierte Salz mit 2 Mol H<sub>2</sub>O 20 Prozent Wasser enthalten würde.

**Aufbewahrung.** Natriumjodid zieht leicht Feuchtigkeit an und wird dann durch Luft und Kohlensäure zersetzt. Man bewahrt es daher in mit Glasstopfen dicht verschlossenen Gefäßen auf. Hat man einen größeren Vorrat des Präparates, so wird dieser zweckmäßig auf eine Anzahl kleinerer Gläser verteilt, die vor Licht geschützt, an einem trockenen Orte aufbewahrt werden.

**Anwendung** s. b. Kalium jodatum.

## Natrium kakodylicum — Natriumkakodylat. Dimethylarsinsaures Natrium.



Gehalt 32,8 bis 35 Prozent Arsen (As, Atom-Gew. 74,96).

Weißes, kristallinisches, hygroskopisches Pulver, das in Wasser sehr leicht, in Weingeist schwerer löslich ist. Die wässrige Lösung (1 + 19) bläut Lackmuspapier.

Versezt man 1 ccm der wässrigen Lösung von Natriumkakodylat (1 + 99) mit Zinkfeile und verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich der widerliche Geruch des Kakodyls. Beim vorsichtigen Erwärmen auf dem Platinbleche schmilzt Natriumkakodylat zunächst und wird dann wieder fest; bei stärkerem Erhitzen verbrennt es mit bläulicher Flamme unter Entwicklung eines knoblauchartigen Geruchs und unter Hinterlassung eines weißen Rückstandes, dessen wässrige Lösung Lackmuspapier bläut und die Flamme gelb färbt.

Werden 2 ccm der wässrigen Lösung (1 + 19) mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versezt, so darf die Lösung höchstens schwach gerötet werden; diese Rötung muß nach Zusatz von 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure verschwinden (freies Alkali). War die Lösung farblos, so muß sie sich nach Zusatz von 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge röten (freie Säure). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf nach Zusatz von verdünnter Kaliumchloridlösung weder in der Kälte noch beim Erhitzen getrübt werden (monomethylarsinsaures Natrium). Versezt man 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 1) mit 5 ccm Weingeist und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung, so darf das Gemisch in einem gut verschlossenen Glase innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen (anorganische Arsenverbindungen). Die mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung von Natriumkakodylat (1 + 19) darf durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden (Salzsäure). Die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung (1 + 19) darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze, anorganische Arsenverbindungen) verändert werden.

**Gehaltsbestimmung.** Etwa 0,2 g Natriumkakodylat werden genau gewogen und in einem langhalsigen Kolben aus Jenaer Glas von etwa 100 ccm Inhalt in 5 ccm Wasser gelöst; diese Lösung wird mit 10 ccm Schwefelsäure und darauf unter Umschwenken mit 2,5 g fein gepulbertem Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen versezt. Ohne auf die am Kolbenhalse haftenden Kaliumpermanganatstäubchen zu achten, wird das Gemisch unter wiederholtem, vorsichtigem Schütteln mindestens 20 Stunden lang stehengelassen. Alsdann wird kräftig umgeschüttelt und der Kolben sodann in schräger Stellung mit eingehängtem Trichter zunächst im Wasserbade langsam auf 100° erwärmt und darauf auf dem Drahtnetz 15 bis 20 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit 50 ccm Wasser in ein Kölbchen übergespült und die Lösung durch einige Kriställchen Oxalsäure entfärbt. Nach dem völligen Erkalten werden 2 g Kaliumjodid hinzugefügt, worauf die Lösung nach halbstündigem Stehen mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthio-sulfatlösung ohne Zu-



faß eines Indikators bis zur Entfärbung titriert wird. Für je 0,2 g Natriumkakodylat dürfen hierbei nicht weniger als 17,5 und nicht mehr als 18,7 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiojulfatlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 32,8 bis 35 Prozent Arsen entspricht (1 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiojulfatlösung = 0,003748 g Arsen).

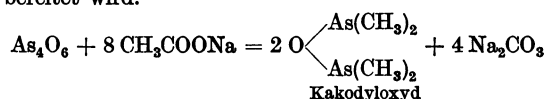
In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren.**

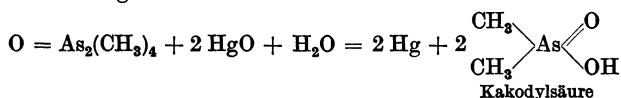
*Neu aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Im Jahre 1760 stellte Cadet aus Kaliumazetat und Arsenik durch Destillation eine Flüssigkeit von höchst üblem Geruche her. Bunsen erkannte 1857 ihre Zusammensetzung aus Tetramethylarsin,  $\text{As}(\text{CH}_3)_4$ , auch Kakodyl genannt (der Name entstammt dem Griechischen und bedeutet „schlechter Geruch“) und Kakodyloxyd,  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Durch Oxydation des Kakodyls wurde die Kakodylsäure erhalten, die von Bunsen im Verein mit Kürschner pharmakologisch untersucht wurde. Die ersten therapeutischen Versuche unternahm der Darmstädter Arzt Jochheim 1864, dessen Publikationen jedoch keine größere Beachtung fanden. 1897 wurden dann von Danlos und 1899 von Gautier, der auch das Arrhenal (monomethylarsinsaures Natrium) einführt, Arbeiten veröffentlicht, die zur dauernden Aufnahme der Kakodylpräparate in den Arzneischatz führten.

**Darstellung.** Kakodylsäure wird aus der sogenannten Cadetschen Flüssigkeit, einem Gemisch von Kakodyl und Kakodyloxyd gewonnen, die durch Destillation von arseniger Säure mit Natriumazetat bereitet wird.



Die Cadetsche Flüssigkeit wird mit Wasser überschichtet und langsam mit Quecksilberoxyd versetzt, wobei sich die folgende Reaktion vollzieht.



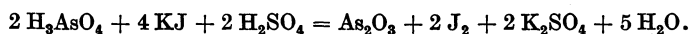
Von dem ausgeschiedenen Quecksilber wird abgossen, die Lösung wird eingedampft, wobei eine weiße Masse zurückbleibt, die aus Alkohol umkristallisiert wird und dann bei  $200^\circ$  schmilzt. Die Säure wird in das Natriumsalz übergeführt, das seinerseits mit drei Molekülen Kristallwasser kristallisiert.

Bezüglich der **Eigenschaften** ist der vom Arzneibuche gegebenen Beschreibung nichts hinzuzufügen.

**Prüfung.** Zur Identifizierung hat das Arzneibuch zwei Reaktionen angegeben. Zuerst läßt es die Kakodylsäure durch naszierenden Wasserstoff zu Kakodyloxyd bzw. Kakodyl reduzieren, die sich an ihrem furchtbaren Geruche zu erkennen geben. Diese Reaktion werde unter dem Abzuge ausgeführt, da die Dämpfe nicht nur höchst unangenehm riechen, sondern auch sehr giftig sind. Das gleiche gilt für die zweite Prüfung, bei der erst das Kristallwasser verdampft wird, dann wird die Substanz verascht, wobei der knoblauchartige „Arsengeruch“ auftritt. Der aus Natriumkarbonat bestehende Rückstand wird zur Flammenfärbung und zur Feststellung der Reaktion gegen Lackmus benutzt.

An Reinheitsprüfungen läßt das Arzneibuch zunächst eine Probe auf unzulässigen Gehalt an freiem Alkali oder freier Säure ausführen. Dann wird auf monomethylarsinsaures Natrium, Arrhenal  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NaO} \end{array} \text{As} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{O} \end{array} + 6 \text{H}_2\text{O}$  geprüft, das mit Natriumkakodylat verwechselt werden könnte. Sein Arsengehalt ist jedoch prozentual niedriger. Die nächste Prüfung auf anorganische Arsenverbindungen wird in der bekannten Weise ausgeführt, da Kakodylate mit Natriumhypophosphitlösung nicht reagieren. Ferner wird auf Chloride, Sulfate und Schwermetallsalze geprüft.

Die Gehaltsbestimmung beruht auf der Überführung des organisch gebundenen Arsens in Arsensäure, die ihrerseits Jodwasserstoff zu Jod oxydiert, wobei sie selbst zu arseniger Säure reduziert wird. Das ausgeschiedene Jod wird gemessen:



1 Jod entspricht also  $\frac{1}{2}$  As.

Bei dieser Bestimmung ist es wichtig, genau nach der Vorschrift zu arbeiten. Besonders versuche man nicht, vor Ablauf von 20 Stunden durch Erhitzen die Reaktion beschleunigen

zu wollen, da sich dabei explosive Zersetzungen ereignen könnten. Die beim Arsengehalt zugelassene ziemlich erhebliche Spanne ist durch die Hygroskopizität des Salzes bedingt.

**Anwendung.** Das Natriumkakodylat hat das gleiche Indikationsgebiet wie die arsenige Säure. Meistens wird es subkutan verabfolgt. Insbesondere wird es verordnet bei Leukämie, Psoriasis und ähnlichen Hautkrankheiten sowie als Roborans bei Tuberkulose, Nervosität u. dgl. — Im Organismus wird es zu dem widerlich riechenden Kakodyloxyd reduziert, das in Spuren in die Atemluft übergeht. ein Umstand, der störend empfunden wird.

## Natrium nitricum — Natriumnitrat. Natronsalpeter.

Syn.: Chilesalpeter. Kubischer Salpeter.

$\text{NaNO}_3$  Mol.-Gew. 85,01.

Farblose, durchscheinende, an trockener Luft unveränderliche Kristalle, die kühlend salzig und etwas bitter schmecken. Natriumnitrat löst sich in etwa 1,2 Teilen Wasser und in etwa 50 Teilen Weingeist.

Beim Erhitzen am Platindrahte färbt Natriumnitrat die Flamme gelb. Wird die erkaltete Mischung von 1 cem der wässrigen Lösung (1 + 19) und 1 cem Schwefelsäure mit Ferrosulfatlösung überschichtet, so bildet sich zwischen den beiden Flüssigkeiten eine braunschwarz gefärbte Zone.

Die Lösung von 0,3 g Natriumnitrat in 10 cem Wasser darf nach Zusatz von 2 cem Natriumcobaltinitritlösung innerhalb 2 Minuten nicht getrübt werden (Kaliumsalze). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf Lackmuspapier nicht verändern und weder nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Natriumphosphatlösung (Kalium-, Magnesiumsalze), noch nach Zusatz von Salpetersäure durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) oder Silbernitratlösung (Salzsäure, Jodwasserstoffsäure) verändert werden. Die wässrige Lösung (1 + 19) darf nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure durch 0,5 cem Kaliumferrozyanidlösung (Eisenalze) oder nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Jodzinkstärkelösung (Jodsäure, salpetrige Säure) nicht sofort gebläut werden. Werden 0,25 g Natriumnitrat schwach geglüht und darauf in 5 cem Wasser gelöst, so darf die mit Salpetersäure versetzte Lösung durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden (Chlorssäure, Perchlorsäure).

*Einzelne Reaktionen wurden geändert, ohne daß jedoch die Anforderungen geändert sind.*

**Geschichtliches.** Natronsalpeter wurde zuerst 1736 von Duhamel dargestellt. 1761 gab Marggraf verschiedene Vorschriften zu seiner Darstellung. Im Jahre 1820 brachte man ihn aus Südamerika, wo man ihn in mächtigen Lagern gefunden hatte, nach England. Den größten Teil der ersten Schiffsladung, viele Tausende Zentner, mußte man in das Meer schütten, weil man keine Verwendung dafür hatte und ein zu großer Eingangszoll gezahlt werden sollte. Erst zehn Jahre später erkannte man den großen Wert dieses Naturproduktes für die chemische Technik und für die Landwirtschaft. Nach Einführung der Synthese von Stickstoffprodukten aus Luftstickstoff nach dem Haber-Bosch-Verfahren hat eine vollständige Umwälzung stattgefunden. Die Weltproduktion von Stickstoffprodukten war nach Frowein (Umschau 1927) im Jahre 1926 1361000 t, davon 48,5 Prozent synthetisch, 27,5 Prozent Chilesalpeter, 24 Prozent aus der Kokerei. Deutschland war daran mit 600000 t beteiligt.

**Vorkommen in der Natur.** Natronsalpeter findet sich in Chile, an der Grenze von Peru, in der Provinz Tarapaca und der Wüste Atacama in einer Längenausdehnung von 120 Meilen und 2 Meilen Breite etwa 0,5—3 m unter der Erdoberfläche als ein 0,25—4 m mächtiges Lager von Salpetererde. Die eigentliche Salpetererde heißt Caliche; sie ist von mehreren Schichten bedeckt, die in der Reihenfolge von oben nach unten folgende sind: 1. Chuca, d. i. gipshaltiger Sand; 2. Loza, lose Krusten; 3. Costra, d. i. ein felsartiges Konglomerat aus Ton, Kies, Feldspat usw., durch Salze verkittet; 4. Congelo (oder Banco), aus Sulfaten, Natriumchlorid, Magnesiumchlorid usw. bestehend.

Die Salpetererde enthält 30—80 Prozent  $\text{NaNO}_3$ , viel  $\text{NaCl}$ , dazu ein wenig  $\text{KNO}_3$ , Perchlorat  $\text{NaClO}_4$  und Jodat  $\text{NaJO}_3$ .

Aus der Salpetererde (Caliche) wird der Chilesalpeter in Chile selbst durch Auslaugen und Kristallisieren gewonnen, wobei das Natriumchlorid größtenteils, das Jod vollständig in den Mutterlaugen verbleibt. Dieses Produkt kommt als „roher Chilesalpeter“ mit einem Gehalte von 95—96 Prozent  $\text{NaNO}_3$  zur Verschiffung.

Weitaus die größten Mengen Natronsalpeter verbrauchte die Landwirtschaft als hochwertiges und neben dem Ammoniumsulfat wichtigstes Stickstoffdüngemittel. In der chemischen

Industrie bildete der Chilesalpeter vielfach das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Salpetersäure. Außerdem stellt man durch Schmelzen von Natriumnitrat mit Blei das Natriumnitrit für die Bereitung der Azofarben dar. Doch ist die deutsche Industrie, wie bei der Besprechung der Salpetersäure ausführlich dargelegt ist, gegenwärtig unabhängig geworden von dem früher für unentbehrlich gehaltenen Chilesalpeter.

Noch im Jahre 1900 importierte Deutschland 500 000 Tonnen Chilesalpeter zu 90 Millionen Mark, und die Gesamtförderung an diesem Salz betrug damals etwa 1,5 Millionen Tonnen, 1910 aber bereits 2 Millionen Tonnen.

Durch Umkristallisieren des rohen Natronsalpeters erhält man das *Natrium nitricum purissimum*, das das Präparat des Arzneibuches ist.

**Darstellung.** Um aus dem rohen Natronsalpeter reines Natriumnitrat zu gewinnen, fährt man wie folgt:

Man löst 1 kg rohen Natronsalpeter in 2 Liter heißem Wasser, versetzt die heiße Lösung mit so viel Natriumkarbonat, daß die Magnesiumverbindungen gefällt werden, und läßt die schwach alkalische Lösung absetzen. Das Filtrat engt man ein, bis sein Gewicht etwa 1,5 kg beträgt, und läßt es dann unter Umrühren kristallisieren.

Die Kristalle bringt man in einen Deplaziertrichter und verdrängt die Mutterlauge durch Aufgießen kleiner Mengen von eiskaltem Wasser. Damit fährt man so lange fort, bis das Abflauende nach dem Ansäuern mit Salpetersäure sowohl durch Silbernitrat- als auch durch Bariumnitratlösung kaum noch getrübt wird. Hierauf löst man den Salzbrei in 0,6—0,7 Liter siedendem Wasser, filtriert und stellt die Lösung zum Kristallisieren an einen kühlen Ort. Die Mutterlauge werden aufgearbeitet, die letzte Mutterlauge wird verworfen. Aus 1 kg rohem Salpeter erhält man 0,6—0,7 kg reines Natriumnitrat.

**Eigenschaften.** Natriumnitrat kristallisiert ohne Kristallwasser in farblosen Rhomboedern des hexagonalen Systems, deren spez. Gewicht bei 15° 2,265 beträgt (Braun). Die Kristalle sind an trockner Luft beständig, nehmen aber aus feuchter Luft Wasser auf und zerfließen völlig in mit Wasserdampf gesättigter Luft. In Weingeist ist Natriumnitrat nicht ganz unlöslich, in Wasser löst es sich unter Temperaturerniedrigung ziemlich leicht auf. 100 T. Wasser lösen nach Poggiale:

bei 0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	120°
79,75	84,30	89,55	95,37	102,31	111,1	119,9	129,6	140,7	153,6	168,2	215,3 T. NaNO <sub>3</sub> .

Die wässrige Lösung ist neutral, schmeckt bitterlich-salzig und kühlend. Die gesättigte wässrige Lösung siedet bei 119,7°.

Wird Natriumnitrat erhitzt, so schmilzt es bei 316°; bei stärkerem Erhitzen gibt es zunächst Sauerstoff ab unter Bildung von Natriumnitrit, hierauf ein Gemenge von Sauerstoff, Stickstoff und etwas Stickstoffdioxid. Mit brennbaren Stoffen verpufft es schwächer als Kalisalpeter. Zur Darstellung von schwarzem (rauchendem) Schießpulver kann es wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften den Kalisalpeter nicht ersetzen.

**Prüfung.** Als Identitätsreaktionen gibt das Arzneibuch an: den Nachweis des Natriums durch die Flammenreaktion, ferner den Nachweis des Nitrations dadurch, daß die wässrige Lösung, mit Schwefelsäure und überschüssiger Ferrosulfatlösung gemischt, sich braunschwarz färbt. Die Erscheinung kommt auf folgende Weise zustande. Aus dem Nitrat und der Schwefelsäure entsteht Salpetersäure, die einen Teil des Ferrosalzes zu Ferrisalz oxydiert ( $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ ). Dabei wird Stickoxyd (NO) gebildet, das von überschüssigem Ferrosalz unter Bildung eines rotbraunen, wenig beständigen Komplexes aufgenommen wird. Den einzelnen Prüfungen ist folgendes hinzuzufügen:

Jodsaures oder salpetrigsaures Salz, aus dem verdünnte Schwefelsäure Jodsäure oder salpetrige Säure frei macht, gibt bei der Reaktion mit Jodzink Jod, das die Stärke blau färbt.

Die Prüfung auf Kaliumsalze wird mit Natriumkobaltinitritlösung durchgeführt (Erläuterung siehe Natrium bicarbonicum). Die bisherige Prüfung auf Jodide mittels Chlorwasser und Chloroform wurde gestrichen, weil sich deren Anwesenheit bei der Silbernitratprobe zeigen würde. — Chlorate und Perchlorate, die sich in jedem Rohsalpeter finden, zerfallen beim Glühen in Sauerstoff und Chlorkalium, dessen Chlorionen durch Silbernitrat nachgewiesen werden können. Natürlich muß man vorher die Abwesenheit von Chloriden festgestellt haben, ehe man auf Perchlorat prüfen kann.

**Anwendung.** Chilesalpeter wird medicinal nicht mehr verwendet. Seine technische Verwendung ist dagegen sehr umfangreich.

## Natrium nitrosum — Natriumnitrit.

$\text{NaNO}_2$  Mol.-Gew. 69,01.

Gehalt mindestens 96,3 Prozent.

Weiß oder schwach gelblich gefärbte, an der Luft feucht werdende Kristallmassen oder Stäbchen, die beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme gelb färben und beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure gelbbraune Dämpfe entwickeln.

Natriumnitrit löst sich in etwa 1,5 Teilen Wasser; in Weingeist ist es schwer löslich. Die wässrige Lösung bläut Lackmuspapier schwach.

Die wässrige Lösung (1 + 9) darf nach dem Aufkochen mit überschüssiger Salpetersäure durch Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens opalisierend getrübt und durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) innerhalb 3 Minuten nicht verändert werden. Werden 1 g Natriumnitrit und 1 g Ammoniumchlorid in einer Porzellanschale mit 5 ccm Wasser übergossen und nach dem Lösen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so darf die Lösung des Rückstandes in 10 ccm Wasser nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht verändert werden (Arsen-, Antimonverbindungen, Schwermetallsalze).

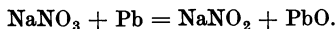
Gehaltsbestimmung. Etwa 1 g bei 100° getrocknetes Natriumnitrit wird in einem Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt genau gewogen und in Wasser gelöst; die Lösung wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung läßt man aus einer Bürette unter fortwährendem Umschwenken in eine Mischung von 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung, 300 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure eintropfen. Nach 20 Minuten fügt man 1 g Kaliumjodid hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung. Hierbei müssen für je 0,1 g Natriumnitrit mindestens 27,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung verbraucht werden, so daß zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes höchstens 2,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 96,3 Prozent Natriumnitrit entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung = 0,003451 g Natriumnitrit, Stärkelösung als Indikator).

In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzeldosis 0,3 g. Größte Tagesgabe 1,0 g.**

*Neu ist die Angabe eines Mindestgehaltes und die Gehaltsbestimmung. Verbessert wurde die Prüfung auf Schwefelsäure.*

**Darstellung.** Das in der Technik kurz „Nitrit“ genannte Natriumnitrit wird im großen dargestellt, indem man 100 T. Chilesalpeter mit 285 T. metallischem Blei in gußeisernen Kesseln bei 420—500° schmilzt, wie überhaupt die Nitrite der Alkalien aus den Nitraten durch Schmelzen mit gelinden Reduktionsmitteln, wie z. B. mit Bleischwamm, Kupfer oder Sulfiten, gewonnen werden:

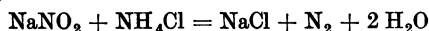


Die Schmelze wird ausgelaugt und die Lösung zur Kristallisation eingedampft. Auch durch bloßes Erhitzen von Natriumnitrat, eventuell unter Zusatz von Kohle, wird Natriumnitrit erhalten.

**Eigenschaften.** Natriumnitrit kristallisiert in kleinen vierseitigen Prismen, kommt aber meist in weißen bis schwach gelblichen Kristallmassen oder Stäbchen in den Handel. Es ist hygroskopisch, löst sich daher leicht unter starker Abkühlung in Wasser, die Lösung reagiert infolge der hydrolytischen Spaltung des Salzes schwach alkalisch. Als Natriumverbindung färbt es die Flamme gelb; beim Übergießen mit Säuren entwickeln sich sofort rotbraune Stickoxyde.

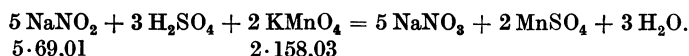
**Prüfung.** Sie erstreckt sich auf den Nachweis von Sulfaten, Chloriden und auf die durch Natriumsulfidlösung fällbaren Verbindungen des Arsens, Antimons und der Schwermetalle, besonders des Bleis. Bei der Prüfung auf Chloride und Sulfate ist es zur Vermeidung von Irrtümern notwendig, daß man die gesamte wässrige Lösung (1 + 9) zunächst mit Salpetersäure aufkocht, also auch den zur Prüfung auf  $\text{SO}_4$  angewendeten Teil. Denn das käufliche Natriumnitrit enthält häufig von der Darstellung her Karbonat, das ohne eine solche Behandlung mit Säure aus der Bariumnitratlösung Bariumkarbonat fällen und damit  $\text{SO}_4$  vortäuschen kann. Bei der Prüfung auf Chloride muß die salpetrige Säure wegen ihrer Reduktionswirkung auf das Silbernitrat entfernt werden. Das Aufkochen hat wegen der entstehenden sehr schädlichen Dämpfe im Abzug zu geschehen. — Bei der Prüfung auf Arsen-, Antimonverbindungen und Schwermetallsalze soll Natriumnitrat mit Ammoniumchlorid in wässriger

Lösung eingedampft werden. Es tritt dabei reichliche Gasentwicklung und Schäumen ein. Nach folgender Gleichung:



wird die salpetrige Säure unter Entweichen von Stickstoff zerstört. Der Rückstand besteht aus Natriumchlorid mit den etwa vorhandenen Verunreinigungen, die mit Natriumsulfidlösung gefällt werden können (Arsen besser in der Wärme).

**Gehaltsbestimmung.** Da der Gehalt von Natriumnitrit im Handel sehr schwankt und bei längerer Aufbewahrung abnimmt, ist eine Gehaltsbestimmung entschieden notwendig und neu in das Arzneibuch aufgenommen worden. Das Verfahren ist ein oxydimetrisch-jodometrisches. Die zu untersuchende Natriumnitritlösung läßt man in überschüssige angesäuerte  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung eintropfen. Hierbei wird das Natriumnitrit zu Natriumnitrat oxydiert:



Wesentlich ist, daß beim Eintropfen der Natriumnitritlösung stets Kaliumpermanganat im Überschuß vorhanden ist, d. h. es ist gut umzuschwenken, da sonst die salpetrige Säure anderweitige Umsetzungen unterliegt. Aus demselben Grunde muß folgendes berücksichtigt werden. Da nicht genau 1,000 g Natriumnitrit abgewogen wird, da aber bereits bei einer Einwaage von 1,1 g Natriumnitrit mehr als 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung verbraucht werden würden, da ferner der Titer der Kaliumpermanganatlösung möglicherweise größer als 1 ist, so ist es zweckmäßig, nach erfolgter Einwaage und vor Beginn der Umsetzung durch eine Überschlagsrechnung festzustellen, ob die vorgesehenen 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung ausreichen werden. Der Überschuß an Kaliumpermanganat wird durch Kaliumjodid reduziert und das freigemachte Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung zurückgemessen. Nach der obigen Umsetzungsgleichung werden für 1 Grammolekel Natriumnitrit 2 Oxydationsäquivalente verbraucht, so daß 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung 0,003451 g Natriumnitrit entspricht:

$$\begin{array}{l} 2 \cdot 158,03 \text{ KMnO}_4 = 5 \cdot 69,01 \text{ NaNO}_2 \\ 158,03 \text{ KMnO}_4 = \frac{5 \cdot 69,01}{2} \text{ NaNO}_2 \end{array}$$

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-KMnO}_4 \text{ (enthaltend } 3,1606 \text{ g)} = \frac{5 \cdot 69,01}{2 \cdot 50} = 3,451 \text{ g NaNO}_2$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-KMnO}_4 = 0,003451 \text{ g NaNO}_2 \\ 27,9 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-KMnO}_4 = 0,09628 \text{ g NaNO}_2. \end{array}$$

Da für die Titration 0,1 g Natriumnitrit verwendet werden, so entspricht das Ergebnis einem Gehalt von  $0,09628 \cdot 1000 = 96,28 =$  rund 96,3 Prozent  $\text{NaNO}_2$ .

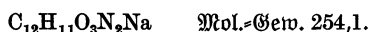
**Anwendung.** Die Wirkung des Natriumnitrits ist qualitativ die gleiche wie die des Amylnitrits (s. d.), doch tritt sie langsamer ein. Da durch Umsetzung mit der Salzsäure des Magens hier salpetrige Säure frei werden und Übelkeit erzeugen kann, wird das Salz selten gebraucht.

## Natrium phenylaethylbarbituricum

### Phenyläthylbarbitursäures Natrium.

#### Luminal-Natrium.

(Luminal G. B.)



Weißes, kristallinisches, bitter schmeckendes Pulver, das sich in 1,2 Teilen Wasser, schwer in siedendem Weingeist löst. Die wässrige Lösung bläut Lackmuspapier.

Bei längerer Aufbewahrung der wässrigen Lösung oder beim Kochen derselben tritt teilweise Zersetzung unter Bildung von Phenyläthylazethylharnstoff ein, der sich nach dem Erkalten ausscheidet und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist bei  $147^\circ$  schmilzt.

Werden 0,05 g phenyläthylbarbitursäures Natrium mit 0,2 g getrocknetem Natriumcarbonat gemischt und in einem Probierrohr vorsichtig erhitzt, so tritt ein eigenartiger Geruch auf, und dar-  
übergehaltenes, mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier wird gebläut. Wird 0,1 g phenyläthyl-

barbiturisaures Natrium verascht, so färbt der mit wenig Salzsäure befeuchtete Rückstand beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme gelb. In der wässrigen Lösung (1 + 99) erzeugen verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure einen weißen, kristallinischen Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit wenig Wasser und Trocknen über Schwefelsäure bei 173° bis 174° schmilzt. In 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) entsteht durch 3 Tropfen Silbernitratlösung oder 1 Tropfen Quecksilberchloridlösung ein weißer, in Ammoniakflüssigkeit löslicher Niederschlag.

Werden 2 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) mit 2 Tropfen Salpetersäure versetzt, so darf 1 ccm des Filtrats durch 1 Tropfen Silbernitratlösung (Salzsäure) und darauffolgenden Zusatz von 1 Tropfen Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert werden. 0,1 g phenyläthylbarbiturisaures Natrium muß sich in 1 ccm Schwefelsäure ohne Färbung lösen (fremde, organische Stoffe).

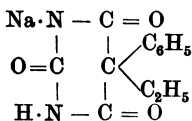
Werden 0,2 g phenyläthylbarbiturisaures Natrium in 100 ccm Wasser gelöst, so muß nach Zusatz von 3 Tropfen Methylorangelösung die gelbe Farbe der Lösung nach Zusatz von 7,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure unverändert bleiben, nach weiterem Zusatz von 0,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure jedoch in Rot umschlagen.

Vor Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,4 g. Größte Tagesgabe 0,8 g.**

*Neu aufgenommen.*

Die Phenyläthylbarbitursäure ist eine schwache, einbasische Säure, die mit Natrium ein gut kristallisierendes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz bildet, indem der Wasserstoff an dem einen Stickstoffatom durch Natrium ersetzt wird.



Die Darstellung erfolgt durch Eintragen von Phenyläthylbarbitursäure in kalte verdünnte Natronlauge oder Natriumkarbonatlösung in molekularem Verhältnis. Ein Erwärmen darf dabei nicht stattfinden, da sich, wie das Arzneibuch angibt, die wässrige Lösung des Salzes schon bei längerem Stehen, schneller noch in der Wärme unter Abscheidung von Phenyläthylazetylarnstoff zersetzt. Über diese Reaktion ist Näheres bei dem Artikel Acidum phenyläthylbarbituricum nachzulesen.

**Prüfung.** Das Arzneibuch läßt vier Identitätsprüfungen vornehmen. Über die erste, Erhitzen mit Natriumkarbonat, und über die vierte, Verhalten gegen Silbernitrat bzw. Quecksilberchlorid vergleiche man die entsprechenden Ausführungen bei Acidum phenyläthylbarbituricum. Die zweite Reaktion dient dem Natriumnachweis im Verbrennungsrückstand, die dritte schließlich bezweckt die Abscheidung der Phenyläthylbarbitursäure und ihre Identifizierung durch den Schmelzpunkt. Eine weitere Möglichkeit zur Identifizierung besteht in dem beschriebenen Verhalten der wässrigen Lösung beim Erhitzen. Der bei mehrstündigem Erhitzen der wässrigen Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers abgeschiedene Phenyläthylazetylarnstoff kann an seinem Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist, 147°, erkannt werden.

Die gewissermaßen als **Gehaltsbestimmung** zu betrachtende Prüfung auf Verbrauch einer angegebenen Menge  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure durch die wässrige Lösung einer bestimmten Menge des Salzes beruht auf der geringen Dissoziation der Phenyläthylbarbitursäure, deren Natriumsalz sich demzufolge in wässriger Lösung wie Natronlauge verhält. Die Prüfung wird bei Gegenwart von Methylorange ausgeführt. Die hier gewählte Form an Stelle einer richtigen Titration wurde gewählt, weil der Umschlag mit diesem Indikator nicht ganz scharf ist. Man kann einen schärferen Umschlag bei Verwendung von Kongorot beobachten. Die untere Grenze von 7,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure entspricht 95,8 Prozent reinem phenyläthylbarbitursäurem Natrium, welcher Mindestgehalt also gefordert wird.

**Wink für die Rezeptur.** Es ist nicht ratsam, Lösungen des phenyläthylbarbitursäurem Natriums vorrätig zu halten. Wird ein solche Lösung verordnet, so ist sie frisch und lediglich kalt zu bereiten.

**Anwendung** s. b. Acidum phenylaethylbarbituricum. Infolge der leichten Löslichkeit des Salzes wird es der Säure oft vorgezogen.

## Natrium phosphoricum — Natriumphosphat. Dinatriumorthophosphat.

Syn.: Perlsalz.



Farblose, durchscheinende, an trockener Luft verwitternde Kristalle von schwach salzigem Geschmacke, die bei etwa 40° in ihrem Kristallwasser schmelzen. Natriumphosphat löst sich in etwa 6 Teilen Wasser. Die Lösung bläut Lackmuspapier und wird durch Phenolphthaleinlösung gerötet.

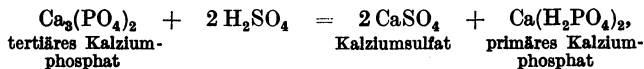
Beim Erhitzen am Platindrahte färbt Natriumphosphat die Flamme gelb. Die wässrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit löst.

Die Lösung von 0,5 g Natriumphosphat in 10 ccm Wasser darf nach Zusatz von 1 ccm verdünnter Essigsäure durch 2 ccm Natriumcobaltinitritlösung innerhalb 2 Minuten nicht getrübt werden (Kaliumsalze). Der durch Silbernitratlösung in der wässrigen Lösung (1 + 19) erzeugte gelbe Niederschlag darf sich beim Erwärmen nicht bräunen (phosphorige Säure). Ein Gemisch von 1 g zerriebenem Natriumphosphat und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht verändert werden (Schwermetallsalze). Sie darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure (Kohlensäure) keine Gasentwicklung zeigen und nach darauffolgendem Zusatz von Silbernitratlösung (Salzsäure) innerhalb 3 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden; auch darf sie nach Zusatz von 2 ccm Salpetersäure durch 0,5 ccm Bariumnitratlösung innerhalb 3 Minuten nicht verändert werden (Schwefelsäure).

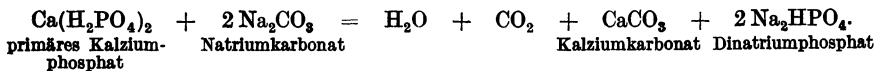
*Außer der Verbesserung der bisherigen Reinheitsprüfungen unverändert.*

**Geschichtliches.** Ein Natriumphosphat wurde wahrscheinlich schon im Altertum aus dem Urin gewonnen und zu technischen Zwecken benutzt. Geber erhielt durch Glühen des beim Eindampfen des Harnes bleibenden Rückstandes das Ammonium-Natriumphosphat; dieses Salz war dann später unter dem Namen *Sal urinae fixum* bekannt. Im Jahre 1737 unterschied Hellot dieses Salz zuerst vom Natriumphosphat, Haupt gab dem letzteren den Namen Perlsalz wegen seines Verhaltens vor dem Lötrohr; die chemische Konstitution wurde von Scheele und von Klapproth (um 1785) festgestellt; 1787 wurde es zuerst medizinisch verwendet.

**Darstellung.** Zur Darstellung des Natriumphosphates geht man zweckmäßig von der Knochenasche aus. Das in dieser enthaltene tertiäre Kalziumphosphat wird durch Einwirkung von Schwefelsäure in primäres Kalziumphosphat und Kalziumsulfat übergeführt:



worauf die vom Kalziumsulfat getrennte Lösung des primären Kalziumphosphates durch Zusatz von Natriumkarbonat in Kalziumkarbonat und Natriumphosphat umgesetzt wird:

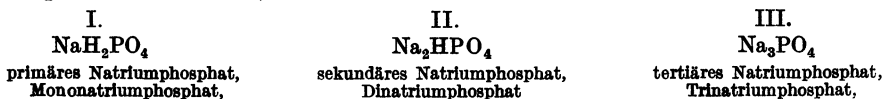


Will man von Phosphoriten als Ausgangsmaterial ausgehen, so schließt man diese mit Salzsäure auf, fällt die Phosphate mit Kalk und kocht dann mit Natronlauge.

Kleinere Mengen des Salzes kann man selbst darstellen, indem man Phosphorsäure mit Natriumkarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und nach dem Filtrieren kristallisieren läßt. 100 T. officinelle Phosphorsäure (25 Prozent  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) erfordern etwa 73 T. kristallisiertes Natriumkarbonat:



**Chemie.** Die dreibasische Phosphorsäure bildet, je nachdem ein, zwei oder drei Atome des Wasserstoffs durch Metalle ersetzt werden, drei Reihen von Salzen, die in nachstehendem Beispiel ihren Ausdruck<sup>1)</sup> finden:



<sup>1)</sup> Der Kristallwassergehalt ist in diesen Formeln nicht berücksichtigt.

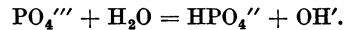
Die als I und II aufgeführten Salze sind als saure Salze zu betrachten, weil sie noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten. III ist als neutrales Salz aufzufassen. Das Verhalten der einzelnen Salze gegen Lackmus entspricht indessen dieser theoretischen Klassifikation nicht.

Primäres Natriumphosphat  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  entsteht beim Eindampfen des sekundären Natriumphosphates mit überschüssiger Phosphorsäure. Es reagiert sauer infolge hydrolytischer Spaltung gemäß der Ionen-Gleichung:



Sekundäres Natriumphosphat  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  entsteht durch Neutralisieren von Phosphorsäure mit Natriumkarbonat und ist gegen Phenolphthalein neutral, gegen Lackmus schwach alkalisch (siehe unter Eigenschaften).

Tertiäres Natriumphosphat  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  entsteht beim Erhitzen der Lösung des sekundären Natriumphosphates mit Natriumkarbonat oder Natriumhydroxyd und reagiert alkalisch infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung nach der Gleichung:



Das in das Arzneibuch aufgenommene Präparat ist das Dinatriumphosphat  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ .

**Eigenschaften.** Das officinelle Natriumphosphat kristallisiert in ziemlich großen, wasserhellen, monoklinen Säulen und Tafeln von mildem, kühlend-salzigem Geschmacke. (Abb. 22). Sie verwittern leicht an der Luft, ohne jedoch zu zerfallen, indem sie in die luftbeständige Verbindung  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  übergehen. Sie lösen sich nicht in Weingeist,

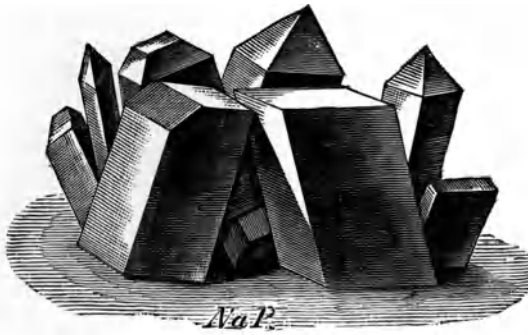
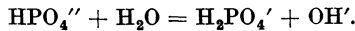
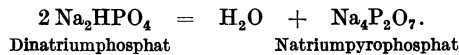


Abb. 22. Natriumphosphatkristalle, schiefrhombische Säulen und Tafeln.

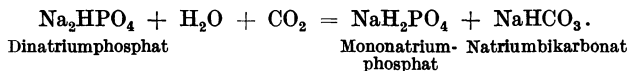
dagegen in etwa 6 T. Wasser von  $20^\circ$ ; die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Das zweite Wasserstoffatom der Phosphorsäure ist wenig dissoziiert, und deshalb tritt geringe Hydrolyse in wässriger Lösung ein gemäß der Ionen-Gleichung:



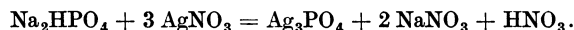
Beim Erwärmen auf etwa  $40^\circ$  schmelzen die Kristalle in ihrem Kristallwasser, bei  $100^\circ$  werden sie wasserfrei. Das wasserfreie Salz geht an der Luft unter Aufnahme von Wasser allmählich wieder in das Salz  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  über. Beim Erhitzen auf  $240^\circ$  entsteht Natriumpyrophosphat:



Aus Lösungen, die über  $30^\circ$  warm sind, kristallisiert das wasserärmere Salz  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ . In der Kälte dagegen kristallisiert immer das officinelle Salz mit  $12 \text{H}_2\text{O}$ . Da in dem Natriumphosphat des Handels häufig beide Salzarten mit wechselndem Verhältnis zugegen sind, so erklären sich hierdurch die abweichenden älteren Angaben über die Löslichkeit des Natriumphosphates in Wasser. — Aus der Luft ziehen die Kristalle Kohlendioxyd an unter Bildung von Natriumbikarbonat und Mononatriumphosphat:



Die wässrige Lösung des Dinatriumphosphates gibt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , wobei die Flüssigkeit infolge des Freiwerdens von Salpetersäure zugleich saure Reaktion annimmt:



Wenn das Salz durch Glühen in Natriumpyrophosphat umgewandelt worden ist, so gibt seine wässrige Auflösung mit Silbernitrat einen rein weißen Niederschlag von Silberpyrophosphat  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , ohne daß die Flüssigkeit sauer wird.

**Prüfung.** Die Identität des Präparates ergibt sich aus der gelben Flammenfärbung und dem Eintreten eines gelben Niederschlages in der wässrigen Lösung auf Zusatz von Silber-



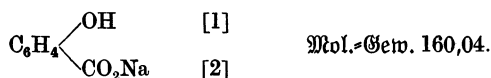
nitrat. Der gelbe Niederschlag ist sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniakflüssigkeit löslich. Bräunt sich der Niederschlag beim Erwärmen der Flüssigkeit, so kann phosphorig-saures Salz zugegen sein. Phosphorige Säure geht leicht unter Sauerstoffaufnahme in Phosphorsäure über und wirkt daher als Reduktionsmittel (Abscheidung von Silber).

Zu den Reinheitsprüfungen ist folgendes zu bemerken: Zum Nachweis von Kaliumsalzen ist die Flammenfärbungsprobe durch die Natriumkobaltinitritprobe ersetzt worden (Erläuterung siehe unter *Natrium bicarbonicum*). Die Prüfung auf Arsenverbindungen wird mit Natriumhypophosphitlösung ausgeführt. Das Schwefelwasserstoffwasser ist bei der Prüfung auf Schwermetallsalze durch Natriumsulfidlösung ersetzt worden.

**Aufbewahrung.** Da das officinelle Natriumphosphat leicht verwittert, so bewahrt man es in nicht zu großen, weithalsigen, aber gut verstopften Glasgefäßen an einem kühlen Orte auf. Bei dieser Aufbewahrung, besonders in ganz gefüllten Gefäßen, findet auch innerhalb längerer Zeit Verwittern nicht statt.

**Anwendung.** Natriumphosphat gehört zu den abführenden Salzen (s. b. Magnesium sulfuricum); die Wirkung ist mild, der Geschmack nicht so unangenehm wie bei den anderen Abführsalzen.

## Natrium salicylicum — Natriumsalicylat.



Weiße, geruchlose, kristallinische Schüppchen oder Nadeln von süßsalzigem Geschmacke. Natriumsalicylat löst sich in etwa 1 Teil Wasser und in 6 Teilen Weingeist.

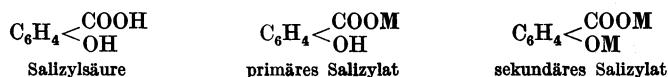
Beim Erhitzen in einem Probierrohr entwickelt Natriumsalicylat weiße, nach Phenol riechende Dämpfe und gibt einen kohlehaltigen, mit Säuren aufbrausenden, die Flamme gelb färbenden Rückstand. Die wässrige Lösung (1 + 9) scheidet nach Zusatz von Salzsäure weiße, in Äther leicht lösliche Kristalle ab. Selbst eine stark verdünnte wässrige Lösung (1 + 999) wird durch Eisenchloridlösung violett gefärbt.

Die wässrige Lösung (1 + 4) muß klar und farblos oder doch nahezu farblos sein; sie darf sich nach einigem Stehen höchstens schwach färben und darf Lackmuspapier nur schwach röten, aber nicht bläuen (Natriumcarbonat). 0,5 g Natriumsalicylat müssen sich in 5 ccm Schwefelsäure ohne Aufbrausen (Kohlensäure) und nahezu ohne Färbung (fremde organische Stoffe) lösen. Die wässrige Lösung (1 + 19) darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch durch 1 ccm Ammoniumoxalatlösung (Kalziumsalze) verändert werden. 2 ccm der wässrigen Lösung (1 + 19) dürfen nach Zusatz von 3 ccm Weingeist und 6 Tropfen Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden (Salzsäure).

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

*Neben Schuppen sind auch Kristallnadeln zugelassen. Die Reinheitsprüfungen wurden etwas verschärft. Nunmehr vor Licht geschützt aufzubewahren.*

**Chemie.** Die Salizylsäure bildet zwei Reihen von Salzen, indem nicht bloß das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe, sondern unter bestimmten Bedingungen auch das der Hydroxylgruppe durch Metalle ersetzt werden kann. Man unterscheidet die Salze der beiden Reihen als primäre und sekundäre.



Die wichtigeren sind die primären Salze. Diese entstehen durch Neutralisieren der Salizylsäure mit den Carbonaten der betreffenden Metalle, während die sekundären Salze durch Sättigung der Salizylsäure mit ätzenden Alkalien oder ätzenden alkalischen Erden im Überschuß gebildet werden.

Die sekundären Salze sind im allgemeinen schwerer löslich als die primären, auch weniger haltbar als diese und überhaupt weniger gut charakterisiert. — Das officinelle Natriumsalicylat ist das primäre Salz  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{COONa}$ ; es wird durch Sättigen der Salizylsäure mit Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat erhalten.

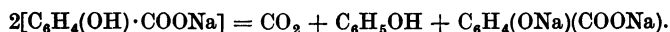
**Darstellung.** Um ein schönes Natriumsalicylat zu gewinnen, sind nachfolgende Bedingungen zu erfüllen: Die Salizylsäure muß von Kresotinsäure möglichst frei sein, da die Salizylsäure schon bei einem Gehalt von 5 Prozent Kresotinsäure kein kristallisierendes Natrium-

salz mehr liefert. Das Natriumkarbonat muß eisenfrei sein, ebenso das benutzte Filtrierpapier, weil Eisensalze mit Salizylsäure gefärbte Verbindungen liefern. Ferner darf die Neutralisation der Salizylsäure nur so weit getrieben werden, daß eine schwach saure Lösung resultiert, weil die Alkalisalze der Salizylsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und sich dabei braun färben. Endlich sind alle Operationen schnell hintereinander auszuführen, um die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf das Salz möglichst abzukürzen. Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände verfährt man wie folgt:

Man mischt in einer Reibschale oder Porzellanschale 10 T. Natriumbikarbonat mit 16,5 T. Salizylsäure und fügt unter Umrühren in kleinen Anteilen etwa 10 T. Wasser hinzu. Unter lebhaftem Aufschäumen erfolgt nun die Salzbildung. Wenn die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man die Mischung zur Verjagung der gelösten Kohlensäure auf dem Wasserbade. Falls die erwärmte Lösung nicht deutlich sauer reagiert, muß sie mit Salizylsäure angesäuert werden. Hierauf trocknet man die saure Lösung bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur möglichst rasch ein und kristallisiert den Salzurückstand aus 100—120 T. Weingeist von 96 Prozent in der Wärme um. Die Mutterlaugen werden durch Tierkohle entfärbt und liefern dann beim Konzentrieren neue Mengen von farblosem Natriumsalizylat, oder man benutzt sie zum Umkristallisieren einer neu angesetzten Portion.

Die Darstellung im Apothekenlaboratorium ist nicht lohnend, aber als lehrreich zu empfehlen.

**Eigenschaften.** Das aus Weingeist kristallisierte Natriumsalizylat bildet farblose, seidenglänzende Schüppchen, die sich aus übereinander geschobenen Tafeln oder breiten Nadeln zusammensetzen. Durch Einwirkung von Licht und Luft (namentlich wenn diese ammoniakalisch ist) kann es rötliche bis bräunliche Färbung annehmen; ein geringer Gehalt an freier Salizylsäure verhindert die Färbung. Natriumsalizylat löst sich in etwa gleichen Teilen Wasser oder in 6 T. Weingeist zu schwach sauer reagierenden Flüssigkeiten. Beim Erhitzen über 200° hinaus entweichen Phenol und Kohlendioxyd, und es bleibt das sekundäre Salz zurück



Beim Verbrennen des Salzes hinterbleiben etwa 33,1 Prozent Natriumkarbonat.

Löst man äquimolekulare Mengen Salizylsäure und Natriumsalizylat in Weingeist und konzentriert, so erhält man harte Kristalle eines übersauren Salzes  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ , die von viel Wasser wieder in Salizylsäure und Natriumsalizylat zerlegt werden.

Aus der nicht zu stark verdünnten Lösung des Natriumsalizylates (also z. B. 1 : 100) wird durch Salzsäurezusatz Salizylsäure in Form von nadelförmigen Kristallen abgeschieden, die in Äther leicht löslich sind. — Die wässrige und weingeistige Lösung wird noch in sehr starker Verdünnung (z. B. 1 : 1000) durch Ferrichloridlösung blaviolett gefärbt.

**Prüfung.** Die Identität des Natriumsalizylates ergibt sich aus den oben erwähnten Eigenschaften. Für die Reinheit ist es wesentlich, daß das Salz ungefärbt ist und sich für die Dauer so hält, daß es leicht, klar und ohne Färbung im Wasser löslich ist, und daß es milde süßlich schmeckt. Das Arzneibuch läßt noch auf Natriumkarbonat, organische Verunreinigungen, Kalziumsalze, Schwermetalle, Schwefelsäure und Salzsäure prüfen. — Bei der Prüfung auf Salzsäure würde durch das Ansäuern mit Salpetersäure Salizylsäure ausfallen, was aber durch den vorgeschriebenen Weingeistzusatz vermieden wird.

**Aufbewahrung.** Da Luft und Licht die Färbung des Natriumsalizylates begünstigen, so ist nunmehr Lichtschutz vorgeschrieben worden. Lösungen von Natriumsalizylat soll man nicht lange vorrätig halten, da diese häufig — wahrscheinlich durch Abgabe von Alkali aus dem Glase — Färbung annehmen.

**Anwendung** s. b. Acidum salicylicum.

## Natrium sulfuricum — Natriumsulfat.

### Glauberſalz.

Syn.: Sal mirabile Glauberi.



Farblos, verwitternde, beim Erwärmen leicht im Kristallwasser schmelzende Kristalle. Natriumsulfat löst sich in etwa 2 Teilen Wasser von 20° und in etwa 0,6 Teilen siedendem Wasser; in Weingeist ist es unlöslich.

Beim Erhitzen am Platindrahte färbt es die Flamme gelb. Die wässrige Lösung gibt mit Bariumnitratlösung einen weißen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag.

Ein Gemisch von 1 g zerriebenem Natriumsulfat und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf Lackmuspapier nicht röten (saures Natriumsulfat) und weder durch Silbernitratlösung (Salzsäure), noch nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Natriumphosphatlösung (Kalzium-, Magnesiumsalze) verändert werden. Die wässrige Lösung (1 + 19) darf nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrozyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze). Wird die wässrige Lösung (1 + 19) mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so darf die Lösung nicht entfärbt werden (schweflige Säure, salpetrige Säure).

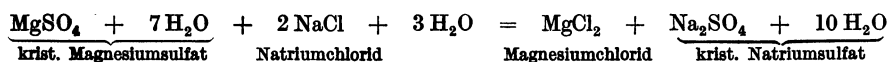
Wird Natriumsulfat zu Pulvermischungen verordnet, so ist getrocknetes Natriumsulfat zu verwenden.

*Die Löslichkeitsangaben haben eine Änderung erfahren. Die Prüfung auf Salzsäure wurde etwas abgeschwächt und die Prüfungen auf schweflige Säure und salpetrige Säure wurden neu aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Natriumsulfat kommt in China natürlich vor und war dort schon im 8. Jahrhundert bekannt. In Europa wurde es 1658 von Glauber aus Schwefelsäure und Kochsalz dargestellt und wegen seiner milden Wirkung als „Wundersalz“, Sal mirabile, empfohlen. — Aus Salzsolen wurde es seit 1767 in Friedrichshall gewonnen.

**Vorkommen.** In der Natur findet man es häufig kristallisiert in Begleitung von Steinsalz und Gips. Ferner findet es sich in größeren und kleineren Mengen in vielen Mineralwässern, in den Salzsolen, im Meerwasser, in dem Wasser mehrerer Seen des südlichen Rußlands. An einigen Orten wittert es aus der Erde. Im wasserfreien Zustande bildet es ein Mineral, den Thenardit, wasserhaltig den Mirabilit, mit Kalziumsulfat gepaart den Glauberit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CaSO}_4$ ). Im Ebrotale (Spanien) gibt es bedeutende Lager wasserhaltigen Natriumsulfates zwischen Schichten von Ton und Gips.

**Darstellung.** Natriumsulfat wird als Nebenprodukt bei sehr vielen chemischen Prozessen gewonnen. Die Bedeutung des Natriumsulfates als Durchgangsmaterial bei dem Leblanc-Soda-prozeß ist dort schon besprochen worden. In geringerer Menge erhält man es als Nebenprodukt bei der Destillation der Salpetersäure aus Natronsalpeter. In großen Mengen, und zwar in kristallisiertem, wasserhaltigem Zustande gewinnt man es in Staßfurt durch Umsetzung von Magnesiumsulfat mit Natriumchlorid in der Kälte:



Da diese Umsetzung nur in der Kälte erfolgt, so geschieht die Darstellung nach diesem Verfahren entweder in der kalten Jahreszeit oder unter Anwendung künstlicher Kälte.

Das zum medizinischen Gebrauche bestimmte kristallisierte Natriumsulfat wird gewonnen, indem man das rohe wasserfreie oder das kristallisierte Natriumsulfat des Handels in Wasser löst und die bei 30° gesättigte, filtrierte Lösung zur Kristallisation bringt. Bewegt man die filtrierte Lösung während des Erkaltens durch Umrühren, so erhält man das Salz in kleinen Kristallen (sog. Bittersalzform).

**Handelsware.** Im Handel unterscheidet man 1. rohes, 2. zweimal gereinigtes und 3. reines Glaubersalz. Die letzte Sorte ist die officinelle. Das im Handel als kalziniertes Glaubersalz vorkommende wasserfreie Natriumsulfat wird in der Technik, z. B. bei der Glasfabrikation, verwendet.

**Eigenschaften.** Das officinelle Natriumsalz enthält 10 Mol Kristallwasser und kristallisiert in großen, durchsichtigen Kristallen des monoklinen Systems. Der Geschmack ist bittersalzig, kühlend. In Weingeist ist das Salz so gut wie unlöslich, ziemlich leicht löslich ist es in Wasser.

Das Dekahydrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  löst sich bei 10° zu 8,2, bei 20° zu 16,1, bei 30° zu 28,9 auf 100 g Wasser. Bei 32,38° schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser unter Ausscheidung des wasserfreien Sulfats, Thenardit genannt. Dieses löst sich bei 35° zu 33,1, bei 70° zu 30,7, bei 100° zu 29,9 in 100 g Wasser, so daß die Löslichkeit vom Umwandlungspunkt 32,38° an mit steigender Temperatur abnimmt, während sie vor dem Umwandlungspunkt mit der Temperatur steigt.

Dieses früher rätselhafte Verhalten beruht darauf, daß für die Löslichkeit nicht die chemischen Moleküle allein maßgebend sind, sondern daß die besondere physikalisch-kristallo-

graphische Beschaffenheit des Bodenkörpers im Wechselumsatz mit dem nicht dissoziierten Salzteil der Lösung die Konzentration der gesättigten Lösung bestimmt. In diesem Sinne sind Glaubersalz,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , und Thenardit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ohne Wasser verschiedene Stoffe, die ihre gesonderte Löslichkeit besitzen. Nur bei dem Umwandlungspunkt sind beide gleich löslich. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch bei anderen Stoffen, die mit verschiedenem Wassergehalt kristallisieren können, aber auch, abgesehen von den Hydraten, stets dann, wenn der Bodenkörper unter der Lösung während des Temperaturanstieges sich irgendwie physikalisch kristallographisch verändert.

Diese verwickelten Löslichkeitsverhältnisse des Natriumsulfates lassen sich am leichtesten an Hand der Löslichkeitskurven verstehen. Trägt man in einem Koordinatensystem auf der Ordinate die Konzentration, d. h. die Gramm Natriumsulfat, die in 100 g Wasser gelöst sind, auf der Abszisse die Temperatur auf, so erhält man drei verschiedene Löslichkeitskurven, die drei verschiedenen Formen des Salzes entsprechen, dem wasserfreien Salz, das nur bei höherer Temperatur beständig ist, dem gewöhnlichen Glaubersalz mit  $10 \text{H}_2\text{O}$  bei mittleren Temperaturen und einem unbeständigen Salze mit  $7 \text{H}_2\text{O}$ , das man bei niedriger Temperatur

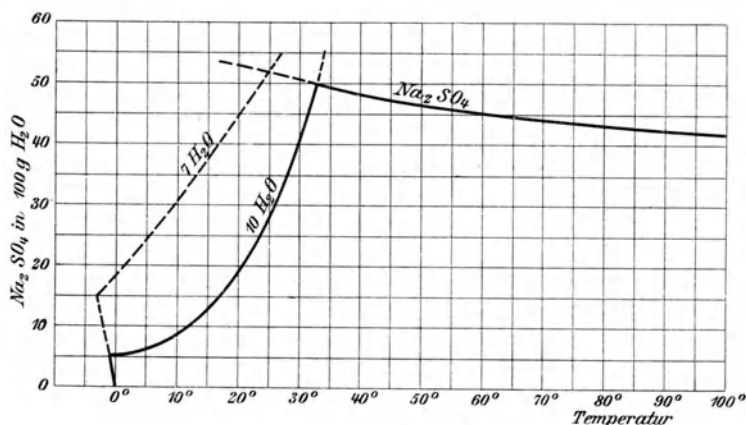


Abb. 23.

erhalten kann. Wie aus Abb. 23 ersichtlich ist, nimmt die Löslichkeit des  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , von dem sich bei  $0^\circ$  nur 5 Prozent lösen, mit steigender Temperatur sehr bald zu. Bei  $32,38^\circ$  ist die Lösung in bezug auf dieses Salz gesättigt. Erwärmt man Glaubersalz bis zu dieser Temperatur, so tritt scheinbar Schmelzung ein. In Wirklichkeit ist dieser Vorgang kein eigentlicher Schmelzprozeß, denn es entsteht wasserfreies Salz und daneben eine Lösung, die für wasserfreies Salz und für das Dekahydrat gesättigt ist.

Oberhalb  $32^\circ$  ist nur das wasserfreie Salz beständig; aus seiner Löslichkeitskurve ersieht man, daß das Salz seine Löslichkeit mit steigender Temperatur vermindert, daß es sich also aus seiner gesättigten Lösung beim Erwärmen abscheiden muß. Auch unterhalb  $32^\circ$  läßt sich die Linie des wasserfreien Salzes verfolgen, doch sind dann diese Lösungen in bezug auf das gewöhnliche Glaubersalz mit  $10 \text{H}_2\text{O}$  übersättigt, und man kann sie nur herstellen, wenn man die Gegenwart dieses Salzes peinlichst vermeidet. Dies gelingt, wenn man Staub, der immer Natriumsulfatkeime enthält, durch einen das Gefäß verschließenden Wattebausch fernhält. Ein kleiner Natriumsulfatkeim, schon 1 Milliontel Milligramm genügt, um eine solche übersättigte Lösung zum Kristallisieren zu bringen.

Kühlt man eine übersättigte Lösung von Glaubersalz bis auf etwa  $5^\circ$  ab, so scheidet sich das Salz mit  $7 \text{H}_2\text{O}$  aus. Aus der Abbildung läßt sich erkennen, daß die Löslichkeitskurve für dieses Salz oberhalb der Linie des Salzes mit  $10 \text{H}_2\text{O}$  liegt, daß also die mit dem Salz  $7 \text{H}_2\text{O}$  gesättigten Lösungen in bezug auf das Salz  $10 \text{H}_2\text{O}$  immer übersättigt sind. Bringt man in eine solche Lösung einen Keim von Glaubersalz, so scheidet sich das Salz mit  $10 \text{H}_2\text{O}$  so lange aus, bis die Lösung daran nicht mehr übersättigt ist. Dadurch wird sie aber ungesättigt an dem Salze mit  $7 \text{H}_2\text{O}$ , dieses wird sich also wieder lösen und dann als  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$  wieder ausfallen, bis sich überhaupt nur noch dieses Salz in Lösung befindet. Dieser Vorgang ist ein treffliches Beispiel für die allgemeine Regel von dem Erstauftreten der unbeständigen Formen.

Interessant ist auch das Verhalten des kristallisierten Natriumsulfats gegen Entwässerungsmittel. Bekanntlich verwittert es sehr leicht. Rakusin (Zeitschr. angew. Chem. 1927) hat festgestellt, daß ein kalter Luftstrom in einigen Tagen zur völligen Entwässerung führt, trockne warme Luft oder absoluter Alkohol bewirken die Entwässerung bereits in einigen Stunden. Während getrocknetes Natriumsulfat vielfach zum Trocknen ätherischer bzw. petrolätherischer Lösungen mit Erfolg verwendet wird, kann man hochgrädigen Alkohol damit nicht entwässern.

**Prüfung.** Als Identitätsreaktion führt das Arzneibuch die gelbe Flammenfärbung und den Nachweis des Sulfations durch Bariumnitrat an. Von Verunreinigungen ist zu prüfen auf: Arsenverbindungen, Natriumbisulfat, Schwermetallsalze, Magnesium- und Kalziumsalze, Chloride, Eisenverbindungen, Sulfite und Nitrite. Zu den Prüfungen ist eine gute Durchschnittsprobe zu verwenden.

Die Prüfung auf Arsenverbindungen ist mit 1 g zerriebenen (ungetrocknetem) Natriumsulfat und 3 cem Natriumhypophosphitlösung auszuführen. Bei der Silbernitratprobe auf Chloride ist der Zusatz „innerhalb 5 Minuten“ gestrichen worden. Auf Schwermetallsalze wird mittels Natriumsulfidlösung geprüft, und bei der Prüfung auf Eisensalze ist die wässrige Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure anzusäuern.

Das Arzneibuch läßt Natriumsulfat nicht auf Selenverbindungen prüfen, obwohl diese Prüfung bei Schwefelsäure vorgesehen ist. Meyer hat (Pharm. Ztg. 1928) selenhaltiges Natriumsulfat im Handel angetroffen, und zwar lag das Selen als Natriumselenat vor und konnte beim Arsennachweis nicht festgestellt werden. Er gibt mehrere Methoden zum Nachweis solcher Selenverunreinigungen an, von denen die folgende hier mitgeteilt sei:

„1 g Substanz wird in 15 cem Schwefelsäure gelöst bzw. damit angeschüttelt und schwach — auf zirka 30° C — erwärmt. Auf Zusatz von einigen Körnchen Codeinum phosphoricum zur Hälfte der Lösung darf nach wiederholtem Schütteln auch in der Wärme eine Grünfärbung nicht entstehen; auf Zusatz einer Spur Kalziumkarbid zur anderen Hälfte darf keine Rotfärbung eintreten.“

Wird Natriumsulfat zu Pulvermischungen verordnet, so ist getrocknetes Natriumsulfat zu verwenden, unbeschadet des Umstandes, daß das getrocknete Salz 50 Prozent Wasser verloren hat und sein Gehalt an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entsprechend höher ist.

**Aufbewahrung.** Mit Rücksicht darauf, daß das Glaubersalz in trockener Luft sehr leicht verwittert, bewahrt man das reine Salz in gut verschlossenen steinernen oder gläsernen Töpfen in schattigen kühlen Räumen, größere Vorräte in dichten Fässern im Keller auf.

Über **Anwendung** und Wirkungsweise des Glaubersalzes s. bei Magnesium sulfuricum; Natriumsulfat ist stark wirksam, aber weniger als Bittersalz.

## Natrium sulfuricum siccatum

### Getrocknetes Natriumsulfat.

#### Natrium sulfuricum siccum.

Gehalt mindestens 88,6 Prozent wasserfreies Natriumsulfat.

Natriumsulfat wird gröblich zerkleinert, in dünner Schicht ausgebreitet und, vor Staub geschützt, einer 25° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt, bis es fast vollständig verwittert ist, dann bei 40° bis 50° unter zeitweiligem Durchrühren getrocknet, bis es die Hälfte seines ursprünglichen Gewichts verloren hat. Hierauf wird es durch ein Sieb geschlagen.

Weißes, mittelfeines, lockeres Pulver, das beim Drücken nicht zusammenballt.

Hinsichtlich seiner Reinheit muß es den an Natriumsulfat gestellten Anforderungen genügen; für die Prüfungen sind die dort angegebenen Gewichtsmengen Natriumsulfat auf die Hälfte herabzusetzen.

1 g getrocknetes Natriumsulfat darf beim schwachen Glühen höchstens 0,114 g an Gewicht verlieren.

In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

*Geändert wurde die Bezeichnung.*

Das in großen Kristallen angeschossene Natriumsulfat enthält 55,76 Prozent Wasser, das schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft verdunstet. Die Kristalle zerfallen dabei in weißes Pulver. Da die Kristalle schon bei einer Temperatur von 32° schmelzen und das getrocknete Salz in feuchter Luft wieder Feuchtigkeit aufnimmt, so ist hier das unter *Natrium*

*carbonicum siccatum* Gesagte zu berücksichtigen. Zu einer nicht eiligen Darstellung des Salzpulvers sammelt man in einem weitmaschigen Durchschlage die größeren Kristalle, zerkleinert sie in einem Porzellanmörser, bestimmt ihr Gewicht in einem tarierten Papierbeutel, läßt diesen mit Inhalt 8 Tage an einem Orte von mittlerer Temperatur (16—18°) liegen, bringt ihn dann nach dem Durchschütteln an einen etwa 25—30° warmen Ort und prüft nach zwei Tagen täglich das Gewicht, bis dieses die Hälfte des ursprünglichen erreicht hat. Dann wird das Pulver zerrieben, durch ein mittelfeines Sieb geschlagen und in dicht geschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt.

Das Präparat, das 88,6 Prozent  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 11,4 Prozent  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, würde der Formel  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Da ein solches Hydrat des Natriumsulfates unbekannt ist, entspricht das getrocknete Natriumsulfat keinem definierten Hydrat.

Das getrocknete Natriumsulfat ist stets dann zu dispensieren, wenn zu Pulvermischungen (oder Pillen) *Natrium sulfuricum*, auch ohne den Zusatz „*siccatum*“ verordnet ist, und zwar in der vorgeschriebenen Menge ohne Rücksicht auf den fehlenden Wassergehalt.

Das getrocknete Salz zieht Feuchtigkeit aus der Luft nur dann an, wenn deren Wassergehalt sehr hoch ist. Immerhin empfiehlt es sich, es in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

## Natrium thiosulfuricum — Natriumthiosulfat.

Syn.: Natrium subsulfurosum. Natrium hyposulfurosum.



Farb- und geruchlos, bei etwa 50° im Kristallwasser schmelzende Kristalle. Natriumthiosulfat löst sich in etwa 1 Teil Wasser.

Beim Erhitzen am Platinbraute färbt Natriumthiosulfat die Flamme gelb. Die wässrige Lösung entwickelt nach Zusatz von Salzsäure schweflige Säure; nach einiger Zeit tritt eine Trübung der Lösung durch ausgeschiedenen Schwefel ein. Fügt man zur wässrigen Lösung tropfenweise Eisenchloridlösung, so entsteht eine dunkelviolette Färbung, die beim Umschütteln allmählich wieder verschwindet.

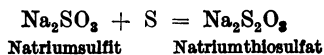
Die wässrige Lösung (1 + 19) darf weder durch Ammoniumoxalatlösung (Kalziumsalze) getrübt, noch durch 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung (Alkalikarbonate) rot gefärbt, noch durch 5 Tropfen Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) innerhalb 3 Minuten verändert werden. In der wässrigen Lösung (1 + 19) darf 1 Tropfen Silbernitratlösung nach sofortigem Umschütteln keine braune oder schwarze Fällung hervorrufen (Sulfide). Wird die wässrige Lösung (1 + 19) mit Jodlösung bis zur bleibenden schwach gelblichen Färbung versetzt, so darf die Flüssigkeit Lackmuspapier nicht röten (schweflige Säure).

Die Fassung einiger Reinheitsprüfungen wurde verbessert, die Prüfung auf Schwefelsäure wenig verschärft.

**Geschichtliches.** Das Natriumthiosulfat wurde 1799 von Chaussier entdeckt.

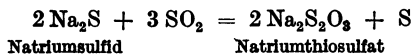
**Bildung und Darstellung.** Die Salze der Thioschwefelsäure entstehen nach verschiedenen Bildungsweisen:

1. Durch Kochen von schwefligsauren Salzen mit Schwefel, wobei der Schwefel in ähnlicher Weise unter Bildung von Thiosulfaten aufgenommen wird, wie die schwefligsauren Salze Sauerstoff addieren unter Bildung von schwefelsauren Salzen:



Durch diese Entstehungsweise ist die Bezeichnung „Thiosulfat“ gerechtfertigt; man drückt in der Sprache der Chemie mit der Vorsilbe „Thio“ allgemein aus, daß Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

2. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung eines Metallsulfides, wobei Schwefel abgeschieden wird, z. B.:



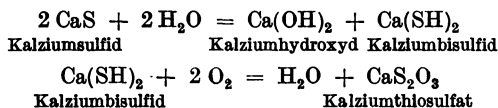
Die Darstellung des kristallisierten Natriumthiosulfates erfolgt fabrikmäßig:

a) Man kocht Schwefel mit Natronlauge, leitet in die Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S}$  enthaltende, gelb gefärbte Lauge so lange Schwefeldioxyd ein, bis sie farblos geworden ist und bringt die filtrierte Lösung zur Kristallisation (siehe Gleichung unter Nr. 2).

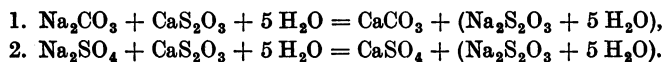
b) Man kocht die wässrige Lösung von neutralem Natriumsulfit mit Schwefel und bringt das Filtrat zur Kristallisation (siehe Gleichung unter 1).

c) Die größten Mengen werden bei Verarbeitung der Sodarückstände nach dem Leblancschen Prozeß gewonnen.

Läßt man die aus Kalziumpulid und Kalziumoxyd bestehenden Rückstände vom Leblancprozeß einige Zeit unter bisweiligem Befeuchten an der Luft liegen, so entsteht Kalziumthiosulfat:



Man laugt dieses mit Wasser aus, setzt die Lauge mit der berechneten Menge Natriumkarbonat oder Natriumsulfat um und bringt die durch Absetzen oder Filtration vom ausgeschiedenen Kalziumkarbonat oder Kalziumsulfat getrennte Lösung zur Kristallisation:



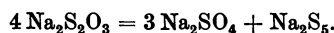
3. Besonders übersichtlich ist die Entstehung von Natriumthiosulfat aus einer Mischung von Sulfit und Sulfid unter der Einwirkung von Jod:



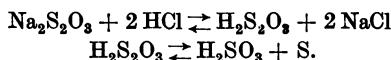
weil sich hieraus die Konstitution unmittelbar ergibt.

**Eigenschaften.** Natriumthiosulfat kristallisiert aus Wasser in Form großer, farbloser, etwas feucht anzufühlender, monokliner Prismen der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , die in gleichen Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich sind. Die wässrige Lösung schmeckt salzig und schwach bitter.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das kristallisierte Natriumthiosulfat beständig; erst von  $33^\circ$  an beginnt ein Teil seines Kristallwassers zu entweichen; bei etwa  $50^\circ$  schmilzt es in seinem Kristallwasser und bei  $100^\circ$  kann das Salz ohne Zersetzung völlig wasserfrei erhalten werden. Bei höherer Temperatur zerfallen die Kristalle in Natriumsulfat und Natriumpentasulfid:



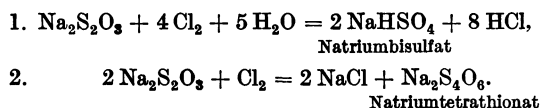
Durch Zusatz von Säuren zu einer Lösung von Natriumthiosulfat wird die Thioschwefelsäure frei, aber sie zerfällt sofort:



Lösungen von Natriumthiosulfat werden auch schon durch das Kohlendioxyd der Luft langsam zersetzt. Der Vorgang ist umkehrbar, und deshalb kann man die Beständigkeit der Lösung dadurch steigern, daß man ihr vorher einen Sulfitzusatz gibt, der das Gleichgewicht zugunsten des Thiosulfates verschiebt. Der Schwefel fällt aus verdünnten angesäuerten Lösungen des Salzes nicht sofort aus, weil sich vorübergehend eine übersättigte Lösung bildet.

Infolge des Freiwerdens von schwefliger Säure wirkt Natriumthiosulfat als Reduktionsmittel, von besonderer Wichtigkeit ist die Reduktion der Halogene:

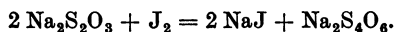
Chlor und Natriumthiosulfat wirken in folgender Weise aufeinander ein:



Auf der unter 1. angegebenen Reaktion beruht die Anwendung des Natriumthiosulfates (als Antichlor) zur Entfernung der letzten Chlorreste aus den mit Chlor gebleichten Zeugstoffen.

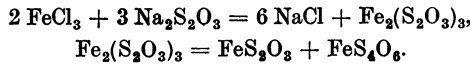
Brom wirkt in gleicher Weise wie das Chlor auf Natriumthiosulfat ein.

Jod reagiert mit Natriumthiosulfat nur unter Bildung von Natriumtetrathionat:

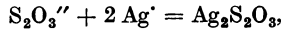


Diese Gleichung ist die Grundlage für die Bestimmung von freiem Jod in der Maßanalyse mit Hilfe einer eingestellten Lösung von Natriumthiosulfat. Das Verschwinden der Farbe zeigt das Ende der Reaktion an.

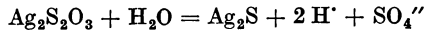
Fügt man zu einer Thiosulfatlösung tropfenweise eine Ferrisalzlösung, so entsteht eine dunkelviolette Färbung von Ferrithiosulfat  $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ . Die Färbung verschwindet bald, indem farbloses Ferrothiosulfat  $\text{FeS}_2\text{O}_3$  und Ferrotetrathionat entstehen:



**Prüfung.** Die Reinheitsprüfungen erstrecken sich auf Kalziumsalze, Alkalikarbonate, Sulfide, Sulfate und Sulfite. Den Angaben des Arzneibuches ist folgendes hinzuzufügen: Die wässrige Lösung des Natriumthiosulfates reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, eine Rötung von Phenolphthalein tritt aber bei reinem Salz nicht auf. — Silbernitrat fällt weißes Silberthiosulfat:

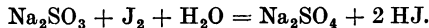


das im Überschuß von Natriumthiosulfat sich wieder löst (Bildung eines komplexen Silberthiosulfations). Da das Silberthiosulfat wenig beständig ist und in der Wärme infolge Überganges in Silbersulfid:

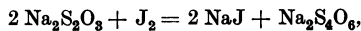


rasch schwarz wird, ist die Prüfung auf Sulfide bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen.

Am wichtigsten ist die Prüfung auf Sulfit. (Ein Zusatz von Sulfit verhindert die Zersetzung des Thiosulfats durch die Kohlensäure der Luft, siehe oben.) Durch Jodlösung werden Sulfite zu Sulfaten oxydiert unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoff, der die saure Reaktion bedingt:



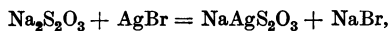
**Anwendung.** Wissenschaftliche Bedeutung hat das Natriumthiosulfat wegen seiner quantitativen Umsetzung mit Jod im Sinne der Gleichung:



wobei Natriumtetrathionat entsteht und die äquivalente Menge Jod entfärbt wird. Hiervon macht man in der Maßanalyse bei der Bestimmung oxydierender Stoffe, die in saurer Lösung Jod frei machen, vielfach Gebrauch, indem man aus dem Verbrauch an Thiosulfat auf die Menge des Jods und weiterhin auf den Oxydationswert der betreffenden Substanz zahlenmäßig schließt.

In der Bleicherei gebraucht man das Natriumthiosulfat als „Antichlor“ zur Entfernung der hartnäckig im Gewebe haftenden Mengen Chlor oder unterchloriger Säure, um eine nachträgliche Zerstörung der Faser zu verhindern. Aus diesem Grunde benutzt man es auch zum Entfernen von Jodflecken von der Haut und aus Wäschestücken.

In der Photographie dient es als „Fixiersalz“ zum Lösen des nach dem Entwickeln noch vorhandenen Halogensilbers, damit nicht am Licht eine weitere Dunkelung der Platte durch Silberabscheidung erfolgt. Diese Wirkung auf Halogensilber verläuft nach der Gleichung:



wobei das Silbernatriumthiosulfat und aus diesem weiterhin das leicht lösliche Doppelsalz  $(\text{NaAgS}_2\text{O}_3)_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsteht.

Natriumthiosulfat wird medizinisch kaum mehr verwendet; in kleinen Mengen wird es zu dem officinellen Unguentum Kalii iodati zugesetzt, um freierwirdendes Jod zu binden. — Bei Blausäurevergiftung kann Natriumthiosulfat, wenn es sehr früh in 5 prozentiger Lösung subkutan oder intravenös gegeben wird, durch die Umwandlung in die ungiftige Sulfozyansäure rettend wirken.

## Nitroglycerinum solutum — Nitroglycerinlösung.

Syn.: Glonoin, Angioneurosin.

Gehalt 0,98 bis 1,02 Prozent Nitroglycerin ( $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ , Mol.-Gew. 227,06) und 99 Prozent Weingeist.

Klare, fast farblose Flüssigkeit, die beim Mischen mit dem gleichen Raumteil Wasser klar bleibt. Dichte 0,830 bis 0,834.

Werden etwa 2 ccm Nitroglycerinlösung in einem Schälchen auf dem Wasserbade verdampft, so hinterbleiben blige Tröpfchen, die, in eine etwa 10 cm lange, feine Glaskapillare eingefaugt, beim Einbringen in eine Flamme verpuffen.

5 ccm Nitroglycerinlösung müssen nach Zusatz von 1 Tropfen Normal-Nalilauge durch Phenolphthaleinlösung (freie Säuren) gerötet und dürfen nach Zusatz von 5 ccm Wasser durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) innerhalb 3 Minuten nicht verändert werden.

Wertbestimmung. Wird eine Mischung von 10 g Nitroglycerinlösung, 10 ccm weingeistiger  $1/2$ -Normal-Nalilauge, 50 ccm Wasser und 0,5 ccm konzentrierter Wasserstoffsuperoxyd-  
lösung



unter mehrfacher Umschütteln eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt und sodann nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert, so dürfen nicht mehr als 5,7 und nicht weniger als 5,5 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Gehalte von 0,98 bis 1,02 Prozent Nitroglycerin entspricht (1 ccm weingeistige  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge = 0,022706 g Nitroglycerin, Phenolphthalein als Indikator).

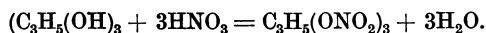
Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,1 g. Größte Tagesgabe 0,4 g.**

*Neu aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Das Nitroglycerin, oder wie es chemisch richtig zu bezeichnen ist, der Salpetersäureglyzerinester wurde im Jahr 1847 vom Sombroero entdeckt. Im Jahre 1862 nahm der Schwede Alfred Nobel die fabrikmäßige Herstellung auf, nach ihm hat das Präparat den Namen Nobels Sprengöl erhalten. Nobel war es auch, der die Aufsaugung des Nitroglycerins mit Kieselgur erfand, wodurch er dem Sprengstoff die außerordentlich große Empfindlichkeit gegen Stoß und Schlag nahm. Auch in den Arzneischatz hat das Nitroglycerin schon frühzeitig Eingang gefunden und zwar zum Teil unter den Synonymen Glonoin und Angioneurosin. Auch Trinitrin ist ein anderer Name für Nitroglycerin.

**Darstellung.** Die Herstellung erfolgt ausschließlich fabrikmäßig, und zwar durch Behandeln von Glycerin mit sogenannter Nitriersäure unter guter Kühlung. Nitriersäure ist ein Gemisch von 5 T. Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) und 3 T. Salpetersäure ( $d = 1,5$ ). Es werden also beide Säuren in möglichst wasserfreiem Zustande angewendet. Die Nitrierung verläuft nach folgender Gleichung



Das Endprodukt wird in Wasser eingegossen und durch mehrfaches Waschen mit Wasser oder auch Natriumkarbonatlösung entsäuert.

**Eigenschaften.** Nitroglycerin ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit vom spez. Gewicht  $d_{15} = 1,60$ . Es riecht süßlich aromatisch. In Wasser und Glycerin ist es fast unlöslich, in Weingeist löst es sich 1:10, in Äther, Chloroform, Essigsäure und Benzol leicht. Beim Abkühlen erstarrt es, ohne seine explosiven Eigenschaften zu verlieren, so daß gefrorenes Dynamit sogar gegen Schlag und Stoß wieder ebenso empfindlich ist wie die reine Flüssigkeit, weshalb man, wenn mit Frost zu rechnen ist, besondere Zusätze bei der Herstellung des Dynamits macht, um den Schmelzpunkt herabzusetzen. Als Schmelzpunkt werden für zwei verschiedene Modifikationen des Salpetersäureglyzerinesters  $2,5^\circ$  und  $13,3^\circ$  angegeben. Wird Nitroglycerin zur Explosion gebracht, so entstehen aus 1 g Substanz 6500 ccm gasförmiger Zersetzungsprodukte.

Die arzneiliche Anwendung findende 1prozentige Lösung ist nicht explosiv.

**Prüfung.** Zur Feststellung der Identität werden in der Literatur verschiedene Farbenreaktionen ange eben, die jedoch sämtlich nicht als für Salpetersäureglyzerinester spezifisch angesehen werden können. Das Arzneibuch läßt daher zur Identifizierung 2 ccm auf dem Wasserbade abdampfen, den öligen Rückstand in eine Glaskapillare aufziehen und darin durch Einführen in die Flamme zur Detonation bringen.

Die Prüfung auf freie Säure und auf schwefelsaure Salze ist aus dem Herstellungsgange begründet.

Die Gehaltsbestimmung wird durch Verseifen bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt. Der Verseifungsvorgang ist dabei nicht der zu erwartende, daß auf 1 Molekül Ester 3 Moleküle KOH verbraucht werden, wobei neben der Bildung von Kaliumnitrat das Glycerin regeneriert werden müßte. Vielmehr wird das Glycerin bei der Verseifung zu Ameisen- und Essigsäure, die ihrerseits natürlich ebenfalls Alkali binden, oxydiert, und ein Teil des Nitrates zu Nitrit reduziert. Der Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



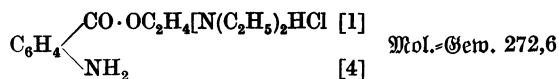
1 Molekül Nitroglycerin verbraucht also 5 Moleküle KOH, so daß 1 ccm weingeistiger  $\frac{1}{2}$  normaler Kalilauge, dem tausendsten Teile von  $\frac{1}{10}$  Molekül Nitroglycerin, also 0,022706 g entsprechen.

**Wirkung und Anwendung.** Das Glycerinnitrat wird wahrscheinlich im Darmkanal zu Nitrit reduziert. Seine Wirkung ist daher die allen Nitriten eigene, d. h. es wirkt erweiternd auf alle Gefäße der oberen Körperhälfte und wird bei allen Zuständen krampfhafter Gefäßverengung an Kopf, Hals, Brust und Bauch angewandt. — Auch nach Nitroglycerin kann es zur typischen Nitritvergiftung mit Methämoglobinämie, Narkose und Krämpfen kommen.

## Novocain hydrochloricum — Novokainhydrochlorid.

p-Aminobenzoyl-diäthylamino-äthanolhydrochlorid.

Novocain (E. B.).



Farb- und geruchlose Nadelchen von schwach bitterem Geschmacke, die auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervorrufen. Novokainhydrochlorid löst sich in 1 Teil Wasser und in 8 Teilen Weingeist. Die wässrige Lösung (1 + 9) verändert Lackmuspapier nicht  
Schmelzpunkt 156°.

3n je 1 cem der wässrigen Lösung (1 + 9) rufen Quecksilberchloridlösung einen weißen, Jodlösung einen braunen und Silbernitratlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einen weißen Niederschlag hervor. Kalilauge scheidet aus der wässrigen Lösung ein farbloses, bald kristallinisch erstarrendes Öl aus. Wird eine Lösung von 0,1 g Novokainhydrochlorid in 5 cem Wasser mit 2 Tropfen Salzsäure, darauf mit 2 Tropfen Natriumnitritlösung versetzt und die Mischung in eine Lösung von 0,2 g  $\beta$ -Naphthol in 1 cem Natronlauge und 9 cem Wasser eingetragen, so entsteht ein scharlachroter Niederschlag.

0,1 g Novokainhydrochlorid muß sich in 1 cem Schwefelsäure sowie in 1 cem Salpetersäure ohne Färbung lösen (fremde organische Stoffe).

0,2 g Novokainhydrochlorid dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

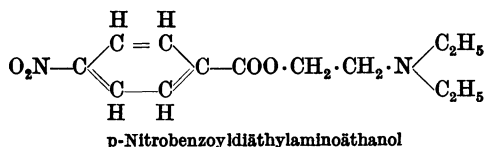
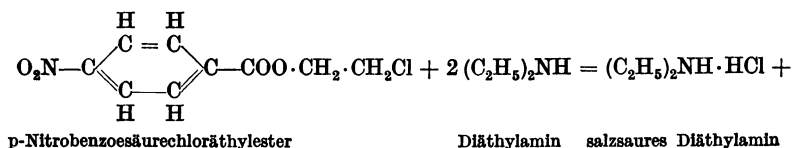
### Vorsichtig aufzubewahren.

Außer der Änderung der amtlichen Bezeichnung sind die Identitätsreaktionen und Reinheitsprüfungen vereinfacht worden. Die Löslichkeit in Weingeist wurde berichtigt.

**Geschichtliches.** Das Novokain wurde 1905 von A. Einhorn und E. Uhlfelder dargestellt und im gleichen Jahre auf Empfehlung von Braun in die Medizin eingeführt.

**Darstellung.** Zur Herstellung des Novokains sind eine ganze Anzahl von Darstellungsweisen geschützt worden. Man verfährt dazu z. B. folgendermaßen:

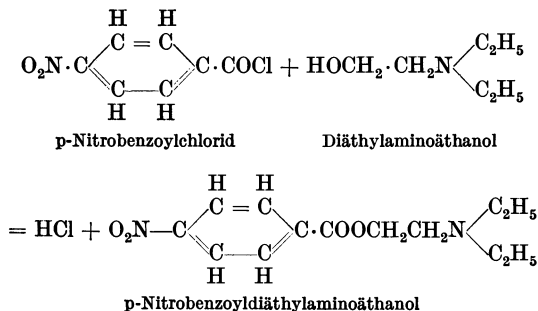
Erhitzt man 2 g p-Nitrobenzoesäurechloräthylester mit 2 g Diäthylamin 10 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 100°—120°, so erhält man eine von auskristallisiertem salzsaurem Diäthylamin durchsetzte ölige Masse, die man mit Wasser behandelt, wobei das überschüssige Diäthylamin in Lösung geht.



Das zurückbleibende Öl, den Diäthylaminoätholester der p-Nitrobenzoesäure, nimmt man in Äther auf, entzieht es diesem wieder durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure, fällt es dann mit Pottasche und nimmt abermals mit Äther auf. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt dann der Ester als dickflüssiges Öl, das bei starker Abkühlung erstarrt (D.R.P. 194748). Der p-Nitrobenzoesäurechloräthylester kann durch Erhitzen von Äthylenchlorhydrin  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{Cl}$  mit p-Nitrobenzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO} \cdot \text{Cl}$  auf 120—125° gewonnen werden.

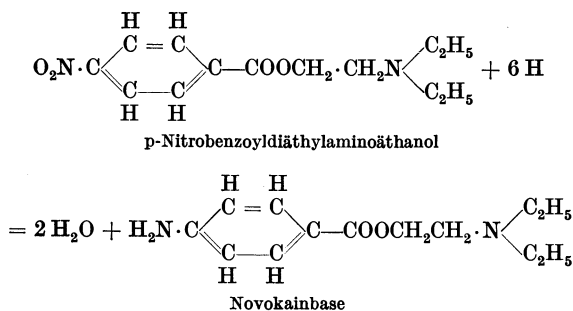
Am besten läßt sich dieser Ester erhalten, wenn man 12 g Diäthylaminoäthanol und 18 g p-Nitrobenzoylchlorid in Benzollösung zusammengibt. Dabei erwärmt sich die Masse von selbst, und es scheidet sich allmählich das salzsaure Salz des p-Nitrobenzoesäurediäthylaminoäthanol-

esters ab; um die Reaktion zu vervollständigen erwärmt man schließlich noch 2 Stunden auf dem Wasserbade, läßt dann erkalten und nimmt das Salz in Wasser auf.

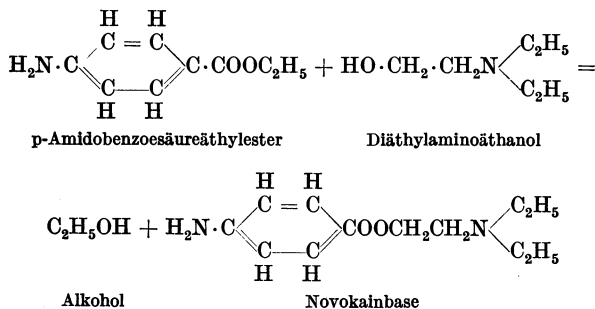


Aus der wässrigen Lösung isoliert man den Ester wie vorhin angegeben. Statt des p-Nitrobenzoylchlorids kann man auch p-Nitrobenzoesäureanhydrid und Diäthylaminoäthanol verestern (D.R.P. 179627).

Reduziert man den Nitroester mit Zinn und Salzsäure bei einer Temperatur von 40—50° und fügt zu der zuvor mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreiten Lösung Pottasche, so scheidet sich der p-Aminobenzoessäurediäthylaminoäthanoester, das Novokain in festem Zustande aus.



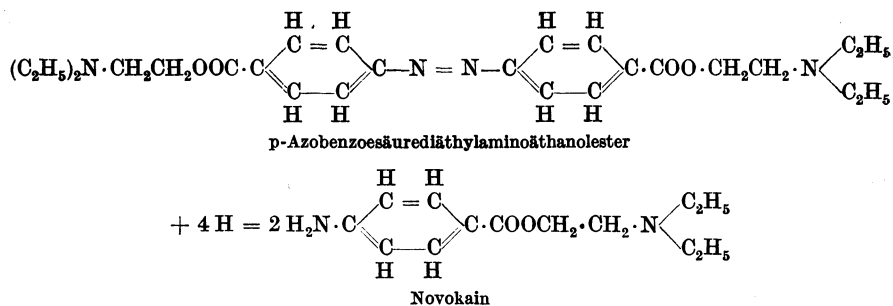
Ferner läßt sich p-Aminobenzoessäure unter dem Einflusse konzentrierter Mineralsäuren direkt mit Alkoholen verestern (siehe unter Anästhesin). Die p-Aminobenzoessäurealkylester gehen beim Erhitzen mit Diäthylaminoäthanol ebenfalls in den p-Aminobenzoessäurediäthylaminoäthanoester über, indem der Diäthylaminoäthylrest die Alkyle verdrängt (D.R.P. 172568, 180291).



Ebenso kann man aus dem p-Aminobenzoessäurechloräthylester durch Erhitzen mit Diäthylamin den gewünschten Ester, das Novokain, erhalten.

Schließlich kann man auch den p-Azobenzoessäurediäthylaminoäthanoester, den man durch Verestern der Azobenzoessäure oder durch Umsetzung des p-Azobenzoessäurechlorids mit Diäthylaminoäthanol erhält, durch Reduktion in zwei Moleküle p-Aminobenzoessäurediäthylaminoäthanoester spalten (D.R.P. 180292).

## Novocain hydrochloricum.



Durch Auflösen des Esters in der monomolekularen Menge Salzsäure und Abdampfen erhält man das officinelle salzsaure Salz, das aus Alkohol umkristallisiert wird.

**Eigenschaften.** Die Novokainbase kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadelchen, die 2 Mol. Kristallwasser enthalten. Der wasserhaltige Ester schmilzt bei 51°. Beim Trocknen im Exsikkator verliert er das Kristallwasser. Der wasserfreie Ester ist zuerst ölig, erstarrt aber allmählich und kann dann aus trockenem Äther oder Ligroin umkristallisiert werden, wobei er in breiten Tafeln vom Schmelzpunkt 61° erhalten wird. Schon beim Liegen an der Luft, schneller beim Übergießen mit Wasser nimmt der entwässerte Ester das Kristallwasser wieder auf. Das Novokain ist eine ziemlich starke Base, deren Salze neutral reagieren. Mit den allgemeinen Alkaloidfällungsmitteln gibt das Novokain starke Niederschläge. Novokainlösungen können durch Kochen sterilisiert werden.

**Identitätsreaktionen.** Durch Kalilauge wird aus der Lösung des Salzes die freie Base ausgefällt. Durch Quecksilberchlorid fällt ein öliger Niederschlag des Quecksilberdoppelsalzes aus, das allmählich erstarrt und aus Alkohol kristallisiert erhalten werden kann. Mit Jodlösung entsteht Fällung eines Perjodids. Durch Silbernitratlösung wird Chlorsilber gefällt.

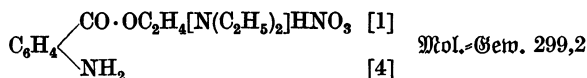
Ebenso wie das Kokain und das Pilokarpin veranlaßt auch das Novokain eine Schwärzung von Kalomel durch ausgeschiedenes Quecksilber. Durch Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung des Novokains wird seine Amidogruppe in die Diazogruppe umgewandelt. In alkalischer Lösung gibt dann die so erhaltene Diazoverbindung mit  $\beta$ -Naphthol einen scharlachroten Niederschlag des entsprechenden Azofarbstoffes. Eine ähnliche Reaktion zeigen nur die Kokainersatzmittel, die eine freie Amidogruppe enthalten, z. B. Anästhesin und Orthoform. Mit dem Kokain, Tropakokain, Eukain, Stovain und Alypin tritt keine derartige Reaktion ein. Eine sehr schöne Reaktion auf Novokain ist von Batta und Genot angegeben worden. Löst man eine Spur Novokain in 1—2 Tropfen Wasser und fügt zu der Lösung einige Tropfen einer 5prozentigen Auflösung von Resorzin in 10prozentiger Kaliumkarbonatlösung, so tritt eine schöne Rotfärbung auf, die bei weiterem Zusatz von Kaliumkarbonatlösung zunimmt.

**Prüfung.** Die Anwesenheit fremder organischer Stoffe würde sich durch eine Färbung der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure und in Salpetersäure verraten. Die Höchster Farbwerte schreiben für das von ihnen in den Handel gebrachte Präparat noch eine Probe auf ev. Arsengehalt vor; sie benutzen zu diesem Zwecke die Gutzeitsche Arsenprobe. Die in der 5. Ausgabe angegebene Prüfung auf Kokain mit Kaliumpermanganat ist weggelassen worden, weil durch die Anwesenheit von Kokain der Schmelzpunkt verändert würde und diese Prüfung infolgedessen zum Nachweis von Kokain genügt. Nach Chera my kann man eine kolorimetrische Bestimmung von Novokainlösungen durchführen, wenn man bei Bildung des Diazofarbstoffes statt  $\beta$ -Naphthol das Kaliumsalz der Guajakolsulfosäure, das Thiokol verwendet. Da durch Alkali verändertes Novokain bei dieser Probe nicht sofort eine Färbung gibt, kann man auf diese Weise die Veränderungen messen, die Novokainlösungen bei der Sterilisation durch Alkaliabgabe des Glases erlitten haben.

**Anwendung.** Novokain wurde 1905 von Biberfeld und H. Braun als Ersatzmittel des Kokains empfohlen; es ist von allen modernen wasserlöslichen Lokalanästhetika das am wenigsten giftige (etwa 10mal weniger giftig als Kokain) und übt keinerlei Reizwirkung auf die mit ihm in Berührung kommenden Gewebe aus. Einen kontrahierenden Einfluß auf die Blutgefäße wie Kokain besitzt Novokain nicht. Die Lokalanästhesie nach Anwendung des Novokains ist daher flüchtiger als die nach Kokain; es wird deshalb meist mit Suprarenin zusammen angewendet. — Bei allen örtlichen Anästhesien durch Injektion (Infiltrationsanästhesie, Leitungsanästhesie u. dg!) hat Novokain das Kokain völlig verdrängt, doch vermag es dieses in der Schleimhautanästhesie durch Aufpinseln nicht zu ersetzen.

**Novocain nitricum — Novocainnitrat.****p-Aminobenzoyl-diäthylamino-äthanolnitrat.**

(Novocain E. W.)



Kleine, farb- und geruchlose Kristalle, die auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervorrufen. Novocainnitrat löst sich leicht in Wasser und in Weingeist. Die wässrige Lösung (1 + 9) verändert Lackmuspapier nicht.

Schmelzpunkt 100° bis 102°.

In je 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 9) rufen Quecksilberchloridlösung einen weißen und Jodlösung einen braunen Niederschlag hervor. Kalilauge scheidet aus der wässrigen Lösung ein farbloses, bald kristallinisch erstarrendes Öl aus. Wird die Lösung von 0,1 g Novocainnitrat in 1 ccm Schwefelsäure vorsichtig mit Ferrosulfatlösung überschichtet, so bildet sich zwischen den beiden Flüssigkeiten eine braune Zone. Wird eine Lösung von 0,1 g Novocainnitrat in 5 ccm Wasser mit 2 Tropfen Salzsäure, darauf mit 2 Tropfen Natriumnitritlösung versetzt und die Mischung in eine Lösung von 0,2 g  $\beta$ -Naphthol in 1 ccm Natronlauge und 9 ccm Wasser eingetragen, so entsteht ein scharlachroter Niederschlag.

Die Lösung von 0,1 g Novocainnitrat in 1 ccm Wasser darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden (Salzsäure). 0,1 g Novocainnitrat muß sich in 1 ccm Salpetersäure ohne Färbung lösen (fremde organische Stoffe).

0,2 g Novocainnitrat dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Neu aufgenommen.*

**Darstellung und Eigenschaften.** Es gelten hier sämtliche Angaben, die bei Novokainhydrochlorid gemacht worden sind, mit dem Unterschiede, daß bei der Herstellung des Nitrates an Stelle von Salzsäure Salpetersäure genommen wird.

**Identitätsreaktionen und Prüfung.** Auch hier haben die Ausführungen, welche sich bei Novokainhydrochlorid finden, mit folgenden Unterschieden Gültigkeit. Die Reaktion mit Silbernitratlösung fällt weg; dafür wird das Nitrat durch Ferrosulfat und Schwefelsäure nachgewiesen. Es kommt ferner die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure in Fortfall, weil durch das Auflösen des Nitrates in dieser Säure eine Gelbfärbung auftreten würde. Durch Zugabe von Silbernitratlösung zu der salpetersauren Novokainlösung wird auf die Abwesenheit von Hydrochlorid geprüft.

**Anwendung** s. b. Novokain.

**Oleum Amygdalarum — Mandelöl.**

**Syn.: Oleum Amygdalarum expressum.**

Das fette Öl der bitteren und süßen Mandeln.

Mandelöl ist hellgelb, geruchlos, schmeckt mild und scheidet selbst bei — 10° noch keine festen Bestandteile aus.

Dichte 0,911 bis 0,916.

Schmelzpunkt 95 bis 100. Säuregrad nicht über 8. Verseifungszahl 190 bis 195.

Unverseifbare Anteile höchstens 1,5 Prozent.

Bringt man in ein Probierrohr 10 ccm Salpetersäure und 2 g Mandelöl, gibt in kleinen Anteilen etwa 1 g Natriumnitrit hinzu und läßt an einem kühlen Orte stehen, so muß das Öl nach 4 bis 10 Stunden zu einer weißen Masse erstarrt sein (trocknende Öle). Werden 1 ccm rauchende Salpetersäure, 1 ccm Wasser und 2 ccm Mandelöl kräftig durchgeschüttelt, so muß ein weißliches, darf aber kein rotes oder braunes Gemisch entstehen (Pflanzkorn-, Erdnuß-, Baumwollsamens-, Mohn-, Sesamöl).

4 g Mandelöl werden mit 50 ccm weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade verseift; nach Zusatz von 0,5 ccm Phenolphthaleinlösung wird tropfenweise Salzsäure hinzugefügt, bis die Rotfärbung eben verschwindet. Hierauf wird der Kolben 10 Minuten lang in Wasser von 15° gestellt und das ausgeschiedene Kaliumchlorid

abfiltriert. 20 ccm des klaren Filtrats werden in einem Probierrohr in Wasser von 9° bis 10° gestellt; nach einer halben Stunde darf weder eine Trübung noch ein Niederschlag entstanden sein (Erdnußöl, größere Mengen Baumwollsaamen- oder Sesamöl).

Die bei der Bestimmung der unverseifbaren Anteile des Öles erhaltene Seifenlösung wird zur Abscheidung der Säure mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die Säure wird nach der Trennung von der sauren Flüssigkeit wiederholt mit warmem Wasser gewaschen, durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Wasser befreit und muß nun nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur noch vollkommen flüchtig sein (fremde Öle). 1 ccm der Säure muß mit 1 ccm Weingeist eine klare Lösung geben, die bei Zimmertemperatur keine Fettsäuren abscheiden und nach weiterem Zusatz von 1 ccm Weingeist nicht getrübt werden darf (fremde Öle, flüssiges Paraffin).

*Dieser Artikel wurde redaktionell beträchtlich geändert. Die wesentlichste sachliche Änderung in bezug auf die Anforderungen ist die Aufnahme des Säuregrades und die Bestimmung des Unverseifbaren. Geändert wurden ferner die Art der Elaidinprobe und die Prüfungen auf fremde Öle.*

**Handelsware.** Das fette Öl der bitteren Mandeln ist von dem der süßen Mandeln nur wenig verschieden; aus diesem Grunde läßt es das Arzneibuch auch dahingestellt, ob man zur Herstellung des Mandelöls von bitteren oder süßen Mandeln ausgehen will.

Im Handel unterscheidet man ein englisches und französisches Öl (*Oleum Amygdalarum dulcium* s. *pingue* s. *verum anglicum* et *gallicum*). Das erste wird meist aus nordafrikanischen bitteren Mandeln in England, Deutschland, Österreich, Italien gepreßt und gilt als die beste Sorte. Das sogenannte französische Mandelöl wird in der Regel aus sog. Pfirsichkernen gepreßt und entspricht nicht den Anforderungen des Arzneibuches.

**Gewinnung.** Mandelöl wird (ebenso wie die anderen fetten Öle) nur in dazu geeigneten Fabrikbetrieben durch Pressen gewonnen, das Verfahren erfordert große Sorgfalt, wenn man ein gutes Öl gewinnen will. Ob man bittere oder süße Mandeln als Ausgangsmaterial benutzt, hängt davon ab, welchen Preis sie haben, und in welcher Weise man die Rückstände verwerten kann.

Die süßen Mandeln geben durch das Preßverfahren 40—50 Prozent, die bitteren Mandeln 30—36 Prozent Öl. Das Pressen erfolgt in der warmen Jahreszeit ohne Anwendung von künstlicher Wärme, in der kalten Jahreszeit pflegt man die Preßplatten auf 30° anzuwärmen. Größere Pressen sind mit einer Warmwasser-Einrichtung versehen, um die Preßplatten dauernd erwärmt zu halten. Eine stärkere Erwärmung als 30° ist zu vermeiden, weil sonst ein weniger haltbares Öl resultiert und das Emulsin unwirksam gemacht werden könnte, was namentlich für die Verwertung der Preßrückstände der bitteren Mandeln von Wichtigkeit ist.

Zunächst werden die Mandeln (die Darstellung der fetten Öle aus Aprikosenkernen, Erdnüssen usw. geschieht in ähnlicher, der Eigenart der betreffenden Samen angepaßter Weise) durch Schütteln und Rütteln in einem Siebe vom Staube, dann sorgsam durch Verlesen von allen zerbrochenen Mandeln befreit, die immer ranziges Öl enthalten. Von größeren Mandelbruchstücken schneidet man gegebenenfalls die Bruchfläche ab. Die auf diese Weise gereinigten Mandeln stößt man in eisernen (nicht kupfernen) Mörsern zu einem groben Pulver oder man läßt sie einen Mahlgang passieren, der das gleiche bewirkt. Sind die Mandeln frisch, so ist das Pulvern schwierig; man kann sie dann ohne Nachteil 3—4 Tage lang bei gelinder Wärme (bei 25—30°) trocknen. Eine höhere Temperatur vermeide man; man führe die Trocknung immer vor der notwendigen Reinigung aus und pulvere nicht eher, als bis die Mandeln völlig erkaltet sind. Das Pulver wird in härene, hanfene oder aus Bindfaden gestrickte Beutel eingedrückt, oder auch in doppelte Bogen Fließpapier gehüllt, dann mit einem Beutel umgeben und gepreßt.

Das Öl fließt beim Pressen nur allmählich ab, so daß man mit einem hastigen Pressen nichts gewinnt, vielmehr das Zerreißen des Preßsackes veranlassen würde, und es dauert diese Manipulation oft 2—3 Stunden, ehe das Abtropfen des Öles beginnt. Anfangs wird der Druck nur sehr allmählich gesteigert, was in Kleinbetrieben, die mit Spindel- oder Hebelpressen arbeiten, durch langsames Anziehen der Schrauben geschieht. Größere und modernere Betriebe arbeiten meist mit hydraulischen Pressen, bei denen der Druck durch Pumpwerke und Metallmassen von hohem Gewicht, sogenannte Akkumulatoren, erzeugt und verstärkt wird. Nach einem Tage, im Winter nach zwei Tagen, nimmt man den Sack aus der Presse, verwandelt seinen Inhalt wieder in Pulver und preßt dieses in der nämlichen Weise aufs neue aus. Die Ränder des Preßkuchens aus der zweiten Pressung enthalten immer noch etwas Öl. Man sondert sie ab, pulvert und preßt sie aus. Die erste Pressung liefert das feinste Öl. Bei vielen Ölsaaten läßt man auch der ersten, kalten Pressung, weitere Pressungen unter Erwärmen

folgen, wobei dann weniger wertvolle Öle erhalten werden, die für Arznei- oder Speisewecke nicht mehr brauchbar sind.

Je nach der Natur des Ausgangsmaterials und je nach dem Verwendungszwecke unterwirft man die Öle dann noch verschiedenen Raffinationsprozessen.

Als Raffinationsmethoden wendet man sowohl physikalische als auch chemische an. Von den ersten kommen besonders die Klärung und Filtration in Betracht. Das ausgepresste Rohöl wird zunächst einer 8—14tägigen Lagerung in voll gefüllten und dicht geschlossenen Behältern an einem kühlen, dem Sonnenlichte nicht ausgesetzten Orte unterworfen, wobei es sich unter Abscheidung schleimiger Bodensätze klärt. Das klare Öl wird abgezogen und durch Filterpressen (im kleinen durch gut getrocknete Papierfilter) filtriert. Auch der trübe Rückstand wird — gesondert — der Filtration unterworfen.

Durch Klärung und Filtration kann man Eiweißstoffe, Schleim, mechanische Beimengungen (Preßrückstände) und Wasser entfernen. Enzyme müssen, wenn nötig, durch Erwärmen inaktiviert werden. Freie Säuren, die fast jedes Rohöl enthält, müssen, falls dies erwünscht ist, auf chemischem Wege entfernt werden. Man verwendet hierzu neben einigen anderen basischen Chemikalien in der Mehrzahl der Fälle kalzinierte Soda oder konzentrierte Alkalilaugen, von denen man unter kräftigen Rühren, einige Procente — je nach Bedarf im Einzelfalle — zusetzt. Wenn nötig wird gleichzeitig erwärmt. Die aus den freien Fettsäuren gebildeten Seifen setzen sich von selbst oder nach Zusatz von starkem Salzwasser ab und werden als sogenannter Soapstock, das ist ein Gemenge von Neutralfett, Seife, Salzen und Wasser, technischen Zwecken zugeführt. Je nach dem Verwendungszweck raffiniert man verschieden hoch. Manche Speiseöle werden möglichst völlig neutral gehalten, während bei anderen geringe Fettsäuremengen den Geschmack verbessern. Für gewisse arzneiliche Zwecke, z. B. Injektionen, wie auch für manche Salben, z. B. Zinköl, sollte nur säurefreies Öl Verwendung finden, für andere, z. B. Linimente dagegen nur solches, das 1—2 Prozent freie Säuren enthält.

Trotz weitgehender Raffination können die fetten Öle bei unsachgemäßer Lagerung bald verderben, ranzig werden (s. u.) und auch andere Veränderungen erleiden. Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff, also Lagerung in ganz trockenen, möglichst voll gefüllten Gefäßen, kühl und vor Licht geschützt sind die Vorbedingungen für möglichst lange Haltbarkeit der fetten Öle und der Fette.

**Eigenschaften.** Das Mandelöl ist ein nicht trocknendes, fettes Öl. Nach dem Absetzen ist es klar, dünnflüssig und blaßgelblich oder strohgelb. Der Geschmack ist angenehm mild. Geruch besitzt es kaum. Seine Dichte beträgt bei 20° 0,911—0,916. Die Dichte ähnlicher Öle wie des Aprikosenkernöls, Pfirsichkernöls, Kirschkernöls, Pflaumenkernöls ist höher. Bei 10° ist das Öl noch flüssig, es erstarrt erst bei — 20°. Mit Äther und Chloroform, Benzol, Benzin, sowie anderen Ölen läßt es sich in allen Verhältnissen klar mischen. Zur Auflösung braucht es bei 15° über 60 T. absoluten Weingeist und in der Siedehitze 15 T. Das Mandelöl besteht, wie Bracounot<sup>1)</sup> sowie Hazura und Grüssner<sup>2)</sup> berichten, fast vollständig aus Triolein; die Glyceride der festen Fettsäuren sowie das der Linolsäure sind nur in ganz geringer Menge von den oben angeführten Forschern nachgewiesen worden. Unter Berücksichtigung dieser Befunde ist es auch erklärlich, daß Mandelöl erst bei einer Temperatur von — 15 bis — 20° fest wird.

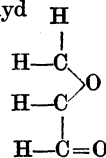
Eine Eigenschaft, die das Mandelöl mit allen Fetten und Ölen teilt, ist das Ranzigwerden. Man versteht darunter Veränderungen, die sich äußerlich durch das Auftreten eines eigenartigen — eben als ranzig bezeichneten — Geruches, sowie eines typischen kratzenden Geschmackes bekunden. Man ist lange über die Vorgänge beim Ranzigwerden der Fette im unklaren gewesen und auch heute noch sind Einzelheiten ungeklärt. Für die Erforschung der beim Ranzigwerden sich abspielenden Umsetzungen sind u. a. die Forschungen von Tschirch, von Pritzker und Jungkunz und von Powick wesentlich gewesen. Die Annahme, daß das Glycerin und das aus ihm sich bildende Akrolein etwas mit dem Ranzigwerden zu tun habe, hat sich nicht bestätigt, vielmehr kann als gesichert angesehen werden, daß ungesättigte Fettsäuren, besonders die Ölsäure durch oxydative Einflüsse des Luftsauerstoffs bei Gegenwart von Feuchtigkeit und bei Belichtung (diese scheint besonders wesentlich zu sein) Spaltungsprodukte liefern, die Aldehydcharakter tragen. Insbesondere scheint es ein Aldehyd zu sein, der die sogenannte Kreissche Verderbenheitsreaktion bedingt. Diese Reaktion besteht darin, daß man das zu prüfende Öl oder Fett (1 ccm) mit 1 ccm Salzsäure eine Minute lang schüttelt, dann 1 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Resorzin in Benzol zufügt und einmal durchschüttelt. Nimmt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 98, S. 257 (1815).

<sup>2)</sup> Monatsh. d. Chemie 10, S. 247 (1889).

die saure Schicht eine intensiv rotviolette Färbung an, so ist das Fett oder Öl als verdorben zu bezeichnen.

Durch die Arbeiten von Powick sowie von Pritzker und Jungkuzn kann als erwiesen gelten, daß von den zahlreichen möglichen untersuchten Stoffen der Epiphydrinaldehyd der nicht frei, sondern als Glycerinazetal vorliegen dürfte, diese Farbreaktion liefert. Seine Entstehung läßt sich aus der Tschirchschen Autooxydationstheorie der Ölsäure erklären.



**Prüfung.** Das Arzneibuch läßt prüfen auf 1. fremde Öle durch die Erstarrungsprobe, 2. Dichte, 3. Jodzahl, 4. Säuregrad, 5. Verseifungszahl, 6. Unverseifbare Anteile, 7. Trocknende Öle, 8. Pfirsichkern-, Erdnuß-, Baumwollsamens-, Mohn-, Sesamöl, 9. Erdnußöl sowie größere Mengen von Baumwollsamens- und Sesamöl, 10. fremde Öle, 11. Flüssiges Paraffin und fremde Öle.

1. Fremde Öle durch Erstarrungsprobe. Mandelöl bleibt bei Abkühlung auf  $-10^{\circ}$  klar. Trübende Abscheidungen weisen auf Stearinsäure-Glyzeride hin (Olivenöl). Die Abkühlung nimmt man durch Einstellung eines einige Gramme Mandelöl enthaltenden Reagenstrohres in eine Kältemischung vor.

2. Die Dichte 0,911—0,916, gibt nur im Zusammenhang mit andern Reaktionen Anhaltspunkte für die Beurteilung des Öles, da z. B. die des Arachisöles ziemlich in denselben Grenzen liegt, die von Sesamöl, Nußöl, Mohnöl, Baumwollsamensöl ist höher.

3. Jodzahl. Die Jodzahl gestattet einen Einblick in die Struktur der an der Zusammensetzung der Öle beteiligten Fettsäuren insofern, als das Jod an die etwa vorhandenen Doppel- oder Dreifachbindungen angelagert wird. Die Jodzahl gestattet also Rückschlüsse auf den Gehalt eines Öls an ungesättigten Fettsäuren. Einen feineren Einblick gestattet die Kaufmannsche Rhodanzahl, da sich Rhodan nur an gewisse Doppelbindungen anlagert, so daß aus Jodzahl und Rhodanzahl Schlüsse auf das Vorhandensein bestimmter ungesättigter Fettsäuren gezogen werden können. Näheres und Literatur darüber siehe Stadlinger, Pharm. Ztg. 1928. Zur Bestimmung der Jodzahl verfähre man genau wie unter „Untersuchungsverfahren“ Band I, S. 53 u. f. angegeben ist. Zur Abwägung des Mandelöles fülle man ein 5-g-Gläschen halbvoll mit Mandelöl, tariere es auf einer chemischen Waage und träufele 10 Tropfen in die Ansatzflasche und stelle durch abermalige Wägung des Fläschchens den Gewichtsverlust fest. Diese Wägungen, wie überhaupt alle bei der Jodzahlbestimmung vorzunehmenden Manipulationen müssen mit der größten Sorgfalt ausgeführt werden, da jede kleine Ungenauigkeit das Resultat stark beeinflusst!

Hinsichtlich der Berechnung wird auf den in Band I, S. 53, unter den „Untersuchungsverfahren“ angegebenen Ansatz hingewiesen. Nachstehend sind die Jodzahlen einiger für die Verfälschung des Mandelöls in Betracht kommenden Öle angeführt:

	Jodzahlen von		Jodzahlen von
Baumwollsamensöl	106—107	Sesamöl	103—112
Erdnußöl	83—100	Sonnenblumenöl	129
Olivenöl	80—88		

Nicht unterscheiden läßt sich durch die Jodzahl das Mandelöl von den Pfirsichkernölen; diese Unterscheidung soll auf Grund der Färbung bei der Elaidinprobe erfolgen.

4., 5., 6. In bezug auf die Ausführung der Bestimmung des Säuregrades, der Verseifungszahl und der unverseifbaren Anteile wird auf das in Band I, S. 51 u. 52, unter „Untersuchungsverfahren“ Gesagte verwiesen. Die Verseifungszahl wurde aufgenommen, weil sie besonders zur Erkennung eines Zusatzes größerer Mengen von flüssigem Paraffin geeignet ist.

7. Die Elaidinprobe. Es hat sich gezeigt, daß die Vorschrift des D. A. B. 5 nicht immer ein einwandfreies Ergebnis geliefert hat. Aus diesem Grunde wurde die Vorschrift in der Weise geändert, daß bei der Ausführung der Elaidinprobe an Stelle der rauchenden Salpetersäure die Salpetersäure des D. A. B. 6 verwendet wird; die Probe wird derart ausgeführt, daß man zu dem Öl-Säuregemisch in kleinen Teilen Natriumnitrit hinzufügt. Bei einwandfreien Ölen tritt dann in den meisten Fällen eine Erstarrung schon nach 4 Stunden, spätestens aber nach 9 bis 10 Stunden ein. Die Hauptsache ist, daß bei dieser Probe die stark geschüttelte Mischung von Mandelöl, Salpetersäure und Wasser bald eine weißliche Emulsion bildet.

Das Versagen der Reaktion nach der Vorschrift des D. A. B. 5 scheint darauf zurückzuführen sein, daß die rauchende Salpetersäure des Handels in der Regel nicht so viel Stickoxyde gelöst enthält, um den richtigen Verlauf der Reaktion ein für allemal zu gewährleisten.

Die sogenannten trocknenden Öle: Mohnöl, Hanföl, Leinöl, bleiben bei der Elaidinprobe flüssig, während Baumwollsamensöl, Arachisöl, Sesamöl halbflüssig bleiben, Olivenöl und Rizinus-



öl dagegen ebenfalls fest werden. Soweit nun das Erstarren des Mandelöles bei der Elaidinprobe in Betracht kommt, so beruht dieses darauf, daß die Ölsäure und die Glycerinester der Ölsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure in die isomere, feste „Elaidinsäure“ bzw. in feste Elaidinsäure-Glycerinester verwandelt werden, während die flüssigen Glycerinester der Leinölsäure und ihrer Homologen usw. bei gleicher Behandlung nicht fest werden.

Richtig ausgeführt ist die Elaidinprobe ein wertvolles Hilfsmittel bei der Beurteilung der Öle.

8. Während das D. A. B. 5 die Elaidinprobe zugleich mit der Probe auf fremde Öle in einer Reaktion ausführen ließ, ist nach den Ausführungen des D. A. B. 6 auf Grund der Änderung der Elaidinprobe diese von der Prüfung auf fremde Öle getrennt auszuführen. Für diese Prüfung läßt das D. A. B. 6 rauchende Salpetersäure verwenden. Mischt man in den angegebenen Verhältnissen rauchende Salpetersäure, Wasser und reines Mandelöl unter starkem Schütteln zusammen, so erhält man unter Selbsterwärmung eine Flüssigkeit, die im ersten Augenblick bräunlich, dann grünlich, schließlich weißlich wird.

Pfirsichkernöl<sup>1)</sup> nimmt bei dieser Prüfung eine orange bis rötliche Färbung an, Baumwollsaamenöl, Arachisöl, Mohnöl, Sesamöl nehmen mehr oder weniger bräunliche Färbung an.

9. Man verseift 4 g Mandelöl mit 50 ccm weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge in einem Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbad. Dann wird mit Salzsäure neutralisiert. Phenolphthalein als Indikator. Zur Abscheidung des gebildeten Kaliumchlorids wird das K ölchen in ein Temperierbad von 15° gestellt; von dem ausgeschiedenen Kaliumchlorid wird die Flüssigkeit, die nunmehr die freien Fettsäuren enthält, abfiltriert. 20 ccm dieses Filtrats dürfen in einem Probierröhrchen in Wasser von 9–10° gestellt, nach halbstündigem Stehen keinerlei Ausscheidung zeigen. Bei Anwesenheit von Erdnußöl findet hierbei Ausscheidung von arachinsäurem Kali statt, das sich auch bei Zimmertemperatur nicht wieder löst. Da die Beobachtung gemacht wurde, daß auch bei einwandfrei reinen Ölen bei dieser Behandlung eine Trübung entstehen kann, wird darauf hingewiesen, daß diese Trübung bei Zimmertemperatur wieder in Lösung geht, während dies bei Anwesenheit von Arachinsäure nicht der Fall ist. Auch wenn größere Mengen von Baumwollsaamenöl oder Sesamöl in dem Mandelöl sich befinden, findet ein positiver Ausfall dieser Reaktion statt.

10. Für eine weitere Reaktion auf fremde Öle wird die bei der Bestimmung der unverseifbaren Anteile des Öles erhaltenen Seifenlösung benützt, und zwar derart, daß in dieser Lösung durch Hinzufügen von überschüssiger Salzsäure die Ölsäure abgeschieden wird. Die Ölsäure wird nach der Trennung von den salzsauren Flüssigkeit, die man durch Erwärmen auf dem Wasserbad beschleunigen kann, mehrmals mit warmem Wasser gewaschen; um die letzten Anteile des Wassers zu entfernen, wird die Ölsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Ist alles Wasser entfernt, dann muß die Säure nach einstündigem Stehen noch flüssig sein, andernfalls sind fremde Öle, die aus Glyceriden fester Fettsäuren bestehen, dem Mandelöl zugemischt worden. Das Mandelöl besteht ja, wie schon oben angeführt, hauptsächlich aus dem Triglyzerid der Ölsäure.

Die bei dieser Prüfung erhaltenen Ölsäure wird auch noch zum Nachweis einer etwaigen Verfälschung mit flüssigem Paraffin benützt, und zwar derart, daß hierzu die Unlöslichkeit bzw. Schwerlöslichkeit des flüssigen Paraffins in Alkohol herangezogen wird. 1 ccm der auf die vorstehend beschriebene Weise erhaltenen Ölsäure muß mit 1 ccm Weingeist eine klare Lösung geben, die bei Zimmertemperatur keine Fettsäuren abscheiden darf, was auf einen Zusatz von fremden Ölen hindeuten würde, und die nach weiterem Zusatz von 1 ccm Weingeist nicht getrübt werden darf, wodurch ein Gehalt an Paraffin als erwiesen zu betrachten wäre.

Enthielte das Mandelöl größere Mengen flüssiges Paraffin, so würde dieses schon beim Auflösen der Seife in Wasser sich abscheiden, während kleinere Mengen in der Seifenlösung gelöst bleiben können, aber dann bei der Weingeistprobe der Fettsäuren erkannt werden würden.

**Aufbewahrung.** Mandelöl wird leicht ranzig und besitzt dann einen kratzenden, ekelfhaften Geschmack. Man bewahre es in nicht zu großen, möglichst gefüllten, wohlverstopften Flaschen an einem kühlen Orte, vor Luft und Tageslicht geschützt, auf. Insbesondere müssen die Flaschen, in die frisches Mandelöl eingefüllt werden soll, völlig sauber und trocken sein, und dürfen keine Ölrreste enthalten. Ebenso benutzt man stets neue, trockene Korken, auch empfiehlt es sich, vor dem Verkorken der Flaschen diese so lange stehen zu lassen, bis die Luftblasen aus dem Öle aufgestiegen sind.

**Anwendung.** Die aus Mandelöl bereitete Emulsion wird gern als Vehikel für schlechtschmeckende Arzneimittel genommen. Ferner verwendet man Mandelöl zu besonders milden, kosmetischen Salben.

<sup>1)</sup> An dieser Stelle wäre darauf hinzuweisen, daß, wie unter Oleum Persicarum näher ausgeführt ist, mit der eben erwähnten Reaktion nicht Pfirsich- sondern Aprikosenkernöl nachgewiesen wird.

## Oleum Arachidis — Erdnußöl.

Das aus den geschälten Samen von *Arachis hypogaea* Linné ohne Anwendung von Wärme gepreßte Öl.

Erdnußöl ist fast geruchlos, hellgelb und schmeckt milde.

Dichte 0,912 bis 0,917.

Zodzahl 83 bis 100. Säuregrad nicht über 8. Verseifungszahl 188 bis 197.

Unverseifbare Anteile höchstens 1,5 Prozent.

Schüttelt man 5 g Erdnußöl mit 0,1 ccm weingeistiger Furfurullösung und 10 ccm rauchender Salzsäure mindestens eine halbe Minute lang kräftig, so darf die wässrige Schicht nach der Trennung von der öligen keine stark rote Färbung zeigen (Sesamöl). Erhitzt man 5 g Erdnußöl in einem mit Rückflußfühler versehenen Kölbchen mit 5 ccm Amylalkohol und 5 ccm einer 1prozentigen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade, so darf weder hierbei noch nach weiterem Zusatz von 5 ccm der Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und darauffolgendem, viertelstündigem Erhitzen eine Rotfärbung des Gemisches eintreten (Baumwollsamensöl).

*Neu ist die Bestimmung des Säuregrades und des Unverseifbaren.*

**Herkunft.** *Arachis hypogaea*, Leguminosae-Papilionatae-Hedysareae, ist eine im tropischen Amerika heimische, aber nicht wild bekannte, in anderen tropischen Ländern, auch im südlichen Frankreich und in Spanien kultivierte, krautartige Pflanze.

**Handelssorten.** Die im Handel vorkommenden Erdnüsse sind nicht von gleicher Beschaffenheit. Die aus dem nördlichen Senegambien werden als beste angesehen, da das aus ihnen durch kalte Pressung erhaltene Öl von bester Beschaffenheit ist. Die südlicheren Distrikte liefern Nüsse, deren Öl etwas geringer, aber auch noch gut ist, während eine noch geringere Sorte Öl aus den an der Küste von Sierra Leone gesammelten Nüssen gewonnen wird.

**Gewinnung.** Das feinste Öl wird durch kalte Pressung der geschälten und von den Keimlingen befreiten Nüsse erhalten. Nach der ersten Pressung werden die Preßkuchen zerkleinert und nochmals kalt gepreßt, wobei ein Öl von geringerer Art erhalten wird, das als Brennöl oder zu technischen Zwecken Verwendung findet. Ein durch warme Pressung und aus geringerem Material erhaltenes Öl wird in der Seifenfabrikation und als Brennöl gebraucht.

**Eigenschaften.** Nach dem Arzneibuch soll Erdnußöl hellgelb und geruchlos sein und milde schmecken. Dem ist noch hinzuzufügen, daß gutes Erdnußöl bei niedriger Temperatur flüssig bleibt und erst bei  $-3$  bis  $-7^{\circ}$  erstarrt. Es gehört zu den nicht trocknenden Ölen.

**Bestandteile.** Nach früherer Annahme enthält Erdnußöl die Glyceride der Arachis-, Hypogaea- und Palmitinsäure. Nach anderen Angaben ist der Hauptbestandteil Triolein und Trilinolein, und Schoene bezeichnet als einzige Säure die gewöhnliche Ölsäure. Nach Benard, de Negri und Fabris enthält Erdnußöl 4,37—4,98 Prozent Arachinsäure, die erst bei  $75^{\circ}$  schmilzt und in verdünntem Weingeist ziemlich unlöslich ist. Nördlinger gibt die freie Säure in dem zu Speisezwecken Verwendung findenden Öl mit 0,85—3,91 Prozent an, in dem technisch verwendeten Öle steigt sie bis auf 10,6 Prozent. Nach den Untersuchungen von Schoen<sup>1)</sup> und Kreiling<sup>2)</sup> enthält das Erdnußöl außer Triolein das Glycerid der Arachinsäure, das Triarachin  $C_3H_5(O \cdot C_{20}H_{39}O)_3$ , ferner das Glycerid der Linolsäure  $C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{31}O)_3$ , sowie das Glycerid der Lignozerinensäure  $C_3H_5(O \cdot C_{22}H_{47}O)_3$ . Neben diesen Glyceriden sollen nach den Angaben von Hazura und Grüssner<sup>3)</sup> sich auch noch wechselnde Mengen des Glycerides der Hypogaeasäure  $C_{15}H_{29}COOH$  finden. In neuerer Zeit haben sich Heiduschka und Felsler<sup>4)</sup> eingehend mit der Untersuchung des Arachisöles beschäftigt. Nach den Untersuchungen dieser beiden Forscher besitzen die aus dem Arachisöl isolierten Fettsäuren folgende Zusammensetzung: Arachinsäure 2,3 Prozent, Lignozerinensäure 1,9 Prozent, Stearinsäure 4,5 Prozent, Palmitinsäure 4 Prozent, Ölsäure + Hypogaeasäure 79,9 Prozent, Linolsäure 7,4 Prozent.

Besonders charakteristisch für die Arachinsäure ist die schwere Löslichkeit ihres Kalisalzes.

**Verfälschung.** Als Verfälschungen sind zu nennen Baumwollsamensöl (Kottonöl), Rüböl und Sesamöl.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. **244**, S. 253 (1888).

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **21**, S. 880 (1888).

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chemie **10**, S. 242 (1889).

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- und Genußmittel **88**, S. 241 (1919).

**Prüfung.** Sie erstreckt sich auf 1. Dichte, 2. Jodzahl, 3. Säuregrad, 4. Verseifungszahl, 5. Unverseifbare Anteile, 6. Sesamöl, 7. Baumwollsamensöl. Die Bestimmung von Dichte, Jodzahl, Säuregrad und unverseifbaren Anteilen erfolgt wie bei Oleum Amygdalarum (siehe dort).

Zu 4. Zur Bestimmung der Verseifungszahl tropft man aus einem genau gewogenen, zur Hälfte mit Erdnußöl gefüllten Fläschchen 20—25 Tropfen in einen Erlenmeyerkolben und bestimmt durch nochmaliges Wägen des Fläschchens die abgetropfte Menge Öl. Dann verfährt man weiter wie unter „Untersuchungsmethoden“ Bd. I, S. 51 u. 52, angegeben ist.

Beispiel. Es sind 1,240 g Öl abgewogen; 25 ccm der weingeistigen Kalilauge entsprechen 24,7 ccm  $\frac{1}{2}$  Normalsäure; zum Neutralisieren der überschüssigen Lauge sind 16,3 ccm Säure verbraucht. Dann sind  $24,7 - 16,3 = 8,4$  ccm  $\frac{1}{2}$  Normal-Kalilauge, wovon 1 ccm 28,05 mg KOH enthält, zur Verseifung gebraucht worden und die Verseifungszahl berechnet sich nach der Gleichung  $1,24 : 8,4 = 28,05 : x$  oder nach dem Ansatz  $\frac{8,4 \times 28,05}{1,24}$  zu 190.

Die Bestimmung der Verseifungszahl ist notwendig, da hierdurch die Beimengung von Rüböl, dessen niedrigere Verseifungszahl bei 168—179 liegt, erkannt wird.

Zu 6. Die Prüfung auf Sesamöl mittels Furfurolösung nimmt man am besten in einem graduierten Zylinder vor. Notorisch reines Erdnußöl gibt keine Rotfärbung. Da aber in den Fabriken Sesam- und Erdnußöl oft hintereinander in denselben Pressen abgepreßt werden, so ist eine ungewollte Verunreinigung oft unvermeidlich, so daß viele Erdnußöle schwache Rotfärbung geben, worauf bei dieser Probe Rücksicht zu nehmen ist.

Zu 7. Baumwollsamensöl wird oft zur Streckung des Erdnußöles verwendet, weshalb eine Prüfung darauf sehr wichtig ist. Die Vorschrift des Arzneibuches bietet in ihrer Ausführung keine Schwierigkeit. Die Reaktion ist sehr scharf, da Beimengungen von weniger als 1 Prozent Baumwollsamensöl sich durch Rotfärbung zu erkennen geben.

**Aufbewahrung** wie bei Olivenöl.

**Anwendung.** Erdnußöl hat keine spezifische medizinale Bedeutung, jedoch kann es in sehr vielen Fällen das viel teure Olivenöl vollwertig ersetzen. Als Speiseöl ist es beliebt.

## Oleum Cacao — Kakaobutter.

Syn.: Butyrum Cacao.

Daß aus den gerösteten und enthülften Samen von *Theobroma cacao* Linné gepreßte Fett. Kakaobutter ist fest und bei Zimmertemperatur spröde; sie ist blaßgelblich, riecht kakaohähnlich und schmeckt milde.

Schmelzpunkt 30° bis 35°.

Jodzahl 34 bis 38. Säuregrad nicht über 4.

Eine Lösung von Kakaobutter in 2 Teilen Äther muß klar sein und darf beim Stehenlassen bei 0° erst nach 10 Minuten eine Trübung zeigen. Die sich hierbei bildende kristallinische Masse muß sich bei Zimmertemperatur wieder lösen (Talg, gelbes Wachs, Karnaubawachs).

In trockenen, gut verschlossenen Gefäßen kühl und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Der Schmelzpunkt wird etwas höher angegeben. Die Prüfung auf Talg, Karnaubawachs und gelbes Wachs wurde präziser gestaltet.

**Geschichtliches und Herkunft.** Das Kakaofett wurde 1695 von Homberg zuerst dargestellt und 1715 arzneilich verwendet.

Die Samen der *Theobroma cacao* L., Fam. der Sterculiaceae, eines in Südamerika und auf den Antillen heimischen Baumes, enthalten 40—50 Prozent eines talgähnlichen Fettes, etwa 15 Prozent Stärke, 18 Prozent eiweißartige Stoffe, bis zu 1,5 Prozent Theobromin, etwas Zucker, Farbstoff, ferner Rohfaser. Die Caracassorte wird am höchsten geschätzt.

**Gewinnung.** Sie erfolgt im großen Maßstabe fabrikmäßig, kann aber zu Übungszwecken ohne Schwierigkeiten auch im pharmazeutischen Laboratorium ausgeführt werden:

Die Kakaobohnen werden von der Schale befreit, indem man sie in einer eisernen Trommel unter Umdrehen bei 120—150° röstet, bis sich die Samenschalen mit den Fingern leicht ablösen lassen. Hierauf werden die Samen, nach Absonderung der Schalen, in einem eisernen Mörser, der auf 3 in ein Viereck gestellten Mauersteinen steht und durch Unterlegen glühender Kohlen anhaltend auf 60—80° C warm gehalten wird, durch anhaltendes Reiben mit dem Pistill präpariert, bis eine gleichmäßige, fast fließende, zwischen den Fingern kaum fühlbare, zarte Masse entsteht. Diese bringt man in einen Sack von dichtem, hanfenem Zeuge und

preßt zwischen erwärmten Preßplatten mit nur sehr allmählich verstärktem Druck. Hierbei ist eine Presse mit hohlen und durch heißes Wasser anhaltend zu erwärmenden Preßplatten ganz besonders geeignet, die Arbeit zu erleichtern und die Ausbeute zu vermehren. Das Öl wird durch ein zuvor gut ausgetrocknetes Filter, unter Benutzung eines Warmwassertrichters filtriert. Die Ausbeute beträgt 30—50 Prozent der in Arbeit genommenen Kakaosamen. Die rückständige Kakao­masse wird nach dem Erkalten gepulvert und, durch ein Pulversieb geschlagen, als entöltes Kakaopulver verbraucht. Durch Eingießen des im Wasserbade geschmolzenen Kaka­o­les in Blechkapseln bringt man es in Tafelform. In der Technik wird Kakaobutter gewissermaßen als Abfallprodukt bei der Kakaofabrikation gewonnen, infolge des hohen Wertes dieses Nebenproduktes ist aber die Technik darauf bedacht, die Gewinnung möglichst vollkommen zu gestalten. Da durch die Pressung — für arzneiliche Zwecke darf nur gepreßte Kakaobutter verwendet werden — nicht der gesamte Fettgehalt der Kakaobohnen gewonnen wird, und da im Auslande z. T. sehr weitgehend entöltes Kakaopulver von den Verbrauchern bevorzugt wird, da ferner auch die Kakaoschalen noch Fett enthalten, so wird auch durch Extraktion von Kakaobohnen und -schalen eine Kakaobutter gewonnen, die sich in unraffiniertem Zustande durch höheren Säuregrad, höhere Jodzahl und niedrigeren Schmelzpunkt, in raffiniertem Zustande aber abgesehen von der Sinnesprüfung durch erfahrene Fachleute höchstens durch den Schmelzpunkt von Preßfett unterscheiden läßt.

**Eigenschaften.** Frisch gepreßt ist Kakaobutter von gelblicher Farbe, im Verlaufe der Aufbewahrung wird die Färbung immer heller. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur noch spröde, schmilzt aber schon bei 30—35° zu einer klaren Flüssigkeit, wird daher bei Blutwärme flüssig. Geruch und Geschmack sind angenehm, an Kakao erinnernd. Sie löst sich klar in 3 T. Äther, etwa 100 T. absoluten Alkohols und in 2 T. Petroleumbenzin; auch in Chloroform ist sie leicht löslich.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach ist die Kakaobutter ein Gemenge von Glyceriden der Ölsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, und zwar sollen diese Glyceride in Form von Oleodistearin und Oleodipalmitin, wie Klimont<sup>1)</sup> berichtet, vorhanden sein; ferner sind noch die Glyceride der Laurinsäure und Arachinsäure festgestellt worden<sup>2)</sup>. Außerdem enthält Kakaobutter geringe Mengen freier Säuren (darunter Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure). Nach Hazura und Benedikt<sup>3)</sup> ist auch Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  als Glycerid vorhanden. Das von Kingzett angeblich im Kakaöl gefundene Glycerid der Theobromasäure  $C_{64}H_{128}O_2$  konnten weder Traub noch Graf auffinden. Glyceride flüchtiger Fettsäuren, wie Ameisen-, Essig- oder Buttersäure sind im Kakaöl nicht nachgewiesen worden.

Matthes und Rohdich<sup>4)</sup> ist es gelungen, aus den unverseifbaren Bestandteilen des Kaka­o­les Amyrilen  $C_{30}H_{48}$  vom F. P. 133,5°, sowie Phytosterine vom F. P. 139° und 162° zu isolieren. Kakaobutter steht in dem Ansehen, ein nicht leicht ranzig werdendes Fett zu sein.

**Prüfung.** Sie erstreckt sich außer auf Konsistenz, Geruch und Geschmack auf: 1. Schmelzpunkt, 2. Jodzahl, 3. Säuregrad, 4. Talg, gelbes Wachs und Karnaubawachs. Die Güte der Kakaobutter ergibt sich zunächst aus dem angenehmen milden Geruch und Geschmack. Durch langes Lagern verliert sie diese Eigenschaften; sie nimmt unangenehmen, ranzigen Geschmack und weißliche bis grauweißliche Färbung an. Die Ausführung der Geruchs- und Geschmacksprobe ist sehr wesentlich für die Beurteilung, denn sie ist das beste Mittel, um gepreßte Kakaobutter von extrahierter zu unterscheiden. Am besten bedient man sich einer notorisch einwandfreien Preßbutter als Vergleichsobjekt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes sollte ebenfalls sorgsam und unter Beachtung bestimmter Kautelen vorgenommen werden. Kakaobutter hat die Eigentümlichkeit, daß es, wenn sie einmal geschmolzen war, einer Reihe von Wochen — gewöhnlich etwa 4 — bedarf und zwar auch bei kühler Lagerung, bis der Schmelzpunkt wieder seine alte Höhe erreicht hat. Man benutze daher zur Schmelzpunktbestimmung keine Röhrchen, die nach Ziffer 27 b der allgemeinen Bestimmungen durch Aufsaugen geschmolzener Kakaobutter und Erkaltenlassen gewonnen sind, sondern man steche mit dem leeren Röhrchen ein Kakaobutterzylinderchen aus der festen Masse durch drehende Bohrbewegungen aus. Die vom Arzneibuche zugelassene Spanne von 30—35° für den Schmelzpunkt erscheint sehr weit. Ware, deren nach den obigen Angaben bestimmter Schmelzpunkt unter 32,5° liegt, erscheint verdächtig der Verfälschung mit Extraktionsbutter. Durch Bestimmung

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. 26, S. 564 (1905).

<sup>2)</sup> Ann. 90, S. 126 (1854). — B. 10, S. 2243 (1877). — Arch. Pharm. 221, S. 19 (1883); 226, S. 930 (1888).

<sup>3)</sup> Monatshefte f. Chem. 10, S. 354 (1889).

<sup>4)</sup> B. 41, S. 19 (1908).

der Jodzahl und des Säuregrades, die in engen Grenzen liegen und deren Ausführung keine Schwierigkeiten bietet und über die unter „Untersuchungsverfahren“ Bd. I, S. 53 u. f., genaue Angaben gemacht sind (siehe auch Oleum Amygdalarum und Oleum Arachidis), sowie durch die Prüfung auf Talg, gelbes Wachs und Karnaubawachs wird weiterhin die Güte der Kakaobutter festgestellt. Die Prüfung auf Talg wurde geändert, da es sich gezeigt hatte, daß eine Verfälschung mit bis zu 20 Prozent Talg mitunter nach dem vom D. A. B. 5 aufgenommenen Verfahren nicht hat nachgewiesen werden können. Nach der Methode des D. A. B. 6 sollen Verfälschungen mit 5 Prozent Talg, sowie 1 Prozent Karnaubawachs und 2 Prozent gelbem Wachs einwandfrei nachweisbar sein. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die ätherische Lösung der Kakaobutter beim Stehenlassen bei 0° stets kompakte kristallinische Massen abscheidet, die sich jedoch bei Zimmertemperatur wieder lösen. Aus diesem Grunde muß die Flüssigkeit wieder auf Zimmertemperatur gebracht werden. Diese Prüfung gelingt oft insofern nicht, als die Trübung bereits früher als nach Ablauf von 10 Minuten einsetzt, trotzdem die Kakaobutter fremde Fette der angeführten Arten nicht enthält. Man gelangt dann zum Ziele, wenn man die ätherische Lösung filtriert, ehe man sie abkühlt. Wenn die ätherische Lösung von vornherein nicht ganz klar ist, oder wenn nur das Filtrat die vorgenannte Probe hält, so liegt der Verdacht vor, daß die Kakaobutter durch Samen- bzw. Schalenbestandteile verunreinigt ist, eine bei geringen Sorten öfters zu beobachtende auf mangelhafte Sorgfalt bei der Herstellung zurückzuführende Verunreinigung. In solchen Fällen empfiehlt es sich, den Filtrerrückstand unter dem Mikroskop auf die genannten Elemente zu prüfen. Eine so verunreinigte Kakaobutter sollte stets zurückgewiesen werden, da sie dem Verderben leicht ausgesetzt ist.

Der Gehalt an freien Säuren darf nur ein geringer sein. Das Arzneibuch bemißt den Säuregrad auf 4. Hinsichtlich der Berechnung wird auf das bei den „Untersuchungsverfahren“ Bd. I, S. 51, 52, Gesagte verwiesen.

**Aufbewahrung.** Die filtrierte Kakaobutter wird geschmolzen und in Kapseln aus Weißblech oder Papier ausgegossen. Die so erhaltenen Tafeln pflegt man in Stanniol einzuschlagen. Besonders zweckmäßig ist es, die Kakaobutter in weithalsige Flaschen einzufüllen, die man mit Korken gut verschließt.

**Oleum Cacao raspatum** dient zur Darstellung von Suppositorien nach der „Stopfmethode“ und wird durch Reiben der Kakaobutter auf einem Reibeisen erhalten. Man halte davon nicht zu viel vorrätig.

**Anwendung.** Kakaobutter ist ein Bestandteil kosmetischer Salben, von Pomaden, Zeraten. Wegen ihrer Schmelzbarkeit durch die Körperwärme dient sie zur Herstellung von Suppositorien und Vaginalkugeln. Sollte sie zu Emulsionen verordnet werden, so sind diese wie alle anderen Ölemulsionen, aber in einem auf etwa 35° erwärmten Mörser zu bereiten.

Kakaobutter dient medizinisch nur als Vehikel (bei Suppositorien usw.); sie ist kaum resorptionsfähig.

## Oleum Crotonis — Krottonöl.

Das aus den geschälten Samen von *Croton tiglium* Linné gepresste, fette Öl.

Krottonöl ist dickflüssig, braungelb und rötet mit Wasser Sodden aus Saftmuspapier. 1 cem. Krottonöl ist in 2 cem absolutem Alkohol beim Erwärmen löslich.

Dichte 0,936 bis 0,956.

Bringt man in ein Probierrohr 10 cem Salpetersäure und 2 g Krottonöl, gibt in kleinen Anteilen 1 g Natriumnitrit hinzu und läßt an einem kühlen Orte stehen, so darf das Öl innerhalb von 2 Tagen weder ganz noch teilweise erstarren (fremde Öle).

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,05 g. Größte Tagesgabe 0,15 g.**

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches und Herkunft.** Schon Serapion der Ältere (950 n. Chr.) und Avicenna (1000 n. Chr.) kannten das Krottonöl, aber erst D'Acosta lieferte 1578 eine genügende Beschreibung der Stammpflanze und des Öles.

*Croton tiglium* L. (*Tiglium officinale* Klotzsch) ist ein im südlichen Asien, besonders auf Ceylon, den Molukken, Malabar und in China einheimischer Baum aus der Familie der Euphorbiaceae. Sämtliche Teile des Strauches scheinen drastische Eigenschaften zu haben.

**Darstellung.** Das Arzneibuch schreibt das durch Pressen aus den Samenkernen von *Croton tiglium* erhaltene Öl vor und fordert damit, daß die Samen vor dem Pressen entschalt werden, und daß nur das durch Pressen erhaltene Öl verwendet wird.

Die Samen des *Croton tiglium* (s. Abb. 24) enthalten etwa 68 Prozent an Kernen, und diese enthalten wiederum bis zu 50 Prozent fettes Öl. Davon erhält man durch Pressen etwas mehr als die Hälfte.

Der Rest des fetten Öles wird den Samenkernen dadurch entzogen, daß man die Preßrückstände mit Äther extrahiert und nach dem Verdunsten des Äthers eine weitere Menge Öl gewinnt, die man dem durch Pressen gewonnenen zusetzt. — Eine andere Darstellungsweise beruht darauf, daß man die zerkleinerten Samenkern direkt mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und das Öl vollständig auf dem Wege der Extraktion gewinnt. Diese Verfahren sind nach dem Wortlaute des Arzneibuches nicht zulässig, wohl deshalb nicht, weil bei dem Abdestillieren der Lösungsmittel ein Teil der wirksamen Bestandteile sich verflüchtigt. Man verfährt daher wie folgt:

Die Samen des *Croton tiglium* bezieht man vom Großhandel. Ein Abschälen der Samen erleichtert die Abscheidung der schlechteren, schon alten, dunkelbraun gewordenen, verdorbenen Samen, und beseitigt eine Substanz, die kein Öl enthält, sondern eher beim Pressen Öl aufsaugt und die Ausbeute vermindert. Das Pressen geschieht ganz in derselben Art, wie bei der Bereitung des *Oleum Amygdalarum* angegeben ist, und bei geringer Wärme. Man schütze aber beim Arbeiten Nase und Augen vor dem scharfen Dunste des Krotonöls, man vermeide auch jede direkte Berührung mit der bloßen Haut.



Abb. 24. Krotonsamens.

Die Ausbeute beträgt bis 30 Prozent vom Gewichte der Samenkern. Die Preßrückstände sind durch Verbrennen zu beseitigen. Das Öl wird nach mehrtägigem Absetzen durch ein getrocknetes Filter an einem Orte von etwa 30° Temperatur filtriert.

**Eigenschaften.** Krotonöl ist ein fettes, gelbbraunes, dickflüssiges Öl, das zwischen den trocknenden und den nicht trocknenden Ölen, den ersten aber näher steht. Es besitzt einen schwachen, aber eigenartigen und unangenehmen Geruch, und rötet infolge seines Gehaltes an freien Säuren angefeuchtetes blaues Lackmuspapier. Der Geschmack ist anfangs mild, hinterher sehr scharf und anhaltend kratzend und schmerzhaft brennend. In 90prozentigem Weingeist ist es nur zum Teil löslich. Der die Hauptmenge ausmachende, in 90prozentigem Weingeist lösliche Anteil ist allein der Träger der drastischen Wirkung, der darin unlösliche Anteil ist unwirksam.

In dem doppelten Volumen absoluten Weingeistes ist Krotonöl häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedenfalls aber beim Erwärmen völlig löslich. Die Dichte beträgt 0,936—0,956, ist also höher als diejenige anderer fetter Öle, von denen sich in dieser Beziehung nur Rizinusöl und Leinöl dem Krotonöl nähern. Krotonöl erstarrt bei etwa — 16°. Jodzahl = 90—100. Sie ist in der bei „Untersuchungsverfahren“ Bd. I, S. 53 u. f. angegebenen Weise mit 0,15—0,18 g Öl auszuführen.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Krotonöl ein Gemenge einer großen Anzahl von Glyzeriden, und zwar sollen die Glyzeride folgender Fettsäuren im Krotonöl enthalten sein: die Glyzeride der Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Isovaleriansäure, Valeriansäure, Methylkrotonsäure, ferner noch flüchtiger der Ölsäurereihe angehörenden Fettsäuren. Namentlich in altem Krotonöl scheint ein Teil dieser Säuren in freiem Zustand vorhanden zu sein, wodurch die saure Reaktion des Öles bedingt wird<sup>1)</sup>, unter diesen Säuren sollen sich etwa 4 Prozent freie Krotonolsäure (Krotonol), nach Siegel  $C_{10}H_{18}O_3$  befinden. Die wirksame Substanz des Öles scheint nach den Untersuchungen von Buchheim<sup>2)</sup> leicht zersetzlich zu sein und den Charakter einer schwachen Säure zu besitzen. Von Schlippe<sup>3)</sup> ist diese Substanz näher untersucht worden, ohne daß es jedoch diesem Forscher gelang, die chemische Konstitution aufklären zu können. Nach Schlippe ist diese Substanz, das Krotonol oder die Krotonolsäure, kaum als einheitlicher Körper anzusprechen und kommt in den Krotonsamens und dem Krotonöl teils als Glyzerid, teils in freiem Zustand vor; durch Extraktion mit Alkohol kann es sowohl aus dem Öl als auch den Samen gewonnen werden. Chemisch scheint das Krotonol der Rizinusölsäure nahezustehen.

Von anderer Seite wird jedoch angeführt, daß die Krotonolsäure oder das „Krotonol“, der bisher die blasenziehenden Eigenschaften des Krotonöls zugeschrieben wurden, ein Gemisch von meist unwirksamen Fettsäuren mit einem Harz (Krotonharz) ist.

<sup>1)</sup> Ann. 191, S. 94 (1878).

<sup>2)</sup> Ann. 105, S. 1 (1858).

<sup>3)</sup> Wittsteins Vierteljahrsschrift 22, S. 485 (1873).

Krotonharz  $C_{15}H_{18}O_4$ , fast unlöslich in Wasser und Benzin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, soll nach Dunstan und Boole<sup>1)</sup> der Träger der blasenziehenden Eigenschaften sein. Jedoch dürfte dieses Harz wohl kaum ein einheitlicher Körper sein.

Auch das von Boehm<sup>2)</sup> isolierte Harz, dem die Zusammensetzung  $(C_4H_6O)_4$  zukommt, ist ein indifferenten Körper.

**Prüfung.** Von Wichtigkeit ist die Feststellung der Dichte, weil die des Krotonöles höher ist als diejenige aller anderen fetten Öle mit Ausnahme des Rizinusöles. — Ferner ist wichtig die Löslichkeit in dem doppelten Volumen absolutem Alkohol, obgleich das Krotonöl die Löslichkeit etwa beigemengter fremder Öle, die an sich in absolutem Alkohol nicht in gleichem Maße löslich sind, begünstigt und namentlich Rizinusöl ein gleiches Verhalten gegen absoluten Alkohol zeigt. — Von Wichtigkeit ist endlich der Ausfall der Elaidinprobe, bei der reines Krotonöl tagelang flüssig und hellfarbig bleibt, während ein mit nicht trocknenden Ölen versetztes Krotonöl innerhalb eines Tages teilweise fest wird oder körnige Anteile abscheidet. Auch hier ist die Elaidinprobe in der veränderten Form auszuführen.

**Aufbewahrung.** Weil das Krotonöl aus der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt, wobei es sich verändert und verdickt, auch mehr freie Krotonsäure abspaltet, so bewahre man es in kleinen, möglichst ganz gefüllten und gut geschlossenen Gefäßen, vor Tageslicht geschützt, auf.

**Wirkung und Anwendung.** Krotonöl wird im Darm verseift; die entstehende Krotonsäure ist sehr stark reizend. — Krotonöl ist das stärkste Abführmittel, das wir kennen; im Tierexperiment beginnt eine verstärkte Peristaltik (Darmbewegung) schon, sobald das Öl in den Magen gelangt ist. — Die Wirkung ist so stark, daß Krotonöl in der Humanmedizin nur im äußersten Notfall als Abführmittel gebraucht wird. — Krotonöl verursacht auch auf der intakten Haut eine je nach der Größe der aufgetragenen Menge verschieden starke Reizung; es wird bei einigen Haaraaffektionen in Salbenform verordnet.

Auch in der Tierheilkunde wird Krotonöl innerlich nur selten angewendet (Dosis für Rinder und Pferde 10–20 Tropfen, Schafe und Schweine 5–10 Tropfen); Pferde und Rinder sind empfindlicher als die anderen Haustiere.

## Oleum Jecoris Aselli — Lebertran.

Das aus den frischen Lebern von *Gadus morrhua* Linné, *Gadus callarias* Linné und *Gadus aeglefinus* Linné bei möglichst gelinder Wärme im Dampfbad gewonnene Öl, das durch Abkühlen bis unter 0° von den leicht erstarrenden Anteilen getrennt ist.

Lebertran ist blaßgelb und riecht und schmeckt eigenartig.

Dichte 0,920 bis 0,928.

Siedzahl 150 bis 175. Säuregrad nicht über 5. Verseifungszahl 184 bis 197.

Unverseifbare Anteile höchstens 2 Prozent.

Eine Lösung von 1 Tropfen Lebertran in 20 Tropfen Chloroform färbt sich beim Schütteln mit 1 Tropfen Schwefelsäure zunächst violettrot, dann braun.

Bringt man in ein Probierrohr 10 ccm Salpetersäure und 2 g Lebertran, gibt in kleinen Anteilen 1 g Natriumnitrit hinzu und läßt an einem kühlen Orte stehen, so darf das Öl innerhalb 10 Stunden keine festen Ausscheidungen zeigen (nicht trocknende Öle). Läßt man Lebertran bei 0° stehen, so dürfen innerhalb 4 Stunden feste Teile nicht oder nur in geringer Menge auskristallisieren (fremde Öle, unvorschriftsmäßige Herstellung).

Lebertran darf auch beim Erwärmen nicht unrein oder gar widerlich riechen oder schmecken.

Die Prüfungsmethoden wurden erweitert.

Der Kabliau (*Gadus morrhua* L., *Morrhua vulgaris* Cloquet) sowie der Schellfisch (*Gadus aeglefinus*), aus der Abteilung der „Weichflösser“ (Anacanthini) und der Familie der Schellfische (Gadidae) ist ein 1–1,5 m langer bis 50 kg schwerer Fisch mit lanzettförmigem Körper, seitlich zusammengedrücktem, viereckig kegelförmigem Kopf und schwach aufsteigendem, den Unterkiefer überragendem Oberkiefer. — Der viel kleinere „gewöhnliche Dorsch“, *Gadus callarias* L., ist eine Varietät dieser Art des Kabliau.

Der Kabeliau bewohnt in ungeheurer Anzahl die Tiefen der nordischen Meere. Man fängt ihn besonders an der norwegischen Küste (Lofoten, Finmarken), in Nordamerika an den Küsten von Neufundland, Neuschottland und Neuengland, die er zur Laichzeit besucht. Von geringer Bedeutung ist der Fang bei Irland und an den englischen Küsten. Die Fische

<sup>1)</sup> Ann. 105, S. 1 (1858).

<sup>2)</sup> Ch. Z. 1895, II, S. 799.

sammeln sich an den genannten Stellen, indem sie den kolossalen Heringsschwärmen folgen, von denen sie sich nähren. In Neufundland dauert der Fang von Anfang Juni bis Ende August und wird meist mit Grundangeln betrieben. Der Ertrag stellt sich in guten Jahren z. B. bei den Lofoten auf 25—30 Millionen Fische.

**Gewinnung.** Die Gewinnung des Lebertrans ist keineswegs überall und stets die gleiche, und man erhält je nach der größeren oder geringeren Sorgfalt, mit der bei der Darstellung des Lebertrans verfahren wird, sowie je nach der bei dem Ausschmelzen innegehaltenen Temperatur Trane von ganz verschiedener Beschaffenheit. Die Darstellung des sogenannten „naturellen Trans“ erfolgte ungefähr in folgender Weise:

Man sammelt in großen offenen Behältern, die oft einige 100 Tonnen Raum haben, die ungereinigten Lebern und Gallenblasen. Die Behälter stehen meist unter freiem Himmel, ungeschützt vor Staub und Regen. Man läßt den freiwillig aus den Lebern abfließenden Tran sich absetzen und schöpft ihn oben ab. Die ersten Anteile dieses „naturellen Trans“ sind dann hell; allmählich werden sie immer dunkler, und die Lebermasse gerät in Gärung bzw. Fäulnis. Wenn aus den Lebern freiwillig Fett nicht mehr abfließt, so werden die Rückstände mit Wasser gekocht und das Öl durch Abpressen abgeschieden, oder man gewinnt die letzten Anteile durch Ausbraten und Auspressen. Es liegt auf der Hand, daß durch dieses Verfahren eine ganze Skala von verschiedenen Tranen erhalten wird, die in Färbung, Geschmack und Geruch stufenweise voneinander abweichen. Der Produzent prüft jede Partie auf ihre Eigenschaften und stellt nach diesen Eigenschaften die Qualität fest.

Die naturellen Trane dürfen nach dem Wortlaute des Arzneibuches überhaupt nicht mehr in den Apotheken zur Verwendung gelangen. Vielmehr ist das Präparat des Arzneibuches der durch Ausschmelzen der Lebern bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade gewonnene Dampflebertran.

Die Gewinnung des sogenannten Dampflebertrans erfolgt gegenwärtig derart, daß die unmittelbar nach dem Fange der Fische herausgenommenen Lebern von der Gallenblase und etwaigen kranken Teilen gesondert und durch Waschen mit Wasser von Unreinigkeiten befreit werden. Nach dem Zerquetschen werden die gereinigten Lebern im Dampfbad auf ungefähr 50° erwärmt. Als sehr zweckmäßig hat es sich erwiesen, diese Operation in einem mit einem Dampfmantel umgebenen Vakuum vorzunehmen. Der aus den geborstenen Zellen abfließende Tran wird abgeschöpft, durch Stehenlassen geklärt, hierauf filtriert und sofort in schließlich zu verlötende Blechflaschen oder andere Gefäße abgefüllt.

Neuerdings schließt Moeller bei der Gewinnung des Dampftrans die Einwirkung der Luft völlig aus, indem er das Ausschmelzen in einer Atmosphäre indifferenten Gase vornimmt. Hierdurch wird die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes ausgeschlossen. Der so gewonnene Tran soll haltbarer sein.

Nachdem auf diese Weise die beste Sorte Lebertran gewonnen ist, werden aus den Rückständen durch stärkeres Erhitzen bzw. durch Auspressen Trane von minderer Qualität und meistens auch dunklerer Farbe gewonnen, die von dem Gebrauch zu Arzneizwecken nach dem Deutschen Arzneibuch ausgeschlossen sind.

Zur Klärung des Tranes wird er auf — 5—10° C abgekühlt und von den sich bei dieser Temperatur abscheidenden Anteilen befreit. Man erhält so einen sehr hellen, auch in der Kälte klar bleibenden Tran.

Auf Grund der im Vorstehenden näher erläuterten Darstellungsweisen muß man im allgemeinen folgende Sorten von Lebertran unterscheiden: 1. Dampftran, der aus den frischen, gereinigten Lebern unter Anwendung gelinder Wärme und besonderer Sorgfalt gewonnen wird; 2. naturelle Trane, die nach einem mehr summarischen Verfahren erzielt und bei denen auf die Frische und Reinheit der Lebern kein erhebliches Gewicht gelegt wird. Diese Sorten, die also nicht mehr officinell sind, werden je nach ihrer Farbe bezeichnet als: hellbrauner, brauner, dunkelbrauner usw. Lebertran. Gar zu viel ist auf diese Bezeichnungen überhaupt nicht zu geben.

**Eigenschaften.** Der Lebertran des Arzneibuches ist ein hellgelbes, eigenartig, aber nicht widerlich riechendes und schmeckendes Öl, das eine sehr schwach saure Reaktion zeigt. Die Dichte des Lebertrans ist bei 20° 0,920—0,928. Die Verseifungszahl ist schwankend, sie wird zwischen 184—197 angegeben. Die Jodzahl beträgt 150—175. Der Säuregrad soll nicht über 5 steigen. Auch im Lebertran ist eine Höchstgrenze für die nicht verseifbaren Anteile festgesetzt worden, und zwar dürfen diese 2 Prozent nicht übersteigen. Inwieweit diese Forderung berechtigt ist, bleibe dahingestellt. Bei gutem Medizinaldampftran wird der Gehalt an Unverseifbaren diese Höhe kaum erreichen. Andere Fischöle enthalten häufig sehr viel mehr



Unverseifbares, so die aus den Lebern von Rochen und Haien erhaltenen Öle bis zu 20 Prozent. Das Unverseifbare dürfte bei dem Lebertran in der Hauptsache aus Cholesterinen bestehen, denen nach neueren Forschungen die Vitamineigenschaften, die Lebertran aufweist, zu verdanken sein sollen.

Bei der Elaidinprobe erfolgt keine Abscheidung von festem Elaidin, überhaupt schließt sich Lebertran mehr an die trocknenden Öle an; aus einer festen Abscheidung könnte auf die Anwesenheit größerer Mengen von nichttrocknenden pflanzlichen Ölen geschlossen werden. In ganz frischem Zustande soll nach Unger der Säuregehalt des Tranes = 0 sein, im Verlaufe der Aufbewahrung aber treten freie Säuren, allerdings in sehr geringer Menge, in dem Trane auf, deren Menge im allgemeinen mit der Dauer der Aufbewahrung zunimmt. Der Säuregrad darf jedoch 5 nicht übersteigen.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach enthält der Lebertran etwa 70 Prozent Triolein, etwa 25 Prozent Tripalmitin, etwas Stearinsäureglyzerid und Myristinsäureglyzerid, ferner geringe Mengen Glyceride niederer Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Kaprinsäure, Asellinsäure  $C_{17}H_{32}O_2$ , Jekorinsäure  $C_{18}H_{30}O_2$ <sup>1)</sup>). Außerdem enthält der Lebertran Cholesterin, 0,3—0,6 Prozent, sowie nach den Untersuchungen von E. Salkowski<sup>2)</sup> geringe Mengen von Lipochromen, Farbstoffe, die sich mit Schwefelsäure blau färben, ferner geringe Mengen (0,0002—0,0003 Prozent) Jod, dann Chlor, Brom, Phosphor, Schwefel in Form von organischen Verbindungen, ferner Basen: Ammoniak, Trimethylamin, Butylamin, Amylamin, Hexylamin, Dihydrolutidin. Aus dem roten Lebertran konnten Gautier und Mourgues<sup>1)</sup> verschiedene alkaloidartige Körper isolieren, die vielleicht zu den Ptomainen in näherer Beziehung stehen: Asellin  $C_{26}H_{32}N_4$ , das amorphe Flocken, die in Wasser fast vollständig unlöslich sind, darstellt, Morrhuin  $C_{19}H_{27}N_3$ , ein dickes, gelbliches in Wasser schwer lösliches Öl, das stark basische Eigenschaften zeigt; ferner das Dihydrolutidin  $C_7H_{11}N$ , eine bei 199° siedende, giftige Flüssigkeit, mit stark basischen Eigenschaften.

Die guten norwegischen Medizinaltrane sind, wie schon angegeben wurde, durch Abkühlen von festen Fetten so weit befreit, daß sie bei 0° kaum noch feste Abscheidungen geben. Der als wichtigstes Fälschungsmittel in Betracht kommende „Sejtran“ (von *Gadus carbonarius* L.), ferner der Labradorlebertran und der von nicht genau bekannten Fischarten stammende japanische Lebertran, ebenso Robbentran, enthalten mehr festes Fett, so daß diese Öle oder ihre Gemische mit echtem Lebertran beim Abkühlen auf 0° erhebliche Abscheidungen geben.

Lebertran gehört zu den schwer verseifbaren Fetten.

**Prüfung.** Die physikalische Prüfung erstreckt sich auf Geruch, Geschmack, Farbe, Dichte und auf das Blankbleiben bei 0°; die chemische Prüfung auf 1. Jodzahl, 2. Säuregrad, 3. Verseifungszahl, 4. Unverseifbare Anteile, 5. Identitätsreaktion mit Chloroform und Schwefelsäure, 6. nicht trocknende Öle, sowie fremde Öle und unvorschriftsmäßige Herstellung.

Die physikalische Prüfung — Geruch, Farbe, Geschmack — gibt zunächst Aufschluß, ob überhaupt Lebertran vorliegt, und ob er nicht ranzig ist. Ebenso ist von Wichtigkeit die Dichte, die zwischen 0,920 und 0,928 liegt, bei Schellfischtran auf 0,928 steigt. Da dieser auch officinell ist, so ist die Angabe des Arzneibuches, daß sie zwischen 0,920—0,928 liegen muß, berechtigt. Da der officinelle Lebertran durch Abkühlen auf 0° von festen Fetten befreit ist, so ist eine Verfälschung mit Labradortran, Robbentran, japanischem Tran (von nicht genau bekannten Fischarten stammend) und Tran vom *Gadus carbonarius*, die sämtlich viel feste Fettsäuren enthalten, durch Trübung oder Ausscheidung fester Teile zu erkennen. Zur Ausführung dieser Reaktion gießt man in ein trockenes Reagenrohr etwa 15 ccm Lebertran und stellt es in ein Gefäß mit klein geschlagenen Eisstücken.

1. Jodzahl. Im Hinblick auf die hohe Jodzahl des Lebertranes ist die Bestimmung der Jodzahl nur mit 0,15—0,20 g Tran auszuführen. Im übrigen wird auf die in dem Abschnitt „Untersuchungsverfahren“ über die Ausführung dieser Bestimmung sowie die Berechnung verwiesen; vgl. Bd. I, S. 53 u. f. Von anderen Ölen kommen nur die Jodzahl des Mohnöles der des Lebertranes etwa gleich, die des Leinöles ist etwas höher, bei den meisten anderen Ölen liegt sie niedriger.

2. Freie Säure bzw. Säuregrad. Während das D. A. B. 5 nur einen Säuregrad bis zu 2,8 zuließ, gestattet das D. A. B. 6 auch noch die Verwendung eines Tranes, der einen Säuregrad von 5 zeigt.

<sup>1)</sup> de Jong: Ann. 48, S. 362 (1843). — Schaper: Jahresbericht d. Chem. 1869, S. 1138. — Luck: Jahresbericht d. Chem. 1856, S. 490. — Gautier und Mourgues: Jahresbericht d. Chem. 1888, S. 996. <sup>2)</sup> Salkowski: Zeitschr. anal. Chem. 26, S. 567 (1887).

Durch diese Probe läßt sich frischer, guter Lebertran von alten und wenig sorgfältig hergestellten Tranen gut unterscheiden. Ganz frischer Tran ist fast ohne freie Säure, mit dem Alter nimmt der Säuregehalt zu, bei dunklen Tranen steigt der Säuregrad auf fast 30.

3. Die Verseifungszahl gibt das Arzneibuch mit 184—197,6 an. Über die Ausführung siehe bei „Untersuchungsverfahren“ Bd. I, S. 51, 52.

5. Die vorgeschriebene Identitätsreaktion — Schütteln einer Lösung von 1 Tropfen Lebertran in 20 Tropfen Chloroform mit 1 Tropfen Schwefelsäure, wodurch zunächst schön violettrote, dann eine braune Farbe eintreten soll — verdient streng genommen diese Bezeichnung nicht, da auch andere Fischlebertrane, selbst Rüböl, diese Färbung, die nicht etwa von durch die Schwefelsäure frei gemachtem Jod, das sich in dem Chloroform violett löst, herrührt, sondern von Lipochromen und von Cholesterin hervorgerufen wird, geben. Sie ist aber wertvoll dadurch, daß andere, nicht aus Lebern hergestellte Trane (Haifisch-, Robbentran) diese Reaktion nicht zeigen. Tritt die Färbung nicht deutlich ein, so ist Beimengung fremder Trane zu vermuten.

6. Nicht trocknende Öle (Elaidinprobe). Diese Probe führt man am besten in einer kleinen Arzneiflasche aus. Da innerhalb von 1—2 Tagen jeder Tran nach Schütteln mit rauchender Salpetersäure und Wasser bzw. Salpetersäure und Natriumnitrit sich verdickt, so hat das Arzneibuch, um falschen Schlüssen vorzubeugen, der Probe die präzise Fassung gegeben, daß die Mischung innerhalb 10 Stunden keine festen Ausscheidungen zeigen darf. Auch diese Probe ist sehr wichtig. Auf fremde Öle, die aus anderen Glyceriden bestehen als die dem Lebertran eigenen, läßt das Arzneibuch dadurch prüfen, daß es vorschreibt, daß ein Tran bei 0° eine feste Abscheidung innerhalb 4 Stunden nicht zeigen darf.

Durch die vom Arzneibuch geforderten Proben läßt sich Lebertran mit voller Genauigkeit als vollwertig bestimmen, so daß sich weitere Proben erübrigen.

**Aufbewahrung.** Lebertran gehört zu den trocknenden Ölen. Er nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und wird ranzig. Man bewahre ihn daher in nicht zu großen, aber möglichst gefüllten Flaschen an einem kühlen Orte, vor Licht geschützt, auf. Bezieht man ihn in Originalfässern, so läßt man diese an einem kühlen Ort 3—4 Wochen ablagern und zieht dann den Tran in die Standgefäße ab, die völlig gefüllt und mit neuen Korkstopfen geschlossen werden. Man fülle niemals frischen Tran zu alten Resten. Die Reinigung der Transtandgefäße erfolgt am leichtesten mit konzentrierter Schwefelsäure. Etwa notwendige Filtration des Tranes beschleunige man nach Möglichkeit. Die üblichen Standgefäße in der Offizin, die einen Ausguß von Metall und Tropfenfänger haben, müssen durch eine gut aufgeschliffene Kappe luftdicht verschlossen sein.

**Anwendung.** Lebertran hat vor allen Dingen als ein sehr gut assimilierbares Fett, also als Nahrungsmittel, Bedeutung. Die gute Assimilierbarkeit soll darauf beruhen, daß die Lebertranfette leicht emulgierbar sind. — Gebraucht wird Lebertran vorzugsweise bei schlecht genährten Kindern, aber auch bei Erwachsenen, wenn der Ernährungszustand gebessert werden soll (z. B. bei Tuberkulose). — Bekannt ist die Verwendung mit Phosphor zusammen bei Rachitis („englischer Krankheit“). Für die häufige Verwendung in der Kinderheilkunde kommt außerdem noch der hohe Gehalt an anti-rachitische Vitamin in Betracht.

## Oleum Lauri — Lorbeeröl.

Syn.: Oleum Lauri unguinosum s. expressum.

Daß aus den Früchten von *Laurus nobilis* Linné unter Anwendung von Wärme gepreßte oder durch Ausfochen gewonnene, grüne, salbenartige Gemenge von Fett und ätherischem Öle.

Lorbeeröl schmilzt bei annähernd 36° zu einer dunkelgrünen, würzig riechenden und bitter schmeckenden Flüssigkeit. Es ist in Äther, Benzol sowie in 8 Teilen siedendem Weingeist klar löslich.

Erhitzt man 5 g Lorbeeröl und 5 g Salzsäure zum Sieden und filtriert nach dem Erkalten durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter, so darf das auf dem Filter zurückbleibende Lorbeeröl nicht entfärbt sein (künstlicher Farbstoff) und das Filtrat nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit (Kupferverbindungen) nicht blau gefärbt werden. Erhitzt man 5 g Lorbeeröl mit 10 g Weingeist zum Sieden und gießt nach dem Erkalten die weingeistige Flüssigkeit ab, so darf diese nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit nicht braun gefärbt werden (fremde Farbstoffe).

*Außer dem gepreßten Öl ist nunmehr das heiß gepreßte und das ausgekochte Öl zugelassen; infolgedessen ist der Schmelzpunkt herabgesetzt worden. Neu ist die Forderung der Weingeistlöslichkeit und die Prüfung auf künstliche Farbstoffe und Kupferverbindungen.*

**Geschichtliches.** Die Darstellung des Lorbeeröles beschrieben schon Dioskurides und Plinius. In Deutschland empfahl es die heil. Hildegard (12. Jahrhundert) zur medizinischen Verwendung.

**Gewinnung.** Sie erfolgt insbesondere in Griechenland und am Gardasee dadurch, daß man die etwa 25—30 Prozent Fett enthaltenden, zerkleinerten frischen Früchte des Lorbeers, *Laurus nobilis* L., entweder direkt unter Erwärmen auspreßt oder aber zunächst mit Dampf erhitzt bzw. mit Wasser kocht und dann zwischen erwärmten Platten abpreßt. Das Öl läßt man im geschmolzenen Zustande absetzen, gießt klar ab und filtriert schließlich im Dampftrichter.

**Eigenschaften.** Das fette Lorbeeröl des Handels ist ein Gemisch von fettem Öl mit ätherischem Öl, das durch Chlorophyll grün gefärbt ist. Es stellt ein salbenartiges, körniges, auch in geschmolzenem Zustande grünes Fett dar von starkem Lorbeergeruch und bitterem, balsamischem Geschmack. Es hat die Konsistenz einer weichen Butter und ist in der heißen Jahreszeit halbflüssig.

Die Konstanten bewegen sich z. T. innerhalb weiter Grenzen, so daß sie im allgemeinen zur Beurteilung des Öls wenig geeignet sind. Als Mittelwerte gelten die folgenden: Spez. Gewicht bei 15°/15° 0,933—0,953, Schmelzpunkt 32—36°, Erstarrungspunkt 24—35°, Verseifungszahl 197—210, Jodzahl 49—80,5.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht Lorbeeröl wesentlich aus dem Glycerid der Laurinsäure (= Trilaurin oder Laurostearin)  $C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$ , daneben enthält es die Glyceride der Myristinsäure und Ölsäure, ferner Myrizylalkohol (Melissylalkohol,  $C_{30}H_{62}O$ ) einen festen, Lauran genannten Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{42}$ , Phytosterin  $C_{26}H_{44}O$ , Chlorophyll und etwa 2,5 Prozent ätherisches Öl. In dem letzteren wurden von Wallach Pinen und Eukalyptol nachgewiesen. — Im Handel kommen Mischungen von verschiedenen konsistenten Fetten mit Ölen vor, die durch Chlorophyll oder ein Gemisch von Indigo und Kurkuma grün gefärbt und durch terpenhaltige Öle aromatisiert sind. Das echte Lorbeeröl zeigt folgendes Verhalten:

Wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit Weingeist behandelt, so löst dieser das flüchtige Öl und den Farbstoff, während das Fett als geruch- und geschmacklose Masse zurückbleibt. Mit 8 T. siedendem Weingeist gibt es dagegen eine klare Lösung<sup>1)</sup>, aus der es sich aber beim Erkalten größtenteils wieder abscheidet. In Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Beim Schütteln des Lorbeeröls mit Wasser wird dieses nicht gefärbt; übergießt man Lorbeeröl mit Ammoniakflüssigkeit, so wird die grüne Farbe nicht merklich verändert; sie wird zwar etwas heller, schlägt aber keinesfalls in Braun um. Dieses Verhalten gibt genügende Anhaltspunkte zur Erkennung von Kunstprodukten.

**Prüfung.** Bei der Prüfung des Lorbeeröls berücksichtigt das Arzneibuch den Schmelzpunkt (ein über 36° liegender Schmelzpunkt deutet eventuell auf das Vorhandensein von Talg oder Schweinefett), die Löslichkeitsverhältnisse und vor allem den Nachweis fremder Farbstoffe. Anilinfarben würden sich bei der Probe mit Salzsäure zu erkennen geben, während die sich anschließende Reaktion mit Ammoniak auf Kupferverbindungen fahndet. Als fremder Farbstoff, der sich in weingeistiger Lösung mit Ammoniak braun färbt, kommt Kurkuma in Betracht, das im Verein mit Indigo als allerdings recht grobes Verfälschungsmittel gebraucht wird.

Nach Chevalier und Beaudrimont sollen sich tierische Fette dadurch nachweisen lassen, daß man etwas Öl in Äther löst und einige Tropfen der ätherischen Lösung in absoluten Alkohol gießt. Sind Tierfette zugegen, so wird die Flüssigkeit milchig.

Das ätherische Öl der Lorbeerfrüchte ist für sich allein kein Handelsartikel, vielmehr werden ausschließlich die Blätter destilliert, die auch ein viel feiner und angenehmer riechendes Öl geben als die Früchte.

**Anwendung.** Lorbeeröl wird äußerlich in Salbenform (meist mit anderen Mitteln zusammen) als hautreizendes Mittel gebraucht.

## Oleum Lini — Leinöl.

Das aus Leinsamen ohne Anwendung von Wärme gepreßte Öl.

Leinöl ist ein gelbes, eigenartig riechendes, bei — 16° noch flüssiges, in dünner Schicht leicht trocknendes Öl.

Dichte 0,926 bis 0,936.

Jodzahl 168 bis 190. Säuregrad nicht über 8. Verseifungszahl 187 bis 195.

Unverseifbare Anteile höchstens 2,5 Prozent.

<sup>1)</sup> Nach Beobachtungen von G. Bümmling trifft das lediglich für einen Alkohol von wenigstens 95 Volumprozenten zu, nicht aber für den Weingeist des Arzneibuchs, der nur etwa 90 prozentig ist. (Arch. der Pharm. 265 [1927], 563.)

Wird die Lösung von 2 g Leinöl in 5 ccm Äther mit 5 bis 10 Tropfen einer weingeistigen Silbernitratlösung (1 + 49) veretzt und mehrere Stunden lang an einen dunklen Ort gestellt, so darf weder eine Braunfärbung noch ein dunkler Niederschlag entstehen (Kruziferenöle).

Schüttelt man gleiche Teile Leinöl und Kaltwasser, so muß sofort eine haltbare Emulsion entstehen.

*Neu aufgenommen wurde der Säuregrad und eine Prüfung auf Kruziferenöle. Die obere Grenze der Jodzahl wurde hinaufgesetzt.*

**Gewinnung.** Das Leinöl wird in besonderen Fabriken (Ölschlägereien, Ölmühlen) aus den Leinsamen dargestellt. Das kalt gepreßte Leinöl ist dünnflüssig und gelblich, von mildem Geschmack und schwachem Leingeruch, so daß es vielfach zu Genußzwecken verwendet wird. Das heiß gepreßte dagegen stellt eine ölige Flüssigkeit von gesättigt bräunlich gelber Farbe, von wenig angenehmem, kratzendem Geschmack und charakteristischem Geruch dar. Beim Schütteln bildet es einen gelben Schaum. Für den pharmazeutischen Gebrauch ist nur das kalt gepreßte Leinöl zu verwenden.

**Eigenschaften.** Setzt man Leinöl in dünner Schicht der Einwirkung der Luft aus, so findet eine Gewichtszunahme statt, während gleichzeitig das Leinöl zu einer durchsichtigen, harzartigen, elastischen Masse eintrocknet. Diese Masse soll das Glyzerid einer Oxyleinölsäure sein, das sich in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff nicht löst. Dieses Trocknen des Leinöls, das neben einer Oxydation vielleicht auch noch auf einer Polymerisation beruht, kann wesentlich beschleunigt werden dadurch, daß man dem Leinöl Bleioxyd zusetzt oder wenn man es mit Blei- oder Mangan- oder Zinkoxyd oder Mangansuperoxydhydrat einige Zeit auf seinem Siedepunkt erhitzt. Auf diese Weise erhält man die unter dem Namen „Leinölfirnis oder gekochtes Leinöl“ bekannten dickflüssigen Öle, die ja bekanntlich als Anstrichfarbe entweder für sich allein oder gemischt mit Bleiweiß, Zinkweiß u. ä. eine ausgedehnte Verwendung finden. Das Trocknen des Leinöls kann durch Zusatz eines sogenannten „Sikkativs“ nicht unwesentlich beschleunigt werden. Als derartige Sikkative werden in neuerer Zeit vielfach die Mangan- und Bleisalze der Harzsäuren und der Leinölsäure entweder in Pulverform oder aber in Leinöl oder Terpentinöl gelöst verwendet.

Unter der Bezeichnung „geblasenes Leinöl“ ist ein Firnis zu verstehen, der durch Einblasen von Luft unter gleichzeitigem Erhitzen des Öles verdickt wird. Dieser Vorgang ist wohl auf eine Oxydation und gleichzeitige Polymerisation zurückzuführen. Wird Leinöl im geschlossenen Gefäße auf etwa 375° erhitzt, so hinterbleibt eine sehr zähe, klebrige Masse, „Vogel-leim“. Die darin enthaltene, in Äther unlösliche, kautschukähnliche Substanz soll das Anhydrid der Ölsäure sein. Schwefel wird von erhitztem Leinöl unter Bildung einer nach dem Erkalten zähen Masse, *Oleum Lini sulfuratum*, aufgenommen, die in Terpentinöl und anderen ätherischen Ölen löslich ist. Durch salpetrige Säure wird das Leinöl nicht zum Erstarren gebracht. Wird in erhitztes Leinöl Luft eingeblasen, so erhält man das sogenannte „oxydierte Leinöl“, das mit Korkmehl gemischt die Grundmasse des Linoleums bildet.

**Zusammensetzung.** Das Leinöl besteht aus ungefähr 80 Prozent aus dem Glyzerid der sogenannten „Leinölsäure“, die ursprünglich als einheitlicher Körper angesehen wurde; den Rest bilden die Glyzeride der Palmitinsäure, Ölsäure und Myristinsäure, was aus den Arbeiten von Schüler<sup>1)</sup>, Hazura und Grüssner<sup>2)</sup>, Fahrion<sup>3)</sup> und anderen hervorgeht. Es ist das Verdienst Hazuras<sup>4)</sup>, festgestellt zu haben, daß in der „Leinölsäure“ kein einheitlicher Körper vorliegt, daß die „Leinölsäure“ besteht aus 20 Prozent Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  und etwa 80 Prozent Linolen- und Isolinolensäure, denen beide die Formel  $C_{18}H_{30}O_2$  zukommt. Nach den Untersuchungen von Fahrion<sup>5)</sup> soll sich die „Leinölsäure“ zusammensetzen aus etwa 36 Prozent Linolsäure, 14 Prozent Linolensäure und 50 Prozent Isolinolensäure.

Leinöl wird häufig verfälscht, insbesondere mit Rüböl, Senföl, Hanföl und Harzöl.

Harzöl erkennt man nach Finkener wie folgt: Man löst 1 Tropfen Leinöl in 1 ccm Essigsäureanhydrid und setzt dieser Lösung 1 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu. Bei Anwesenheit von Harzöl entsteht purpurrote Färbung. Einfacher und sicherer ist folgende Prüfung: Man prüft das unverdünnte oder in 2 Teilen Chloroform gelöste Öl im Polarisationsapparate. Leinöl ist optisch inaktiv, Harzöl ist rechtsdrehend.

Die **Prüfung** des Leinöls erstreckt sich auf 1. das Flüssigbleiben bei niedriger Temperatur,

<sup>1)</sup> Schüler: Ann. **101**, S. 252 (1857).

<sup>2)</sup> Hazura und Grüssner: Monatshefte f. Chem. **7**, S. 216, 637 (1886); **8**, S. 147, 260 (1887); **9**, S. 180 (1888). <sup>3)</sup> Fahrion: Z. angew. Chem. **16**, S. 1193 (1903).

<sup>4)</sup> Hazura: Z. angew. Chem. 1888, S. 312.

<sup>5)</sup> Fahrion: Z. angew. Chem. **16**, S. 1193 (1903).

2. das Eintrocknen, 3. die Dichte, 4. die Jodzahl, 5. Säuregrad, 6. die Verseifungszahl, 7. unverseifbare Anteile, 8. Kruziferenöle, 9. Emulgierbarkeit mit Kalkwasser.

1. Das Öl soll bei  $-16^{\circ}$  noch flüssig bleiben. Die 4. Ausgabe des Arzneibuches ging bei dieser Prüfung auf  $-20^{\circ}$  herunter, was aber nicht richtig war, da notorisch reine Leinöle schon bei  $-18^{\circ}$  fest werden.

2. Streicht man Leinöl in dünner Schicht auf eine Glasplatte, so erhärtet es allmählich durch Aufnahme von Sauerstoff und bildet ein elastisches, nicht klebendes Häutchen. Hierdurch charakterisiert es sich als trocknendes Öl.

3. Die Dichte des frischen Leinöles liegt bei 0,926—0,936. Bleibt das Öl längere Zeit mit Luft in Berührung, so nimmt es daraus Sauerstoff auf, es verdickt sich dadurch und die Dichte steigt.

4. Die Jodzahl des Leinöls liegt zwischen 168 und 190. Sie ist so hoch wie bei keinem anderen in der Praxis benutzten Öle und wird deshalb durch beigemengte fremde Öle herabgedrückt. Ihre Bestimmung ist daher für die Beurteilung des Leinöles von großem Werte. Da wegen seines großen Absorptionsvermögens von Jod bzw. Brom zur Ausführung der Bestimmung nur 0,15—0,18 g in Arbeit genommen und die Einwirkungsdauer der Bromidbromatlösung auf das Öl auf 20 Stunden ausgedehnt wird, so ist beim Abwägen des Öles peinlichste Sorgfalt nötig, da der geringste Wägefehler sich mit 600—800 multipliziert; es sind ferner mehrere blinde Versuche auszuführen und bei der Berechnung das Mittel dieser Zahlen zugrunde zu legen. Siehe bei „Untersuchungsverfahren“ Bd. I, S. 53 u. f.

5. Beigemengte Mineralöle und Harzöle lassen sich bei der Verseifung von 10 g Leinöl mit 15 g Kalilauge und 3 g Weingeist erkennen. Die erhaltene Seife muß in Wasser und in Weingeist klar löslich sein. Ist dies nicht der Fall, so sind nicht verseifbare Harzöle und Mineralöle beigemengt.

6. Durch die Festsetzung der Höchstmenge der unverseifbaren Anteile ist eine Prüfung auf Mineralöle und Harzöle eingeführt.

7. Rüböl und Senföl, wie überhaupt Kruziferenöle, erkennt man an ihrem Schwefelgehalte: Man löst 2 g des Öles in 5 ccm Äther und fügt 5—10 Tropfen einer Lösung von 1 g Silbernitrat und 50 g Weingeist hinzu. Nach mehrstündigem Stehen an einem dunklen Orte zeigt eintretende Braunfärbung oder ein dunkler Niederschlag von Schwefelsilber die Anwesenheit von Schwefelverbindungen bzw. eines Kruziferenöles an.

8. Auch die beim Schütteln gleicher Teile Leinöl und Kalkwasser sofort eintretende und haltbare Emulsion ist ein Beweis für die Abwesenheit von Harzöl.

Beimengung von Harzöl bis 10 Prozent lassen sich weder durch die Jod- noch Verseifungszahl erkennen. Derartiges Leinöl gibt aber keine haltbaren Kalkwasseremulsion.

Das Arzneibuch läßt die Verseifungszahl bestimmen. Um eine tadellose Kresolseifenlösung (siehe diese) herzustellen, ist es erforderlich, mit der theoretischen Menge Kaliumhydroxyd zu arbeiten. Es ist daher zweckmäßig, die Verseifungszahl des zu verwendenden Leinöls zu bestimmen und danach die erforderliche Menge Kaliumhydroxyd zu berechnen. Auch für die Bereitung des Sapo kalinus ist dieses Vorgehen empfehlenswert.

**Aufbewahrung.** In möglichst gefüllten, nicht zu großen Gefäßen. Man erneuere die Vorräte etwa alle Jahre und verarbeite die Reste zu Leinölfirnis oder Kaliseife.

**Anwendung.** Leinöl dient zur Anfertigung von Seifen, Salben und Linimenten.

## Oleum Nucistae — Muskatnußöl. Oleum Myristicae.

Das aus den Samen von *Myristica fragrans* *Houttuyn* durch Auspressen gewonnene, rotbraune, stellenweise hellere Gemenge von Fett, ätherischem Öle und Farbstoff.

Muskatnußöl besitzt den aromatischen Geruch und Geschmack der Muskatnuß und schmilzt bei  $45^{\circ}$  bis  $51^{\circ}$  zu einer braunroten, nicht völlig klaren Flüssigkeit. Aus dieser darf sich kein fester Bodensatz abcheiden (Preßrückstände, Stärke, Mineralstoffe).

*Sachlich unverändert.*

**Handelssorten und Darstellung.** Die Muskatnußbutter wurde früher nur in Ostindien, dem Heimatlande des Muskatnußbaumes, gewonnen. Unverkäufliche Abfälle von Muskatnüssen werden dort in Destillationsapparaten mit Wasser erhitzt. Während das mit den Wasserdämpfen übergangene ätherische Öl als Mazisöl in den Handel kommt, wird das nicht flüchtige, auf dem Wasser des Destillationsgefäßes schwimmende Fett abgeschöpft und in armdicken, länglichen, viereckigen oder tafelförmigen Stücken, die mit Bast, Schilf oder Pisangblättern umwickelt sind, hauptsächlich von Penang und Singapore aus in den Handel

gebracht. Da diese indische Muskatbutter eine sehr unreine Ware darstellt, die mit vielen Schmutzteilen und Rindenstückchen untermischt ist, so ist sie für pharmazeutische Zwecke nicht ohne weiteres zu gebrauchen und bedarf erst einer Reinigung durch Kolieren. Heutzutage wird in Indien überhaupt nicht mehr viel Muskatnußöl gewonnen, vielmehr wird die Hauptmenge in europäischen, besonders holländischen und deutschen Fabriken hergestellt. Die Darstellung geschieht aus beschädigten, sonst nur schwer verwendbaren Muskatnüssen durch Pressung oder durch Extraktion. Die Ausbeute ist hierbei sehr schwankend und beträgt zwischen 18 und 30 Prozent. Das europäische Muskatnußöl kommt in Riegeln, die in starkes Stanniol oder Papier eingeschlagen sind, in den Handel.

**Zusammensetzung.** Die Hauptmenge der Muskatbutter besteht aus Myristin  $C_2H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$ , dem Glycerid der Myristinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$ . Myristin schmilzt bei  $55^\circ$ , kristallisiert in Blättchen und fühlt sich nur sehr wenig fettig an. Außerdem enthält das Muskatnußöl freie Myristinsäure, Glyceride der Palmitinsäure und Ölsäure, ätherisches Öl (4—10 Prozent) sowie einen rotbraunen Farbstoff.

**Eigenschaften.** Das officinelle Muskatnußöl ist von der Konsistenz eines weichen Talges, aber zerbrechlicher, mürber und krümeliger, von rötlich-gelber oder gelblich-braunroter Farbe, meist weißlich und rötlich marmoriert, beim Anfühlen fettig, leichter als Wasser. In Papier gehüllt und angezündet, brennt es hell, fast ohne Rauch und mit kaum rußender Flamme, beim Auslösen — abweichend vom Talg — tritt kein unangenehmer Geruch auf. Der Geschmack ist gewürzhaft, fettartig und dem der Muskatnüsse ähnlich. Ebenso der Geruch. Die geschmolzene und in eine flache Schale ausgegossene Muskatbutter erstarrt unter Bildung von Rosetten, die nach dem Erkalten die Oberfläche als einen Komplex von Berg und Tal erscheinen lassen. Mit Weingeist läßt sich Muskatbutter unter Drücken mit einem Pistill leicht zerreiben und zerteilen.

Bei  $30-40^\circ$  gibt Muskatbutter mit einem gleichen Volumen absolutem Weingeist, Benzol, Chloroform, Äther, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff fast klare Lösungen. Mit Petrolbenzin gibt es eine milchig trübe Mischung.

In  $20-25$  T. siedendem Weingeist löst sich Muskatbutter bis auf geringe Anteile klar auf. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig dunkelgrün bis schwärzlich gefärbt. Ammoniakflüssigkeit ruft rötliche bis orangefarbene Färbung hervor.

Das spez. Gewicht der Muskatbutter beträgt etwa  $0,945-0,996$  bei  $15^\circ/15^\circ$ . Bei  $44-50^\circ$  schmilzt sie zu einer fast vollkommen klaren Flüssigkeit. Die Verseifungszahl wird zu  $134-191$ , die Jodzahl zu  $31-62$  oder auch noch höher angegeben.

**Prüfung.** Wie bei Oleum Lauri hat das Arzneibuch auch bei Oleum Nucistae von der Bestimmung der Jod- und Verseifungszahl abgesehen, wohl deshalb, weil beide Werte sehr wechselnd sind und zur Charakterisierung des Öls nur wenig beitragen. Es beschränkt sich nur auf die Feststellung des Schmelzpunktes (siehe „Untersuchungsverfahren“ Bd. I, S. 46) und darauf, daß das geschmolzene Öl braunrot, nicht völlig klar sein und keinen festen Bodensatz (Preßrückstände, Stärke, Mineralstoffe) abscheiden soll.

Als Verfälschungsmittel kommen Talg, Vaseline und Schmalz in Betracht, die alle den Schmelzpunkt beeinträchtigen. Kocht man  $1$  g Muskatöl mit  $25$  g 30prozentigem Weingeist, so erhält man eine fast vollständige Lösung, aus der sich beim Erkalten fast alles Myristin abscheidet, das nach Abfiltrieren, Auswaschen mit kaltem Alkohol und Trocknen eine weiße, krümelige, sich nicht fettig anfühlende Masse bildet, die bei  $55^\circ$  schmilzt. Sind oben genannte Beimengungen vorhanden, so löst sich ein Teil davon in heißem Weingeist mit auf, scheidet sich beim Erkalten mit dem Myristin wieder aus und drückt dann dessen Schmelzpunkt herab, auch hinterläßt dann ein solches Myristin beim Aufdrücken auf Papier auf diesem einen Fettfleck.

**Anwendung.** Muskatbutter hat eine gelinde hautreizende Wirkung und wird zu Linimenten, Pflastern und Salben benutzt.

## Oleum Olivarum — Olivenöl.

Syn.: Oleum Olivarum provinciale. Provenceröl.

Das aus den Früchten von *Olea europaea* Linné ohne Anwendung von Wärme gepreßte Öl.

Olivenöl ist gelb oder grünlichgelb und riecht und schmeckt eigenartig.

Dichte  $0,911$  bis  $0,914$ .

Jodzahl  $80$  bis  $88$ . Säuregrad nicht über  $8$ . Verseifungszahl  $187$  bis  $196$ .

Unverseifbare Anteile höchstens  $1,5$  Prozent.

Bei ungefähr  $10^\circ$  beginnt das Öl sich durch kristallinische Ausfällungen zu trüben, bei  $0^\circ$  bildet es eine salbenartige Masse.

Bringt man in ein Probierrohr 10 ccm Salpetersäure und 2 g Olivenöl, gibt in kleinen Anteilen etwa 1 g Natriumnitrit hinzu und läßt an einem kühlen Orte stehen, so muß das Öl nach 4 bis 10 Stunden zu einer weißen Masse erstarrt sein (trocknende Öle). Werden 1 ccm rauchende Salpetersäure, 1 ccm Wasser und 2 ccm Olivenöl kräftig durchgeschüttelt, so muß ein grünlichweißes, darf aber kein rotes oder braunes Gemisch entstehen (Pflanzkern-, Erdnuß-, Baumwollsamens-, Moh-, Sesamöl).

4 g Olivenöl werden mit 50 ccm weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Nalilauge in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolbchen auf dem Wasserbade verseift; nach Zusatz von 0,5 ccm Phenolphthaleinlösung wird tropfenweise Salzsäure hinzugesetzt, bis die Rotfärbung eben verschwindet. Hierauf wird der Kolben 10 Minuten lang in Wasser von 15° gestellt und vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. 20 ccm des klaren Filtrats werden in einem Probierrohr in Wasser von 9° bis 10° gestellt; nach einer halben Stunde darf weder eine Trübung noch ein Niederschlag entstanden sein (Erdnußöl, größere Menge Baumwollsamens- oder Sesamöl).

*Neu aufgenommen wurde die Verseifungszahl, die Prüfung auf Erdnußöl und die Bestimmung der unverseifbaren Anteile.*

**Herkunft.** Der ursprünglich in Asien einheimische Ölbaum, *Olea europaea* L., Familie der Oleaceae, wird seit undenklichen Zeiten im südlichen Europa und nördlichen Afrika kultiviert, neuerdings auch in Kalifornien und Südastralien. Hauptsächlicher Zweck der Kultur ist die Gewinnung des Olivenöls, das in dem Fleische und den Samenkernen seiner taubeneigroßen, länglich-ovalen Steinfrüchte vorhanden ist. Die Ölerte dauert von September bis Dezember. 100 Gew.-T. Früchte geben 20 bis 30 T. Öl. Während das kalt gepresste Olivenöl nur das Öl des Fruchtfleisches darstellt, tritt zu dem sogenannten Baumöle noch das fette Öl aus dem Samen und dem Steinkerne. Das Fruchtfleisch (Mesokarp) enthält bis zu 55 Prozent, die Samen enthalten bis zu 13 Prozent und die Steinschalen bis zu 6 Prozent Öl (Abb. 25).

**Handelssorten.** Im Handel unterscheidet man besonders zwei Sorten Olivenöl, nämlich Provenceröl und Baumöl, von denen jetzt nur das erste officinell ist.

a) Provenceröl (*Oleum provinciale*) wird aus den unbeschädigten Oliven durch kalte Pressung gewonnen. Die beste Sorte ist das sogenannte „Jungfernöl“, dann folgen die gelben Speiseöle, von denen die aus der Provence (*Aix, Grasse*), das Genueser und das Luccaer als die besten gelten.

b) Baumöle, Fabriköle werden aus dem Abfall der Oliven und den Preßrückständen von der Bereitung der Speiseöle gewonnen. Man unterscheidet Brennöle, Nachmühlenöle, Höllenöle, Tournantöle, Sulfuröle (Pulpaöle).

**Gewinnung.** Je nachdem bei der Gewinnung des Öles mehr oder weniger Sorgfalt verwendet wird und je nach dem man sich niedriger oder höherer Temperaturen hierbei bedient, wird ein Öl von besserer oder weniger guter Qualität erhalten. Für die Gewinnung der feinsten Sorten werden die mit der Hand gepflückten, besten, reifen Oliven geschält, hierauf von den Kernen befreit, das Fruchtfleisch wird auf Mühlen zermalm und nun kalt gepreßt. Bei mäßigem Drucke erhält man zunächst die beste Sorte, das Jungfernöl, das von grünlicher oder hellgelber Farbe und dem Geruch und Geschmack der frischen Frucht ist; diese Sorte wird hauptsächlich in Aix in der Provence dargestellt.— Die zweite, kalte Pressung liefert ein weniger wertvolles, aber noch sehr gutes Speiseöl. Für die Gewinnung der Hauptmengen des Öles wird jedoch etwas summarischer verfahren:

Die reifen Oliven werden, wie sie sind, mit Schalen und Kernen auf Mühlen zermalm und nun, in Binsensäcke eingefüllt, kalt gepreßt. Diese erste Pressung liefert die besten Sorten Speiseöl. Der Preßrückstand wird mit kaltem Wasser angerührt, nochmals gepreßt und ergibt eine II. Sorte Speiseöl. Die bei der zweiten Pressung hinterbliebenen Rückstände werden dann entweder mit oder ohne Anwendung von heißem Wasser heiß gepreßt und liefern nun geringwertige Öle, die je nach ihrer Beschaffenheit noch zu Speisezwecken oder als Fabriköle in den Handel kommen (Brennöle, Nachmühlenöle).

Die nach diesen Manipulationen verbleibenden Rückstände werden nach verschiedenen Methoden weiter verarbeitet (siehe weiter unten).

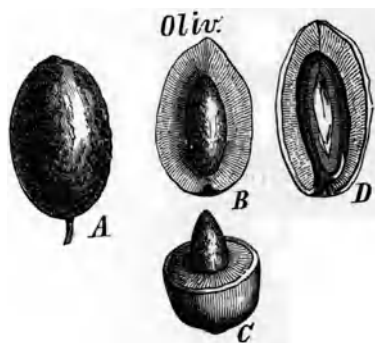


Abb. 25. A Olivenfrucht in natürl. Größe. B Fruchtfleisch zur Längshälfte vom Steinkern abgeschnitten. C Fruchtfleisch von dem oberen Teile des Steinkerns quer abgeschnitten. D Vertikaldurchschnitt der Olive.

Die größte Ausbeute an Olivenöl wird erzielt, wenn man die Oliven, in Haufen geschichtet, einer kurzen Selbstgärung überläßt und dann stark preßt. Auch diese Öle kommen noch als Speiseöle in den Handel, und sie werden besonders in den Erzeugungsländern vielfach genossen, selbst wenn sie stark sauer sind.

Läßt man die hier oder bei den vorher besprochenen Verfahren sich ergebenden Rückstände, mit Wasser angerührt, in Zisternen stehen, so scheiden sich nach Monaten an der Oberfläche der Flüssigkeit viel freie Fettsäuren enthaltende Öle von widerlichem Geruche ab, die Höllenöle (*Huile d'enfer*) genannt werden. Hierhin gehören auch die aus verfaulten Oliven und anderen Rückständen der Oliven erhaltenen Tournantöle.

Werden die getrockneten Rückstände mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, so erhält man die Sulfuröle oder Pulpaöle.

**Eigenschaften.** Als *Oleum Olivarum* im Sinne des Arzneibuches können nur die besseren Speiseöle verwendet werden, die der Großhandel in seinen Preislisten als *Oleum Olivarum optimum* seu *provinciale* aufführt und die ohne Anwendung von Wärme gewonnen werden.

Das Olivenöl ist ein fettes, nicht trocknendes Öl, das schwach eigenartig riecht und angenehm milde schmeckt. Seine Farbe kann unbeschadet der sonstigen Eigenschaften von hellgelb oder hellgrünlichgelb bis zu goldgelb wechseln. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Olivenöl flüssig; von + 10° (die feinsten Sorten von + 6°), nach abwärts zu, beginnen sich in ihm feste Abscheidungen zu bilden (Tripalmitin und Triarachin), bei 0° bildet es eine gelblich-grünliche, körnige, salbenartige Masse, die bei mittlerer Temperatur wieder flüssig und klar wird. Je nach seinem Gehalt an den beiden vorstehend genannten Glyceriden schwankt der Erstarrungspunkt wie auch die Dichte. Die Dichte des Olivenöles schwankt bei 20° zwischen 0,911—0,914, heiß gepreßte Öle haben eine etwas höhere Dichte, und zwar steigt sie bis 0,916, ja bis 0,921. In Weingeist ist Olivenöl wenig löslich, leicht dagegen in Äther, Benzol, Benzol und Chloroform.

Verseifungszahl 187—196. Jodzahl der Speiseöle 80—84,5—88,0.

Bei der Elaidinprobe gibt das Olivenöl die härteste Elaidinmasse von allen bekannten Ölen. Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es aus festen und flüssigen Glyceriden. Die festen Anteile bestehen aus Palmitinsäureglycerid ( $C_{16}H_{31}O_2$ )<sub>3</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> und Arachinsäureglycerid ( $C_{20}H_{39}O_2$ )<sub>3</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, ferner sollen nach den Untersuchungen von Heintz<sup>1)</sup>, Hazura und Grüssner<sup>2)</sup> und Holde<sup>3)</sup> gemischte Glyceride anscheinend der Ölsäure, Palmitinsäure und Arachinsäure im Olivenöl vorhanden sein. Die flüssigen Anteile bestehen aus 5 Prozent Linolsäureglycerid ( $C_{18}H_{31}O_2$ )<sub>3</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> und 70 Prozent Ölsäureglycerid ( $C_{18}H_{33}O_2$ )<sub>3</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. Außerdem enthält das Olivenöl stets wechselnde Mengen freier Säuren, kleine Mengen Phytosterin und Chlorophyll, wodurch die grünliche Farbe namentlich minderwertiger Öle bedingt ist.

**Prüfung.** Diese erstreckt sich außer auf Geruch, Geschmack und Farbe auf das Verhalten des Öles bei Temperaturen zwischen 0 und 10°, auf 1. Dichte, 2. Jodzahl, 3. Säuregrad, 4. Verseifungszahl, 5. Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile, 6. auf die Beimengung fremder Öle, a) von trocknenden Ölen, b) von Pfirsichkern-, Erdnuß-, Baumwollsamens-, Mohn-, Sesamöl, 7. Erdnußöl und größere Mengen von Baumwollsamens- oder Sesamöl.

1. Die Dichte bestimmt man im Pyknometer; sie soll 0,911—0,914 betragen. 2. Zur Bestimmung der Jodzahl, die das Arzneibuch auf 80—88 festsetzt, wägt man etwa 0,3—0,4 g aus einem kleinen Gläschen durch Abtropfen in die Untersuchungsflasche genau ab. Die Jod- bzw. Bromaufnahmefähigkeit des Olivenöles ist nur gering, deshalb genügt eine 2stündige Einwirkungsdauer der Bromidbromatlösung. Berechnung siehe bei „Untersuchungsverfahren“ Bd. I, S. 53 u. f.

6. Bei der Elaidinprobe ist ebenfalls die veränderte Vorschrift mit Salpetersäure und Natriumnitrit im D. A. B. 6 aufgenommen worden. Auch ist die Prüfung auf trocknende und fremde Öle wie bei *Oleum Amygdalarum* getrennt worden. Das Gemisch aus Öl, Salpetersäure, Natriumnitrit und Wasser muß nach 4—10 Stunden zu einer weißen Masse erstarrt sein. Zur Prüfung auf einen etwa gemachten Zusatz von Pfirsichkern-, Erdnuß-, Baumwollsamens-, Mohn- und Sesamöl wird 1 ccm rauchende Salpetersäure mit 1 ccm Wasser und 2 ccm Olivenöl kräftig durchgeschüttelt. Hierbei muß ein grünlich-weißes Gemisch entstehen. Rot- oder Braunfärbung würde auf Beimengung fremder Öle, Mohnöl, Sesamöl, Baumwollsamensöl und besonders

<sup>1)</sup> Heintz: J. f. pr. Ch. **64**, S. 111 (1855); **70**, S. 367 (1857).

<sup>2)</sup> Hazura: Monatshefte f. Chemie **9**, S. 944 (1888); **10**, S. 248 (1889).

<sup>3)</sup> Holde: B. **88**, S. 1247 (1905).



Erdnußöl deuten. Bei reinem Olivenöl erhärtet das Gemisch zu einer grünlich-weißen, körnigen Masse; fremde Beimengungen machen die Masse schmierig. 7. Auf Erdnußöl und größere Mengen von Baumwollsamensamen- und Sesamöl läßt das Arzneibuch in der bei Oleum Amygdalarum näher beschriebenen Weise prüfen.

Bei der Beurteilung des Olivenöls versäume man nicht, seinem Geschmack volle Aufmerksamkeit zu schenken.

**Aufbewahrung.** In nicht zu großen, möglichst gefüllten Flaschen an einem kühlen Orte, vor direktem Sonnenlichte geschützt. Beim Einfassen ist der Vorrat, falls sich Ausscheidungen gebildet haben, gut umzuschütteln, damit stets ein gleichmäßiges Öl zur Verwendung gelangt. Aus dem gleichen Grunde müssen die Vorratsgefäße in der kalten Jahreszeit zum Zwecke des Einfassens so lange an einen Ort von 30—35° gestellt werden, bis ihr Inhalt völlig flüssig geworden ist. Erstarrtes Olivenöl läßt sich nicht emulgieren. Trübes Öl ist durch ein trockenes Filter zu filtrieren. Bei sorgfältiger Aufbewahrung hält sich Olivenöl 2—3 Jahre gut. Unter allen Umständen vermeide man es, frisches Öl auf alte Reste zu gießen.

**Anwendung.** Ol. Olivarum wird als Speiseöl, technisch zur Herstellung von Seife und sonstigen Fettprodukten, pharmazeutisch zu Salben, Ölinjektionen, medizinisch zu Öltrinkturen sowie Klistieren angewendet.

## Oleum Persicarum — Pfirsichkernöl.

Das fette Öl der Samen von *Prunus persica* Stokes und *Prunus armeniaca* Linné. Pfirsichkernöl ist hellgelb, geruchlos, schmeckt mild und scheidet selbst bei — 10° noch keine festen Bestandteile aus.

Dichte 0,911 bis 0,916.

Zobzahl 95 bis 100. Säuregrad nicht über 8. Verseifungszahl 190 bis 195.

Unverseifbare Anteile höchstens 1,5 Prozent.

Bringt man in ein Probierrohr 10 ccm Salpetersäure und 2 g Pfirsichkernöl, gibt in kleinen Anteilen etwa 1 g Natriumnitrit hinzu und läßt an einem kühlen Orte stehen, so muß das Öl nach 4 bis 10 Stunden zu einer weißen Masse erstarrt sein (trocknende Öle).

4 g Pfirsichkernöl werden mit 50 ccm weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade verseift; nach Zusatz von 0,5 ccm Phenolphthaleinlösung wird tropfenweise Salzsäure hinzugefügt, bis die Rotfärbung eben verschwindet. Hierauf wird der Kolben 10 Minuten lang in Wasser von 15° gestellt und das ausgeschiedene Kaliumchlorid abfiltriert. 20 ccm des klaren Filtrats werden in einem Probierrohr in Wasser von 9° bis 10° gestellt; nach einer halben Stunde darf weder eine Trübung noch ein Niederschlag entstanden sein (Erdnußöl, größere Menge Baumwollsamensamen- oder Sesamöl).

Die bei der Bestimmung der unverseifbaren Anteile des Öles erhaltene Seifenlösung wird zur Abscheidung der Ölsäure mit überschüssiger Salzsäure verseift. Die Ölsäure wird nach der Trennung von der salzsauren Flüssigkeit wiederholt mit warmem Wasser gewaschen, durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Wasser befreit und muß nach einstußigem Stehen bei Zimmertemperatur noch vollkommen flüssig sein (fremde Öle). 1 ccm der Ölsäure muß mit 1 ccm Weingeist eine klare Lösung geben, die bei Zimmertemperatur keine Fettsäuren abscheiden und nach weiterem Zusatz von 1 ccm Weingeist nicht getrübt werden darf (fremde Öle, flüssiges Paraffin).

*Neu aufgenommen.*

Das Arzneibuch läßt unter der Bezeichnung „Pfirsichkernöl“ die fetten Öle von Pfirsich- und Aprikosensamen zu. Einen Vergleich notorisch echten Pfirsichkern-, Aprikosenkern- und Mandelöls haben Pritzker und Jungkunz (Zeitschr. Unters. Lebensm. 1927, Bd. 54, 233) durchgeführt und gleichzeitig die Frage erörtert, ob zwischen Pfirsichkern- und Aprikosenkernöl Unterschiede bestehen und wie die Öle erkannt werden können. Dabei stellte sich zunächst heraus, daß die Handelsbezeichnungen für diese Öle recht schwankende sind. Pfirsichkernöl findet sich als solches überhaupt nicht im Handel, ebensowenig wie es Notierungen für Pfirsichkerne gibt. Aprikoskerne sind ein ständiger Handelsartikel. Öl, das vom Handel als Pfirsichkernöl bezeichnet wird, ist in Wirklichkeit Aprikosenkernöl. Die Verfasser haben Mandel-, Aprikosenkern- und Pfirsichkernöl selbst hergestellt und kommen dabei zu der Feststellung, daß Mandel- und Pfirsichkernöl sich weitgehend, auch bei Farbreaktionen gleich verhalten, daß dagegen das Aprikosenkernöl die Farbreaktionen gibt, die man bisher dem Pfirsichkernöl zugeschrieben hat. Hier ist zu nennen die Reaktion mit Salpetersäure, wie sie das D. A. B. 6 bei Mandelöl aufgenommen hat, ferner die Belliersche und die Kreissche

**Reaktion.** Die Reaktion von Bellier ist der Kreisschen sehr ähnlich, an Stelle der Phlorogluzinlösung tritt eine kaltgesättigte Lösung von Resorzin in Benzol und die zu beobachtenden Farben sind violett, rot oder grün. Die Kreissche Reaktion ist wie folgt auszuführen:

Man überschichtet konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 mit dem gleichen Volumen Öl, hierauf setzt man ebensoviel ätherische 0,1prozentige Phlorogluzinlösung hinzu und schüttelt einmal kräftig durch. Mandelöl und echtes Pfirsichkernöl geben dabei keine oder lediglich eine blaßrosa Färbung, während bei Gegenwart von Aprikosenkernöl eine starke himbeerrote Färbung mit einem Stich ins Violette auftritt. (Es empfiehlt sich, das Reaktionsgemisch bald mit Wasser zu verdünnen, da sonst stürmische Entwicklung von Stickoxyden einsetzt.)

Aus der Arbeit ergibt sich also, daß die deutsche Bezeichnung des Arzneibuches für *Oleum Persicarum* besser Aprikosenkernöl lauten würde. Echtes Pfirsichkernöl, wenn es im Handel vorkommen sollte, ließe sich durch die bei Mandelöl dafür angegebene Reaktion nicht feststellen, wohl aber das Aprikosenkernöl, und zwar schon dann, wenn der Zusatz davon etwa 5 Prozent beträgt.

**Gewinnung.** *Oleum Persicarum* wird durch Auspressen der zuvor gepulverten Samen in der bei Mandelöl beschriebenen Weise erhalten. Die Ausbeute beträgt 25—30 Prozent.

**Eigenschaften und Zusammensetzung.** In seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung sind sowohl Pfirsichkern- wie Aprikosenkernöl dem Mandelöl sehr ähnlich.

Die **Prüfung** erstreckt sich außer auf die Bestimmung der Farbe, des Geruches, Geschmacks auch auf das Verhalten des Öles bei niederen Temperaturen; hier werden dieselben Anforderungen gestellt wie beim Mandelöl. Ferner schreibt das Arzneibuch die Bestimmung der Dichte, der Jodzahl, des Säuregrades, der Verseifungszahl, der unverseifbaren Anteile, sowie eine Prüfung auf trocknende Öle, Erdnußöl, größere Mengen von Baumwollsamemöl und von Sesamöl und auf fremde Öle und flüssiges Paraffin vor. Alle diese Prüfungen sind in derselben Weise, wie sie bei *Oleum Amygdalarum* näher beschrieben ist (s. S. 150) auszuführen.

**Anwendung.** Pfirsichkernöl dient als Ersatz des Mandelöls.

## Oleum Rapae — Rüböl.

Das aus den Samen von angebauten Brassica-Arten ohne Anwendung von Wärme gepreßte Öl.

Rüböl ist gelb oder bräunlichgelb, etwas dickflüssig und von eigenartigem Geruch und Geschmacke.

Dichte 0,906 bis 0,913.

Jodzahl 94 bis 106. Säuregrad nicht über 8. Verseifungszahl 168 bis 179.

Unverseifbare Anteile höchstens 1,5 Prozent.

Werden 20 Tropfen Rüböl mit 5 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 Tropfen Schwefelsäure geschüttelt, so darf das Gemisch weder eine blaue noch violette Färbung annehmen, sondern muß sich zunächst blaßgrünlich, dann bräunlich färben (ungereinigtes Rüböl).

*Neu aufgenommen.*

**Gewinnung.** Das Rüböl wird durch Auspressen der Samen von *Brassica rapa*, des Rübens oder von *Brassica napus*, des Rapses gewonnen. Die Samen enthalten ungefähr  $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{5}$  ihres Gewichtes an Öl. Die Darstellung erfolgt in Ölmühlen oder Ölschlägereien; das Deutsche Arzneibuch schreibt vor, daß bei der Gewinnung des Öles keine Wärme angewandt werden darf. Zur Reinigung wird das rohe Rüböl längere Zeit in innige Berührung mit etwa 1 Prozent konz. Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, gebracht. Bei dieser Behandlung bildet sich eine braunschwarze Masse, aus der durch mehrstündige Einwirkung von Wasserdampf und Ruhenlassen des Gemisches das Öl allmählich zur Abscheidung gebracht wird. Nach dem Schütteln mit Sodalösung wird es getrocknet.

**Eigenschaften.** Das ohne Zufuhr von Wärme durch Pressen erhaltene Öl ist von gelber bis gelbbrauner Farbe, ziemlich dickflüssig, von eigenartigem Geruch und ziemlich scharfem, unangenehmem Geschmack. Die Dichte des Rüböls schwankt zwischen 0,906—0,913. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Rüböl flüssig, bei einigen Graden unter 0° erstarrt es. Reines Rüböl zeigt eine Jodzahl von 94—106, eine Verseifungszahl von 168—179.

**Zusammensetzung.** Als Hauptbestandteil enthält das Rüböl das Glycerid der Eruksäure: das Trieruzin ( $C_{22}H_{41}O_2$ )<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, sowie das der Rapinsäure: das Trirapin ( $C_{18}H_{33}O_2$ )<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>; daneben wurde, allerdings in recht geringer Menge, das Glycerid der Behensäure ( $C_{22}H_{43}O_2$ )<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>

gefunden<sup>1)</sup>; jedoch wird von anderer Seite<sup>2)</sup> das Vorkommen von Behensäureglyzerid bezweifelt und vielmehr das Vorhandensein von Arachinsäureglyzerid nachgewiesen. Bei längerem Lagern des Rüböls kann man die Beobachtung machen, daß sich ein fester Körper ausscheidet; dieser ist das bei 47° schmelzende Dierucin  $C_3H_5OH(O_2C_{22}H_{41})_2$  oder das bei 38,5° schmelzende Trierucin.

Die **Prüfung** erstreckt sich außer auf Farbe, Viskosität, Geruch und Geschmack auf 1. die Dichte, 2. Jodzahl, 3. Säuregrad, 4. Verseifungszahl, 5. unverseifbare Anteile und 6. auf ungereinigtes Rüböl.

1. Zur Bestimmung der Dichte wird zweckmäßig das Reichauersche Pyknometer (s. Bd. I, S. 28) verwendet. 2. Zur Bestimmung der Jodzahl nimmt man 0,3—0,6 g in Arbeit, die man in der bei Ol. Olivarum näher beschriebenen Weise abwägt. Eine zweistündige Einwirkungsdauer der Bromidbromatlösung ist genügend, die Additionsfähigkeit ist nur eine geringe. Zu 3, 4 und 5 ist nichts hinzuzufügen; es wird auf Bd. I „Untersuchungsverfahren“ verwiesen. 6. Wenn das Öl in der oben angegebenen Weise gereinigt worden ist, wird das Gemisch keine blaue, sondern eine bräunliche Färbung annehmen.

**Anwendung.** Das Rüböl wird in neuerer Zeit vielfach als Ersatz von Olivenöl in der Apothekepraxis angewandt. Ferner findet es Verwendung als Speiseöl, Brennöl und Schmieröl, sowie bei der Fabrikation von Schmierseife, ferner zum Einfetten der Wolle, des Leders usw.

## Oleum Ricini — Rizinusöl.

Syn.: Oleum Castoris. Oleum Palmae Christi. Castoröl.

Das aus den geschälten Samen von *Ricinus communis* Linné ohne Anwendung von Wärme gepreßte und dann mit Wasser ausgekochte Öl.

Rizinusöl ist klar, dickflüssig, blaßgelb und von kaum wahrnehmbarem Geruch und Geschmack. Dichte 0,946 bis 0,966.

Bei 0° wird Rizinusöl, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, durch Abscheidung kristallinischer Flocken trübe, bei niedrigerer Temperatur butterartig. Rizinusöl ist in Essigsäure oder absolutem Alkohol in jedem Verhältnis sowie in 3 bis 4 Teilen Weingeist klar löslich.

Schüttelt man ein Gemisch von 3 ccm Rizinusöl, 3 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 ccm Schwefelsäure einige Minuten lang, so darf es sich nicht schwarzbraun färben (heiß gepreßtes Rizinusöl, fremde Öle).

Bis auf die etwas verminderte Löslichkeit im Weingeist unverändert.

**Geschichtliches.** Die Rizinuspflanze war als Ölplanze, ebenso das Rizinusöl zu Herodots Zeiten den Ägyptern als „*Kizu*“ bekannt. Später wurde sie nach Griechenland eingeführt. Dioskurides beschrieb sie als *Kizi* oder *Kpótuov* und machte Angaben über die Gewinnung des Öles.

**Herkommen.** Der Wunderbaum, *Ricinus communis* L., Gattung der Euphorbiaceae-Akalyphene, ist wahrscheinlich im tropischen Afrika heimisch, wird aber gegenwärtig seiner ölreichen Samen wegen in allen tropischen und subtropischen Gegenden kultiviert. Für die

Gewinnung des Rizinusöles kommen insbesondere die Kulturen der Mittelmeerländer, ferner Amerikas und Indiens in Betracht. Die Samen sind giftig und enthalten im entschälten Zustand etwa 50—60 Prozent fettes Öl. Die Giftigkeit der Samen wird nicht durch die Anwesenheit eines Alkaloides oder eines Harzes, sondern durch ein eiweißartiges Ferment bedingt, das Kobert und Stillmark als eine  $\alpha$ -Phytalbumose bezeichnen und Rizin nennen. Beim

Pressen der Samen geht diese sehr stark giftige Substanz nicht in das Öl über, sondern hinterbleibt in den Preßkuchen, die infolgedessen giftig sind. Durch Kochen werden die giftigen Eigenschaften dieser Phytalbumose zerstört. Die Gewinnung des Rizinusöles aus den Samen erfolgt, wie bei allen solchen Produkten, nach verschiedenen Verfahren, in der Regel aber wie folgt:

Die Rizinussamen werden ausgelesen, enthüllt und zunächst 1—2 mal kalt gepreßt (40 bis 50 Prozent Ausbeute). Die hierbei hinterbleibenden Rückstände werden nochmals heiß gepreßt und liefern noch etwa 7 Prozent eines geringeren Öles, das zu Brennzwecken benutzt wird.

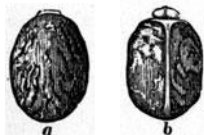


Abb. 26. Amerikanische Rizinussamen. a Rückenseite, b Bauchseite.



Abb. 27. Europäische Rizinussamen. a Rückenseite, b Bauchseite.

<sup>1)</sup> Will: B. 19, S. 3320 (1886); 20, S. 2385 (1887). — Zellner: Monatshefte f. Chemie 17, S. 309 (1896).

<sup>2)</sup> Ponzio: J. f. pr. Ch. [2], 48, S. 487 (1893). — Aschburt: Ch. Z. 1899, I S. 232.

Das frisch gepreßte Rizinusöl besitzt eine stark drastische Wirkung. Um ihm diese zu nehmen, wird es mehrmals mit Wasser gekocht (hierbei werden die Eiweißstoffe koaguliert), hierauf durch Erwärmen vom Wasser befreit, nach dem Absetzen mehrfach filtriert und sofort in zu verlötende Blechkanister abgefüllt.

**Handelssorten.** Die im Handel befindlichen amerikanischen und ostindischen Rizinusöle sind in der Regel warm gepreßt, daher gelblich, das italienische und französische dagegen ist durch kalte Pressung gewonnen und dementsprechend fast farblos.

Das Arzneibuch fordert ein aus den enthülsten Samen kalt gepreßtes Öl, mithin also die beste italienische bzw. französische Sorte. Allerdings kommen bisweilen auch warm gepreßte Sorten vor, die farblos sind, sie dürfen aber zu Heilzwecken keine Verwendung finden.

**Eigenschaften.** Das officinelle Rizinusöl ist sehr dickflüssig, kaum oder schwach gelblich und bei mittlerer Temperatur bis  $+10^{\circ}$  herab klar, von mildem, hintennach etwas kratzendem Geschmacke und sehr schwachem, nicht angenehmem Geruche. Die Dichte bewegt sich zwischen 0,946 und 0,966. An der Luft wird es ranzig, zähe und trocknet in dünnen Schichten allmählich ein, ohne aber ganz fest zu werden. In der Kälte findet nur eine geringe kristallinische Abscheidung statt, die in der Hauptsache aus Tristearin und Rizinolein besteht; bei  $-18^{\circ}$  erstarrt das Öl zu einer gelblichen, durchscheinenden Masse. Amerikanisches Rizinusöl setzt oft schon bei  $+6^{\circ}$  starres Fett ab. Wird Rizinusöl mit salpetriger Säure in Berührung gebracht, dann erstarrt es allmählich zu einer festen Masse. Die Ebene des polarisierten Lichtes wird von Rizinusöl nach rechts gedreht, und zwar beträgt  $\alpha_{D 50/60} = +6,4^{\circ}$ .

Rizinusöl ist in absolutem Alkohol und in Eisessig in jedem Verhältnisse löslich. Es löst sich ferner bei  $15^{\circ}$  in etwa 4 T. Weingeist von 90 Prozent, bei  $25^{\circ}$  mischt es sich mit etwa 2 T. davon. Es löst sich ferner in Äther, Chloroform, Amylalkohol, Benzol in allen Verhältnissen, dagegen — abweichend von anderen Ölen — nicht in Benzin, Petroläther, Petroleum, Paraffinölen; indessen kann die Lösung in diesen Medien, durch gewisse Zusätze (z. B. Ölsäure) vermittelt werden.

Wird Rizinusöl erhitzt, so erfährt es tiefgreifende Zersetzung. Es destillieren insgesamt etwa 30 Prozent Önanthol  $C_7H_{14}O$ , Önanthsäure  $C_7H_{14}O_2$ , Akrolein  $C_3H_4O$ , Wasser und Fettsäuren über, während im Rückstande ein kautschukartiger, in Weingeist und Äther unlöslicher Rückstand verbleibt, der wie Thoms und Fendler<sup>1)</sup> berichten, aus Triundezylensäureanhydrid besteht.

Charakteristisch für das Rizinusöl ist sein hohes spez. Gewicht, seine hohe Azetylzahl, ferner seine leichte Löslichkeit in Weingeist und Essigsäure und seine Unlöslichkeit in den Petroleumdestillaten.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht das Rizinusöl vorwiegend aus Rizinolsäureglyzerid, dem Rizinolein und dem damit isomeren Rizinolsäureglyzerid, dem Rizinolein, beide von der Zusammensetzung  $(C_{18}H_{33}O_3)_3C_3H_5$ . Triolein und Trilinolein scheinen nur in ganz geringer Menge im Rizinusöl vorhanden zu sein, während nach einigen Forschern<sup>2)</sup> das Glyzerid einer Dioxystearinsäure vom F. P.  $140-141^{\circ}$  allerdings ebenfalls in geringer Menge gefunden worden ist.

**Aufbewahrung.** Rizinusöl wird in völlig gefüllten Flaschen von etwa 1 Liter Inhalt an einem schattigen kühlen Orte aufbewahrt. Das Standgefäß in der Offizin ist entweder mit einem Glasstopfen versehen, wie er unter Balsamum Copaivae abgebildet ist, oder ohne Stopfen, jedoch mit einer Glaskapsel geschlossen.

**Prüfung.** Das Rizinusöl unterscheidet sich durch seine Löslichkeit in Weingeist und in Essigsäure so wesentlich von anderen Ölen, daß eine Bestimmung der Jod- und Verseifungszahl kaum nötig ist. Das D. A. B. 6 beschränkt sich auf die Prüfung der Konsistenz bei verschiedenen Temperaturen, der Farbe und des Geschmacks, auf die Bestimmung 1. der Dichte, 2. der Löslichkeit in Essigsäure und in absolutem Alkohol, 3. der Löslichkeit in 3—4 T. Weingeist und 4. auf Beimengung fremder Öle.

1. Die Dichte wird nach der allgemein üblichen Weise bestimmt. Die Prüfungen 2—3 sind so einfach, daß sie eines Kommentars nicht bedürfen. 4. Heißgepreßtes Rizinusöl und fremde Öle werden durch eine tiefe Braunfärbung, die durch die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure herbeigeführt wird, beim Schütteln eines Gemisches aus Rizinusöl, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure erkannt. Reines, kalt gepreßtes Rizinusöl verändert die Farbe dabei nicht. Jodzahl 84,4—86; Verseifungszahl 180—183; die Azetylzahl liegt bei 153—156.

<sup>1)</sup> Thoms und Fendler: Arch. Pharm. 238, S. 690 (1900); 239, S. 1 (1901).

<sup>2)</sup> Juillard, Ch. Z. 1895, I, S. 739. — Meyer, Arch. Pharm. 232, S. 184 (1894).

Von der Bestimmung dieser Zahlen hat das Arzneibuch, wie auch das frühere, Abstand genommen, wohl weil das Rizinusöl durch obige Prüfungen vollauf charakterisiert ist.

**Anwendung.** Rizinusöl wird im Darm verseift; die freierdende Rizinolsäure kommt wahrscheinlich für die Abführwirkung allein in Betracht. — Rizinusöl ist das mildeste, daher auch für Kinder und bei Vergiftungen geeignetste Abführmittel (bei Vergiftungen mit Phosphor, Filixextrakt und anderen gut öllöslichen Substanzen ist es nicht anzuwenden). — Die Wirkung tritt erst nach mehreren Stunden ein. — Äußerlich wird Rizinusöl zum Einfetten trockener Haare benutzt; es ist der wirksame Bestandteil vieler Haarpflegemittel.

Auch in der Tierheilkunde ist Rizinusöl eine sehr viel gebrauchtes Abführmittel; die Dosen sind sehr groß: Pferde und Rinder 200—1000 g, Schafe und Schweine 50—100 g.

Nach der Behandlung mit Schwefelsäure wird das Rizinusöl als Türkischrotöl in der Zeugdruckerei und der Türkischrotfärberei verwendet.

## Oleum Sesami — Sesamöl.

Das aus den Samen von *Sesamum indicum* Linné ohne Anwendung von Wärme gepresste Öl.

Sesamöl ist hellgelb, fast geruchlos und schmeckt mild.

Dichte 0,917 bis 0,920.

Jodzahl 103 bis 112. Säuregrad nicht über 8. Verseifungszahl 187 bis 193.

Unverseifbare Anteile höchstens 1,5 Prozent.

Schüttelt man 1 Tropfen Sesamöl mit 3 Tropfen weingeistiger Furfurollösung und 3 cem rauchender Salzsäure etwa 1 Minute lang, so färbt sich das Gemisch rot.

Erhitzt man 5 g Sesamöl in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen mit 5 cem Amylalkohol und 5 cem einer 1 prozentigen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade, so darf weder hierbei, noch nach weiterem Zusatz von 5 cem der Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und darauffolgendem, viertelstündigem Erhitzen eine Rotfärbung des Gemisches eintreten (Baumwollsamensöl).

Die Bestimmung des Säuregrades wird neu gefordert; die Furfurolreaktion ist verfeinert worden.

**Herkunft.** *Sesamum indicum* L., var. *orientale* zu den *Pedaliaceae* bzw. *Bignoniaceae* gehörig, dessen Heimat mit Sicherheit nicht bekannt, wahrscheinlich aber Indien ist, wird in vielen Ländern der gemäßigten und heißen Zone kultiviert.

**Handelssorten.** In Betracht kommen hauptsächlich drei Sesamöle: indisches, brasilianisches und das vielfach von *Sesamum radiatum* Schum. et Thonn. abstammende afrikanische.

Die beiden ersten weisen keine merklichen Verschiedenheiten auf, während das afrikanische bezüglich des Drehungsvermögens, der Jod- und Verseifungszahl höhere Konstanten aufweisen (Sprinkmeyer und H. Wagner).

**Gewinnung.** Die feinste Sorte wird durch kalte Pressung der gequetschten Samen, eine zweite durch Extraktion der Preßkuchen mittels Petroläther gewonnen. Zwar hat dies zweite im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie das durch kalte Pressung erhaltene, das Arzneibuch schreibt aber ausdrücklich das kalt gepresste Öl vor. Die Preßkuchen, die viel Proteinstoffe und stickstofffreie Extraktivstoffe, sowie viel Kali und Kalk (etwa 10 Prozent Asche) enthalten, finden als sehr wertvolles Viehfutter, auch als Düngemittel Verwendung.

**Eigenschaften.** Das hellgelbe, fast geruchlose und sehr milde schmeckende Öl wird nicht leicht ranzig, gehört zu den nicht trocknenden Ölen und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Die Dichte beträgt 0,917—0,920, die Jodzahl 103—112, die Verseifungszahl 187—193, der Erstarrungspunkt liegt bei  $-4$  bis  $-6^{\circ}$ .

**Bestandteile.** Hauptbestandteile des Sesamöles sind Glyceride der Stearin-, Palmitin- und Linolsäure. Das kaltgepresste Öl enthält 0,5—5,75 Prozent, das zu technischen Zwecken verwendete Nachöl bis 33 Prozent freie Fettsäuren. Weitere Bestandteile sind Phytosterin, eine kristallinische Substanz Sesamin  $C_{22}H_{34}O_6$ . Das Sesamin verursacht die Rechtsdrehung  $\alpha_{D_{50}/60} = +1^{\circ}$ . Wodurch die Rotfärbung mit Furfurol (Baudouinsche Reaktion) hervorgerufen wird, ist noch nicht eindeutig festgestellt.

**Verfälschung.** Sesamöl wird hauptsächlich mit Baumwollsamensöl (Kottonöl) verfälscht.

**Prüfung.** Das Arzneibuch läßt prüfen 1. Dichte, 2. Jodzahl, 3. Säuregrad, 4. Verseifungszahl, 5. auf Identität mittels Furfurol, 6. auf Beimengung von Baumwollsamensöl.

Zu 1—4 vgl. unter „Allgemeine Untersuchungsmethoden“, Bd. I, und unter Oleum Amygdalar. S. 150. Die Bestimmung der Verseifungszahl ist deshalb von Wert, weil durch sie Verfälschung mit Leinöl, das diese Zahl erniedrigt, zu erkennen ist. 5. Die Baudouinsche Furfuroreaktion bietet in ihrer Ausführung nach dem Arzneibuche keine Schwierigkeit. Sie ist so empfindlich, daß in Ölgemengen noch unter 1 Prozent Sesamöl durch Rotfärbung der wässerigen Schicht erkennbar ist. Da die Furfuroreaktion in der früheren Form keine strenge Identitätsreaktion war, da ja jedes mit Sesamöl verschnittene Öl die Reaktion gab, wurde die Prüfung verschärft, indem nur 1 Tropfen verwendet werden darf. Zu bemerken ist jedoch, daß ranzig gewordene Gemische aus Fett und 10 Prozent Sesamöl diese Reaktion nicht mehr geben. 6. Die Prüfung auf Baumwollsamennöl (Kottonöl) ist sehr wichtig, da dessen Dichte, Jod- und Verseifungszahl dem des Sesamöles sehr nahe kommen. Schon bei Anwesenheit geringer Mengen Baumwollsamennöl tritt nach dem Erhitzen von Sesamöl mit Amylalkohol und Schwefel-Schwefelkohlenstoff Rotfärbung ein.

**Aufbewahrung.** Es sind hier dieselben Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, wie bei Olivenöl (siehe dort).

**Anwendung.** Sie ist außerordentlich vielseitig. Sesamöl ist ein billiges Speiseöl, dient zur Herstellung von Margarine und Kunstkäse, es wird bei der Enflourage zur Herstellung von Parfümerie-Essenzen, ferner zur Seifenfabrikation und zu pharmazeutischen Zwecken benutzt. Es eignet sich nicht gut zur Herstellung von Haaröl.

Sesamöl ist als billiger Ersatz des Lebertrans empfohlen worden, wird aber häufig schlecht vertragen. — In der pharmazeutischen Praxis dient es zur Anfertigung von Salben usw.

## Olea aetherea — Ätherische Öle.

Die durch Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Ausziehen oder Auspressen gewonnenen, flüchtigen, ölartigen Inhaltsstoffe verschiedener Pflanzen.

Bringt man 1 Tropfen ätherisches Öl auf Filtrierpapier, so darf kein dauernder Fettfleck zurückbleiben (fette Öle).

Erhitzt man in einem Probierrohr 1 cem ätherisches Öl mit 3 cem einer mit absolutem Alkohol frisch hergestellten und filtrierten Lösung von Kaliumhydroxyd (1 + 9) 2 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so darf nach dem Abkühlen innerhalb einer halben Stunde nur bei Nelkenöl und Rosenöl eine kristallinische Ausscheidung erfolgen. Die bei diesen beiden Ölen entstehenden Niederschläge müssen sich wieder klar lösen, wenn man das Gemisch zum Sieden erhitzt (Bthalsäureester, andere fremde Ester).

Verbrennt man einen mit 2 Tropfen ätherischem Öl getränkten Streifen Filtrierpapier von ungefähr 2 cem Größe in einer Porzellanschale und läßt die ruhenden Dämpfe in ein vorher mehrmals mit Wasser ausgespültes Gefäß von ungefähr 1 Liter Inhalt eintreten, so darf die durch Auspülen des Gefäßes mit 10 cem Wasser erhaltene und filtrierte Flüssigkeit nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung nach 5 Minuten keine Opaleszenz zeigen (organische Halogenverbindungen).

Ätherische Öle sind vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

**Gewinnung, Zusammensetzung und Prüfung**<sup>1)</sup>. Als „ätherische Öle“ bezeichnen wir gewisse Pflanzenprodukte, denen einige auffallende physikalische Eigenschaften: Flüchtigkeit, starker Geruch und ölige Beschaffenheit, gemeinsam sind.

Ihre Gewinnung erfolgt auf dreierlei Art: durch Destillation, durch Extraktion und durch Pressung. Die am meisten Verwendung findende Methode ist die Destillation. Sie

<sup>1)</sup> Denjenigen, die sich eingehend über die Zusammensetzung und Untersuchung der ätherischen Öle informieren wollen, sei das von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann verfaßte Werk „Die ätherischen Öle“ empfohlen, das in zweiter, von E. Gildemeister neubearbeiteter Auflage vorliegt. Miltitz bei Leipzig 1910—1916. Selbstverlag von Schimmel & Co. (Für den Buchhandel: L. Staackmann, Leipzig.) Einen kurzen Überblick über den Stoff bietet das in der Sammlung Göschens erschienene Büchelchen von F. Rochussen „Ätherische Öle und Riechstoffe“ (2. Aufl., 1920.) Über die Einzelbestandteile gibt die ausführlichste Auskunft das von F. W. Semmler verfaßte vierbändige Handbuch „Die ätherischen Öle nach ihren Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung“. Leipzig 1906—1907. Neuere, aber nicht so umfangreiche Werke darüber stammen von O. Wallach (Terpene und Campher, 2. Aufl., Leipzig 1914) und von G. Cohn (Die Riechstoffe, 2. Aufl., Braunschweig 1924).

beruht auf der Fähigkeit der ätherischen Öle, sich mit Wasserdampf zu verflüchtigen, und zerfällt wieder in Wasser- und in Dampfdestillation, je nachdem ob man das Pflanzenmaterial in der Blase mit Wasser übergießt und dann das Ganze zum Sieden erhitzt, oder ob man das Öl durch Einleiten von Dampf in das trockene Destillationsgut übertreibt. Die erstgenannte Methode ist fast nur im Kleinbetrieb (Wanderdestillation) gebräuchlich. Die Extraktion wird vorzugsweise da vorgenommen, wo die Riechstoffe der betreffenden Pflanzenteile, besonders Blüten, empfindlich gegen Wasserdampf sind, und zergliedert sich wieder in Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln (z. B. Petroläther) und in Extraktion mit nicht flüchtigen Lösungsmitteln (Fetten). Im letzteren Falle wird dann wieder teils in der Wärme (Mazeration), teils in der Kälte (Enfleurage, Aufstreuen der Blüten auf dünne Fettschichten), gearbeitet. Aus den so gewonnenen Produkten („Pomaden“ und „konkrete Öle“) wird das ätherische Öl mit Hilfe von starkem Alkohol herausgelöst (Extraits). Auf diese Weise verfährt man u. a. bei Jasmin-, Tuberosen-, Reseda- und Veilchenblüten. Die Pressung endlich ist die für Agrumenöle (Bergamottöl, Pomeranzenöl, Zitronenöl) geeignetste Herstellungsweise. Näheres darüber ist bei Zitronenöl angegeben.

Ein chemischer Begriff läßt sich mit der Benennung „ätherische Öle“ nicht verbinden, da sie keine einheitlichen Substanzen darstellen, vielmehr sich aus Vertretern der verschiedensten chemischen Körperklassen zusammensetzen. Repräsentanten einer dieser Gruppen von Körpern, die sich in fast allen ätherischen Ölen finden, sind die Terpene. Sie sind nach der Formel  $C_{10}H_{16}$  zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe, also untereinander isomer. Die große Zahl der früher unter verschiedenen Namen beschriebenen Terpene ist, seitdem sichere Methoden zur Kennzeichnung der einzelnen bekannt geworden sind, auf wenige zusammengeschmolzen, da sich herausgestellt hat, daß viele bisher unter verschiedenen Namen aufgeführte Terpene miteinander identisch sind.

Wir nennen als wichtigste Terpene:

1.  $\alpha$ -Pinen (das gewöhnliche Pinen), Siedepunkt 155—156°. Spez. Gewicht bei 20° 0,858.
2.  $\beta$ -Pinen (Nopinen), Siedepunkt 164—166°. Spez. Gewicht bei 15° 0,865.
3. Sabinen, Siedepunkt 163—165°. Spez. Gewicht bei 20° 0,842.
4. Kamphen, bei gewöhnlicher Temperatur fest, Schmelzpunkt 50°, Siedepunkt 160°. Spez. Gewicht bei 48° 0,850.
5. Fenchon, Siedepunkt 154—156°. Spez. Gewicht bei 15° 0,866.
6. Limonen, } Siedepunkt 175—176°. Spez. Gewicht bei 20° 0,846.
7. Dipenten, }
8. Terpinolen, Siedepunkt etwa 185—187°.
9. Sylvestren, Siedepunkt 175—177°. Spez. Gewicht bei 20° 0,848.
10. Terpinen, Siedepunkt 179—181°. Spez. Gewicht bei 20° 0,846.
11. Phellandren, Siedepunkt 173—176°. Spez. Gewicht bei 15° 0,848.
12. Karen, Siedepunkt 170°. Spez. Gewicht bei 15° 0,867.

Neben den Terpenen finden sich in den zwischen 250 und 280° siedenden Anteilen vieler ätherischen Öle andere Kohlenwasserstoffe, die der Formel  $C_{15}H_{24}$  entsprechen und Sesquiterpene genannt werden. Hierher gehören: Bisabolen, Zingiberen, Kadinen, Karyophyllen, Humulen, Santalen, Zedren, Kloven u. a.

Bilden auch die Terpene bei den meisten ätherischen Ölen der Menge nach den Hauptbestandteil, so sind die eigentlichen Träger des Geruchs fast immer sauerstoffhaltige Körper von verschiedenem chemischem Charakter, und zwar hauptsächlich:

1. Alkohole (z. B. Terpeneol, Borneol, Menthol, Linalool, Geraniol, Santalol):
2. Ester von Alkoholen (z. B. Methylbenzoat, Methylsalizylat, Anthranilsäuremethylester, Linalyl-, Geranyl-, Bornylazetat).
3. Aldehyde (z. B. Zimtaldehyd, Zitral, Zitronellal).
4. Ketone (z. B. Kampfer, Fenchon, Menthon, Karvon, Thujon, Pulegon).
5. Phenole (z. B. Eugenol, Thymol, Karvakrol, Betelphenol, Chavikol).
6. Phenoläther (z. B. Anethol, Safrol, Eugenolmethyläther).
7. Laktone (z. B. Kumarin).
8. Oxyde (z. B. Eukalyptol).
9. Niedere Fettsäuren. Sie werden fast immer in geringen Mengen in ätherischen Ölen angetroffen (z. B. Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure).

Endlich verdient noch das Vorkommen von stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen Erwähnung (z. B. Blausäure, Senföl).

Für die Beurteilung der Reinheit eines ätherischen Öles sind außer dem Geruch und

dem Geschmack die physikalischen Eigenschaften, das spez. Gewicht, die Siedetemperatur, die Löslichkeit in Alkohol, das optische Drehungsvermögen und in einigen Fällen der Erstarrungspunkt von Wichtigkeit.

Die Geruchsprobe führe man, wenn irgend möglich, zusammen mit einem zweifellos echten Öl aus. Von beiden bringt man je einige Tropfen auf Filtrierpapierstreifen und vergleicht nun von Zeit zu Zeit den Geruch. Liegt eine Verfälschung vor, so wird sich, wenn es sich nicht gerade um geruchlose Substanzen handelt, je nach der größeren oder geringeren Flüchtigkeit des Zusatzes früher oder später ein Geruchsunterschied gegenüber dem reinen Öl zeigen. Auf diese Weise kann man oft wichtige Aufschlüsse über die Beschaffenheit eines Öls erhalten.

Von besonderem Wert ist die Feststellung des spez. Gewichts. Als Naturprodukte von wechselnder Zusammensetzung zeigen die ätherischen Öle Schwankungen in ihren spez. Gewichten, die bei einigen Ölen zwar ziemlich beträchtlich, in den meisten Fällen aber nur gering sind. Da nun die Verfälschungsmittel in den seltensten Fällen die gleiche Dichte wie die Fälschungsobjekte haben, so wird man durch Abweichungen von dem Normalgewicht auf fremde Zusätze aufmerksam. Die Bestimmung geschieht zweckmäßig mit der Mohrschen Waage oder

mit einem kleinen Pyknometer. Aräometer sind zu wenig genau.

Die Ermittlung der Siedetemperatur und der bei einzelnen Temperaturintervallen übergehenden Quantitäten können bei der Prüfung wertvolle Dienste leisten. Von Wichtigkeit ist dabei die Form des Siedekolbens, sowie das Tempo der Destillation (etwa 1 Tropfen in der Sekunde). Bei zu schneller Destillation findet, besonders wenn das seitliche Abflußrohr des Kolbens nicht die genügende Weite hat, durch Drosselung des Dampfes eine Erhöhung des Druckes und infolgedessen ein Ansteigen der Temperatur statt. Der Siedepunkt würde dann also zu hoch gefunden werden. Außerdem ist darauf zu achten, daß der ganze in Betracht kommende Quecksilberfaden vom Dampf der Flüssigkeit umspült wird, da man sonst nicht die richtige Siedetemperatur abliest. Erreichen läßt sich das durch Anwendung verkürzter Thermometer. Zur Prüfung von Zitronenöl, Rosmarinöl und Spiköl benutzt man Ladenburgsche Kölbchen von der in Abb. 28 angegebenen Größe. Von 50 ccm Öl destilliert man 5 ccm über und prüft das Destillat im Polarisationsapparat. (Weiteres hierüber siehe bei *Oleum Citri* und *Oleum Rosmarini*.)

Das lästige „Stoßen“ der Siedeflüssigkeit verhindert man durch Zugabe einiger Bimsstein- oder Tonstückchen oder auch von etwas Talkum.

Charakteristisch für viele ätherische Öle ist ihr optisches Drehungsvermögen, dessen Bestimmung zur Beurteilung der Reinheit bei

einzelnen Ölen ganz vortreffliche Anhaltspunkte gibt. Besonders geeignet hierzu ist der Halbschatten-Polarisationsapparat nach Lippich. Die Beobachtung erfolgt bei Natriumlicht in Röhren von 100 mm Länge. Bei sehr dunklen Ölen benutzt man Röhren von 50 bzw. 20 mm Länge, muß dann aber den Wert auf 100 mm Rohrlänge umrechnen.  $\alpha_D$  bedeutet Drehungswinkel bei Natriumlicht im 100 mm langen Rohre. Die Bestimmung kann im allgemeinen bei Zimmertemperatur erfolgen, da Temperaturschwankungen innerhalb weniger Grade bei den meisten Ölen keine nennenswerten Unterschiede in der Drehung hervorrufen. Nur bei Zitronen- und Pomeranzenöl wird die Drehung durch Temperaturveränderungen stärker beeinflußt, so daß man hier den Winkel bei 20° bestimmen oder auf diese Temperatur umrechnen muß. (Näheres siehe bei *Oleum Citri*.)

Von Bedeutung ist auch das Verhalten der einzelnen Öle gegen Alkohol verschiedener Stärke, womit ein weiteres bequemes und praktisches Prüfungsmittel gegeben ist. In absolutem Alkohol und in den übrigen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff usw. sind alle ätherischen Öle in jedem Verhältnis löslich. Eine beim Mischen einiger Öle mit Petroläther<sup>1)</sup>, Paraffinöl oder Schwefelkohlenstoff entstehende Trübung, die oft fälschlich für eine unvollständige Löslichkeit gehalten wird, rührt von dem ge-

<sup>1)</sup> Eine Ausnahme machen Zimtaldehyd, Kassiaöl und Ceylon-Zimtöl, die in Petroläther sowie in Paraffinöl gar nicht oder nur unvollständig löslich sind.

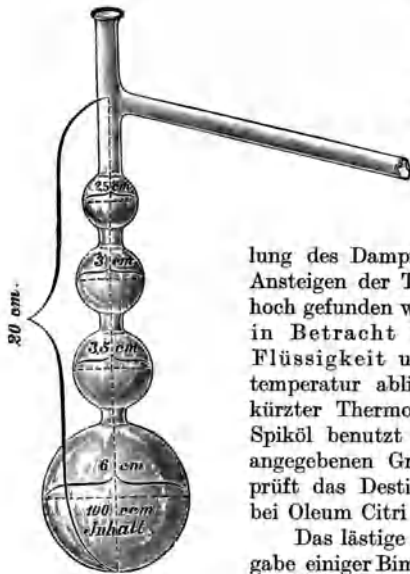


Abb. 28.



ringen, durch die Darstellung bedingten Wassergehalt der Öle her und verschwindet sofort auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels, wie z. B. entwässerten Natriumsulfats.

Weitere öfter vorkommende Untersuchungsmethoden (Feststellung des Erstarrungspunktes, Verseifung, Azetylierung, Aldehyd- und Phenolbestimmung usw.) sind bei den einzelnen Ölen beschrieben.

**Über Verfälschung der ätherischen Öle.** Wegen ihres hohen Preises und des oft schwer zu führenden Nachweises fremder Zusätze sind die ätherischen Öle von jeher zahlreichen Verfälschungen ausgesetzt gewesen. Die Schwierigkeit der Erkennung vieler solcher Betrügereien lag vor allem daran, daß man von der chemischen Zusammensetzung der Öle nur sehr wenig wußte. Erst die mit dem Fortschreiten der Wissenschaft Hand in Hand gehende Verbesserung der Untersuchungsmethoden ermöglichte einen Einblick in die Natur der ätherischen Öle und zeigte gleichzeitig, daß man es in ihnen mit einer ganzen Reihe komplizierter Verbindungen zu tun hat. Weiß man nun, welche Körper zu den normalen Bestandteilen eines Öles gehören, so ist damit die Grundlage für die Prüfung und für die Feststellung von Verfälschungen gegeben. So kann beispielsweise durch das Auffinden von Pinen in einem Öle, zu dessen normalen Bestandteilen dieses Terpen nicht gehört, auf eine Fälschung mit Terpentinöl (das fast nur aus Pinen besteht) geschlossen werden.

Bei der Prüfung solcher Öle, deren Zusammensetzung nur wenig oder so gut wie gar nicht erforscht ist, muß man sich auf die Vergleichung mit wirklich reinen und unverfälschten Ölen beschränken.

Häufigere Verfälschungsmittel sind: Alkohol, fettes Öl, Mineralöl und billigere ätherische Öle, in erster Linie Terpentinöl, in neuerer Zeit aber besonders künstliche Ester. Seltener sind Kolophonium und Chloroform gefunden worden.

**Alkohol.** Ein größerer Alkoholzusatz verrät sich zunächst durch die Erniedrigung des spez. Gewichts des Öles.

In Wasser fallende Tropfen eines alkoholhaltigen Öles bleiben nicht klar, sondern werden milchig getrübt. Größere Mengen von Alkohol kann man durch Destillation aus dem Wasserbade isolieren. Ist jedoch der Gehalt an Alkohol nur gering, so wird zum Übertreiben eine stärkere Erhitzung, bis zum beginnenden Sieden des Öles, notwendig. Mit den ersten Tropfen des Destillates, das man zunächst auf Geruch und Geschmack prüft, stellt man die Jodoformreaktion an, indem man nach Hinzufügung von etwas Jod und einigen Tropfen Natronlauge schwach erwärmt. Alkohol wird dann durch reichliches Auftreten gelber Jodoformkriställchen angezeigt. Bei der Beurteilung ist aber Vorsicht am Platze, denn man erhält manchmal aus ganz normalen Ölen wenige Tropfen wässrigen Destillats, die schwache Jodoformreaktion geben, wahrscheinlich wegen der Gegenwart von Spuren Aldehyd oder Azeton, die in gleicher Weise reagieren.

Dasselbe gilt für die vom Arzneibuch bei einigen Ölen — nicht bei allen — vorgeschriebene Fuchsinprobe, wonach 1 ccm Öl vorsichtig bis zum Sieden in einem Reagensglas erhitzt wird, das mit einem Wattebausch, der einen kleinen Fuchsinkristall umschließt, locker verschlossen ist. Die sich entwickelnden Dämpfe dürfen die Stelle, an der sich der Fuchsinkristall befindet, nicht rot färben. Auch diese Probe ist nicht immer ganz eindeutig, da bei zu langem oder zu starkem Sieden unter Umständen auch die Öldämpfe auf das Fuchsin etwas lösend einwirken können. In zweifelhaften Fällen dürfte es sich empfehlen, noch die eine oder andere der hier angegebenen Prüfungen zu Rate zu ziehen.

Recht brauchbar ist auch die Tanninprobe, die in der Weise ausgeführt wird, daß man eine Kleinigkeit Tannin in ein trockenes Reagensglas bringt, 10—15 Tropfen des zu prüfenden Öls hinzufügt, durchschüttelt und einige Zeit beiseite stellt. Bei Abwesenheit von Spiritus bleibt das Tannin vollkommen pulverig, während es andernfalls am Boden des Reagensglases mehr oder weniger stark anhaftet. Ein Gehalt von 5 Prozent Spiritus zeigt sich auf diese Weise schon deutlich an, der Geübte wird sogar noch geringere Mengen zu erkennen vermögen. Bei stärkerem Spiritusgehalt kommt es schließlich zur Lösung des Tannins.

Zur annähernd quantitativen Bestimmung des Alkohols schüttelt man das Öl in einem graduierten Glaszylinder mit dem gleichen Volumen Wasser oder besser mit Kochsalzlösung oder Glycerin und läßt absetzen. Die Abnahme der Ölschicht entspricht ungefähr dem vorhandenen Alkohol.

Auch aus der Veränderung des spez. Gewichts des Öles vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser kann man etwa zugesetzten Alkohol der Menge nach bestimmen. Eventuell ist auch zu empfehlen, den Alkohol zur näheren Charakterisierung aus der Ausschüttelungsflüssigkeit durch sorgfältiges Fraktionieren (Siedeaufsatz!) abzuscheiden.

**Fettes Öl** gibt sich in ätherischen Ölen durch den dauernden Fettfleck, den es auf Papier hervorbringt<sup>1)</sup>, zu erkennen, sowie durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol (mit Ausnahme von Rizinusöl, das aber in verdünntem Spiritus sowie in Petroläther unlöslich ist).

Zum näheren Nachweis von fettem Öl treibt man das ätherische Öl mit Wasserdampf über oder verdunstet es in einem Schälchen auf dem Wasserbade. An der Beschaffenheit des Rückstandes, der natürlich auch durch Verharzung des Öles zustande kommen kann, läßt sich seine Natur erkennen. Besteht er aus fettem Öl, so entwickelt er beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Reagenzrohr stechende Dämpfe von Akrolein oder zeigt den charakteristischen Geruch nach angebranntem Fett, wenn man ihn auf Platinblech entzündet. Weiterhin gibt er sich durch die hohe, zwischen 180 und 200 oder auch darüber liegende Verseifungszahl zu erkennen. Gleichzeitig kann hierbei auch die Menge des Zusatzes festgestellt werden.

Wie gesagt, hinterlassen auch verharzte Öle einen Rückstand, und ebenso ist das bei einigen anderen, besonders schwer flüchtigen Ölen sowie den durch Pressung gewonnenen Agrumenölen (z. B. Zitronenöl) der Fall, der Rückstand ist aber dann von anderer Art.

Ganz ähnlich wie der von fettem Öl ist auch der Nachweis von Mineralöl, besonders wenn es sich um das hochsiedende Paraffinöl (Paraffinum liquidum) handelt. Die Verseifungszahl des Rückstandes ist aber in diesem Falle 0 oder fast 0. Außerdem ist seine Beständigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure bemerkenswert.

Liegen niedriger siedende Mineralölfractionen (Petroleum) vor, so scheiden sich diese beim Behandeln des Öls mit starkem Alkohol an der Oberfläche ab und können dann nach wiederholtem Auswaschen mit Alkohol auf die erwähnte Weise erkannt werden.

**Billige ätherische Öle.** Schwieriger nachzuweisen als Alkohol, fettes Öl und Mineralöl sind Zusätze von anderen, billigeren ätherischen Ölen, die sich oft nur durch eine eingehende chemische Untersuchung erkennen lassen. Bei weitem am häufigsten dient das leicht zugängliche Terpentinöl als Verfälschungsmittel. Außerdem kommen hier noch in Betracht Kampferöl, Zedernholzöl, Kopaivabalsamöl und Gurjunbalsamöl.

**Kolophonium** und andere Harze bleiben bei der Destillation im Rückstande. Kolophonium gibt sich an der hohen Säurezahl (151—180) zu erkennen.

**Chloroform**, das auch schon in ätherischen Ölen gefunden worden ist, läßt sich leicht durch Destillation auf dem Wasserbade trennen und durch die Isonitrilreaktion nachweisen. Das Arzneibuch fahndet auf dieses und andere chlorhaltige Verbindungen durch die Halogenprobe.

**Künstliche Ester.** Wie schon erwähnt, werden gerade neuerdings künstliche Ester in umfangreichem Maße zum Verfälschen benutzt, meist in der Absicht, bei einem nach seinem Estergehalt bewerteten Öl (z. B. Lavendelöl) einen höheren Gehalt an dem wertvollen Ester vorzutauschen. Da aber der Zusatz oft auch ohne diesen besonderen Zweck erfolgt, so läßt das Arzneibuch alle Öle in gleicher Weise auf künstliche Ester prüfen. Die Probe stützt sich darauf, daß die Kalisalze gewisser organischer Säuren in absolutem Alkohol unlöslich sind und wird in der Weise ausgeführt, daß man in einem Probierrohr 1 cem Öl mit 3 cem einer 10prozentigen Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol versetzt, die Mischung einige Minuten in ein siedendes Wasserbad stellt und dann der Abkühlung überläßt. Es darf sich innerhalb einer halben Stunde keine Abscheidung zeigen. Nur Nelkenöl und Rosenöl machen eine Ausnahme, indem bei jenem Eugenolkalium, bei diesem Paraffin zur Abscheidung kommt, beide Niederschläge lösen sich aber wieder beim Erhitzen des Gemisches.

Von hierher gehörigen Estern sind zu nennen die der Phthalsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Benzoesäure. Besonders empfindlich reagiert Phthalsäure, denn schon bei Gegenwart von etwa 0,6 Prozent des Diäthylesters tritt sogleich eine kristallinische Fällung ein. Ähnlich gut reagieren Oxalsäure und Bernsteinsäure, dann folgen Zitronensäure und Weinsäure und schließlich Benzoesäure, innerhalb einer halben Stunde ist aber in allen Fällen die Ausscheidung vorhanden.

Als Zusätze wurden bisher größtenteils die Äthylester, vereinzelt auch die Methyl ester der genannten Säuren beobachtet, nur Benzoesäure kommt ausschließlich als Benzylbenzoat zur Anwendung. Will man die Art der Säure genauer feststellen, so führt man die Probe mit einer etwas größeren Ölmenge (5—10 cem) aus, filtriert das ausgeschiedene Kaliumsalz ab, wäscht mit starkem Alkohol mehrmals nach und verfährt dann weiter in der üblichen Weise. Da übrigens alle diese Ester sehr schwer sind, so machen sich damit verfälschte Öle oft schon durch zu hohes spezifisches Gewicht verdächtig.

<sup>1)</sup> Schwerflüchtige, sowie durch Pressung gewonnene Öle (Bergamott-, Pomeranzen-, Zitronenöl) hinterlassen ähnliche Rückstände, die zu Täuschungen Veranlassung geben können.

Soweit die Säuren der betreffenden Ester mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, also mit Ausnahme von Benzoesäureestern, lassen sich derartige Verfälschungen auch ungefähr der Menge nach bestimmen. Die hierfür ausgearbeitete Methode (Schimmel & Co., Bericht Oktober 1910, 43) beruht auf der Tatsache, daß die in den ätherischen Ölen vorkommenden Säuren bei der Destillation mit Wasserdampf bis auf wenige, kaum in Betracht kommende Ausnahmen nahezu vollständig übergehen, so daß zur Bestimmung der Verseifungszahl nur wenig mehr Kalilauge verbraucht wird, als zur Neutralisation der abdestillierten Säuren erforderlich ist. Zur Ausführung der Bestimmung wird von 1,5—2 g Öl die Verseifungszahl ermittelt und sodann der wieder eben alkalisch gemachte Inhalt des Verseifungskölbchens zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in etwa 5 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Durch einen in dem mit Steigrohr versehenen Kolben *a* (Abb. 29) entwickelten kräftigen Dampfstrom werden in den Kolben *c* 250 ccm innerhalb einer halben Stunde in der Weise abdestilliert, daß der Inhalt des an den Destillationsaufsatz angesetzten Verseifungskölbchens *b* mit einer kleinen Flamme auf etwa 10 ccm gehalten wird. Weiterhin werden in gleicher Weise nochmals 100 ccm übergetrieben. Das Destillat wird nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Halbnormal-Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. Die ersten 250 ccm Destillat enthalten praktisch sämtliche flüchtige Säure. Aus der zur Neutralisation des Gesamtdestillats erforderlichen Menge Kalilauge ergibt sich die „Säurezahl II“. Ihre Berechnung erfolgt nach der Formel

$$\frac{28 \cdot a}{s},$$

*a* bezeichnet die Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge und *s* die angewandte Ölmenge in Grammen.

Die Differenz zwischen der Verseifungszahl und dieser Säurezahl II ist bei reinen Ölen nur unbedeutend (bei Bergamottöl bis zu 10, bei Lavendel- und Petitgrainöl bis zu 5), sie erhöht sich aber, sobald dem Öl Ester nicht flüchtiger Säuren zugesetzt sind. Hat man die Art der Säure festgestellt, so läßt sich aus der Größe der in Rede stehenden Differenz ein ungefährender Schluß auf die Menge des zugesetzten Esters ziehen. Man wird im allgemeinen das Richtige treffen, wenn man bei der Berechnung den Äthylester der betreffenden Säure zugrunde legt.

Diese Destillationsmethode ermöglicht gleichzeitig den Nachweis von Estern der Laurin- und Myristinsäure, die ebenfalls zum Verfälschen benutzt werden und sonst der Entdeckung entgehen würden. Sie geben sich dadurch zu erkennen, daß die Bestimmung der Säurezahl II nicht so glatt vonstatten geht wie normalerweise, weil diese Säuren mit Wasserdampf verhältnismäßig schwer flüchtig sind. Infolgedessen wird kein eigentlicher Endpunkt der Destillation erreicht und somit eine exakte Feststellung der Säurezahl II verhindert. Außerdem scheiden sich die Säuren in der Vorlage flockig oder ölig ab und können bei genügender Menge direkt auf ihre Identität (Schmelzpunkt, Säurezahl) hin geprüft werden.

Auf die beschriebenen Arten geben sich nun Terpinylazetat und die Essigester des Glycerins (Mono-Di- und Triazetat), die ebenfalls häufig zum Verfälschen benutzt werden, nicht zu erkennen. Für ihren Nachweis sind besondere Methoden ausgearbeitet worden.

Nachweis von Glycerinazetat. Er beruht auf der Löslichkeit dieses Esters in Wasser. Für die Prüfung benutzt man indessen nicht reines, sondern ein schwach alkoholhaltiges Wasser, da dann eine schnellere Trennung des Öls von der wässrigen Flüssigkeit erfolgt. Man verfährt folgendermaßen: 10 ccm Öl werden in einem Scheidetrichter mit 20 ccm Wasser, das 5 Prozent Alkohol enthält, kräftig durchgeschüttelt. Sobald Klärung eingetreten ist, werden 10 ccm des wässrigen Filtrats nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Kalilauge neutra-

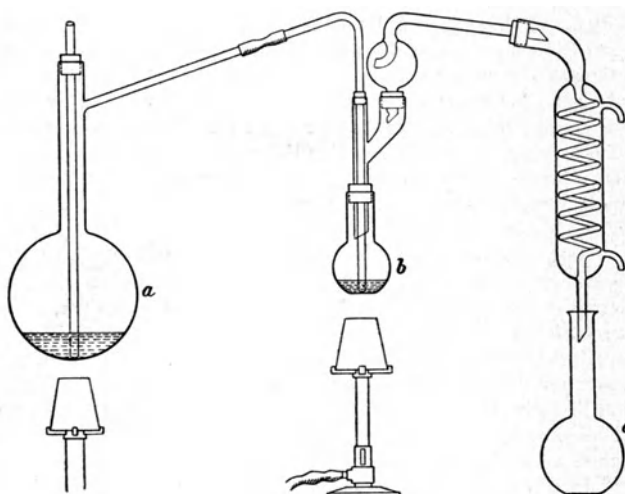


Abb. 29.

lisiert und dann mit 5 ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge 1 Stunde verseift. Der Laugenverbrauch beträgt bei reinen Ölen 0,1 bis höchstens 0,2 ccm, bei Anwesenheit von nur 1 Prozent Glycerintriazetat aber schon 0,58 ccm. Bezeichnend für ein mit Glycerinazetat verfälschtes Öl ist auch, daß es nach dem Ausschütteln mit Wasser spezifisch leichter wird. Den Glycerinester selbst kann man überdies an seiner hohen Verseifungszahl erkennen (sie beträgt, je nachdem ob Mono-, Di- oder Triazetat vorliegt, zwischen 418 und 771), wenn man die wässrige Schüttelflüssigkeit auf dem Wasserbade eindampft und den Rückstand quantitativ verseift.

Nachweis von Terpinylazetat. Eine besonders oft bei linalylazetathaltigen Ölen (Bergamottöl, Lavendelöl) vorkommende Verfälschung ist die mit Terpinylazetat. Für seinen Nachweis hat man sich die geringere Verseifungsgeschwindigkeit dieses Esters zunutze gemacht. Während nämlich bei Linalylazetat die Verseifung mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge bereits nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet ist, dauert dies bei Terpinylazetat erheblich länger. Darauf gründet sich nun das nachstehende Untersuchungsverfahren. In zwei getrennten Versuchen vermischt man in einem Verseifungskölbchen je 1,5 g Öl mit 5 ccm Alkohol und neutralisiert vorhandene freie Säure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator. Der Inhalt des einen Kölbchens wird dann mit 20 ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge 2 Stunden, der des anderen nach vorheriger Verdünnung mit 25 ccm neutralen 96prozentigen Alkohols mit 10 ccm Lauge 1 Stunde lang verseift. Bei hochprozentigen Ölen nimmt man 30 und 15 ccm Lauge. Nach beendigtem Sieden wird durch Einstellen in kaltes Wasser schnell und gleichmäßig gekühlt und dann sofort titriert.

Auf die angegebene Art treten die Unterschiede in der Verseifungsgeschwindigkeit besonders deutlich hervor. Die hier in Betracht kommenden Öle zeigen bei dieser fraktionierten Verseifung Unterschiede in den Esterzahlen von höchstens 5, dagegen wird die Differenz größer, wenn Terpinylazetat zugegen ist, bei 5 Prozent beträgt sie etwa 11, bei 10 Prozent etwa 19 und bei 20 Prozent etwa 34. Aus der Höhe der Differenz läßt sich demnach ein ungefährer Schluß auf die Menge des Zusatzes ziehen.

**Aufbewahrung der ätherischen Öle.** Bei sorgloser Aufbewahrung, d. h. bei nicht genügendem Abschluß von Luft und Licht, verderben die ätherischen Öle sehr schnell. Ihr Geruch wird weniger angenehm, sie werden dickflüssiger, nehmen eine stark saure Reaktion<sup>1)</sup> an, verändern ihre Farbe und verharzen. Man bewahrt sie daher zweckmäßig an einem schattigen, kühlen Orte, in nicht zu großen, möglichst gefüllten, mit guten Korkstopfen oder noch besser mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen auf. Die Vorräte im Dispensierlokale befinden sich in kleinen Flaschen mit eingebraunten Schrift, bei denen ein geeigneter Halsrand das Abgießen in einzelnen Tropfen erlaubt. Sie sind zweckmäßig aus braunem Glas hergestellt und stehen am besten in einem besonderen Schranke, in den das Tageslicht nicht eindringen kann.

Eine weitere Vorsicht erfordert, eine neue Sendung nicht zu dem alten Rest zuzugießen. Dieser ist vielmehr in ein besonderes Fläschchen zu füllen und das Standgefäß mit Weingeist zu reinigen, dann ist nach dem Austrocknen das frisch angekommene Öl in die völlig erkaltete Flasche einzugießen.

Als Konservierungsmittel für ätherische Öle empfiehlt S. Demiéville (Journ. suisse de Pharm. 60 Nr. 20. 1922), reinen Alkohol. Beispielsweise behielten Pfefferminzöl und Zitronenöl, die sich leicht verändern, ihr frisches Aroma jahrelang, wenn er sie mit der gleichen Menge 95prozentigen Alkohols vermischte. Menge (100 Prozent und mehr) und Stärke (95—99,5prozentig) des zuzusetzenden Alkohols richten sich nach der Art des Öls. Bei Zitronenöl und Pomeranzennöl soll auch ein Zusatz von 5 Prozent Olivenöl sehr günstig wirken (Americ. Journ. Pharm. 92, 559 1920).

## Oleum Angelicae — Angelikaöl.

Das ätherische Öl der Wurzeln von *Archangelica officinalis Hoffmann*.

Angelikaöl ist eine gelbliche bis bräunliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = +16^\circ$  bis  $+41^\circ$ ) Flüssigkeit von aromatischem, pfefferartigem Geruch und würzigem Geschmacke.

Dichte 0,848 bis 0,913.

1 ccm Angelikaöl muß sich in 6 ccm 90prozentigem Alkohol klar oder doch nur mit geringer Trübung lösen.

In ein völlig trockenes Probierrohr gibt man 1 ccm Angelikaöl, verschließt das Rohr locker

<sup>1)</sup> Fast alle ätherischen Öle zeigen auch im frischen Zustande schwach saure Reaktion, die durch niedrigere Fettsäuren — meist Essigsäure — hervorgerufen wird.

mit einem Wattebausch, der einen kleinen Fuchsintrifall umschließt, und erhitzt das Öl über kleiner Flamme zum Sieden. Die sich entwickelnden Dämpfe dürfen die Stelle, an der sich der Fuchsintrifall befindet, nicht rot färben (Weingeist).

*Neu aufgenommen.*

**Gewinnung.** *Archangelica officinalis* Hoffmann, Engelwurz, ist über das ganze nördliche Europa verbreitet und wird sowohl als Arzneidroge als auch zur Likörbereitung kultiviert. Das zur Ölgewinnung dienende Material kommt meist aus Thüringen und dem sächsischen Erzgebirge. Trockene Wurzeln geben bei der Destillation mit Wasserdampf 0,35—1 Prozent, frische Wurzeln 0,1—0,37 Prozent ätherisches Öl; letzteres ist von feinerem Aroma. Außer den Wurzeln werden auch die Samen und das Kraut auf Öl verarbeitet, die beide ein dem Wurzelöl ähnliches Destillat liefern. Die Ausbeute aus Samen beträgt 0,7—1,5 Prozent, die aus frischem Kraut 0,015—0,1 Prozent.

**Zusammensetzung.** Über die Bestandteile des Angelikawurzelöls ist noch verhältnismäßig wenig bekannt. In der Hauptsache besteht es aus Kohlenwasserstoffen, von denen aber bis jetzt nur Rechtsphellandren nachgewiesen ist. In den hochsiedenden Anteilen wurde ein bei 83° schmelzendes, ungesättigtes Lakton von der Bruttoformel  $C_{15}H_{16}O_3$  aufgefunden. Aus den Verseifungslaugen des Öls konnten zwei Säuren abgeschieden werden, nämlich eine inaktive Valeriansäure (Methyläthyllessigsäure) und Oxy-pentadezylsäure [Pentadekanol-(15)-säure-(1)],  $C_{15}H_{30}O_3$ , die aus Äther in sternförmig gruppierten Nadelchen vom Schmelzpunkt 84° kristallisiert. Über den Träger des eigenartigen Angelikageruchs weiß man noch recht wenig. Nach neuesten Forschungen ist der moschusähnliche Charakter durch das Lakton der Oxy-pentadezylsäure bedingt.

Ebenso spärlich sind die Kenntnisse über die Zusammensetzung des Angelikasamenöls, in dem bisher auch nur Rechtsphellandren und Valeriansäure (Methyläthyllessigsäure) und außerdem das nächst niedere Homologe der Oxy-pentadezylsäure, die Oxymyristinsäure (Schmelzpunkt 51°) nachgewiesen worden sind.

Angelikakrautöl ist überhaupt noch nicht eingehender untersucht worden.

**Eigenschaften.** Angelikawurzelöl ist in frisch destilliertem Zustande eine fast farblose Flüssigkeit, die unter dem Einfluß von Luft und Licht allmählich gelb bis bräunlich wird. Es riecht eigenartig aromatisch, pfefferartig mit einem schwachen Anklang an Moschus. Der Geschmack ist gewürzhaft. Das spezifische Gewicht liegt bei 15°/15° zwischen 0,853 und 0,918, bei 20°/4° zwischen 0,848 und 0,913. Die optische Drehung beträgt + 16 bis + 41°. Es enthält nur wenig freie Säure (Säurezahl bis 3,8) und hat auch nur eine niedrige Esterzahl (12—39). Zur Lösung, die aber manchmal nicht ganz klar ist, sind 0,5—6 Volumen 90prozentigen Alkohols erforderlich.

Die Öle aus Samen und Kraut zeigen in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem der Wurzel, sie lassen sich aber am Geruch, der bei dem Wurzelöl kräftiger ist, von diesem unterscheiden.

Angelikasamenöl: Spez. Gewicht bei 15°/15° 0,851—0,890,  $\alpha_D + 11$  bis + 14°, löslich in 5—9 Volumen 90prozentigen Alkohols, bisweilen mit Opaleszens bis Trübung.

Angelikakrautöl: Spez. Gewicht bei 15°/15° 0,855—0,890,  $\alpha_D + 8$  bis + 28°, löslich in 2,5—10 Volumen 90prozentigen Alkohols. Für den Handel kommt dieses Öl nicht in Frage.

**Prüfung.** Der hohe Preis des Angelikaöls — Samenöl ist noch erheblich teurer als Wurzelöl — verlockt natürlich zu Verfälschungen mit billigeren Ölen (Terpentinöl, Zedernöl u. a.), deren Nachweis unter Umständen nur dem auf diesem Gebiete erfahrenen Fachmann möglich ist, wenn es sich nicht gerade um so erhebliche Zusätze handelt, daß dadurch die Konstanten des Öls merklich beeinflußt werden. Ein Geruchsvergleich mit einem verbürgt reinen Angelikaöl dürfte daher hier ganz besonders am Platze sein. Das Arzneibuch läßt lediglich auf einen etwaigen Gehalt an Spiritus prüfen.

**Anwendung.** Das ätherische Engelwurzöl findet außer in der Likörfabrikation kaum eine andere Anwendung als zur Herstellung des Spirit. Angelicae composit.

## Oleum Anisi — Anisöl.

Das ätherische Öl der reifen Spaltfrüchte von *Pimpinella anisum* Linné (Anis) oder der reifen Früchte von *Illicium verum* Hooker fil. (Sternanis).

Anisöl ist eine farblose oder bläugelbe, stark lichtbrechende, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = + 0,6$  bis — 2°) Flüssigkeit oder eine weiße Kristallmasse von würzigem Geruch und süßlichem Geschmacke.

Dichte 0,979 bis 0,989.

Erfarrungspunkt 15° bis 19°.

1 ccm Anisöl muß sich in 3 ccm 90prozentigem Alkohol lösen. Diese Lösung darf Lackmuspapier nicht verändern; nach Zusatz von 7 ccm Wasser darf das Gemisch durch 3 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (1 + 9) nicht violett gefärbt werden (Phenole).

In ein völlig trockenes Probierrohr gibt man 1 ccm Anisöl, verschließt das Rohr locker mit einem Wattebausch, der einen kleinen Fuchsinkrystall umschließt, und erhitzt das Öl über kleiner Flamme zum Sieden. Die sich entwickelnden Dämpfe dürfen die Stelle der Watte, an der sich der Fuchsinkrystall befindet, nicht rot färben (Weingeist).

Schüttelt man 5 ccm Anisöl mit 5 ccm Wasser, das mit 1 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt ist, kräftig durch, so darf die wässrige Flüssigkeit durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht dunkel gefärbt werden (Blei, Kupfer).

**Geschichtliches.** Das Anisöl ist eins der am längsten bekannten ätherischen Öle, denn bereits im Jahre 1500 empfahl Brunwig in seinem „Liber de arte distillandi“, die Dolden des Anis der Destillation zu unterwerfen. Valerius Cordus machte 1540 auf die Kristallisationsfähigkeit des Anisöles aufmerksam und verglich es mit Walrat. Die erste chemische Untersuchung wurde 1841 von Cahours ausgeführt, der die Identität der Stearoptene des Anisöles, des Fenchelöles und des Sternanisöles nachwies.

Das Arzneibuch hat jetzt neben Anisöl auch Sternanisöl aufgenommen und macht zwischen beiden Ölen keinerlei Unterschied, was bei ihrer sehr ähnlichen Zusammensetzung nur gutgeheißen werden kann. Das Arzneibuch trägt damit gleichzeitig einem längst fühlbar gewordenen Bedürfnis Rechnung, da Anisöl bei den fehlenden Zufuhren von Samen oder Öl aus Rußland schon seit Jahren gar nicht mehr in ausreichender Menge zu beschaffen war. Was sonst noch von Anissamen in den Handel kommt, kann nur zum allerkleinsten Teil auf Öl verarbeitet werden. Übrigens ist Sternanisöl neben Anisöl auch in den Vereinigten Staaten, in England und in Frankreich officinell, woraus hervorgeht, daß man sich auch in diesen Ländern über die Brauchbarkeit des Sternanisöls für therapeutische Zwecke einig ist.

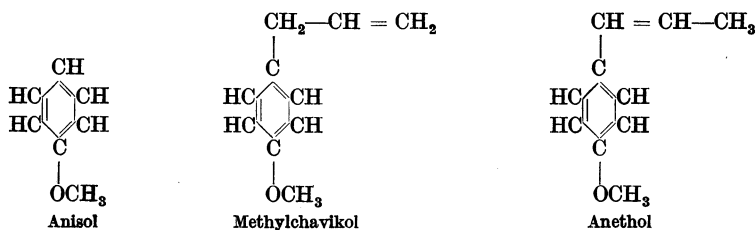
**Darstellung.** Die Früchte von *Pimpinella anisum* L. geben bei der Destillation mit Wasserdampf durchschnittlich zwischen 2,5 und 3 Prozent ätherisches Öl. Das fertige Öl oder die für Destillationszwecke bestimmten Samen lieferte früher Rußland, da aber dort eine nennenswerte Produktion von beiden wichtigen Produkten nicht mehr in Frage kommt und auch wenig Aussicht zu bestehen scheint, daß die russischen Produktionsgebiete von Anissamen wieder kulturfähig gemacht werden, so wird man wohl dauernd mit einem Mangel an eigentlichem Anisöl rechnen müssen.

Sternanis, *Illicium verum* Hooker fil., ist ein immergrüner Baum, der im mittleren und südlichen Ostasien einheimisch ist. Sein Anbau erfolgt hauptsächlich in den südöstlichen Provinzen Chinas und den angrenzenden Teilen Tongkins, wo auch die Verarbeitung der Früchte auf Öl in immer noch recht primitiver Weise vorgenommen wird. Das Tongkinöl wird wegen seines meist etwas höheren Anetholgehalts mehr geschätzt. Der Versand erfolgt in Bleikanistern von 7,5 kg Inhalt. Über die Ölausbeuten gehen die Angaben auseinander, einerseits werden 3—3,5 Prozent, andererseits aber nur 1,56—1,75 Prozent genannt, bezogen auf frische Früchte.

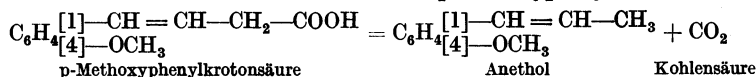
Sternanisöl ist ein ganz bedeutender Handelsartikel. Zum kleineren Teil findet es als solches Verwendung, die Hauptmenge wird auf Anethol verarbeitet, das zur Herstellung feiner Liköre dient.

**Zusammensetzung.** Sowohl Anisöl wie Sternanisöl bestehen hauptsächlich aus zwei isomeren Verbindungen, von denen die eine, das Anethol, bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, 80—90 Prozent der Öle ausmacht und diesen ihre charakteristischen Eigenschaften verleiht, während das flüssige Methylchavikol als nebensächlicher Bestandteil anzusehen ist.

Anethol,  $C_{10}H_{12}O$ , ist der Methyläther des Parapropenylphenols oder ein Anisol mit einer in Parastellung befindlichen Propenylgruppe.



Künstlich kann man Anethol auf verschiedene Weise erhalten; die erste Synthese wurde im Jahre 1877 von Perkin durch Erhitzen von p-Methoxyphenylkrotonsäure ausgeführt



und dadurch die oben angeführte Konstitutionsformel bewiesen.

Anethol bildet schneeweiße Blättchen oder Schuppen, die bei 22,5—23° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit von reinem Anisgeruch und intensiv süßem Geschmack schmelzen. Der Erstarrungspunkt liegt zwischen 21 und 22°. Es ist optisch inaktiv und siedet bei 233—234° (Thermometer ganz im Dampf). Spez. Gewicht 0,984—0,986 bei 25°/15°. Oxydationsmittel führen Anethol in Anisaldehyd  $\text{OCH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CHO}$  und Anissäure  $\text{OCH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$  über. Die Anissäure, die vorübergehend beschränkte arzneiliche Verwendung gefunden hat, schmilzt bei 184°.

Durch Einwirkung von Licht und Luft oder auch durch längeres Erhitzen vermindert sich allmählich das Kristallisationsvermögen des Anethols, und schließlich ist es überhaupt nicht mehr zum Erstarren zu bringen. Gleichzeitig wird es dickflüssiger und nimmt einen unangenehmen, bitteren Geschmack an, der, ebenso wie der Geruch, nicht mehr an Anis erinnert. Außerdem beobachtet man eine Zunahme der Löslichkeit sowie eine Erhöhung des spez. Gewichts, das größer als 1 werden kann. Diese Erscheinungen sind auf die Bildung von Oxydations- (Anisaldehyd, Anissäure) und anderen Produkten zurückzuführen, von denen eine *Photoanethol* genannte, mit Di-p-methoxystilben identische Verbindung isoliert werden konnte. Die gleichen Veränderungen können natürlich auch bei allen anetholhaltigen Ölen eintreten, weshalb diese, besonders bei längerer Aufbewahrung, sorgsam vor Licht- und Luftzutritt zu schützen sind.

Beim Methylchavikol (Estragol) steht an Stelle der Propenylgruppe die Allylgruppe, es ist also Para-Allylphenolmethyläther. Methylchavikol siedet bei 215—216°. Sein spez. Gewicht beträgt 0,9714 bis 0,972 bei 15°/15°. Es riecht ausgesprochen anisartig, der intensiv süße Geschmack des Anethols fehlt ihm jedoch vollständig. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es in Anethol umgewandelt, wobei sich die Allylgruppe in die stabilere Propenylgruppe umlagert.

Außer diesen Hauptbestandteilen enthalten beide Öle noch kleine Mengen von Anisaldehyd, Anissäure und vielleicht auch Anisketon (p-Methoxyphenylazeton,  $\text{CH}_3\text{·CO·CH}_2\text{·C}_6\text{H}_4\text{·OCH}_3$ ). Im Sternanisöl wurden ferner noch folgende Verbindungen nachgewiesen, die allerdings nur in verschwindender Menge zugegen sind: Rechts- $\alpha$ -Pinen, Phellandren, Dipenten, Links-Limonen, p-Zymol, Eukalyptol,  $\alpha$ -Terpineol, Hydrochinonäthyläther, Safrol und ein bei 272—275° siedendes Sesquiterpen. Bei einer gleich gründlichen Untersuchung des Anisöls würde man vielleicht auch hier manchen dieser Bestandteile antreffen.

**Eigenschaften.** Anisöl und Sternanisöl sind eigentlich nur durch Geruch und Geschmack voneinander zu unterscheiden. Wiederholt für diesen Zweck vorgeschlagene Farbreaktionen geben keine unbedingt zuverlässigen Resultate. Beide Öle sind farblos oder schwach gelblich, haben bei 20°/4° ein spez. Gewicht von 0,979—0,989 ( $d_{20}^{15}$  0,980—0,990) und lösen sich in 1,5—3 Volumen 90prozentigen Alkohols. Auch der Erstarrungspunkt (s. u.) liegt ungefähr innerhalb derselben Grenzen, wenn auch gesagt werden kann, daß ein gutes Anisöl im allgemeinen etwas höher (meist über 18°) erstarrt als Sternanisöl (meist 15—17°). Charakteristisch für Anisöl ist, daß es stets links dreht ( $\alpha_D$  bis  $-2^\circ$ ), während bei Sternanisöl sehr oft Rechtsdrehung (bis  $+0^\circ36'$ ) zu beobachten ist.

Beim Abkühlen erstarrt Anisöl sowie Sternanisöl zu einer weißen, kristallinischen Masse, die zwischen 15 und 19° wieder schmilzt, doch ist zu beachten, daß die Öle (ebenso Fenchelöl) unter Umständen bedeutend unter ihrem Erstarrungspunkt (s. u.) abgekühlt werden können, ohne fest zu werden. In solchen Fällen kann man sie sogleich dadurch zum Erstarren bringen, daß man etwas festes Anisöl oder Anethol hineinbringt; bisweilen genügt auch schon das Hineinfallen eines Stäubchens, eine starke Erschütterung oder Kratzen mit einem Glasstabe an der inneren Gefäßwand. Auf das eventuelle Ausbleiben des Erstarrens bei alten bzw. schlecht aufbewahrten Ölen wurde schon hingewiesen.

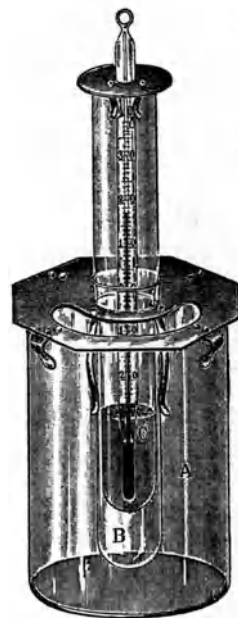


Abb. 30.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes geschieht am besten in einem Apparat von der in Abb. 30 abgebildeten Form. Das Batterieglas *A* dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit und wird bei Untersuchung von Anisölen mit Wasser und Eisstückchen, bei Untersuchung von Fenchelöl mit zerkleinertem Eis gefüllt. Das in dem Metalldeckel hängende Glasrohr *B* bildet einen Luftmantel um das Gefrierrohr *C* und verhindert das vorzeitige Erstarren des zu prüfenden Öls. Das Rohr *C* ist oben weiter und wird an der Stelle enger, wo es auf dem Rande von *B* aufliegt. Zur Fixierung von *C* sind im Rohre *B*, ca. 5 cm unter seinem oberen Ende, drei nach innen gerichtete Glaseinstülpungen angebracht. Ein in halbe Grade eingeteiltes Thermometer wird in einer Metallscheibe durch drei Federn, in denen es sich leicht verschieben läßt, festgehalten. In das Gefrierrohr *C* bringt man eine etwa 5 cm hohe Schicht Öl und hängt das Thermometer, das an keiner Stelle die Glaswand berühren darf, in die Flüssigkeit. Ist das Öl genügend abgekühlt<sup>1)</sup> (Anisöl auf + 12°, Fenchelöl auf + 3°), so sucht man durch Reiben mit dem Thermometer an der inneren Gefäßwand die Kristallisation einzuleiten, die erforderlichenfalls durch Impfen mit etwas erstarrtem Öl herbeizuführen ist. Solange es die erstarrende Flüssigkeit bequem zuläßt, beschleunigt man das Festwerden des Öles durch fortgesetztes Rühren mit dem Thermometer, dessen Quecksilberfaden infolge der beim Erstarren stattfindenden Wärmeentwicklung schnell steigt und endlich ein Maximum erreicht, das man den Erstarrungspunkt des Öles nennt. Bei Anisölen soll er zwischen 15 und 19° liegen.

**Prüfung.** Über die Qualität eines Anisöles gibt in erster Linie der Erstarrungspunkt Auskunft. Etwaige fremde Zusätze werden sich meist auch durch die Veränderung des spezifischen Gewichts, der Drehung oder der Löslichkeit zu erkennen geben. Ein beliebtes Verfälschungsmittel für Anisöl ist Fenchelöl, das sich aber durch seine stärkere Rechtsdrehung verrät. Anisöle mit einer Rechtsdrehung von mehr als 36 Minuten sind daher zurückzuweisen. Bei der Untersuchung ist darauf zu achten, daß das Anisöl vollständig geschmolzen ist; außerdem ist anzuraten, das Öl vor der Probeentnahme durchzuschütteln, um eine durchweg homogene Flüssigkeit zu haben. Das Arzneibuch läßt noch besonders auf Neutralität, Phenole, Weingeist und Schwermetalle (Blei und Kupfer) prüfen. Ein Bleigehalt ist bei rohem Sternanisöl infolge des Versandes in Bleikanistern nicht ausgeschlossen, es sollte daher für arzneiliche Zwecke nur das rektifizierte Öl Verwendung finden.

**Anwendung** s. b. Fructus Anisi.

## Oleum Calami — Kalmusöl.

Das ätherische Öl des Wurzelstocks von *Acorus calamus* Linné.

Kalmusöl ist eine dickliche, gelbe bis braungelbe, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = + 9^\circ$  bis + 31°) Flüssigkeit von würzigem Geruch und bitterlich brennendem, gewürzhaftem Geschmacke.

Dichte 0,954 bis 0,965.

1 ccm Kalmusöl muß sich in 0,5 ccm 90prozentigem Alkohol klar lösen.

Nahezu unverändert.

**Geschichtliches.** Kalmusöl wird zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt vom Jahre 1582, im Dispensatorium Noricum vom Jahre 1589 und in der Taxe der Stadt Worms vom Jahre 1609 aufgeführt.

**Handelssorten.** Das Rhizom des z. B. in Deutschland, Rußland und Galizien wild wachsenden Kalmus, *Acorus calamus* L., gibt bei der Destillation mit Wasserdampf eine Ausbeute von 1,5—3,5 Prozent ätherischen Öles (bezogen auf trockene, nicht geschälte Ware). Frische Wurzel gibt ungefähr 0,8 Prozent Öl. Von etwas anderen Eigenschaften als das europäische ist das Öl des japanischen Kalmus. Sein Rhizom ist von dem europäischen kaum zu unterscheiden, was auf dieselbe Stammpflanze hindeutet. Nur ist das Öl in größerer Menge (etwa 5 Prozent) darin enthalten, hat ein höheres spez. Gewicht (um 0,99) und ist schon in verdünntem Alkohol löslich.

**Zusammensetzung.** Kalmusöl enthält  $\alpha$ -Pinen, Kamphen und ein Kalamen genanntes Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , ferner Kampfer sowie Asaron ( $C_{12}H_{16}O_3$ , 4-Propenyl-1, 2, 5-trimethoxybenzol), eine bei 61° schmelzende, geruch- und geschmacklose Verbindung. In den höchst siedenden Anteilen findet sich ein ursprünglich Kalmus-Kampfer, später Kalameon genannter,

<sup>1)</sup> Während des Abkühlens ist das Öl vor Erschütterungen, die ein vorzeitiges Erstarren hervorbringen könnten, zu schützen. Häufig geben suspendierte Staubpartikel die Veranlassung zu vorzeitigem Erstarren, in diesem Falle kann man durch Filtrieren des Öles Abhilfe schaffen.



oxydarter Körper  $C_{15}H_{26}O_2$  vom Schmelzpunkt  $167^{\circ}$ . Außerdem kommen darin in ganz geringer Menge Ester und Verbindungen alkoholischer Natur vor, sowie Eugenol, Asarylaldehyd (Schmelzpunkt  $114^{\circ}$ ) und freie Fettsäuren. Der den spezifischen Kalmusgeruch hervorrufende Körper ist noch nicht bekannt, nur so viel geht aus den bisherigen Untersuchungen hervor, daß er mit dem Asaron im genetischen Zusammenhang steht.

Im japanischen Kalmusöl, das erst bei  $210^{\circ}$  zu sieden beginnt, fehlt das Terpen, wodurch sein höheres spez. Gewicht sowie die leichtere Löslichkeit in Alkohol bedingt wird. Von sonstigen Bestandteilen wurde darin Methyleugenol nachgewiesen.

**Eigenschaften.** Kalmusöl ist eine klare, etwas dickliche, gelbe bis braungelbe Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch und bitterem, brennend gewürzhaftem Geschmack. Das spez. Gewicht, für das das Arzneibuch als Grenzwerte 0,954—0,965 bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$  aufgestellt hat, bewegt sich bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  im allgemeinen zwischen 0,959 und 0,970, es ist aber beobachtet worden, daß im Winter (in den Monaten Januar bis März) gesammelte Wurzeln leichtere Öle  $d$   $15^{\circ}/15^{\circ}$  0,9564 bis 0,9580 lieferten, die im übrigen von tadelloser Beschaffenheit waren. Den polarisierten Lichtstrahl lenkt Kalmusöl nach rechts ab ( $\alpha_{D20^{\circ}} + 9^{\circ}$  bis  $+ 31^{\circ}$ ). Mit Weingeist ist es nahezu in jedem Verhältnis klar mischbar, in verdünntem Weingeist sehr schwer löslich. Die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel gefärbt.

**Prüfung.** Die Prüfung beschränkt sich bei Kalmusöl meist auf die Feststellung der physikalischen Eigenschaften. Als Verfälschungsmittel, die durch den Geruch nur schwer erkennbar sind, kommen Terpentin-, Zedernholz- und Gurjunbalsamöl in Frage. Alle drei setzen die Löslichkeit des Kalmusöls herab, Terpentinöl auch stets das spez. Gewicht. Zedern- und Gurjunbalsamöl drehen stark links und sind daher eventuell im Polarisationsapparat zu erkennen. Weiterhin sind mehrmals Verfälschungen mit einer safrolhaltigen Kampherölfraction und mit Glycerinazetat vorgekommen. Der zweite Zusatz würde sich u. a. durch die Erhöhung der Esterzahl verraten, die bei Kalmusöl nur gering (6—20) ist. Der Nachweis der genannten Kampherölfraction erfordert eingehendere Untersuchung, doch gibt darüber unter Umständen schon der Geruch Aufschluß.

**Anwendung.** Kalmusöl wird innerlich (wie das Extrakt) als Magenmittel, äußerlich als gelindes Hautreizmittel verwendet.

## Oleum Carvi — Kümmelöl.

Gehalt mindestens 50 Volumprozent Karvon.

Das ätherische Öl der reifen Spaltfrüchte von *Carum carvi* Linné.

Kümmelöl ist eine farblose, mit der Zeit gelb werdende, optisch aktive ( $\alpha_D^{20^{\circ}} = + 70^{\circ}$  bis  $+ 81^{\circ}$ ) Flüssigkeit von milde, würzigem Geruch und Geschmacks.

Dichte 0,903 bis 0,915.

1 cem Kümmelöl muß sich in 1 cem 90prozentigem Alkohol lösen.

**Gehaltsbestimmung.** 5 cem Kümmelöl werden im Kaffiaölbüchsen mit 50 cem einer frisch bereiteten 40prozentigen Lösung von Natriumsulfit und 4 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und im siedenden Wasserbad unter häufigem, kräftigem Umschütteln erwärmt. Das hierbei freiwerdende Natriumhydroxyd wird von Zeit zu Zeit durch verdünnte Essigsäure neutralisiert, bis bei weiterem Erwärmen, auch nach Zusatz von Natriumsulfitlösung, keine Rötung mehr eintritt. Durch Zugabe von Natriumsulfitlösung treibt man dann das nicht gebundene Öl in den Hals des Büchsen; die Menge des Öles darf nach dem Abkühlen nicht mehr als 2,5 cem betragen, was einem Mindestgehalte von 50 Volumprozent Karvon entspricht.

*Neu ist die Forderung eines Mindestgehaltes an Karvon. Geändert ist die Angabe über die optische Drehung.*

**Geschichtliches.** Der Kümmel wird zuerst im Anfange des 12. Jahrhunderts von der Äbtissin Hildegard unter den Heilmitteln erwähnt und etwas später auch in deutschen Arzneibüchern als solches aufgeführt. Das Öl ist zuerst in den Taxen von Berlin vom Jahre 1574, von Frankfurt vom Jahre 1589 und im Dispensatorium Noricum vom Jahre 1589 verzeichnet.

**Darstellung.** Zur Darstellung des Kümmelöles, des ätherischen Öles der Früchte von *Carum carvi* L., kommt wegen der guten Ausbeute und des hohen Karvongehaltes des gewonnenen Öles in erster Linie der holländische Kümmel in Betracht, hiernach der ostpreussische und der norwegische. Ungeeignet zur Destillation ist der sonst noch in einigen Gegenden Norddeutschlands angebaute Kümmel, weil er trotz seines guten Aussehens meist nur wenig Öl enthält.

Bei der Destillation ist bemerkenswert, daß sich anfangs sehr bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff entwickeln, eine Erscheinung, die noch ihrer Erklärung harrt, die aber wahrscheinlich die Folge von Zersetzungsprozessen ist. Man erzielt je nach der Kümmelsorte eine Ausbeute von 4—7 Prozent, vorausgesetzt, daß die Früchte vorher gehörig zerkleinert waren. Vielfach destilliert man die Kümmelfrüchte auch im ganzen Zustande, um sie nachher zu Verfälschungen benutzen zu können. Hierbei wird natürlich weniger Öl erhalten, doch wird das durch den Verkauf der wieder getrockneten Früchte reichlich ausgeglichen. Ausdestillierter Kümmel ist etwas eingeschrumpft, fast geruch- und geschmacklos und von dunklerer Farbe. Der Querschnitt zeigt unter dem Mikroskop die geplatzen leeren Ölbehälter und die zerrissenen oberen Zellschichten. Der ausdestillierte zerkleinerte Kümmel bildet ein sehr nahrhaftes und geschätztes Viehfutter.

Die Hauptmenge des Kümmelöls wird auf Karvon verarbeitet, das ausgedehnte Verwendung in der Likörfabrikation findet.

**Zusammensetzung.** Der wichtigste, den Geruch bedingende Bestandteil des Kümmelöles ist das Karvon (Karvol), das zu etwa 50—60 Prozent darin vorkommt. Im übrigen besteht das Öl größtenteils aus Rechts-Limonen (Karven) neben geringen Mengen (insgesamt nur 1—2 Prozent) von Dihydrokarvon,  $C_{10}H_{16}O$ , Dihydrokarveol,  $C_{10}H_{18}O$ , und einer narkotisch riechenden Base.

Das Karvon ist ein Keton der Formel  $C_{10}H_{14}O$ . Es ist eine farblose Flüssigkeit von feinem Kümmelgeruch und -geschmack. Das spez. Gewicht liegt bei 0,964 ( $15^{\circ}/15^{\circ}$ ), der Siedepunkt bei  $230^{\circ}$  (755 mm). Die Ebene des polarisierten Lichtes dreht es nach rechts,  $\alpha_D$  etwa  $+60^{\circ}$ . Es löst sich schon in 16—20 Vol. 50prozentigen und in 1,5—2 Vol. 70prozentigen Alkohols.

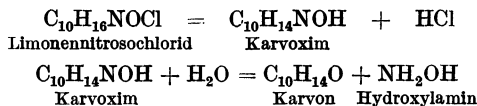
Um das Karvon aus dem Kümmelöl abzuscheiden, unterwirft man dieses der fraktionierten Destillation. Hierbei geht das Limonen zuerst über und wird so von dem später überdestillierenden Karvon getrennt. Dieses reinigt man durch wiederholte Fraktionierung. Zur Darstellung chemisch reinen Karvons kann man seine Fähigkeit benutzen, mit Schwefelwasserstoff das gut kristallisierende Schwefelwasserstoffkarvon ( $C_{10}H_{14}O$ ) $_2$ H $_2$ S zu liefern, das durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht wieder zerlegt werden kann. Einfacher gelangt man mit Hilfe von neutralem Natriumsulfit zum Ziele, womit Karvon eine in Wasser lösliche Verbindung bildet. Letzteres Verfahren ermöglicht auch die quantitative Bestimmung des Karvons (siehe unter Prüfung).

Beim Erhitzen mit Kali, Phosphorsäure oder Schwefelsäure wird Karvon in das isomere Phenol Karvakrol umgelagert.

Das im Krauseminzöl enthaltene Karvon unterscheidet sich von dem des Kümmelöls durch seine Linksdrehung,  $\alpha_D$  etwa  $-60^{\circ}$ .

Der zweite Hauptbestandteil des Kümmelöls, das Rechts-Limonen (Siedepunkt  $175^{\circ}$  bis  $176^{\circ}$ , spez. Gewicht bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  0,850, spez. Drehung  $[\alpha]_D +123^{\circ}40'$ ), steht in so naher verwandtschaftlicher Beziehung zu dem Karvon, daß man die Entstehung des einen Körpers aus dem anderen in der Pflanze anzunehmen berechtigt ist.

Man kann sich das Karvon aus Limonen durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch Sauerstoff entstanden denken. Tatsächlich gelingt es, Limonen in Karvon überzuführen. Durch Behandeln von Limonen mit Amylnitrit und Salzsäure entsteht Limonennitrosochlorid,  $C_{10}H_{16}NOCl$ , das beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Karvoxim übergeht. Erhitzt man dieses nun mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht unter Abspaltung von Hydroxylamin Karvon.



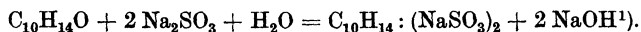
Rechts-Limonen ist noch in einer ganzen Reihe anderer Öle enthalten, von denen in erster Linie Pomeranzen- und Zitronenöl zu nennen sind. Links-Limonen ist der Hauptbestandteil des Edeltannenzapfenöls (Templinöls).

**Eigenschaften.** Kümmelöl ist eine farblose, mit der Zeit gelb werdende Flüssigkeit von Kümmelgeruch und mildem, gewürzhaftem Geschmack. Das spez. Gewicht liegt bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  zwischen 0,907 und 0,918, Öle von geringerer Dichte sind als minderwertig zu verwerfen. Das Arzneibuch gibt für  $20^{\circ}/4^{\circ}$  0,903—0,915 an. Die optische Drehung beträgt  $\alpha_D +70$  bis  $+80^{\circ}$ . Es löst sich im gleichen Vol. 90prozentigen Alkohols und in 3—10 Vol. 80prozentigen Alkohols.

**Prüfung.** Für die Güte des Kümmelöls ist sein Gehalt an Karvon maßgebend, der im direkten Verhältnis zum spez. Gewicht steht. Die Bestimmung des letzteren ist daher von Wichtigkeit. Öle, denen ein Teil des Karvons entzogen worden ist, wie das öfter geschieht,

verraten sich durch ihre geringe Dichte. Das gleiche ist bei den mit Alkohol verfälschten Ölen der Fall, die man auch öfter im Handel antrifft. Man verabsäume daher nie, Kümmelöl auch noch besonders nach dieser Richtung hin zu prüfen.

Die vom Arzneibuch für die quantitative Bestimmung des Karvons angegebene Vorschrift stützt sich darauf, daß Karvon mit neutralem Natriumsulfit eine wasserlösliche Verbindung bildet unter gleichzeitiger Abspaltung von Natriumhydroxyd.



Das freiwerdende Natriumhydroxyd muß von Zeit zu Zeit durch Neutralisation mit einer Säure unschädlich gemacht werden, da es im entgegengesetzten Sinne obiger Gleichung wirkt und die Bestimmung nicht zu Ende kommen lassen würde. Für den glatten und schnellen Verlauf der Reaktion ist es empfehlenswert, jedesmal nur eben zu neutralisieren und einen Überschuß an Säure zu vermeiden. Dies bietet auch den Vorteil, daß man den Gang der Reaktion besser verfolgen kann.

Anwendung s. b. Fructus Carvi.

## Oleum Caryophylli — Nelkenöl. Oleum Caryophyllorum.

Gehalt 80 bis 96 Volumprozent Eugenol, einschließlich Azeteugenol.

Das ätherische Öl der Blütenknospen von *Jambosa caryophyllus* (Sprengel) Niedenzu.

Nelkenöl ist eine fast farblose oder gelbliche, an der Luft sich bräunende, stark lichtbrechende optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = \text{bis } -1,6^\circ$ ) Flüssigkeit von würzigem Geruch und brennendem Geschmacke.

Dichte 1,039 bis 1,065.

1 ccm Nelkenöl muß sich in 2 ccm 70prozentigem Alkohol lösen.

Schüttelt man 0,5 ccm Nelkenöl mit 10 ccm Wasser, das auf etwa 50° erwärmt ist, so darf die Lösung Lackmuspapier nicht röten. Die nach dem Abkühlen filtrierte Lösung darf sich nach Zusatz von 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9) höchstens vorübergehend graugrünlich, aber nicht blauviolett färben.

Gehaltsbestimmung. 5 ccm Nelkenöl werden im Kassiafölbchen mit 70 ccm verdünnter Natronlauge (1 + 4) verjagt und unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Viertelstunde lang im siedenden Wasserbad erwärmt. Durch Zugabe von kalt gesättigter Natriumchloridlösung treibt man dann das nicht gebundene Öl in den Hals des Fölbchens, sorgt durch leichtes Beklopfen und Drehen des Fölbchens, daß die an der Glaswand anhaftenden Öltröpfchen an die Oberfläche kommen, und läßt so lange stehen, bis sich das Öl von der wässrigen Flüssigkeit vollkommen getrennt hat. Die Menge des nicht gebundenen Öles darf nach dem Erkalten nicht mehr als 1 ccm und nicht weniger als 0,2 ccm betragen, was einem Gehalte von 80 bis 96 Volumprozent Eugenol, einschließlich Azeteugenol, entspricht.

Geändert ist der Name und die Angabe über die optische Drehung. Neu ist die Mindestforderung eines Eugenolgehaltes.

**Geschichtliches.** Im Anfange des 17. Jahrhunderts kam das Nelkenöl in Gebrauch. Valerius Cordus (1550) beschreibt es als ein in Wasser untersinkendes Öl, und Joh. Bapt. Porta stellte es drei Dezennien später in größerer Menge dar. 1574 wird es in der Apothekertaxe der Stadt Berlin, 1589 im Dispensatorium Noricum aufgeführt.

**Darstellung.** Das Nelkenöl wird aus den Gewürznelken, den Blütenknospen von *Jambosa caryophyllus* (Spreng.) Niedenzu, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Hierzu wird die bei weitem größte Menge Nelken von den ostafrikanischen Inseln Sansibar und Pemba geliefert, während von Réunion, Mauritius, Amboina, Malakka und Madagaskar herkommende Nelken seltener zur Destillation Verwendung finden. Die Ausbeute an ätherischem Öl beträgt 15 bis 19 Prozent. Zunächst geht ein Öl über, das auf Wasser schwimmt und aus dem weiter unten beschriebenen Kohlenwasserstoff besteht. Das später überdestillierende Eugenol sinkt im Wasser unter. Durch Zusammenmischen beider Bestandteile erhält man das normale Nelkenöl.

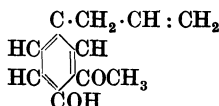
**Bestandteile.** Nelkenöl setzt sich in der Hauptsache aus den eben erwähnten Körpern, einem Kohlenwasserstoff, Caryophyllen, und einem Phenol, Eugenol, zusammen. Außerdem sind darin enthalten einige Prozent Azeteugenol sowie ganz geringe Mengen von Methylalkohol, Methyl-n-heptylkarbinol, Methyl-n-amylkarbinol, Benzylalkohol, Furfuralkohol,

<sup>1)</sup> Nach S. S. Sadtler: Journ. Soc. chem. Industry. Bd. 23, S. 305. 1904.

Valeraldehyd (?), Furfurol,  $\alpha$ -Methylfurfurol, Dimethylfurfurol, Vanillin, Methyl-n-heptylketon, Methyl-n-amylketon, Essigsäure, Benzoessäuremethylester und Salizylsäuremethylester.

Karyophyllen, ein Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , bildet eine farblose, bei etwa 260° siedende Flüssigkeit von schwachem, durchaus nicht an Nelken erinnerndem Geruch. Spez. Gewicht 0,905 bei 15°/15°. Durch Aufnahme eines Moleküls Wasser wird Karyophyllen in einen schön kristallisierenden, bei 94—96° schmelzenden Alkohol  $C_{15}H_{26}O$ , Karyophyllenhydrat, übergeführt.

Das Eugenol,  $C_{10}H_{12}O_2$ , ist der Träger des Geruches und der charakteristischen Eigenschaften des Nelkenöls und zu etwa 80—90 Prozent darin enthalten. Seine chemische Konstitution wird ausgedrückt durch die Formel :

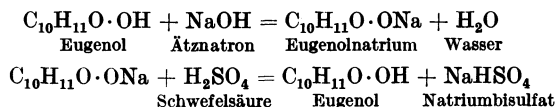


Es ist also p-Oxy-m-Methoxyallylbenzol.

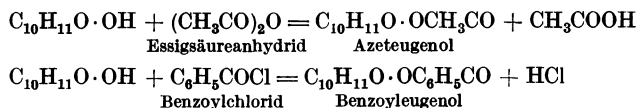
Das Eugenol ist eine schwach gelblich gefärbte, intensiv nelkenartig riechende und brennend schmeckende, stark lichtbrechende, optisch inaktive Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,071 bis 1,074 bei 15°/15°. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht ganz unzersetzt bei 252° (Thermometer ganz im Dampf), man nimmt deshalb die Destillation besser unter vermindertem Luftdruck vor (Siedepunkt bei 12—13 mm 123°). Eugenol ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid blau bis blaugrün.

Als Phenol vereinigt sich das Eugenol mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden zu salzartigen Verbindungen. Diese sind jedoch ziemlich unbeständiger Natur und werden durch schwache Säuren, schon durch die Kohlensäure der Luft, zerlegt.

Man benutzt dies Verhalten zur Reindarstellung von Eugenol, indem man Nelkenöl mit einer überschüssigen Menge dünner Natronlauge (von etwa 3 Prozent) ausschüttelt. Mittels eines Scheidetrichters trennt man die Lösung des Eugenolnatriums von dem darauf schwimmenden Sesquiterpen, schüttelt die Salzlösung zur Entfernung der letzten Spuren von Karyophyllen mehrmals mit Äther aus und scheidet mit verdünnter Schwefelsäure aus ihr das Eugenol ab, das man nun zur Beseitigung der Schwefelsäure mit Sodalösung auswäscht und dann im Vakuum oder mit Wasserdämpfen destilliert.



Das Wasserstoffatom der OH-Gruppe des Eugenols läßt sich leicht durch Säurereste ersetzen. So erhält man durch Kochen von Eugenol mit Azetylchlorid oder Essigsäureanhydrid das bei 30—31° schmelzende Azeteugenol, durch gleiche Behandlung mit Benzoylchlorid oder Benzoessäureanhydrid Benzoyleugenol, vom Schmelzpunkt 69—70°. Beide Verbindungen eignen sich gut zur Identifizierung von Eugenol :



Durch gelinde Oxydation (Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung) wird Eugenol in Vanillin übergeführt.

Außer im Nelkenöl findet sich Eugenol auch in anderen ätherischen Ölen, so besonders im Pimentöl, Bayöl und Zimtblätteröl.

**Eigenschaften.** Frisch destilliertes Nelkenöl ist ein fast farbloses oder gelbliches, am Licht oder durch Berührung mit der Luft bald gelb bis rötlichbraun werdendes Öl vom spez. Gewicht 1,044—1,07 (15°/15°), das den starken Geruch der Gewürznelken und einen brennenden, aromatischen Geschmack besitzt. Das Arzneibuch gibt für 20°/4° als Grenzwerte 1,039 und 1,065 an. Nelkenöl siedet bei 250—260°, wobei die größte Menge um 252° überdestilliert, und dreht den polarisierten Lichtstrahl schwach nach links,  $\alpha_D$  bis  $-1^{\circ}35'$ .

In Weingeist und Äther löst sich Nelkenöl in jedem Verhältnis, von 70prozentigem Weingeist sind 1—2 Raumteile zur klaren Lösung erforderlich. Eine Lösung von 1 Vol. Öl in 2 bis 3 Vol. Weingeist färbt sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung blau bis blaugrün. Mit nicht

zu viel konzentrierter Kali- oder Natronlauge oder mit Ätzammoniak geschütteltes Nelkenöl gesteht nach kurzer Zeit zu einer gelb gefärbten Masse (Eugenolkalium usw.). Beim Schütteln von Nelkenöl mit Kalkwasser bilden sich flockige, an den Wänden des Gefäßes anhaftende Abscheidungen von Eugenolkalzium.

Der Eugenolgehalt guter Handelsöle beträgt nicht unter 85 Prozent.

**Prüfung.** Nelkenöl läßt sich am besten nach seinem Eugenolgehalt bewerten, zu dessen Bestimmung das Arzneibuch eine leicht ausführbare und für die Praxis hinreichend genaue Methode angibt, indem es das Nelkenöl mit 3prozentiger Natronlauge ausschütteln läßt. Das Eugenol geht dabei als Eugenolnatrium in die Lauge über, während die Nichtphenole ungelöst zurückbleiben und der Menge nach bestimmt werden. Das vorgeschriebene Erwärmen bezweckt die Verseifung des vorhandenen Azeteugenols, das für die Bewertung des Nelkenöls von der gleichen Bedeutung ist wie das freie Eugenol. Die Lauge darf nicht stärker als 3prozentig sein, weil stärkere Lauge im Verein mit dem Eugenolalkali lösend auf die Nichtphenole einwirkt und die Resultate infolgedessen zu hoch ausfallen würden. Das tritt um so mehr in die Erscheinung, je reicher an Eugenol das Öl an und für sich ist.

Maßgebend für die Beschaffenheit des Nelkenöls sind weiterhin das spez. Gewicht und die Löslichkeit in verdünntem Weingeist, auch kann unter Umständen die Drehung Aufschluß über etwaige fremde Zusätze geben. Von solchen wurden u. a. Alkohol, Mineralöl, Gurjunbalsamöl, Kampferöl und Rizinusöl beobachtet. Alle diese Produkte sind auf die eine oder andere Eigenschaft des Nelkenöls von Einfluß.

Das Arzneibuch verlangt noch, daß 0,5 ccm Nelkenöl beim Schütteln mit 10 ccm Wasser von 50° Wärme letzterem keine saure Reaktion gegenüber Lackmuspapier erteilen. Dieser Bedingung wird Nelkenöl im allgemeinen entsprechen, doch wird man eine minimale Reaktion kaum beanstanden dürfen, da im Nelkenöl, wie bereits erwähnt, Spuren von Essigsäure zugegen sind. Nimmt man etwa gleiche Teile Öl und Wasser, so tritt unter Umständen eine deutlich erkennbare Rötung des Lackmuspapiers ein. Die weitere Prüfung des Schüttelwassers mit Eisenchlorid bezweckt einen Nachweis von Phenol, d. h. einer Verfälschung, die bei Nelkenöl wohl noch nie vorgekommen ist. Die Wiederaufnahme gerade dieser Farbreaktion ist auch insofern nicht als ein glücklicher Griff zu bezeichnen, als die Blaufärbung, wie Versuche gezeigt haben, auch mit Eugenol eintreten kann (vgl. Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1914/April 1915, S. 106). Unbedingt eindeutig ist sie also nicht, und so sind Trugschlüsse nicht ausgeschlossen; hiermit aber wird die Probe wertlos.

Im Handel wird vielfach das billigere und weniger fein riechende Öl der Nelkenstiele als Nelkenöl verkauft. Das Erkennen eines solchen Ersatzes ist sehr schwer und gelingt nur einer sehr geübten Nase. Einen auf chemischer Grundlage beruhenden Nachweis gibt es bis jetzt hierfür noch nicht.

**Aufbewahrung.** Nelkenöl bewahrt man an einem kühlen, dunklen Ort in kleinen, ganz angefüllten Flaschen auf.

**Anwendung.** Nelkenöl (bzw. das Eugenol) wird innerlich nicht gebraucht; seiner antiseptischen und sehr kräftigen lokalanästhesierenden Wirkung wegen wird es gegen Zahnschmerzen (bei „hohlen“ Zähnen) und in Lösung zu Mundwässern, Zahntinkturen, eventuell auch zu Einreibungen bei Rheumatismus, Zahnschmerzen häufig verwendet.

## Oleum Chenopodii anthelminthici — Wurmfamenöl.

Gehalt annähernd 60 Prozent Äscaridol.

Das ätherische Öl der Samen von *Chenopodium ambrosioides* Linné, var. *anthelminthicum* Gray.

Wurmfamenöl ist eine farblose oder gelbliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = -4^\circ$  bis  $-9^\circ$ ) Flüssigkeit von widerlichem, stark durchdringendem Geruch und bitterlich brennendem Geschmacke.

Dichte 0,958 bis 0,985.

Erhitzt man in einem Probierrohr 1 ccm Wurmfamenöl (keine größere Menge verwenden!) über freier Flamme etwa 1 Minute lang zum Sieden, so färbt sich bei einem Äscaridolgehalte des Öles von annähernd 60 Prozent die Flüssigkeit unter stürmischem Aufstiege tiefdunkelgelb.

1 ccm Wurmfamenöl muß sich in 1 ccm einer Mischung von 4 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm Wasser klar lösen.

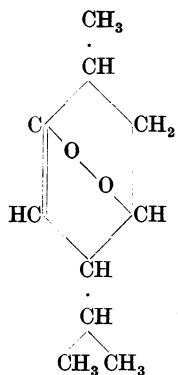
**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,5 g. Größte Tagesgabe 1,0 g.**

*Neu aufgenommen.*

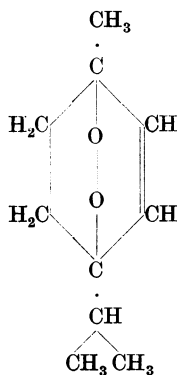
**Gewinnung.** Wurmsamenöl oder besser amerikanisches Wurmsamenöl, zum Unterschied von dem gleichfalls Wurmsamenöl genannten, aber ganz anders zusammengesetzten Öl der Flores Cinae (s. u.), wird aus der ganzen, wildwachsenden oder kultivierten, samen tragenden Pflanze von *Chenopodium ambrosioides* L. var. *anthelminthicum* Gray (Chenopodiaceae) hergestellt. Das Hauptproduktionsgebiet befindet sich im Staate Maryland in der Gegend von Baltimore. Das sonst noch in anderen Teilen Amerikas sowie in Ostindien (z. B. Java) gewonnene Öl ist bis jetzt für den Handel ohne Bedeutung. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des wirksamen Ölbestandteils, des Askaridols, muß die Destillation unter besonderen Vorsichtsmaßregeln erfolgen, wenn man ein hochwertiges Öl haben will. Die Ausbeute beträgt günstigenfalls bei den Samen 0,6—1 Prozent, bei den Blättern bis zu 0,35 Prozent.

**Zusammensetzung.** Der wirksame und damit wichtigste Bestandteil des Chenopodiumöls, der gleichzeitig dessen Hauptmenge ausmacht, ist das Askaridol,  $C_{10}H_{16}O_2$ , ein Peroxyd, für das auf Grund der erhaltenen Abbauprodukte die beiden nachstehenden Konstitutionsformeln aufgestellt worden sind, von denen die Formel II die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Askaridol ist eine widerlich riechende und schmeckende Flüssigkeit, die bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  ein



I. Askaridolformel  
nach E. K. Nelson



II. Askaridolformel  
nach O. Wallach

spez. Gewicht von etwa 1 hat. Es ist nur unter vermindertem Druck destillierbar (Siedepunkt  $83^{\circ}$  bei 4—5 mm), bei Atmosphärendruck zersetzt es sich schon unterhalb seines Siedepunktes explosionsartig, wobei sogar oft eine Feuererscheinung zu beobachten ist. Auch bei längerem Kochen mit Wasser tritt eine allerdings nicht weiter sichtbare Zersetzung ein, wobei spezifisch leichtere Produkte entstehen. Hierin liegt die Ursache, daß unzweckmäßig destillierte Öle askaridolarm und infolgedessen weniger wirksam sind. Hauptbedingung bei der Gewinnung des Öls ist daher möglichst schnelle Destillation, damit das Askaridol nicht zu lange mit dem heißen Wasserdampf in Berührung bleibt.

In etwas größerer Menge ist im Chenopodiumöl noch p-Zymol enthalten, außerdem sind darin folgende Verbindungen nachgewiesen worden:  $\alpha$ -Terpinen, Links-Limonen,  $\Delta^2, 8^{(9)}$ -p-Menthadien, Askaridolglykol, Rechts-Kampfer, Buttersäure, Salizylsäure und Methylsalizylat. Wahrscheinlich ist auch das Vorhandensein von Safrol und von sym. Dimethyläthylenoxyd.

**Eigenschaften.** Amerikanisches Wurmsamenöl ist eine meist gelbliche, selten farblose Flüssigkeit von durchdringendem, unangenehmem Geruch und widerlichem, bitterlich brennendem Geschmack. Das spez. Gewicht liegt bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  zwischen 0,963 und 0,990 ( $d_{20^{\circ}/4^{\circ}}$  0,958—0,985), eine geringere Dichte deutet auf mangelhaften Askaridolgehalt hin und kann die Folge unsachgemäßer Destillation sein. Die optische Drehung beträgt — 4 bis —  $9^{\circ}$ . Mit 1 Vol. 80prozentigen Alkohols gibt das Öl eine klare Lösung (die vom Arzneibuch vorgeschriebene Mischung von 4 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm Wasser hat eine Alkoholstärke von annähernd 82 Volumprozenten), von 70prozentigem Alkohol sind 3—10 Volumen erforderlich, doch ist hier die Lösung manchmal getrübt.

**Prüfung.** Für den Wert des amerikanischen Wurmsamenöls ist der Gehalt an Askaridol maßgebend. Leider gibt es hierfür bis jetzt noch keine exakte Bestimmungsmethode. Ein von E. K. Nelson<sup>1)</sup> empfohlenes Ausschüttelungsverfahren, das auf der Löslichkeit des Askaridols in 60prozentiger Essigsäure beruht, hat sich nicht bewährt, weil dabei auch andere

<sup>1)</sup> Journ. Americ. pharm. Assoc. Bd. 10, S. 836. 1921.

Bestandteile in Lösung gehen und man je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Resultate erhält. Man ist deswegen auf die fraktionierte Destillation angewiesen, die auch ganz brauchbare Werte liefert. Zu beachten ist, daß sie unter vermindertem Druck ausgeführt werden muß, weil sonst ziemlich stürmische Zersetzung eintritt. Die Askaridolfraktion geht bei 4—5 mm Druck zwischen 82° und 84°, bei 5—6 mm zwischen 84° und 86° und bei 8 mm zwischen 96° und 97° über. Ihre Menge beträgt bei einem guten Öl um 60 Prozent herum.

Eine solche Bestimmung ist natürlich nur dann ausführbar, wenn genügend Öl zur Verfügung steht, andernfalls muß man sich mit der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Siedeprobe begnügen, die immerhin einen ungefähren Aufschluß über die Qualität des Öls gibt. Bei genügendem Askaridolgehalt tritt nämlich eine deutlich erkennbare teilweise Zersetzung ein, wobei sich das Öl gleichzeitig etwas dunkler färbt, was ebenfalls für gute Beschaffenheit charakteristisch ist. Da die Zersetzung unter ziemlich stürmischem Aufsieden vor sich geht, so ist der Versuch nur mit ganz wenig Öl (es ist 1 ccm vorgeschrieben) auszuführen.

Gerade durch diese Probe werden sich die meisten minderwertigen oder verfälschten Öle zu erkennen geben, vor allem aber auch Surrogate, die öfter im Handel angetroffen werden und die zwar auf die richtigen Konstanten eingestellt sind, im übrigen aber mit amerikanischem Wurmsamenöl nichts zu tun haben. Vielfach bestanden derartige Ersatzprodukte lediglich aus Eukalyptol, Anethol, Menthol und Amylacetat, vereinzelt waren sie mit etwas echtem Chenopodiumöl angeputzt. Ein solches Vorgehen ist natürlich besonders verwerflich bei einem Öl, das ausschließlich medizinische Verwendung findet.

Als Verfälschungsmittel ist wiederholt Terpentingöl beobachtet worden. Dadurch werden u. a. spez. Gewicht und Löslichkeit herabgesetzt.

**Wurmsamenöl aus Flores Cinae.** Anhangsweise mag hier noch das ätherische Öl der unter dem Namen Wurmsamen oder Zitwersamen bekannten *Flores Cinae* (von *Artemisia cina* Berg) kurz Erwähnung finden, da bei der mit dem Pharmakopoeöl übereinstimmenden Bezeichnung Verwechslungen hiermit vorkommen können und deshalb eine Orientierungsmöglichkeit darüber erwünscht sein dürfte. Zitwersamenöl ist eine gelbe Flüssigkeit von Eukalyptolgeruch, der von einem unangenehmen, den Flores Cinae eigentümlichen Nebengeruch begleitet ist. Es hat bei 15°/15° ein spez. Gewicht von 0,915—0,940 und dreht den polarisierten Lichtstrahl schwach links,  $\alpha_D^{20} = 1^\circ 50'$  bis  $-7^\circ$ . Mit 2—3 Vol. 70 prozentigen Alkohols gibt es eine klare Lösung. Sein Hauptbestandteil ist Eukalyptol. Nach neueren Anschauungen kommt ihm keine spezifisch wurmtreibende Wirkung zu.

**Wirkung und Anwendung.** Das amerikanische Wurmsamenöl ist ein ausgezeichnetes, aber auch sehr gefährliches Mittel gegen Spulwürmer. In kleinen Dosen erregt, in großen lähmt es die Askariden, die dann durch ein Abführmittel aus dem Darm entfernt werden. — Nach zu großen Dosen oder ungenügender Abführwirkung sind schwere Vergiftungen mit Gehörstörungen und Tod beobachtet worden.

## Oleum Cinnamomi — Zimtöl.

Gehalt 66 bis 76 Volumprozent Zimtaldehyd.

Das ätherische Öl der Rinde von *Cinnamomum ceylanicum* Nees.

Zimtöl ist eine hellgelbe, schwach links drehende ( $\alpha_D^{20} =$  bis  $-1^\circ$ ) Flüssigkeit von würzigem Geruch, würzig süßem und zugleich brennendem Geschmacke.

Dichte 1,018 bis 1,035.

1 ccm Zimtöl muß sich in 3 ccm 70prozentigem Alkohol lösen.

Schüttelt man 5 ccm Zimtöl mit 5 ccm Wasser, das mit 1 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt ist, kräftig durch, so darf die wässrige Flüssigkeit durch 3 Tropfen Natriumbisulfidlösung nicht dunkel gefärbt werden (Blei, Kupfer).

**Gehaltsbestimmung.** 5 ccm Zimtöl werden im Kassiaölbchen mit 5 ccm frisch hergestellter, filtrierter Natriumbisulfidlösung versetzt und im siedenden Wasserbad unter häufigem, kräftigem Umschütteln erwärmt, bis die zunächst entstehende Ausscheidung wieder gelöst ist. Darauf fügt man allmählich weitere Mengen von je 5 ccm Natriumbisulfidlösung hinzu und verfährt jedesmal in der beschriebenen Weise, bis ein weiterer Zusatz der Natriumbisulfidlösung keine Ausscheidung mehr hervorruft. Durch abermaligen Zusatz von Natriumbisulfidlösung treibt man dann das nicht gebundene, vollkommen klare Öl in den Hals des Kölbchens; die Menge des Öles darf nach dem Abkühlen nicht mehr als 1,7 ccm und nicht weniger als 1,2 ccm betragen, was einem Gehalte von 66 bis 76 Volumprozent Zimtaldehyd entspricht.

Neu ist die Prüfung auf Blei und Kupfer.

**Geschichtliches.** Der Ceylon-Zimt wurde ursprünglich in den Wäldern im Innern von Ceylon gesammelt und war der heutigen, durch Kultur veredelten und durch rationelle Schälung gewonnenen Innenrinde keineswegs gleichwertig. Ein Unterschied zwischen chinesischem und Ceylon-Zimt scheint zuerst gegen Ende des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen zu sein.

In Apothekertaxen ist Zimtöl zuerst in der von Berlin vom Jahre 1574 und in der von Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 aufgeführt.

**Gewinnung.** Man gewinnt das Ceylon-Zimtöl durch Wasserdampfdestillation der Rinde von *Cinnamomum ceylanicum* Nees (Lauraceae), einem in Ceylon ursprünglich wildwachsenden, jetzt im größten Maßstabe dort kultivierten, immergrünen Strauche. Zur Verarbeitung gelangen die beim Schälen abfallenden Späne und Bruch, die unter dem Namen „Chips“ in den Handel kommen. Der größte Teil des Öles wird in Europa gewonnen, die Ausbeute beträgt 0,5—1 Prozent. Wie beim Nelkenöl scheiden sich auch hier bei der Destillation ein „Leichtöl“ und ein „Schweröl“ ab, die zur Gewinnung eines normalen Öles vermischt werden müssen.

**Zusammensetzung.** Ceylon-Zimtöl besteht zu 65—76 Prozent aus Zimtaldehyd und enthält außerdem 4—10 Prozent Eugenol sowie geringe Mengen folgender Verbindungen: p-Zymol,  $C_{10}H_{14}$ , Links- $\alpha$ -Pinen, Links- $\alpha$ -Phellandren, Karyophyllen, Links-Linalool, Nonylaldehyd, Benzaldehyd, Kuminaldehyd, Furfural, Methylamylketon und wahrscheinlich Hydrozimtaldehyd und Linalylisobutytrat.

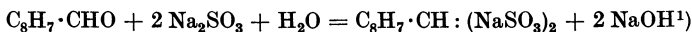
Zimtaldehyd,  $C_6H_5-CH=CH-CHO$ , ist eine gelbe, stark lichtbrechende, optisch inaktive Flüssigkeit, die bei  $252^\circ$  unter teilweiser Zersetzung siedet, ein spez. Gewicht von 1,054—1,058 ( $15^\circ/15^\circ$ ) hat und einen intensiven, rein süßen Zimtgeschmack besitzt. Er löst sich in jedem Verhältnis in Weingeist und in 2—3 Volumen 70prozentigem Alkohol; in Petroläther ist er so gut wie unlöslich. Durch starke Abkühlung kann er zum Erstarren gebracht werden und bildet dann eine feste, hellgelbe Masse, die bei  $-7,5^\circ$  wieder schmilzt. Wie alle Aldehyde, geht der Zimtaldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien Verbindungen ein. Beim Schütteln von Zimtaldehyd mit konzentrierter Natriumbisulfatlösung entsteht zunächst zimtaldehydschwefligsaures Natrium  $C_6H_5-CH=CH-COH-NaHSO_3$ . Dieses geht durch Einwirkung von überschüssiger heißer Natriumbisulfatlösung in ein Doppelsalz aus Natriumbisulfat mit hydrozimtaldehydsulfosaurem Natrium:



über.

Nur aus der ersteren Verbindung läßt sich der Zimtaldehyd durch verdünnte Schwefelsäure oder Sodalösung wieder abscheiden.

Auch mit neutralem Natriumsulfat reagiert Zimtaldehyd, wobei unter Bildung eines sulfonsauren Salzes Abspaltung von Natriumhydroxyd stattfindet:



Hierbei ist für Neutralisation des Alkalis zu sorgen, da es auf den chemischen Vorgang im entgegengesetzten Sinne einwirkt und den Zimtaldehyd aus seiner Verbindung mit Natriumsulfat wieder in Freiheit setzt.

Auf künstlichem Wege erhält man Zimtaldehyd durch Kondensation von Benzaldehyd mit Azetaldehyd.

Bei der Oxydation geht er zunächst in Zimtsäure,  $C_6H_5-CH=CH-COOH$ , bei weiterer Einwirkung in Benzaldehyd,  $C_6H_5CHO$ , und Benzoesäure,  $C_6H_5COOH$ , über.

**Eigenschaften.** Das Destillat des Ceylon-Zimts ist eine hellgelbe Flüssigkeit von dem angenehmen, feinen Aroma der Rinde und gewürzhaftem, süßem, brennendem Geschmack. Das spez. Gewicht liegt bei  $15^\circ/15^\circ$  zwischen 1,023 und 1,040, bei  $20^\circ/4^\circ$  zwischen 1,018 und 1,035, die optische Drehung ist schwach links,  $\alpha_D$  bis  $-1^\circ$ . Das Öl löst sich in 2—3 Raumteilen 70prozentigem Alkohol. In Weingeist und in den übrigen organischen Lösungsmitteln ist es in jedem Verhältnis löslich mit Ausnahme von Petroläther, worin es sich nur unvollkommen löst. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaßgrüne Färbung.

**Prüfung.** Von größter Wichtigkeit für die Bewertung des Ceylon-Zimtöls ist neben seinen physikalischen Konstanten sein Gehalt an Zimtaldehyd. Während man bei dem chinesischen Kassiaöl lediglich zu berücksichtigen hat, daß der Aldehydgehalt nicht zu niedrig ist, sind beim Ceylon-Zimtöl gewisse Grenzen nach unten wie nach oben zu beachten, da die hauptsächlich in Frage kommenden Verfälschungen den Aldehydgehalt teils herabsetzen (Zimtblätter-

<sup>1)</sup> Nach S. S. Sadtler: Journ. Soc. chem. Industry. Bd. 23, S. 305. 1904.



öl), teils erhöhen (Kassiaöl, reiner Zimtaldehyd). Das Ceylon-Zimtöl verdankt nämlich sein feines Aroma nicht dem Zimtaldehyd, sondern gerade den nichtaldehydischen Bestandteilen, so daß Öle mit einem zu hohen Aldehydgehalt (über 76 Prozent) genau so minderwertig sind wie solche mit zu geringem Gehalt (unter 65 Prozent). Das lasse man sich für die Prüfung gesagt sein, da Zusätze des viel billigeren Kassiaöls bzw. Zimtaldehyds recht beliebt sind.

Das Arzneibuch gibt die Ausführung der Bestimmung genau an. Sie beruht darauf, daß sich der Zimtaldehyd in heißer konzentrierter Natriumbisulfidlösung als sulfonsaures Salz (s. o.) löst und dadurch dem Öl quantitativ entzogen werden kann. Empfehlenswert ist, insgesamt nur etwa 40 ccm Natriumbisulfidlösung anzuwenden, die für die Bestimmung mehr als ausreichend sind, und dann nicht mit Bisulfidlösung, sondern mit Wasser nachzufüllen. Das ist insofern von Vorteil, als die Bisulfitverbindungen der im Zimtöl neben Zimtaldehyd noch vorhandenen Aldehyde nicht in sulfonsaure Salze übergehen und in Wasser besser löslich sind als in Bisulfitlauge. Füllt man mit dieser auf, so kristallisieren die Bisulfitverbindungen bisweilen aus und erschweren dann das Ablesen der Nichtaldehyde.

Außer mit Natriumbisulfid kann die quantitative Bestimmung auch mit neutralem Natriumsulfid erfolgen, mit dem Zimtaldehyd, wie erwähnt, gleichfalls reagiert. (Über die Ausführung vgl. bei Kümmelöl, S. 183.)

Die ebenfalls häufig vorkommende Verfälschung des Ceylon-Zimtöls mit Zimtblätteröl ist außer an der Erniedrigung des Aldehydgehalts an der Zunahme des Eugenols zu erkennen, wovon Ceylon-Zimtöl keinesfalls über 10 Prozent enthalten darf. Die Bestimmung ist bei Nelkenöl (S. 185) beschrieben. Die alkoholische Lösung derartig verfälschter Öle gibt mit Eisenchlorid nicht die für Ceylon-Zimtöl charakteristische blaßgrüne, sondern eine blaue Färbung.

Das Arzneibuch läßt noch besonders auf Blei und Kupfer prüfen. Kupfer könnte hineinkommen, wenn bei der Herstellung des Öls kupferne Kühler benutzt worden sind, Blei würde auf Verfälschung mit Kassiaöl schließen lassen, das von seiner Versendung in Bleikanistern her meist bleihaltig ist.

Große Ähnlichkeit mit Ceylon-Zimtöl zeigt das Destillat der von den Seychellen stammenden Zimtrinde, das man ab und zu im Handel antrifft. Es ist aber zimtaldehydärmer als das Ceylonöl und unterscheidet sich von diesem auch noch besonders durch seinen Gehalt an Kampfer. An Feinheit des Geruches kann es mit dem Ceylonöl nicht konkurrieren.

**Anwendung.** Zimtöl findet in der Hauptsache als Geschmackskorrigens Verwendung. Der darin enthaltene Zimtaldehyd wird im Organismus in Benzoesäure und diese in Hippursäure verwandelt. Eine wichtige Rolle spielt das Öl in der Likörfabrikation sowie in der Parfümerie zur Herstellung eines feinen Zimtaromas.

## Oleum Citri — Zitronenöl.

Das aus den frischen Schalen der Früchte von *Citrus medica* Linné gepresste Öl.

Zitronenöl ist eine hellgelbe, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = +55^\circ$  bis  $+65^\circ$ ) Flüssigkeit von reinem Zitronengeruch und mildem, würzigem, hinterher etwas bitterem Geschmade.

Dichte 0,852 bis 0,856.

1 ccm Zitronenöl muß sich in 12 ccm 90prozentigem Alkohol klar oder bis auf wenige Flocken lösen (fettes Öl, Paraffin).

In ein völlig trockenes Probierrohr gibt man 1 ccm Zitronenöl, verschließt das Rohr locker mit einem Wattebausch, der einen kleinen Zuchsintristall umschließt, und erhitzt das Öl über kleiner Flamme zum Sieden. Die sich entwickelnden Dämpfe dürfen die Stelle der Watte, an der sich der Zuchsintristall befindet, nicht rot färben (Weingeist).

Schüttelt man 5 ccm Zitronenöl mit 5 ccm Wasser, das mit 1 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt ist, kräftig durch, so darf die wässrige Flüssigkeit durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht dunkel gefärbt werden (Blei, Kupfer).

*Neu ist die Prüfung auf Blei und Kupfer; geändert ist die Angabe der optischen Drehung.*

**Geschichtliches.** Die Öle der verschiedenen Citrusarten verstand man bereits im 16. Jahrhundert darzustellen. Porta empfahl 1589, die Schalen der Limonen der Destillation zu unterwerfen. Die Methode der mechanischen Gewinnung durch Zerreißen der Ölzellen mittels Reibeisen wurde zuerst im Anfang des 18. Jahrhunderts beschrieben. Die Ratsapotheke in Braunschweig führte im Jahre 1540 das Zitronenöl als Oleum Limonum, später ist es in der Taxe der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1582, im Dispensatorium Noricum vom Jahre 1589 und in der Pharmacopoea Augustana vom Jahre 1613 angeführt.

**Gewinnung.** Das Zitronen- oder Limonenöl des Handels wird größtenteils auf Sizilien, längs der Nord- und Ostküste, sowie in dem jenseits der Meerengen von Messina liegenden Teile Kalabriens gewonnen. Die feinste Ware bildet das handgepreßte Öl, dessen Darstellung auf folgende Weise geschieht. Die Zitronen werden entweder halbiert und das Fruchtfleisch mit einer Art Löffel entfernt, oder die Schale wird in drei Längsstreifen von der Frucht heruntergeschnitten. Dann drückt der Arbeiter die Schale fest gegen einen Schwamm, den er in der einen Hand hält. Die auf der Oberfläche der Schale befindlichen ölführenden Zellen platzen und geben ihr Öl an den Schwamm ab, der von Zeit zu Zeit in einen irdenen Topf ausgepreßt wird. Nach dem Absetzen des Wassers trennt man das oben schwimmende Öl und klärt es durch Filtration. Ein guter Arbeiter kann pro Tag 2—3 Pfund Öl pressen.

Die ausgepreßten Schalen, die noch immer bedeutende Mengen Öl enthalten, werden der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das so gewonnene Öl wird, mit gepreßtem vermisch, als geringere Sorte in den Handel gebracht.

In Kalabrien bedient man sich zur Ölgewinnung einer Maschine, in die die ganzen Früchte hineingelegt und durch geeignete Vorrichtungen in rollende Bewegung versetzt und dabei angeritzt werden. Auf diese Weise gewinnt man aber noch nicht 5 Prozent der Gesamtproduktion an Öl. Ebenso ist das von den Professoren Peratoner und Scarlata angegebene Verfahren, wonach die zerkleinerten Früchte im Vakuum mit Wasserdampf destilliert werden, nur von untergeordneter Bedeutung.

Die Zitronen sind im halbreifen Zustande am öereichsten. Mit zunehmender Reife nimmt der Ölgehalt ab, denn während man anfangs Dezember zu 1 kg Öl 1200—1500 Früchte braucht, sind hierzu im März und April etwa 3000 Stück notwendig. Das fertige, vorher durch Filtrieren gereinigte Öl kommt in kupfernen „Ramiären“ von 12½, 25 und 50 kg Inhalt in den Handel. Seit einigen Jahren erfolgt der Versand außerdem auch in verzinkten Blechkannen von 12½ kg Inhalt.

Da das destillierte Zitronenöl sehr schnell verdirbt und „ranzig“ wird, das heißt einen unangenehmen, terpenartigen Geruch annimmt, so schreibt das Arzneibuch mit Recht das durch Pressen erhaltene Öl vor.

In der Limonadenfabrikation, wo es auf leichte Löslichkeit des Öls ankommt, spielt das terpenfreie Zitronenöl eine große Rolle. Die Entfernung der Terpene geschieht entweder durch fraktionierte Destillation bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck oder unter Zuhilfenahme von entsprechend verdünntem Alkohol, wobei die aromatischen Ölbestandteile herausgelöst werden, während die Terpene zurückbleiben. Aus der alkoholischen Lösung wird dann das von den Terpenen befreite Öl wieder abgeschieden. Manchmal werden auch beide Methoden miteinander vereinigt. Je nach der Art der Herstellung fallen die Produkte verschieden aus, so daß sich über ihre Eigenschaften keine allgemein gültigen Angaben machen lassen.

**Zusammensetzung.** Die Hauptmenge des Zitronenöls besteht aus Rechts-Limonen (Siedepunkt 175—176°). Ferner enthält es kleine Mengen von Oktylen (?), Links-β-Pinen, Links- und inaktivem α-Pinen, Links-Kamphen, β-Phellandren, γ-Terpinen, Bisabolen, Kadinen (?), Geraniol, Terpeneol, Zitral, Zitronellal (?), Oktylaldehyd, Nonylaldehyd, Methylheptenon, Linalylacetat, Geranylacetat und vielleicht auch Anthranilsäuremethylester.

Der für das Zitronenöl charakteristische Bestandteil, der den eigentümlichen Zitronengeruch und -geschmack bedingt, ist das Zitral, das zu etwa 3,5—5 Prozent darin vorkommt. Auch Oktyl- und Nonylaldehyd sollen für den Geruch des Öles von Bedeutung sein.

Zitral ist ein Aldehyd von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$ . Es ist ein dünnflüssiges, optisch inaktives, schwach gelbes Öl, das bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt zwischen 228 und 229° siedet; unter einem Druck von 5 mm geht es zwischen 92 und 93° über. Das spez. Gewicht liegt bei 0,893 (15°/15°). Es löst sich etwa in 7 Vol. 60prozentigen Alkohols.

Aus den nicht flüchtigen Ölteilen wurde eine Zitropten (Zitrapten) genannte Verbindung isoliert, die im reinen Zustande farblose, bei 146—147° schmelzende Nadeln bildet. Zitropten ist ein methyliertes Dioxykumarin und hat die Formel  $C_{11}H_{10}O_4$ .

**Eigenschaften.** Das durch Pressung gewonnene Zitronenöl bildet eine gelbe Flüssigkeit von dem angenehmen Geruche der frischen Zitronen und von mildem, hintennach nur wenig bitterem Geschmacke. Zitronenöl hat eine begrenzte Haltbarkeit und sollte deshalb nicht zu lange aufbewahrt werden. Altes Öl nimmt einen unangenehmen, terpenartigen Geruch sowie einen kratzenden Geschmack an und reagiert stark sauer. Das spez. Gewicht des Zitronenöles liegt bei 15°/15° zwischen 0,857 und 0,861 ( $d_{20}^{20}$  0,852—0,856). Den polarisierten Lichtstrahl lenkt es 55—65° nach rechts ab, die meisten Öle drehen zwischen + 57 und + 62°. Das gilt für eine Beobachtungstemperatur von 20°, worauf hier besonders zu

achten ist, da die Drehung des Zitronenöles durch Temperaturänderungen stark beeinflußt wird. Erfolgt die Bestimmung bei einer niedrigeren Temperatur, so sind für jeden unter 20° liegenden Temperaturgrad 9 Minuten von dem gefundenen Werte abzuziehen, während bei Beobachtungen oberhalb 20° pro Grad 8,2 Minuten hinzuzuzählen sind.

Die schleimigen und wachsartigen Bestandteile bewirken häufig, daß sich Zitronenöl in 90prozentigem Weingeist nicht klar auflöst. (Rektifiziertes Öl erfordert etwa 5 T. 90prozentigen Weingeistes zur klaren Lösung.) Absoluter Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Amylalkohol lösen Zitronenöl in jedem Verhältnis. Schwefelkohlenstoff und Benzin geben wegen des Wassergehalts des Öles mehr oder weniger trübe Mischungen.

**Prüfung.** Die häufigste Verfälschung des gepreßten Zitronenöles, das Verschneiden mit destilliertem Öle, durch das die Haltbarkeit erheblich beeinträchtigt wird, ist bis jetzt mit Sicherheit noch nicht nachweisbar. Öfter vorkommende Zusätze sind ferner die bei der Fabrikation der terpenfreien Zitronen- und Pomeranzenöle abfallenden Terpene sowie Terpentinöl, fettes Öl und Spiritus. Während Terpentinöl das optische Drehungsvermögen des Zitronenöls vermindert, verursacht ein Zusatz der genannten Terpene eine Erhöhung der Drehung bei gleichzeitiger Erniedrigung des spez. Gewichts. Die Bestimmung der Rotation ist daher bei Zitronenöl von größter Wichtigkeit. Um eine eventuelle Verfälschung mit Terpentinöl noch besser erkennen zu können, destilliert man aus einem Ladenburgkölbehen von bestimmten Dimensionen (Abb. 28, S. 174) von 50 ccm Öl langsam (1 Tropfen pro Sekunde) 5 ccm ab und prüft die optische Drehung des Destillats. Sie ist bei reinem Öl im höchsten Falle 6° niedriger als die des ursprünglichen Öls.

Weingeist und fettes Öl verraten sich durch das spez. Gewicht, Weingeist setzt es herab, Öl erhöht es. Bezüglich des Nachweises von Alkohol, auf den das Arzneibuch besonders prüfen läßt, sei auch auf das S. 175 Gesagte verwiesen. Fettes Öl erkennt man an der Erhöhung des Abdampfdruckstands, der bei normalem Zitronenöl zwischen 2 und 4 Prozent beträgt. Zur Bestimmung wird eine genau gewogene Menge Öl (ca. 5 g) in einem Glas- oder Metallschälchen (am besten ohne Ausguß) so lange auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, bis der Rückstand konstantes Gewicht zeigt.

Bei der Bewertung des Zitronenöls kann auch die Bestimmung des Zitralgehalts von Nutzen sein, der normalerweise nur innerhalb enger Grenzen (s. o.) schwankt. Recht genaue Resultate liefert die folgende Methode, der die Beobachtung zugrunde liegt, daß sich Phenylhydrazin bei Benutzung von Äthylorange als Indikator mit Mineralsäuren scharf titrieren läßt, und daß es mit Aldehyden und Ketonen Hydrazone bildet, die auf Äthylorange neutral reagieren:

Etwa 2 g Zitronenöl, die auf 1 cg genau abgewogen sind, werden in einer Glasstöpsel- flasche von ungefähr 50 ccm Inhalt mit 10 ccm einer frisch bereiteten 2prozentigen Phenylhydrazinlösung<sup>1)</sup> versetzt und die Mischung 1 Stunde lang der Ruhe überlassen. Hierauf fügt man 20 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure hinzu und mischt durch leichtes Umschwenken. Nach Zusatz von 10 ccm Benzol schüttelt man kräftig durch<sup>2)</sup>, gießt das Ganze in einen Scheidetrichter und filtriert die nach kurzer Zeit der Ruhe sich gut abscheidende, 30 ccm betragende saure Schicht durch ein kleines Filter. Zu 20 ccm dieses Filtrats gibt man 10 Tropfen Äthylorange- lösung (1:2000), titriert mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge bis zur deutlichen Gelbfärbung und be- rechnet hieraus die für 30 ccm Filtrat erforderlichen ccm Lauge. Durch einen in gleicher Weise ausgeführten blinden Versuch ermittelt man den Wert der Phenylhydrazinlösung. Ergibt sich für 30 ccm Filtrat im ersteren Falle ein Verbrauch von  $a$  und im letzteren Falle von  $b$  ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge, so ist die in der angewandten Ölmenge ( $s$  Gramm) enthaltene Menge Zitral äquivalent  $a - b$  ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge. Da nun 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge 0,0152 g Zitral entspricht, so ergibt sich der Prozentgehalt des Öls an Zitral aus der Formel:

$$\frac{(a - b) \cdot 1,52}{s}$$

**Aufbewahrung.** Der Aufbewahrung des Zitronenöls muß ganz besondere Sorgfalt ge- widmet werden, da das Öl durch die Einwirkung von Licht und besonders von Luft sehr schnell verdirbt. Man bewahre es daher in kleinen, ganz angefüllten Flaschen an einem dunkeln Orte im Keller auf. Vgl. auch das hierüber im allgemeinen Teil (S. 178) Gesagte.

<sup>1)</sup> Das Phenylhydrazin darf höchstens schwach gelblich sein, andernfalls ist es vorher im Vakuum zu rektifizieren.

<sup>2)</sup> Das Ausschütteln mit Benzol hat den Zweck, die durch die Salzsäure getrübe Lösung wieder zu klären. Beim Titrieren ist dann der Farbumschlag besser zu erkennen.

**Anwendung.** Medizinisch wird das Zitronenöl nur als Aromatikum und als Geschmackskorrigens gebraucht. Ausgedehnte Verwendung findet es in der Parfümerie, der Likör- und Limonadenfabrikation sowie im Haushalt zum Backen usw. In der Likör- und Limonadenfabrikation spielt jetzt auch wegen seiner viel leichteren Löslichkeit das terpenfreie Öl eine Rolle, d. h. ein Zitronenöl, dem die Terpene und eventuell auch Sesquiterpene ganz oder größtenteils entzogen worden sind. Die Eigenschaften wechseln je nach der Darstellung.

## Oleum Citronellae – Zitronellöl. Oleum Melissae indicum.

Gehalt mindestens 80 Prozent Gesamt-Geraniol ( $C_{10}H_{18}O$ , Mol.-Gew. 154,1).

Das ätherische Öl des Krautes von *Cymbopogon Winterianus* Jowitt.

Zitronellöl ist eine gelbliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = -3,5^\circ$  bis  $+1,7^\circ$ ) Flüssigkeit von an Melissen- und Zitronenöl erinnerndem Geruch und aromatischem Geschmacke.

Dichte 0,880 bis 0,896.

1 cem Zitronellöl muß sich in 2 cem einer Mischung von 4 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil Wasser klar lösen. Nach weiterem Zusatz von 8 cem dieser Mischung darf die Lösung höchstens opalisierend getrübt werden.

Schüttelt man 5 cem Zitronellöl mit 5 cem Wasser, das mit 1 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt ist, kräftig durch, so darf die wässrige Flüssigkeit durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht dunkel gefärbt werden (Kupfer).

**Gehaltsbestimmung.** 5 g Zitronellöl werden mit 5 g Essigsäureanhydrid nach Zusatz von 1 g wasserfreiem Natriumacetat in einem Äthylierungskölbchen 2 Stunden lang im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten werden 20 cem Wasser hinzugefügt, und das Gemisch wird unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wird in einem Scheidetrichter das Öl von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, bis dieses Lackmuspapier nicht mehr rötet, mit 1,5 g getrocknetem Natriumsulfat entwässert und filtriert. Etwa 1,5 g dieses äthylierten Oles werden genau gewogen, mit 3 cem Weingeist und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und tropfenweise mit weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge versetzt, bis eine bleibende Rötung eintritt. Darauf wird die Mischung mit 20 cem weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge am Rückflußkühler 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten und nach Zusatz von 1 cem Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Für je 1,5 g des äthylierten Oles müssen hierbei mindestens 12,8 cem weingeistige  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, o daß zum Zurücktitrieren höchstens 7,2 cem  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 80 Prozent Gesamt-Geraniol entspricht.

*Neu aufgenommen.*

**Herkunft und Gewinnung.** Zitronellöl, auch ostindisches Melissenöl genannt, stammt von einer Grasart, die hauptsächlich auf Ceylon, der Halbinsel Malakka und Java vorkommt und dort im großen Maßstabe angebaut wird. Im Handel unterscheidet man zwei Sorten Zitronellöl, das Ceylon- und das Javaöl. Sie werden von zwei verschiedenen, botanisch schwer zu unterscheidenden Varietäten des Zitronellgrases geliefert, und zwar das Ceylonöl von dem sogenannten Lenabatu-Gras, *Cymbopogon Nardus* Rendle, und das Javaöl von dem Maha Pengiri-Gras, *Cymbopogon Winterianus* Jowitt. Das zweite Öl ist die feiner riechende und daher wertvollere Sorte und bildet die Arzneibuchware. Es kommt, wie schon der Name sagt, fast ausschließlich von Java, wird aber auch auf der Malaiischen Halbinsel sowie auf Sumatra gewonnen. Die Destillation erfolgt zum Teil in größeren und verhältnismäßig modern eingerichteten Destillationsanlagen unter Benutzung von Dampfkraft. Die Ölausbeute beträgt im Durchschnitt zwischen 0,6 und 0,7 Prozent.

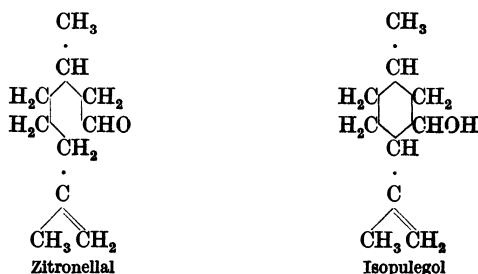
**Zusammensetzung.** Als wesentlichste, den eigenartigen Geruch bedingende Bestandteile des Java-Zitronellöls sind Geraniol und Zitronellal zu nennen. Das erstere ist zu etwa 26—45 Prozent, das zweite zu etwa 25—50 Prozent darin enthalten. An dem Geruch ist weiterhin auch Rechts-Zitronellol beteiligt, das aber in erheblich geringerer Menge als die vorgenannten Verbindungen zugegen ist. Von weiteren Bestandteilen wurden noch nachgewiesen: Links-Limonen, Dipenten, ein Sesquitzitronellen genanntes Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , Dizitronell-oxyl ( $C_{20}H_{34}O$ ), Zitrinal, Eugenol, Methyleugenol, Geranylbutyrat, Zitronellylzitronellat sowie zwei Sesquiterpenalkohole der Formel  $C_{15}H_{26}O$ .

Geraniol, ein aliphatischer primärer Alkohol von der Bruttoformel  $C_{10}H_{18}O$ , ist eine

farblose, rosenartig riechende, optisch inaktive Flüssigkeit. Es siedet bei etwa  $230^{\circ}$  und hat bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  ein spez. Gewicht von 0,883—0,886. Zur Lösung sind 8—15 Vol. 50 prozentiger und etwa 3 Vol. 60prozentiger Alkohol erforderlich. Mit Chlorkalzium gibt es eine kristallisierte, durch Wasser wieder zerlegbare Doppelverbindung, ein Verhalten, das seine Abscheidung aus Gemischen ermöglicht. Bei der Oxydation geht Geraniol in den zugehörigen Aldehyd Zitral,  $C_{10}H_{16}O$ , über.

Zitronellol,  $C_{10}H_{20}O$ , ist ebenfalls ein aliphatischer primärer Alkohol. Der Geruch des farblosen Öls ähnelt dem des Geraniols, ist aber noch feiner. Seine sonstigen Eigenschaften sind: Siedepunkt  $226^{\circ}$ ,  $d_{15^{\circ}/15^{\circ}}$  0,858—0,869,  $\alpha_D - 4^{\circ} 20'$  bis  $+ 4^{\circ}$ , löslich in 3—7 Vol. 60prozentigen Alkohols. Zitronellol ist bedeutend beständiger als Geraniol, beispielsweise geht es beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf  $200^{\circ}$  in den sauren Phthalsäureester über, während Geraniol hierbei zerstört wird. Auf diese Weise läßt sich Zitronellol neben Geraniol nachweisen. Durch Oxydation von Zitronellol gelangt man zu dem Aldehyd

Zitronellal,  $C_{10}H_{18}O$ . Diese Verbindung ist insofern von besonderem Interesse, als sie dem Zitronellöl den charakteristischen, an Melisse erinnernden Geruch verleiht. Zitronellal ist farblos, siedet bei  $205\text{—}208^{\circ}$  und hat bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  ein spez. Gewicht von 0,855—0,860. Den polarisierten Lichtstrahl lenkt es  $10\text{—}11^{\circ}$  nach rechts ab. Zur Lösung sind 5—6 Vol. 70 prozentigen Alkohols erforderlich.



Zitronellal ist sehr empfindlich gegen Alkalien und Säuren, durch die letzteren findet überaus leicht unter Ringschluß Umlagerung in Isopulegol statt. Man macht hiervon bei der quantitativen Bestimmung des Zitronellals Gebrauch, indem man es in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid unter Beigabe von etwas wasserfreiem Natriumazetat azetyliert. Hierbei geht es über das Enolzitronellalazetat in Isopulegylazetat über. Durch quantitative Verseifung des azetylierten Produkts läßt sich dann, genau wie bei einem Alkohol, die Menge des Zitronellals feststellen. Auf diesen Vorgang mußte hier hingewiesen werden, da er für die Bewertung des Zitronellöls (s. u.) von Bedeutung ist.

**Eigenschaften.** Java-Zitronellöl ist farblos bis blaßgelb, riecht angenehm, melissenartig und hat bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  ein spez. Gewicht von 0,885—0,901 ( $d_{20^{\circ}/4^{\circ}}$  0,880—0,896). Es zeigt eine schwache, meist nicht über  $3^{\circ}$  betragende Linksdrehung. Rechtsdrehende Öle sind sehr selten und daher mit Vorsicht aufzunehmen. Zur Lösung des Öls sind 1—2 Teile Alkohol von 80 Volumprozenten erforderlich, bei weiterem Alkoholzusatz tritt bisweilen geringe Opaleszenz auf. Die vom Arzneibuch für die Lösung angegebene Mischung von 4 T. absolutem Alkohol und 1 T. Wasser ist etwas höherprozentig.

**Prüfung.** Über die Reinheit des Zitronellöls geben bis zu einem gewissen Grade die vorstehend angeführten Eigenschaften Auskunft. Verfälschungen mit fettem Öl oder Petroleum, die bisweilen vorkommen, beeinflussen die Löslichkeit, solche mit Spiritus das spez. Gewicht des Öls. Den besten Aufschluß über die Qualität erhält man durch eine quantitative Bestimmung des sogenannten Gesamtgeraniols, worunter man bei Zitronellöl die azetylierbaren Bestandteile versteht, also Geraniol, Zitronellol und Zitronellal<sup>1)</sup>, das, wie oben angegeben, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Isopulegylazetat übergeführt und dadurch als alkoholischer Bestandteil mitbestimmt wird. Den Angaben des Arzneibuchs über die Ausführung der Bestimmung ist eigentlich nichts hinzuzufügen. Das Kochen mit Essigsäureanhydrid erfolgt in einem Azetylierungskölbchen (vgl. Bd. I, S. 37). Man achte hier ganz besonders auf absolute Wasserfreiheit des Natriumazetats, da sonst die Resultate zu niedrig ausfallen. Aus dem gleichen Grunde ist zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid von Wichtigkeit.

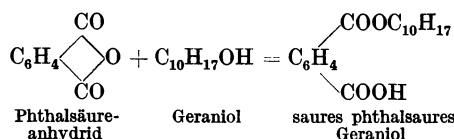
<sup>1)</sup> Als Umwandlungsprodukt von Zitronellal ist auch fast stets etwas Isopulegol vorhanden.

Berechnen läßt sich der Gehalt an Gesamtgeraniol nach der Formel:

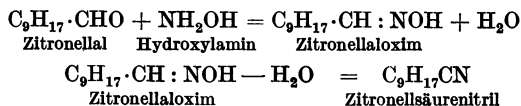
$$\text{Prozente } C_{10}H_{18}O = \frac{a \cdot 7,7}{s - a \cdot 0,021},$$

$a$  = verbrauchte ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge,  $s$  = angewandte Menge azetylierten Öls in Grammen.

Will man sich noch genauer über die Beschaffenheit des Zitronellöls unterrichten, so kann das durch gesonderte Bestimmung des Geraniols und Zitronellals geschehen. Die erste Bestimmung beruht auf der Überführung des Geraniols in den sauren Phthalester und wird folgendermaßen ausgeführt: In einem Azetylierungskolben mischt man 2 g Öl mit 2 g Phthalsäureanhydrid und 2 ccm Benzol und erwärmt 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten schüttelt man mit 60 ccm wässriger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge 10 Minuten lang durch, wobei der saure Phthalester des Geraniols in das Kalisalz und das übrige Anhydrid in neutrales phthalsäures Kali übergeführt werden. Das überschüssige Alkali wird hierauf mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Säure zurücktitriert. Durch einen in gleicher Weise ausgeführten blinden Versuch stellt man den Alkaliverbrauch des Phthalsäureanhydrids fest und kann hieraus ersehen, wieviel Alkali dem an Phthalsäure gegangenen Geraniol äquivalent ist, woraus sich dann dessen Menge berechnen läßt. Der sich abspielende chemische Vorgang ist folgender:



Zur gesonderten Bestimmung des Zitronellals wird das Öl zunächst mit Hydroxylamin behandelt und sodann azetyliert. Dabei geht das Zitronellal zunächst in das Oxim und dieses durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Zitronellsäurenitril über, das selbst gegen heißes Alkali beständig ist, so daß bei der Verseifung nur die Menge der vorhandenen Ester festgestellt wird.



Man verfährt folgendermaßen: 10 g Zitronellöl werden bei Zimmertemperatur 2 Stunden lang mit einer Hydroxylaminlösung geschüttelt, die man sich in der Weise hergestellt hat, daß man 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g Kaliumkarbonat in je 25 g Wasser löst, die Lösungen vermischt und filtriert. Das oximierte Öl wird abgeschieden, getrocknet und dann azetyliert. Aus der Esterzahl des azetylierten Öls ergibt sich der Gehalt an Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  und durch Subtraktion vom Gesamtgeraniol der an Zitronellal. Die Bestimmung ist also eine indirekte. Für die direkte Bestimmung kann man, ihn ähnlicher Weise wie bei Zitral, die Phenylhydrazinmethode (vgl. unter Zitronenöl, S. 193) benutzen, wobei aber nur 0,5 g Öl in Arbeit genommen werden. Es hat sich indessen gezeigt, daß nach dem obenerwähnten Verfahren besser übereinstimmende Resultate erhalten werden.

Der Gehalt an Gesamtgeraniol beträgt bei Zitronellöl nicht unter 80 Prozent, gute Öle haben sogar gewöhnlich über 85 Prozent und meist über je 30 Prozent von Geraniol und von Zitronellal. Die Summe des Gehalts an eigentlichem Geraniol und Zitronellal bleibt stets hinter der Menge an sogenanntem Gesamtgeraniol zurück, da dieses noch andere Alkohole in sich schließt.

Das Arzneibuch läßt noch ausdrücklich auf Abwesenheit von Schwermetallen prüfen, für den pharmazeutischen Gebrauch wird daher am besten ein rektifiziertes Öl genommen.

**Ceylon-Zitronellöl** ist die weniger wertvolle Sorte und steht dem Javaöl an Feinheit des Geruchs erheblich nach. Die Farbe ist gelb bis gelbbraun. Die Löslichkeit ist ähnlich wie die des Javaöls, im übrigen aber zeigen sich bemerkenswerte Unterschiede:  $d$   $15^\circ/15^\circ$  0,898—0,920,  $\alpha_D - 7^\circ$  bis  $-22^\circ$ , Gehalt an Gesamtgeraniol etwa 55—60 Prozent. Die Hauptbestandteile des Javaöls, Geraniol, Zitronellol und Zitronellal, finden sich auch beim Ceylon-Zitronellöl, nur ist hier das Mengenverhältnis ein anderes, was besonders für das Zitronellal gilt, von dem Ceylon-Zitronellöl nur etwa 5—10 Prozent enthält. Von sonstigen Bestandteilen wurden noch darin nachgewiesen: ca. 10—15 Prozent Terpene (Kamphen, Dipenten, Links-Limonen), Methylheptanon, Links-Borneol, Nerol, Rechts-Zitronellylazetat, Rechts-Zitronellyl-n-butytrat, Geranylazetat, Methyleugenol, Sesquiterpene, Farnesol und vielleicht auch Thujylalkohol.

**Anwendung** bei der Herstellung des Spiritus melissae comp.

## Oleum Eucalypti — Eucalyptusöl.

Das ätherische Öl der Blätter von *Eucalyptus globulus* *Labillardière*.

Eucalyptusöl ist eine farblose oder gelbliche, bisweilen auch blaßgrünliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = + 0,1^\circ$  bis  $+ 15^\circ$ ) Flüssigkeit von kampferähnlichem Geruch und eigentümlichem, kühlendem Geschnade.

Dichte 0,905 bis 0,925.

Schüttelt man 1 ccm Eucalyptusöl mit 1 ccm konzentrierter Phosphorsäure kräftig durch, so muß das Gemisch innerhalb einer halben Stunde eine halb feste oder feste Kristallmasse bilden.

Bei der Destillation müssen mindestens 50 Prozent des Oles zwischen  $170^\circ$  und  $185^\circ$  übergehen.

Löst man 1 ccm Eucalyptusöl in 2 ccm Petroläther und versetzt diese Lösung mit 1 ccm kalt gesättigter Natriumnitritlösung und unter häufigem Umschütteln tropfenweise mit 1 ccm Essigsäure, so darf die Petrolätherschicht höchstens getrübt werden, nicht aber flockig vereinigte Kristalle abscheiden oder zu einer Kristallmasse erstarren (Phellandren).

1 ccm Eucalyptusöl muß sich in 3 ccm 70prozentigem Alkohol klar lösen.

In ein völlig trockenes Probierrohr gibt man 1 ccm Eucalyptusöl, verschließt das Rohr locker mit einem Wattebausch, der einen kleinen Fuchsin kristall umschließt, und erhitzt das Öl über kleiner Flamme zum Sieden. Die sich entwickelnden Dämpfe dürfen die Stelle der Watte, an der sich der Fuchsin kristall befindet, nicht rot färben (Weingeist).

*Neu aufgenommen.*

Die zur Familie der Myrtaceen gehörigen Eukalypten sind überaus reich an Arten, von denen bis jetzt etwa 170 bekannt sind. Es sind Bäume, die je nach der Art teils strauchartigen Charakter haben, teils eine enorme Höhe (angeblich bis 150 m) aufweisen. Ihre eigentliche Heimat ist Australien, sie sind aber von dort aus auch nach anderen Teilen der Erde gebracht worden, vor allem deshalb, weil sie sumpfige Gegenden auszutrocknen vermögen, eine Fähigkeit, die dem Umstand zugeschrieben wird, daß sie sich in sehr kurzer Zeit stark belauben. Alle Arten sind ferner dadurch ausgezeichnet, daß sie ein vorzügliches Nutzholz liefern, und daß ihre Blätter ätherisches Öl enthalten. Die Öle der einzelnen Arten sind z. T. sehr verschieden voneinander.

Die außerhalb Australiens am meisten bekannte Eukalyptusart ist *Eucalyptus globulus* *Labillardière*. Der stattliche, eine Höhe bis zu 60 m erreichende Baum ist seiner vortrefflichen Eigenschaften wegen allorten angepflanzt worden, so z. B. in Algerien, Südfrankreich, Italien, Spanien, Portugal, Mittelamerika, Südafrika und Indien. Aus den Blättern gewinnt man das geschätzteste aller Eukalyptusöle, das sogenannte Globulusöl. Es dient u. a. arzneilichen Zwecken und hat Aufnahme in eine ganze Reihe von Arzneibüchern gefunden. Nunmehr gehört es auch in Deutschland zu den officinellen Ölen. Bei weitem die Hauptmenge des Ols liefert Australien, wo es z. T. in ziemlich primitiver Weise gewonnen wird. Von sonstigen Ländern ist noch Spanien zu nennen, das gerade in den letzten Jahren ziemlich viel Globulusöl in den Handel gebracht hat, während die in Südfrankreich und in Italien bestehenden Destillationen lediglich für den Verbrauch im eigenen Lande arbeiten. Ebenso kommt das in Amerika destillierte Öl nicht nach Europa. Die Ausbeute aus frischen Blättern beträgt etwa 0,7—0,9 Prozent, die aus trockenen Blättern bis zu 3 Prozent.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß einige Eukalypten, wie z. B. *Eucalyptus dumosa* A. Cunn., *E. polybractea* R. T. Baker, *E. rostrata* Schl. var. *borealis* Baker et Smith, *E. oleosa* F. v. M., *E. Smithii* R. T. Baker, dem Globulusöl gleichwertige Öle liefern, die von diesem nur schwer oder überhaupt nicht zu unterscheiden sind. Der Handel macht in diesem Fall keine scharfe Trennung. A. F. Collins<sup>1)</sup> geht sogar so weit, zu behaupten, daß noch nicht  $\frac{1}{40}$  der als Globulusöl in den Handel gebrachten Destillate wirklich von *Eucalyptus globulus* stammt. Inwieweit das zutrifft, muß dahingestellt bleiben, jedenfalls gibt die Untersuchung des Ols nicht immer eindeutige Auskunft über dessen botanische Abstammung, man muß sich oft mit der Feststellung begnügen, daß es den an Globulusöl gestellten Anforderungen genügt. Hierin dürfte auch der Grund dafür zu suchen sein, daß das englische und das amerikanische Arzneibuch ausdrücklich angeben, daß das Öl aus den Blättern von *Eucalyptus globulus* und einigen andern Arten gewonnen wird.

**Zusammensetzung.** Globulusöl besteht zum weitaus größten Teil, durchschnittlich 70 bis 80 Prozent, aus Eukalyptol, dem das Öl auch seine medizinische Anwendung verdankt. Über diese Verbindung ist in Band I (S. 536) alles Nähere mitgeteilt worden. Von sonstigen Bestandteilen wurden noch nachgewiesen: Rechts- $\alpha$ -Pinen, Kamphen, Valeraldehyd, Butyl-

<sup>1)</sup> Chemist and Druggist Bd. 67, S. 103. 1905.

aldehyd, Kapronaldehyd, der Essigester des Pinokarveols ( $C_{10}H_{16}OH$ ), ein Sesquiterpen und zwei Globulol und Eudesmol genannte Sesquiterpenalkohole, die bei  $88,5^{\circ}$  bzw.  $79-80^{\circ}$  schmelzen. Im Vorlauf des Rohöls finden sich auch kleine Mengen Äthylalkohol und Isoamylalkohol.

**Eigenschaften.** Globulusöl ist eine farblose, blaßgelbe oder blaßgrünliche Flüssigkeit von erfrischendem Geruch und kühlendem Geschmack. Der besonders in Rohölen stets anzutreffende Valeraldehyd übt gleichzeitig eine etwas zum Husten reizende Wirkung aus. Das spez. Gewicht beträgt bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  0,910—0,930, entsprechend 0,905—0,925 bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$ . Den polarisierten Lichtstrahl lenkt das Öl bis zu  $15^{\circ}$  nach rechts ab. Zur Lösung sind 2—3 Vol. 70prozentigen Alkohols erforderlich, höchstens Rohöle sind manchmal etwas schwerer löslich.

**Prüfung.** Für den Wert eines Globulusöls ist der Gehalt an Eukalyptol maßgebend, mit dessen Menge eine Zunahme des spez. Gewichts und eine Abnahme der Drehung Hand in Hand gehen. Das Arzneibuch stellt in dieser Hinsicht nur sehr allgemein gehaltene Anforderungen, indem es verlangt, daß das Öl beim Schütteln mit dem gleichen Volumen konzentrierter Phosphorsäure eine halb feste bis feste Kristallmasse bildet, und daß die Eukalyptolfraktion, d. h. die von  $170-185^{\circ}$  siedenden Anteile des Öls, mindestens 50 Prozent beträgt, eine recht bescheidene Bedingung, wenn man bedenkt, daß gute Globulusöle etwa 70—80 Prozent Eukalyptol und darüber enthalten.

Demjenigen, der sich über den Eukalyptolgehalt seines Öls genauer informieren will, seien die folgenden Bestimmungsmethoden empfohlen, die sich in der Praxis gut bewährt haben.

**Resorzinmethode.** Sie gründet sich darauf, daß Eukalyptol mit Resorzin ein festes Additionsprodukt bildet, aus dem Alkalilauge das Eukalyptol wieder in Freiheit setzt. Die Ausführung ist folgendermaßen: 10 ccm Eukalyptusöl werden in einem Porzellanmörser mit 20 ccm 50prozentiger Resorzinlösung durchgemischt und die — nötigenfalls nach Impfen mit etwas festem Eukalyptolresorzin — entstandene Kristallmasse zu einem gleichförmigen Brei verrührt. Durch Absaugen mittels der Wasserstrahlpumpe und darauffolgendes Abpressen zwischen Filtrierpapier entfernt man möglichst vollständig alle flüssigen Anteile, bringt den Preßkuchen sodann in ein kleines Becherglas und zersetzt ihn hierin vorsichtig unter leichtem Erwärmen mit Alkalilauge, wobei man das Becherglas wegen der großen Flüchtigkeit des Eukalyptols zweckmäßig mit einem Uhrglas verschließt. Sobald die Zersetzung beendet ist, kühlt man ab, führt die Flüssigkeit quantitativ in ein Kassiakölbehen über, bringt das Eukalyptol durch Nachfüllen von Wasser oder noch besser Kochsalzlösung in den Kolbenhals und liest schließlich seine Menge ab. Durch Multiplikation mit 10 ergibt sich der Prozentgehalt.

Häufige Anwendung findet auch die Phosphorsäuremethode, die auf demselben Prinzip beruht wie die Resorzinmethode. Die Britische Pharmakopöe läßt hiernach sowohl bei Eukalyptusöl als auch bei Kajeputöl den Eukalyptolgehalt bestimmen und gibt dafür folgende Vorschrift: 10 ccm Öl werden mit 4—5 ccm Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,750 ( $15,5^{\circ}/15,5^{\circ}$ ) in einem in ein Kältegemisch eingestellten Gefäß gut durchgemischt, das entstandene feste Additionsprodukt in ein Stück feinen Kalikos eingeschlagen und dann zwischen einigen Lagen Filtrierpapier scharf abgepreßt. Der Preßkuchen wird mit warmem Wasser zersetzt, und das auf diese Weise wieder frei gewordene Eukalyptol dem Volumen nach bestimmt.

Schneller kommt man durch Ermittlung des Erstarrungspunktes zum Ziele, was noch den Vorzug der Ölersparnis für sich hat. Das Verfahren ist vor einigen Jahren von C. Kleber und W. v. Rechenberg ausgearbeitet worden und hat sich als recht brauchbar erwiesen. Für die Bestimmung kann unter Umständen der bei anetholhaltigen Ölen benutzte Apparat (vgl. Ol. anisi, S. 181) Verwendung finden, recht empfehlenswert für den vorliegenden Zweck ist aber ein Gefrierrohr, das zur Vermeidung allzu schneller Abkühlung und Erwärmung doppelwandig ist und direkt in die Kältemischung eingesetzt wird. Die Länge eines solchen Gefäßes beträgt etwa 18 cm, der äußere Durchmesser 3 und der innere 2 cm. Eine im oberen Teil angebrachte Öffnung stellt die Verbindung des Zwischenraumes mit der äußeren Luft her. Die Außenwand trägt etwa 5 cm vom oberen Rande entfernt 3 Ausstülpungen, die dazu dienen, das Gefrierrohr beim Einhängen in die Kältemischung zu stützen. Um ein eventuelles Beschlagen der Innenwandungen zu verhüten, gibt man etwas gekörntes Chloralkalium oder einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure in den Zwischenraum.

Für die Untersuchung bringt man etwa 10 ccm Öl in das Gefriergefäß und stellt zunächst den ungefähren Erstarrungspunkt auf die bei Anisöl und Fenchelöl übliche Weise fest, wobei man eine aus Eis und Kochsalz bereitete Kältemischung benutzt. Sobald das Öl wieder geschmolzen ist, beginnt die eigentliche Bestimmung. Als Erstarrungspunkt gilt jetzt die Temperatur, bei der sich die ersten Kristalle zeigen, die Kristallisation also eben einsetzt. Während des Abkühlens wird das Glas von Zeit zu Zeit aus der Kältemischung heraus-



genommen, die Flüssigkeit mit dem in halbe Grade eingeteilten Thermometer umgerührt und zum Einleiten der Kristallisation etwa 1° oberhalb des zu erwartenden Erstarrungspunktes ein Eukalyptkriställchen zugesetzt. Aus dem so ermittelten Erstarrungspunkt kann man in der beigegebenen Tafel (Abb. 31) den Eukalyptolgehalt des Öls unmittelbar ablesen.

Öle mit weniger als 70 Prozent Eukalyptol werden vorher mit der gleichen Menge Eukalyptol vermischt, da die Resultate sonst ungenau sind. In diesem Falle muß man dann von dem gefundenen Wert 50 abziehen und die Differenz mit 2 multiplizieren, um den Eukalyptolgehalt des ursprünglichen Öls zu erfahren. Dieselbe Maßnahme gilt auch für die beiden andern Methoden.

Die meisten für Eukalyptusöl in Betracht kommenden Verfälschungen, unter denen Kampferölfractionen obenan stehen, drücken den Gehalt an Eukalyptol herab und geben sich demgemäß bei dessen quantitativer Bestimmung zu erkennen. Recht beliebt ist auch der Verschnitt des Globulusöls mit billigeren Eukalyptusölen, vor allem mit dem sogenannten Amygdalinaöl (s. u.). Auf solche Zusätze nimmt das Arzneibuch durch die Prüfung auf Phellandren Bezug. Der Nachweis erfolgt durch die Überführung dieses Terpens in das Nitrit, das sich in der Petrolätherschicht in weißen Flocken abscheidet. Reines Globulusöl enthält kein Phellandren.

Auf Verfälschung mit Alkohol, die wiederholt vorgekommen ist, läßt das Arzneibuch noch besonders prüfen.

Neben dem Globulusöl spielen im Handel vor allem noch 3 Eukalyptusöle eine Rolle, die hier gleichzeitig deswegen Erwähnung finden sollen, weil sie die Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der Eukalyptusöle dartun.

**Öl von Eucalyptus amygdalina.** Als Stamm-pflanze dieses Öls werden *Eucalyptus amygdalina* Labillardière und *E. amygdalina* var. *australiana* Baker et Smith angegeben. Die Bäume gehören zu den mächtigsten Eukalypten und sollen eine Höhe bis zu 150 m erreichen.

Das Handelsöl hat bei 15°/15° ein spez. Gewicht von 0,86—0,91 und dreht den polarisierten Lichtstrahl stark nach links ( $\alpha_D$  — 25 bis — 75°). Es löst sich meist erst in 90prozentigem Alkohol, gibt aber selbst hiermit nicht immer klare Lösungen. Der Hauptbestandteil ist Links-Phellandren, während der Gehalt an Eukalyptol nur etwa 25—30 Prozent beträgt. Es gilt als die geringste Eukalyptusölsorte und wird öfter als Verfälschungsmittel für Globulusöl benutzt. Die Farbe ist gewöhnlich blaßgelb.

**Öl von Eucalyptus dives Schauer.** Charakteristisch für dieses Öl ist der Gehalt an Piperiton (Menthenon), das dadurch bekannter geworden ist, daß es u. a. zur Herstellung von künstlichem Menthol dient (vgl. bei Menthol S. 81). Die Anwesenheit des Piperitons verleiht dem Öl einen minzigen Geruch. Spez. Gewicht bei 15°/15° 0,882—0,919, optische Drehung ungefähr — 47 bis — 70°. Mit 90prozentigem Alkohol ist es in jedem Verhältnis mischbar, von 80prozentigem Alkohol ist etwa 1 Volumen zur Lösung nötig, bei weiterem Alkoholzusatz tritt aber meist Opaleszenz ein. Der Piperitongehalt beträgt gewöhnlich 40—50 Prozent, daneben ist noch reichlich Links-Phellandren vorhanden.

**Öl von Eucalyptus citriodora Hooker** ist durch einen hohen Gehalt an Zitronellal ausgezeichnet, dem es seinen melissenartigen Geruch verdankt. Spez. Gewicht bei 15°/15° 0,864—0,905. Es ist optisch schwach aktiv ( $\alpha_D$  — 1 bis + 2°) und löst sich in 1—2 Vol. 80prozentigen Alkohols. Bemerkenswerte Bestandteile außer Zitronellal sind noch Zitronellol und Geraniol. Der Gehalt an azetylierbaren Verbindungen beträgt meist über 80 Prozent, der an Zitronellal um 60 Prozent herum. Phellandren oder Eukalyptol sind nicht in dem Öl enthalten.

**Anwendung** s. b. Eukalyptol.

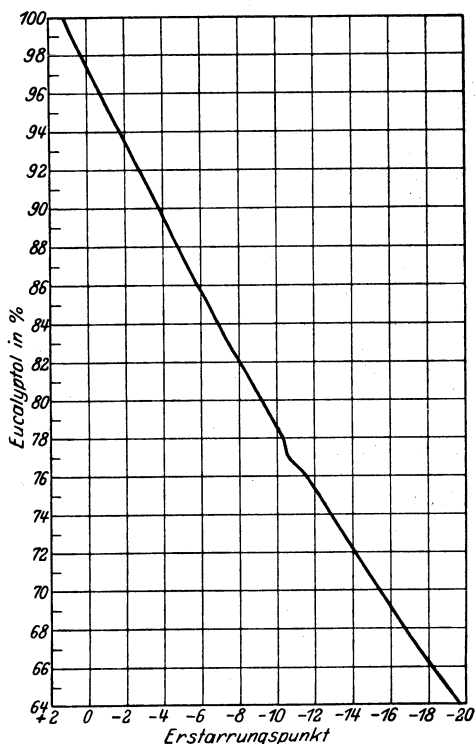


Abb. 31.

## Oleum Foeniculi — Fenchelöl.

Das ätherische Öl der Spaltfrüchte von *Foeniculum vulgare* Miller.

Fenchelöl ist eine farblose oder schwach gelbliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = +11^\circ$  bis  $+24^\circ$ ) Flüssigkeit von stark würzigem Geruch und anfangs süßem, hinterher bitterem, kampferartigem Geschmacke.

Dichte 0,960 bis 0,970.

Erstarrungspunkt nicht unter  $+5^\circ$ .

1 ccm Fenchelöl muß sich in 0,5 ccm 90prozentigem Alkohol klar lösen.

In ein völlig trockenes Probierrohr gibt man 1 ccm Fenchelöl, verschließt das Rohr locker mit einem Wattebausch, der einen kleinen Zuchsinfrüchtchen umschließt, und erhitzt das Öl über kleiner Flamme zum Sieden. Die sich entwickelnden Dämpfe dürfen die Stelle der Watte, an der sich der Zuchsinfrüchtchen befindet, nicht rot färben (Weingeist).

*Die Löslichkeit in Alkohol wurde geändert. An Stelle des Schmelzpunkts des erstarrten Anethols wird jetzt der Erstarrungspunkt des Öls angegeben.*

**Geschichtliches.** Das Fenchelöl wird zuerst von Valerius Cordus (1540) erwähnt, der auch in dem Öle die Abscheidung von Kristallen bei niedriger Temperatur beobachtete. Von Arzneibüchern führen es zuerst an die Pharmacopoea Augustana vom Jahre 1580 und das Dispensatorium Noricum vom Jahre 1589.

**Gewinnung.** Die Hauptmenge des zur Ölgewinnung dienenden Fenchels kommt aus Rumänien und den angrenzenden Gebieten. Demgegenüber spielt das aus deutschem (Lützensen) und mährischem Fenchel gewonnene Öl nur eine untergeordnete Rolle. Wie bei anderen Samenreihen werden auch hier die Früchte vor der Destillation zerquetscht. Die Ausbeute an Öl beträgt 4—6 Prozent. Die ausdestillierten Früchte geben ein wertvolles, eiweiß- und fettreiches Viehfutter ab.

**Zusammensetzung.** Wie beim Anisöl, so ist auch beim Fenchelöl der Hauptbestandteil das Anethol,  $C_{10}H_{12}O$  (vgl. Anisöl), das in der Regel bis zu 60 Prozent im Fenchelöl enthalten ist. Der zweite Bestandteil, der im Verein mit dem Anethol den eigentümlichen Fenchelgeruch und -geschmack hervorbringt, ist das Fenchon.

Fenchon ist ein Keton der Formel  $C_{10}H_{16}O$ , das bei  $+5$  bis  $+6^\circ$  schmilzt und zwischen  $192$  und  $193^\circ$  siedet. Spez. Gewicht  $0,948$ — $0,951$  bei  $15^\circ/15^\circ$ . Die optische Drehung beträgt zwischen  $+56$  und  $+61^\circ$ . Es besitzt einen unangenehm schimmelartigen Geruch und einen intensiv bitteren, kampferartigen Geschmack. In allen seinen Eigenschaften zeigt es die größte Ähnlichkeit mit Kampfer und gibt eine Reihe von Derivaten, die denjenigen des Kampfers vollständig analog gebildet sind. Wie Kampfer gibt das Fenchon mit Hydroxylamin ein Oxim. Ebenso wie aus dem Kampfer das Borneol, so entsteht aus dem Fenchon durch Behandlung mit Natrium der Fenchylalkohol,  $C_{10}H_{18}O$ , der sich wiederum in Fenchylchlorid und in ein neues, dem Kamphen entsprechendes Terpen, das Fenchon,  $C_{10}H_{16}$ , umwandeln läßt.

Von Terpenen enthält das Fenchelöl Rechts- $\alpha$ -Pinen, Kamphen, Dipenten und Phellandren. Außerdem wurden noch Methylchavicol und Anisketon (vgl. bei Anisöl) darin nachgewiesen sowie geringe Mengen von Anisaldehyd und Anissäure, den in jedem anetholhaltigen Öle vorkommenden Oxydationsprodukten des Anethols.

**Eigenschaften.** Fenchelöl bildet bei mittlerer Temperatur eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von Fenchelgeruch und zuerst intensiv süßem, hintennach bitterlich kampferartigem Geschmack.

Das spez. Gewicht beträgt bei  $15^\circ/15^\circ$   $0,965$ — $0,975$ , ausnahmsweise bis  $0,977$ . Das Arzneibuch verlangt ein Öl mit dem spez. Gewicht  $0,960$ — $0,970$  bei  $20^\circ/4^\circ$ . Den polarisierten Lichtstrahl lenkt Fenchelöl, vor allem infolge seines Fenchongehalts, ziemlich stark nach rechts ab,  $\alpha_D + 11^\circ$  bis  $+24^\circ$ .

Es löst sich in 0,5 Vol. 90prozentigen und in 6—8 Vol. 80prozentigen Alkohols; im zweiten Falle ist die Lösung nicht immer ganz klar. Bei etwa  $+5^\circ$ , wenn es sehr reich an Anethol ist, schon bei höherer Temperatur, beginnt das Öl Kristalle von Anethol abzuscheiden, bei niedrigerer Temperatur erstarrt es zu einer blättrig kristallinischen Masse. Dabei ist aber zu beachten, daß Fenchelöl unter Umständen stark abgekühlt werden kann, ohne daß es fest wird. Das tritt aber sofort ein, wenn man dem abgekühlten Öl eine Spur von erstarrtem Fenchelöl, Anisöl oder Anethol zusetzt. Da nun das Erstarren bei einer um so höheren Temperatur erfolgt, je reicher das Fenchelöl an Anethol ist, und da dieses den wichtigsten Bestandteil des Öles bildet, so benutzt man das Erstarrungsvermögen des Öles zu seiner Bewertung, indem man seinen „Erstarrungspunkt“ bestimmt. Das geschieht in der bei Anisöl beschriebenen Weise. Das zu prüfende

Fenchelöl ist auf  $+ 3^{\circ}$  abzukühlen; bei guten Ölen liegt der Erstarrungspunkt nicht unter  $+ 5^{\circ}$ , je höher er liegt, um so besser ist das Öl.

Das Öl der Früchte des in Südfrankreich wildwachsenden Bitterfenchels, *Fenouil amer*, besteht zum größten Teil aus Phellandren ( $C_{10}H_{16}$ , Siedepunkt  $170^{\circ}$ ) und enthält nur sehr wenig Anethol und Fenchon. Das Öl des ebenfalls in Südfrankreich kultivierten süßen oder römischen Fenchels verdankt seinen süßen Geschmack dem Fehlen des Fenchons. Dasselbe gilt von dem Öl des mazedonischen Fenchels.

**Prüfung.** Dem Fenchelöl wird bisweilen durch Ausfrieren oder Fraktionieren ein Teil des Anethols entzogen; derartige Produkte erkennt man an ihrem zu niedrigen Erstarrungspunkt. Zusätze von Alkohol oder Terpentinöl, die wiederholt beobachtet worden sind, machen sich u. a. durch die Erniedrigung des spez. Gewichts bemerkbar. Auf Alkohol läßt das Arzneibuch noch besonders prüfen.

**Aufbewahrung.** Fenchelöl ist an einem dunklen Orte in ganz gefüllten Flaschen aufzubewahren, da durch Einwirkung von Licht und Luft Veränderungen eintreten, die das spez. Gewicht und die Löslichkeit erhöhen, den Erstarrungspunkt aber herabdrücken; schließlich erstarren derartige Öle überhaupt nicht mehr. Über die Ursache dieser Erscheinung vgl. bei Anisöl.

**Anwendung.** Fenchelöl wird fast nur als aromatisches Geschmackskorrigens, meist als Ölzucker gebraucht.

## Oleum Juniperi — Wacholderöl.

Das ätherische Öl der Beeren von *Juniperus communis* Linné.

Wacholderöl ist eine farblose, blaßgelbliche oder blaßgrünliche, leicht bewegliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = -1^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$ ) Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und brennendem, etwas bitterlichem Geschmacke, die mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier nicht rötet.

Dichte 0,856 bis 0,876.

Wacholderöl darf nicht ranzig riechen.

*Neu ist die Aufnahme der optischen Drehung und die nicht saure Reaktion gegen Lackmuspapier. Nicht mehr gefordert wird eine klare Löslichkeit in Weingeist.*

**Geschichtliches.** Wacholderbeeröl wird zuerst in den Arzneibüchern und Taxen des 16. Jahrhunderts aufgeführt.

**Gewinnung.** Im Parenchym des Fruchtfleisches der Beerenzapfen von *Juniperus communis* L. befinden sich große Ölbehälter, die im frischen Zustande mit ätherischem Öl angefüllt sind. Auch auf der Bauch- und Rückenseite eines jeden der drei Samen sind blasig vorspringende Balsamdrüsen vorhanden, die anfangs ätherisches Öl, später jedoch an Stelle dessen ein farbloses Harz führen. Zur Ölgewinnung werden die frischen reifen Beeren gehörig zerquetscht, um die Ölbehälter zu zersprengen, und dann der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Der Blasenrückstand wird mit heißem Wasser ausgelaugt, die wässrige Lösung zur Extraktstärke eingedampft und als Succus Juniperi in den Handel gebracht. Dieser Saft ist aber nicht officinell, da er kein ätherisches Öl mehr enthält.

Zur Destillation gelangen hauptsächlich italienische und ungarische Beeren, in zweiter Linie kommen bosnische, französische und russische in Betracht. Die Ausbeute ist je nach Herkunft und Alter der Beeren verschieden und beträgt im Durchschnitt 0,8—2 Prozent. Von Ungarn aus kommen auch beträchtliche Mengen Wacholderbeeröl in den Handel, die als Nebenprodukt bei der Destillation des Wacholderbranntweins (*Borowiczka*) erhalten werden und infolgedessen von anormaler Beschaffenheit und geringerer Qualität sind.

**Zusammensetzung.** Den weitaus größten Teil des Wacholderöls bildet  $\alpha$ -Pinen. Von Terpenen kommt außerdem noch Kamphen in geringer Menge darin vor. In der von  $260^{\circ}$  bis  $275^{\circ}$  siedenden Fraktion ist das Sesquiterpen Kadinen,  $C_{15}H_{24}$ , enthalten, das durch sein bei  $117$ — $118^{\circ}$  schmelzendes Dichlorhydrat,  $C_{15}H_{24} \cdot 2 HCl$ , gekennzeichnet ist. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Öles bestehen in der Hauptsache aus Terpinenol, einem dem Terpeneol ähnlichen tertiären Alkohol der Formel  $C_{10}H_{17}OH$  (Siedepunkt  $209$ — $212^{\circ}$ ). Außerdem konnten noch geringe Mengen anderer alkoholischer Bestandteile isoliert werden, deren Geruch an Borneol und Geraniol erinnert und die wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Alkohole sind. Auch von verseifbaren Anteilen (Eestern) enthält Wacholderbeeröl nur wenig.

An dem charakteristischen Geruch des Öles sind außer den angeführten Verbindungen zweifellos noch weitere beteiligt, die man aber noch nicht kennt.

Aus alten Ölen scheiden sich bisweilen nadelförmige, geruch- und geschmacklose Kristalle aus (Wacholderstearopten, Wacholderkampfer).

**Eigenschaften.** Wacholderbeeröl ist dünnflüssig, farblos, blaßgelblich oder blaßgrünlich und besitzt einen eigenartigen, an Terpentingöl erinnernden Geruch und einen balsamischen, brennenden, bitterlichen Geschmack. Das spez. Gewicht schwankt bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  zwischen 0,860 und 0,882, was bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$  den Grenzwerten 0,856 und 0,878 entspricht. Die Drehung des Öles ist meist links und beträgt je nach der Herkunft der Beeren bis zu  $-15^{\circ}$ ; zuweilen kommen auch schwach rechts drehende Öle vor, was vielleicht daher rührt, daß das Destillationsmaterial auch Nadeln enthielt. Die Verseifungszahl ist nur gering, als höchster Wert wurde 11 beobachtet. Zur Lösung sind 5—10 Vol. 90 prozentigen Alkohols erforderlich, manche Öle lösen sich aber darin überhaupt nicht klar, auch vermindert sich die Löslichkeit oft schnell beim Lagern des Öles. Alte, verharzte Öle kann man u. a. daran erkennen, daß sie mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier rötten. Vom pharmazeutischen Gebrauch sind solche Öle ausgeschlossen. Unter Umständen lassen sie sich dadurch wieder brauchbar machen, daß man sie zunächst mit Soda-lösung durchschüttelt und dann mit Wasserdampf rektifiziert.

**Aufbewahrung.** Da das Wacholderöl große Neigung zum Verharzen hat, wobei es dickflüssig wird, stark saure Reaktion und ein höheres spez. Gewicht annimmt, so bewahrt man es in ganz gefüllten Flaschen und vor Tageslicht geschützt auf.

**Anwendung** s. b. Fructus Juniperi.

## Oleum Lavandulae — Lavendelöl.

Gehalt an Estern mindestens 33,4 Prozent, berechnet auf Sinalylacetat ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ , Mol.-Gew. 196,2).

Das ätherische Öl der Blüten von *Lavandula spica* Linné.

Lavendelöl ist eine farblose oder schwach gelbliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = -3^{\circ}$  bis  $-9^{\circ}$ ) bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und stark würzigem, schwach bitterem Geschmacke. Dichte 0,877 bis 0,890.

1 ccm Lavendelöl muß sich in 3 ccm 70prozentigem Alkohol zu einer klaren, bisweilen opalisierenden Flüssigkeit lösen. Lavendelöl darf mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier nicht rötten.

**Gehaltsbestimmung.** Etwa 1 g Lavendelöl wird in einem Kölbchen aus Jenaer Glas genau gewogen und mit 10 ccm weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge am Rückflußkühler eine halbe Stunde lang unter mehrfachem Umschwenken auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Für je 1 g Lavendelöl müssen hierbei mindestens 3,4 ccm weingeistige  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß höchstens 6,6 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure zum Zurücktitrieren erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 33,4 Prozent Estern, berechnet auf Sinalylacetat, entspricht (1 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge = 0,0981 g Sinalylacetat, Phenolphthalein als Indikator).

Gibt man hierauf zu der titrierten Flüssigkeit weitere 5 ccm weingeistige  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge und erhitzt noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, so müssen nach dem Erkalten bis zum Verschwinden der Rotfärbung 5 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure verbraucht werden (Phthalsäurediäthylester).

*Der Mindestgehalt an Estern wurde erhöht, dieser wird jetzt direkt berechnet. Neu ist die Forderung, daß Lavendelöl nicht sauer reagieren und keinen Phthalester enthalten darf, auf den geprüft wird.*

**Geschichtliches.** Oleum Lavandulae wird zuerst im Dispensatorium Noricum vom Jahre 1589 erwähnt, vom Jahre 1613 ab findet es sich auch in der Pharmacopoea Augustana.

**Gewinnung.** Das Lavendelöl wird in den südfranzösischen Gebirgen aus den frischen Blüten oder vielmehr Blütenständen der *Lavandula spica* Linné (*Lavandula officinalis* Chaix) durch Destillation mit Wasser gewonnen. Hauptproduktionsgebiete sind die Departements Alpes-Maritimes, Ardèche, Basses-Alpes, Drôme und Vaucluse, je nach der Lage des Bezirks wird Öl von verschiedener Qualität erhalten. Die Destillation beginnt im Juli und dauert gewöhnlich bis Anfang September. Die Destillateure begeben sich mit Blase und Kühler, die auf Maultiere geladen werden, an Ort und Stelle. In unmittelbarer Nähe von fließendem Wasser wird aus losen Steinen ein Herd errichtet und auf diesen die Blase gestellt. Die Lavendelblüten werden hierin mit Wasser übergossen und das Öl durch direkte Feuerung mit den Wasserdämpfen übergetrieben. Das Verfahren hat den Nachteil, daß dabei ein beträchtlicher Teil des Esters zerstört wird. Richtiger ist es, wenn die Blüten ohne Wasserzusatz in

die Blase kommen und nun direkter Dampf eingeleitet wird. Auf diese Weise wird neuerdings auch viel Lavendel destilliert, wobei man Öle mit einem Estergehalt bis zu 60 Prozent erhält, während die Menge des Linalylacetats bei dem üblichen Verfahren 45 Prozent nicht übersteigt.

Die Ausbeute an Öl beträgt bei frischen Blüten um 0,8 Prozent, bei trocknen bis zu 1,5 Prozent. Während man das französische Lavendelöl größtenteils aus der wildwachsenden Pflanze gewinnt, wird das englische Lavendelöl aus kultivierten Pflanzen, hauptsächlich in den in der Grafschaft Surrey gelegenen Orten Mitcham, Carshalton, Wallington und Beddington destilliert. Das englische Öl kommt wegen seines hohen Preises für pharmazeutische Zwecke nicht in Betracht.

Das bisweilen im Handel anzutreffende spanische Lavendelöl stammt meist von einer anderen Pflanzenspezies als das französische. Es gleicht fast vollständig dem Spiköl (s. u.) und dient, wie dieses, in ausgedehntem Maße zum Verfälschen des französischen Lavendelöls. Daneben wird in Spanien allerdings auch eigentliches Lavendelöl gewonnen.

**Zusammensetzung.** Hauptbestandteile des Lavendelöls sind Links-Linalool und Linalylacetat.

Linalool, ein tertiärer Alkohol von der Formel  $C_{10}H_{17}OH$ , ist ein farbloses Öl von angenehmem, mildem Geruch. Spez. Gewicht 0,866—0,873 ( $15^{\circ}/15^{\circ}$ ), Siedepunkt  $197-199^{\circ}$ . Löslich in 10—15 Vol. 50prozentigen und in 4—5 Vol. 60prozentigen Alkohols. Es kommt sowohl in der rechtsdrehenden wie in der linksdrehenden Form vor und ist im Pflanzenreich sehr verbreitet; u. a. bildet es den Hauptbestandteil der Linaloeöle.

Linalylacetat,  $CH_3COOC_{10}H_{17}$ , der Essigester des Linalools, ist ebenfalls ein Bestandteil sehr vieler ätherischer Öle und bei einigen für ihren Wert ausschlaggebend, so bei Lavendelöl und Bergamottöl. Der künstlich dargestellte Ester bildet eine farblose, bergamottähnlich riechende Flüssigkeit, die bei etwa  $220^{\circ}$  unter teilweiser Zersetzung siedet und bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  das spez. Gewicht 0,9 hat.

Von sonstigen, zum Teil nur in Spuren im Lavendelöl vorkommenden Verbindungen sind folgende nachgewiesen worden: Links- $\alpha$ -Pinen ( $C_{10}H_{16}$ ), Karyophyllen ( $C_{15}H_{24}$ ), Amylalkohol (?), Geraniol, Rechts-Borneol, Furfurol, Valeraldehyd (?), Äthylamylketon ( $C_2H_5COOC_5H_{11}$ ), Eukalyptol ( $C_{10}H_{18}O$ ) und Kumarin. In Form von Estern sind außer Essigsäure noch Kapronsäure, Buttersäure und Valeriansäure zugegen, die teils an Linalool, teils an Geraniol gebunden sind. Für die Qualität des Öles ist der Gehalt an Linalylacetat, worunter die Gesamtmenge an Estern verstanden wird, maßgebend, er soll nicht unter 30 Prozent betragen.

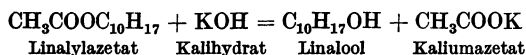
Englisches Lavendelöl verdankt seinen kampferartigen Geruch dem in reichlicherem Maße vorhandenen Zineol (Eukalyptol). Es enthält außerdem noch Limonen ( $C_{10}H_{16}$ ), ein nicht näher untersuchtes Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , Links-Linalool und Linalylacetat, dessen Menge aber nur 5—10 Prozent beträgt.

**Eigenschaften.** Lavendelöl ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch und stark aromatischem, etwas bitterem Geschmack. Neutral oder schwach sauer reagierend, hat es bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  ein spez. Gewicht von 0,882—0,896, was bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$  einem spez. Gewicht von 0,876—0,890 entspricht. Den polarisierten Lichtstrahl dreht es nach links (—3 bis —9° im 100-mm-Rohr). Lavendelöl löst sich bei  $20^{\circ}$  gewöhnlich in 3 T. 70prozentigen Alkohols, eventuell mit geringer Opaleszens. Manche Öle, besonders sehr esterreiche, erfordern aber zur Lösung bis zu 10 Vol. 70prozentigen Alkohols, in vereinzelten Fällen bleibt auch dann noch eine leichte Trübung bestehen.

**Spiköl**, von einer besonderen Form von *Lavandula spica* Linné, zeichnet sich durch seinen kampferartigen Geruch aus. Es enthält Pinen, Kamphen, Zineol, Linalool, Linalylacetat, Kampfer Borneol und Geraniol. Spiköl hat bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  ein spez. Gewicht von 0,905—0,915, ist optisch schwach rechts- oder linksdrehend ( $\alpha_D + 8$  bis —5°) und in 2—3 T. 70prozentigem Alkohol klar löslich.

**Prüfung.** Als Verfälschungsmittel dienen hauptsächlich Spiköl, spanisches Lavendelöl, Rosmarinöl, Zedernöl und Terpentinöl. Abgesehen davon, daß diese Zusätze das spez. Gewicht, die Drehung oder die Löslichkeit mehr oder weniger stark beeinflussen, vermindern sie sämtlich die Menge des im Lavendelöl enthaltenen Linalylacetats. Eine quantitative Bestimmung des Estergehalts ist daher das beste Mittel, um Verfälschungen der genannten Art auf die Spur zu kommen und gibt gleichzeitig Auskunft über die Qualität des betreffenden Öls. Die Ausführung ist im Arzneibuch genau angegeben, doch empfiehlt es sich, die im Öl enthaltene freie Säure vorher zu neutralisieren, da es vorgekommen ist, daß dem Lavendelöl zur scheinbaren Erhöhung des Estergehalts Säuren zugesetzt waren. Man verfährt in der Weise, daß man die abgewogene Ölmenge mit 2 ccm starken, säurefreien Alkohols verdünnt und nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung vorsichtig mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$  oder

noch besser  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge neutralisiert. Die Säure ist abgestumpft, wenn die Rotfärbung beim Umschwenken des Kölbchens nicht sofort wieder verschwindet; meist sind nur wenige Tropfen Lauge hierzu nötig. Nun erst setzt man die vorgeschriebenen 10 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge hinzu und bringt das Kölbchen auf das Wasserbad. Gewöhnlich erhitzt man das Gemisch eine Stunde lang, doch genügen bei Lavendelöl schon 30 Minuten, da Linalylazetat leicht verseifbar ist. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das Molekulargewicht des Linalylazetats ist 196. Der Prozentgehalt  $x$  des Öles ergibt sich aus der Formel  $x = \frac{9,8 \cdot y}{g}$ , wobei  $y$  die verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge und  $g$  das Gewicht des zur Verseifung verwendeten Öles in Gramm bezeichnet. Ein gutes Lavendelöl enthält nicht weniger als 30 Prozent Linalylazetat, während bei den feinsten Qualitäten der Estergehalt bis zu 50 Prozent und darüber beträgt. Das Arzneibuch verlangt einen Estergehalt von wenigstens 33,4 Prozent.

Um einen hohen Linalylazetatgehalt vorzutauschen, werden dem Lavendelöl sehr häufig andere, billigere Ester oder auch organische Säuren zugesetzt, so z. B. die Äthylester der Phthalsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, ferner Benzylbenzoat, Glycerinazetat, Terpinylazetat, Benzoesäure, Salizylsäure u. a. Oft machen sich so verfälschte Öle schon durch ihr hohes spez. Gewicht verdächtig. Die Säuren geben sich durch die Vermehrung des Säuregehalts zu erkennen, der bei Lavendelöl sehr gering ist. Auf etwa zugesetzte Ester prüft man in der auf S. 176 eingehend beschriebenen Weise. Das Arzneibuch fahndet noch besonders auf Phthalsäureester, in dem es das Öl nach erfolgter Esterbestimmung nochmals 1 Stunde lang mit 5 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzen läßt. Bei reinem Lavendelöl erfolgt kein erneuter Alkaliverbrauch, da die natürlichen Ester des Lavendelöls nach dem erstmaligen, halbstündigen Erhitzen vollständig verseift sind. Die Probe richtet sich aber natürlich auch gegen andere schwerer verseifbare Ester, wie z. B. vor allem gegen Terpinylazetat.

Um verharzte Lavendelöle vom Arzneigebrauch auszuschließen, verlangt das Arzneibuch ausdrücklich, daß das Öl eine „bewegliche Flüssigkeit sein soll und mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier nicht röten darf.

**Aufbewahrung.** Lavendelöl ist eins der wenigen Öle, deren Geruch beim Aufbewahren gewinnt. Mehrere Jahre alte Öle riechen bedeutend feiner als frische. Natürlich ist beim Lagern für Abschluß von Luft und Licht Sorge zu tragen.

**Anwendung.** Lavendelöl dient als Geruchskorrigens in Salben, Einreibungen und kosmetischen Mitteln und spielt in der Parfümerie (Eau de Cologne — Lavendelwasser — Riechsalz) eine große Rolle.

## Oleum Menthae piperitae — Pfefferminzöl.

Gehalt mindestens 50,2 Prozent Gesamt-Menthol.

Das ätherische Öl der Blätter und blühenden Zweigspitzen des von *Linné* *Mentha piperita* genannten Bastardes zwischen *Mentha viridis* *Linné* und *Mentha aquatica* *Linné*.

Pfefferminzöl ist eine farblose oder blaßgelbliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = -20^\circ$  bis  $-34^\circ$ ) Flüssigkeit von erfrischendem Pfefferminzgeruch und brennendem, kampferartigem, hinterher anhaltend kühlendem, jedoch nicht bitterem Geschmacke.

Dichte 0,895 bis 0,915.

1 ccm Pfefferminzöl muß sich in 5 ccm 70prozentigem Alkohol klar lösen. Nach weiterem Zusatz dieses Alkohols darf die Lösung höchstens opalisierend getrübt werden.

**Gehaltsbestimmung.** 5 g Pfefferminzöl werden mit 5 g Essigsäureanhydrid nach Zusatz von 1 g wasserfreiem Natriumazetat im Äzethlicungskölbchen 1 Stunde lang im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten werden 20 ccm Wasser hinzugefügt, und das Gemisch wird unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wird in einem Scheidetrichter das Öl von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, bis dieses Lackmuspapier nicht mehr rötet, mit 1,5 g getrocknetem Natriumsulfat entwässert und filtriert. Etwa 1,5 g dieses äzethlierten Öles werden genau gewogen, mit 3 ccm Weingeist und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und tropfenweise mit weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge versetzt, bis eine bleibende Rötung eintritt. Darauf wird die Mischung mit 20 ccm weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kali-

lauge am Rückflußhühler 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten und nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Für je 1,5 g des azethylierten Öles müssen hierbei mindestens 8,5 ccm weingeistige  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß zum Zurücktitrieren höchstens 11,5 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 50,2 Prozent Gesamt-Menthhol entspricht, das sich aus freiem und aus Mentholester gebildetem Menthole zusammensetzt.

Zugelassen ist nur das Öl der *Mentha piperita*, nicht mehr das verwandter Menthaarten. Das optische Drehungsvermögen und die Dichte wurden geändert. Neu ist die Gehaltsbestimmung des Menthols.

**Geschichtliches.** Es ist nichts Sicheres darüber bekannt, ob die im Mittelalter zur Herstellung von Öl benutzten Menthaarten mit der heutigen Pfefferminze übereinstimmen. Die Kultur der Pfefferminze scheint in England um die Mitte des 18. Jahrhunderts begonnen zu haben; etwa um dieselbe Zeit auch auf dem Kontinent. Von da an findet man sie auch in Arzneibüchern angeführt. Die englische Pfefferminzproduktion ist seit Mitte des 19. Jahrhunderts infolge der amerikanischen Konkurrenz merklich zurückgegangen.

**Handelssorten.** Man unterscheidet im Handel, je nach ihrer Herkunft, eine Reihe von Pfefferminzölen, die in bezug auf Zusammensetzung, physikalische Eigenschaften, Geruch, Geschmack und Preis Verschiedenheiten zeigen. Die hauptsächlichsten sind folgende:

1. Englisches Pfefferminzöl, das teuerste und ehemals am meisten geschätzte Öl, wird von zwei Formen der *Mentha piperita* gewonnen. Die weiße Minze hat grüne Stengel und sehr grob gesägte Blätter, während die schwarze Minze durch ihren purpurnen Stengel ausgezeichnet ist. Sie liefert eine etwas größere Ausbeute an Öl, das jedoch in seiner Qualität dem Öle der weißen Minze nachsteht.

Die Pfefferminzölerzeugung Englands erstreckt sich auf die Grafschaften Surrey, Kent, Hertfordshire, Suffolk, Cambridgeshire und Lincolnshire. Unter den in Betracht kommenden Ortschaften ist das in der Grafschaft Surrey gelegene Mitcham, wonach das englische Pfefferminzöl auch den Namen Mitcham-Pfefferminzöl führt, die bekannteste. Das Kraut wird vor der Destillation etwas getrocknet. Die Ausbeute soll  $\frac{1}{4}$  Prozent betragen.

2. Amerikanisches Pfefferminzöl. Nordamerika liefert ganz bedeutend größere Mengen von Pfefferminzöl als England, und zwar steht hierbei der Staat Michigan obenan. Die Wayne County im Staate New York, die früher das Hauptproduktionsgebiet war, kommt jetzt praktisch kaum noch in Betracht. In Amerika werden die Pflanzen, entweder frisch oder leicht getrocknet, in großen hölzernen Bottichen oder modernen Destillierapparaten durch direkt einströmenden Dampf der Destillation unterworfen. Eine große Plage für die Anpflanzungen sind die zwischen den Pfefferminzpflanzen vorkommenden Unkräuter (besonders *Erigeron canadensis* L.), die, wenn sie mitdestilliert werden, die Qualität des Öles beeinträchtigen. Dieser Übelstand ist jetzt allerdings durch sorgfältigere Kultur und Auslese größtenteils beseitigt worden. Die bekanntesten Handelsmarken sind die von H. G. Hotchkiss, Fritzsche Brothers und A. H. Todd.

3. Japanisches Pfefferminzöl. Unter den Pfefferminzöl produzierenden Ländern nimmt Japan bei weitem die erste Stelle ein. Das japanische Öl stammt nicht von *Mentha piperita* L., sondern von *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. Es stellt normalerweise eine ölgetränkte Kristallmasse dar und kommt entweder als Gesamtdestillat („Ungetrenntes“ Öl, Unseparated Oil) in den Handel, oder nachdem ihm durch Ausfrieren ein erheblicher Teil des Menthols entzogen worden ist („Flüssiges“ Öl, Oil). Das ungetrennte Öl enthält durchschnittlich 75—85 Prozent, das flüssige etwa 50—55 Prozent Gesamtmenthol. Für den Handel ist das japanische Pfefferminzöl nachgerade von allergrößter Bedeutung geworden. Im rohen Zustande hat es allerdings einen wenig angenehmen, etwas trangen Geruch und Geschmack und eignet sich daher nicht für Genußzwecke, durch entsprechende Reinigung lassen sich aber daraus ganz vorzügliche Öle herstellen, die hohen Anforderungen gewachsen sind. Es sind hierin gerade in neuerer Zeit große Fortschritte gemacht worden. In geeigneter Verarbeitung mit amerikanischem Öl kommt man sogar zu Qualitäten, die den besten englischen Ölen gleichwertig sind, ihnen gegenüber aber den Vorzug der Billigkeit haben.

Das chinesische Pfefferminzöl, als dessen Stamm-pflanze *Mentha canadensis* var. *glabrata* Gray genannt wird, stimmt in seinen Eigenschaften mit dem japanischen überein und kommt zusammen mit diesem über Japan in den Handel.

4. Italienisches Pfefferminzöl. Die italienische Pfefferminzölindustrie hat in den letzten Jahren an Bedeutung zugenommen. Man hat in Italien an einigen Orten, besonders in der Umgebung von Pancalieri in Piemont mit Erfolg englische Mitcham-Pflanzen kultiviert

und gewinnt daraus ein Öl von recht guter Beschaffenheit, das auch in ganz nennenswerten Mengen ausgeführt wird.

5. Französisches Pfefferminzöl. Frankreich baut in seinen Departements Alpes-Maritimes, Basses-Alpes, Var, Haute-Garonne und Vaucluse ziemlich bedeutende Mengen Pfefferminze. Allem Anschein nach werden dort jetzt auch englische Pfefferminzpflanzen bevorzugt. Das Öl wird zum größeren Teil im Lande selbst verbraucht.

6. Deutsches Pfefferminzöl. In Deutschland wird zwar ein Pfefferminzöl von ausgezeichneter Beschaffenheit gewonnen, die Erzeugung ist aber so zurückgegangen, daß es für den Handel nicht mehr in Frage kommt.

7. Zu erwähnen sind noch Ungarn und Rußland, deren Pfefferminzöle aber auch für den Weltmarkt keine Bedeutung haben.

**Zusammensetzung.** Der am längsten bekannte, charakteristische und hauptsächlichste Bestandteil aller Pfefferminzöle ist das Menthol, ein Alkohol, der Formel  $C_{10}H_{20}O$ , über den alles Nähere in dem Artikel Mentholium (S. 80) gesagt ist. Es kommt im Pfefferminzöl zum größten Teil frei, zum kleineren Teil als Essig- und Isovaleriansäureester vor. Das zum Menthol in naher Beziehung stehende Menthon findet sich ebenfalls in sämtlichen Ölsorten. Hinsichtlich der sonstigen Bestandteile ist das amerikanische Pfefferminzöl am genauesten bekannt. Es wurden darin nachgewiesen: inaktives  $\alpha$ -Pinen, Phellandren, Links-Limonen, Kadinen, Amylalkohol, Azetaldehyd, Isovaleraldehyd, Pulegon, der Methylester einer Säure  $C_8H_{12}O_2$ . Eukalyptol, ein Lakton  $C_{10}H_{16}O_2$ , Dimethylsulfid, freie Essigsäure und freie Isovaleriansäure. Im Mitchamöl fand man von Terpenen Phellandren und von Säuren Essig- und Isovaleriansäure, im japanischen Öl Links-Limonen, einen Äthylalkohol (Äthyl-n-amylkarbinol), Neomenthol (isomer mit dem gewöhnlichen Links-Menthol),  $\Delta^1$ -Menthenon und den Phenylessigsäureester des Hexylenalkohols ( $\beta$ -,  $\gamma$ -Hexenol). Als Bestandteile des französischen Öls wurden bisher festgestellt: Links- $\alpha$ -Pinen, Menthen (?), Isoamylalkohol (frei und verestert), Isovaleraldehyd und Eukalyptol. Im russischen Pfefferminzöl sind inaktives  $\alpha$ -Pinen, Links-Limonen, Dipenten und Eukalyptol enthalten.

**Eigenschaften.** Da die verschiedenen Pfefferminzöle nicht von einer einzigen botanischen Art abstammen, so ist es erklärlich, daß sie in ihren Eigenschaften mehr oder weniger voneinander abweichen. Allen gemeinsam ist, daß es farblose, blaßgelbliche oder blaßgrünliche Flüssigkeiten sind, die einen angenehmen, erfrischenden Pfefferminzgeruch und einen kühlenden, lange anhaftenden Geschmack haben. In frischem Zustande sind sie ziemlich dünnflüssig, mit zunehmendem Alter werden sie dunkler und dickflüssiger. Manche Pfefferminzöle haben die Neigung, besonders leicht zu verharzen, eine Erscheinung, die vielleicht damit zusammenhängt, daß das Kraut nicht vor der Destillation etwas getrocknet worden ist. Die meisten Pfefferminzöle lösen sich in 70prozentigem Alkohol, wovon 2—5 Vol. erforderlich sind, bei Mehrzusatz tritt aber manchmal Opaleszenz oder auch Trübung ein. Etwas schlechtere Löslichkeit zeigen häufig die französischen Öle, die dann mit 70prozentigem Alkohol überhaupt keine klare Lösung geben. Auch bei italienischen Ölen kommt das vor. Im einzelnen ist zu den verschiedenen Sorten noch folgendes zu bemerken:

Englisches Pfefferminzöl: Spez. Gewicht bei  $15^\circ/15^\circ$  0,901—0,912, optische Drehung — 21 bis — 33°, Gesamtmenthol 48—68 Prozent.

Amerikanisches Pfefferminzöl: Spez. Gewicht bei  $15^\circ/15^\circ$  0,900—0,920, optische Drehung — 18 bis — 34°, Gesamtmenthol 48—63 Prozent.

Japanisches Pfefferminzöl:

a) Ungetrenntes Öl: Spez. Gewicht bei  $15^\circ/15^\circ$  0,901—0,909, optische Drehung — 29 bis — 42°, Gesamtmenthol 69—91 Prozent.

b) Flüssiges Öl: Spez. Gewicht bei  $15^\circ/15^\circ$  0,895—0,905, optische Drehung — 25 bis — 35°, Gesamtmenthol etwa 49—55 Prozent.

Italienisches Pfefferminzöl: Spez. Gewicht bei  $15^\circ/15^\circ$  0,905—0,926, optische Drehung — 3 bis — 27°, Gesamtmenthol 43—67 Prozent.

Französisches Pfefferminzöl: Spez. Gewicht bei  $15^\circ/15^\circ$  0,910—0,927, optische Drehung — 5 bis — 35°, Gesamtmenthol 45—70 Prozent.

Deutsches Pfefferminzöl: Spez. Gewicht bei  $15^\circ/15^\circ$  0,900—0,915, optische Drehung — 23 bis — 37°, Gesamtmenthol 48—81 Prozent.

Das Arzneibuch verlangt ein Öl vom spez. Gewicht 0,895—0,915 bei  $20^\circ/4^\circ$  (= 0,900—0,920 bei  $15^\circ/15^\circ$ ), der optischen Drehung — 20 bis — 34° und einem Gesamtmentholgehalt von wenigstens 50,2 Prozent. Mit 5 Vol. 70prozentigen Alkohols muß es eine klare Lösung geben, die bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel höchstens opalisierend getrübt werden darf.



**Prüfung.** Pfefferminzöl wird häufig verfälscht, so z. B. mit Spiritus, Glycerinazetat, Phthalsäureester, Mineralöl, fettem Öl, Terpentinöl und anderen billigen ätherischen Ölen. Derartige Zusätze verraten sich meist schon durch die Veränderung der physikalischen Eigenschaften, deren Feststellung daher von Wichtigkeit ist. Die erwähnten Ester lassen sich durch die in dem allgemeinen Artikel „Olea aetherea“ angegebenen Methoden (vgl. S. 176) nachweisen. Über die Qualität des Pfefferminzöls gibt noch besonders sein Gehalt an Menthol Auskunft, für dessen Bestimmung das Arzneibuch genaue Anweisungen gibt.

Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$\text{Prozent Menthol (C}_{10}\text{H}_{20}\text{O)} = \frac{a \cdot 7,8}{s - a \cdot 0,021}$$

$a$  = Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge,  $s$  = Menge des zur Verseifung verwendeten azetylierten Öls in Grammen. Der Mentholgehalt soll nicht unter 50 Prozent betragen. Alle für Pfefferminzöl in Frage kommenden Verfälschungen drücken dessen Mentholgehalt herab, nur Spiritus und die künstlichen Ester würden ihn scheinbar erhöhen, weshalb anzuraten ist, das Öl noch jedesmal speziell auf derartige Zusätze zu prüfen. Der Ursprung eines Pfefferminzöles ist durch die Analyse nicht immer mit Sicherheit zu erkennen, besonders dann nicht, wenn Gemische verschiedener Öle vorliegen. Für die praktische Verwendung des Öles sind daher vor allem Geruch und Geschmack maßgebend.

**Anwendung.** Pfefferminzöl wird, hauptsächlich wohl wegen seines angenehmen Geruches und Geschmackes, außerordentlich häufig verwendet; innerlich gibt man es als Magenmittel, gegen Blähungen, als anregendes Mittel gegen Schwächezustände usw., äußerlich wird es viel als Bestandteil von Zahnwässern gebraucht.

## Oleum Myristicae aethereum — Ätherisches Muskatöl.

### Oleum Macidis.

Das ätherische Öl des Samens oder des Samenmantels von *Myristica fragrans* Houttuyn. Ätherisches Muskatöl ist eine farblose oder schwach gelbliche, bewegliche, optisch aktive ( $\alpha_{\text{D}}^{20} = +7^{\circ}$  bis  $+30^{\circ}$ ) Flüssigkeit von anfangs mildem, hinterher scharf würzigem Geschmacke. Dichte 0,860 bis 0,925.

1 ccm ätherisches Muskatöl muß sich in 3 ccm 90prozentigem Alkohol klar lösen.

Außer in der Bezeichnung unverändert.

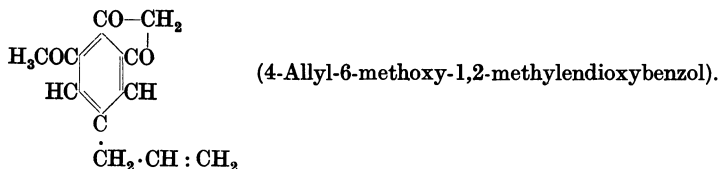
**Geschichtliches.** Destilliertes Muskatöl wird in den Apothekertaxen zuerst gegen Ende des 16. Jahrhunderts erwähnt und zwar in der von Berlin vom Jahre 1574, denen von Frankfurt und Worms vom Jahre 1582 und im Dispensatorium Noricum vom Jahre 1589.

**Herkunft.** Der Muskatbaum, *Myristica fragrans* Houttuyn, ist auf den Molukken, insbesondere den Bandainseln, sowie auf den Sundainseln einheimisch und wird dort in mehreren Spielarten kultiviert. Die Frucht ist eine einsamige Beere. Der Samen (*Nux moschata*) ist mit einer steinschalenartigen Testa versehen und darüber von einem Samenmantel, *Arillus*, umgeben, der als eine Fortsetzung des Nabelstranges und des äußeren Integuments unten mit dem Samen zusammenhängt. Diese Samenmäntel kommen als Muskatblüte (*Mazis*) in den Handel.

Auf ätherisches Öl werden sowohl die Samen als auch die Samenmäntel verarbeitet. Die Ausbeute an Öl schwankt je nach dem Material zwischen 4 und 15 Prozent. Verschiedenheiten zwischen dem Öl des Samenmantels und dem der Samen kennt man bis jetzt noch nicht, so daß beide Öle bis auf weiteres als identisch anzusehen sind und auch im Handel kein Unterschied zwischen ihnen gemacht wird.

**Zusammensetzung.** Muskatöl besteht zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen, von denen  $\alpha$ -Pinen die Hauptmenge ausmacht, daneben finden sich p-Zymol,  $\beta$ -Pinen (Nopinen), Rechts-Kamphen und Dipenten. Von Alkoholen enthält es Rechts-Linalool, Rechts-Borneol, Geraniol,  $\alpha$ -Terpineol und besonders Rechts-Terpinolen—4 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OH}$ ). Der früher als „Myristikol“ bezeichnete Teil des Öles hat sich als ein durch  $\alpha$ -Terpineol verunreinigtes Terpinolen—4 erwiesen. Weitere Bestandteile des Muskatöls sind Eugenol, Isoeugenol, Safrol ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ), Myristizin ( $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ) und ein dem Zital ähnlicher Aldehyd. Von Säuren hat man darin Myristinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oktylsäure und eine Monokarbonsäure der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$  nachgewiesen. Mit Ausnahme der Myristinsäure kommen alle diese Säuren nur als Ester im Öl vor.

Seinen charakteristischen Geruch verdankt das Muskatöl in erster Linie dem Myristizin, einem flüssigen Phenoläther von der Zusammensetzung



**Eigenschaften.** Ätherisches Muskatöl ist dünnflüssig, farblos oder von gelblicher, später rötlichgelber Farbe, von starkem, angenehmem Muskatgeruch, der bei alten Ölen jedoch unangenehm terpeninartig (ranzig) wird, und einem anfangs milden, später scharfen, aromatischen Geschmack. Das spez. Gewicht schwankt bei 15°/15° zwischen 0,865 und 0,930. Das Arzneibuch gibt als Grenzwerte für 20°/4° 0,860 und 0,925 an. Der polarisierte Lichtstrahl wird von Muskatöl nach rechts abgelenkt,  $\alpha_D^{20} + 7^\circ$  bis  $+ 30^\circ$ . Zur Lösung sind 1—3 T. 90prozentigen Alkohols erforderlich.

**Prüfung.** Wegen der weiten Grenzen, innerhalb deren das spez. Gewicht des Muskatöles schwanken kann, gibt seine Bestimmung keinen sicheren Anhalt zur Beurteilung der Reinheit. Hauptsächlich sind Geruch und Geschmack bei der Prüfung maßgebend. Auf Weingeist prüft man in der unter „*Olea aetherea*“ angegebenen Weise (S. 175).

**Aufbewahrung.** Da Muskatöl besonders leicht verdirbt, so muß die Aufbewahrung sehr sorgfältig, vor Licht, Luft und Wärme geschützt, geschehen.

**Anwendung.** In größerer Menge genossen rufen Muskatnuß wie Muskatblüte, namentlich beim Menschen, Vergiftungserscheinungen hervor, die wahrscheinlich auf das in dem ätherischen Öl enthaltene Myristizin zurückzuführen sind. Wie Jürss festgestellt hat, wirkt dieses in größeren Dosen stark giftig.

Muskatöl wird selten innerlich (als Stomachikum in Form des Ölzuckers) gegeben; äußerlich kann es, wie fast alle ätherischen Öle, als Mittel gegen Zahnschmerzen und zu Einreibungen gebraucht werden.

## Oleum Rosae — Rosenöl.

Das ätherische Öl der frischen Kronblätter verschiedener Rosenarten.

Rosenöl ist eine blaßgelbliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = -1^\circ$  bis  $-4^\circ$ ) Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und scharfem Geschmack.

Dichte bei 30° 0,848 bis 0,862.

Bei Temperaturen unter 24° scheiden sich aus dem Rosenöle Kriställchen ab, die schließlich die gesamte Flüssigkeit zum Erstarren bringen und bei höherer Temperatur wieder schmelzen.

Geändert wurde die optische Drehung, die Dichte und die Temperatur, bei der das Stearopten sich auszuscheiden beginnt.

**Geschichtliches.** Die Rose war schon im Altertum wegen ihres Duftes hoch geschätzt. Man verstand auch, aus ihr ein Rosenöl herzustellen, das jedoch mit fettem Öle bereitet wurde und über dessen Darstellung Dioskurides (1. Jahrh. n. Chr.) berichtet. Der Destillation unterwarf man die Rosen zuerst in Persien zur Gewinnung von Rosenwasser, das nach Nachrichten aus dem Anfange des 9. Jahrhunderts in der Provinz Farsistan in großen Mengen erzeugt wurde.

Während des ganzen Mittelalters bildete Rosenwasser einen beliebten Handelsartikel. Das ätherische Rosenöl wird zuerst von Rossi gegen Ende des 16. Jahrh. erwähnt. Um diese Zeit wird es auch zuerst in den Apothekertaxen angeführt, nämlich in denen der Stadt Worms vom Jahre 1582 und der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587.

**Gewinnung.** Von größerer Bedeutung für den Handel ist fast nur das bulgarische Rosenöl, das besonders an den Südhängen des Balkan in den Tälern der Tundscha und Strema (beides Nebenflüsse der Maritza) gewonnen wird. Die Hauptorte der Rosenkultur sind Kazanlik und Karlovo. Die Rosen, *Rosa damascena* Mill. und *Rosa alba* L., werden dort in großen Hecken angepflanzt. *Rosa alba* liefert ein weniger geschätztes und stearoptenreicheres Öl und dient hauptsächlich zur Abgrenzung der einzelnen Felder.

Die Ernte beginnt Mitte Mai und dauert bis Mitte Juni. Unmittelbar nach dem Abpflücken gelangen die Rosen zur Destillation. Die Destillierblasen, aus Kupfer gearbeitet, sind mit einem Helm versehen, der in ein schräg durch ein hölzernes Kühlfaß durchgeführtes Kühlrohr ausläuft. Nachdem die Blasen, die auf steinernen Herden stehen und immer zu

mehreren in einem Schuppen vereinigt werden, mit der gehörigen Menge Rosen und Wasser gefüllt sind, wird der Inhalt durch Holzfeuerung zum Sieden erhitzt. Das übergehende Destillat besteht nur aus Rosenwasser. Indem man dieses zum zweiten Male destilliert und nur das zuerst Übergehende auffängt, erhält man eine milchigweiße Flüssigkeit, die nach einigem Stehen an ihrer Oberfläche Öl abscheidet. Das Öl wird mit einem langgestielten, zinnernen Instrument abgeschöpft, das die Form eines kleinen Trichters hat und unten eine ganz feine Öffnung trägt, durch die das mitgeschöpfte Wasser abläuft, während das halb erstarrte Öl zurückbleibt.

Außerdem gibt es jetzt in Bulgarien auch noch einige fabrikmäßige Anlagen mit Dampfeinrichtung.

Über die Ausbeuten gehen die Angaben auseinander. Nach bulgarischen Berichten sollen durchschnittlich 3000 kg Blüten 1 kg Öl geben, während nach den Beobachtungen von Schimmel & Co. hierzu etwa 5—6000 kg Blüten erforderlich sind.

Das Rosenöl kommt von Kazanlik aus in flachen Flaschen von verzinnem Kupferblech (*Estagnons*), die mit einem Filztuch überzogen sind und 0,4—3 kg enthalten, als bulgarisches Rosenöl in den Handel. Die Bezeichnung „türkisches Rosenöl“ ist unrichtig, denn in der Türkei, wenigstens in der europäischen, wird nur sehr wenig Rosenöl gewonnen.

In Persien, dem ursprünglichen Heimatlande der Rosendestillation, wird nur noch Rosenwasser, aber kein Rosenöl mehr erzeugt. Dagegen hat in neuerer Zeit die Rosenölgewinnung in Anatolien (asiatische Türkei) die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, wo besonders in den Bezirken von Aidin, Denizli, Burdur, Isparta und Mughla ein ausgedehnter Rosenbau eingesetzt hatte. Leider haben sich die darauf gesetzten Hoffnungen infolge der ungünstigen Zeitverhältnisse nicht erfüllt, es ist im Gegenteil eher ein Rückschritt als ein Fortschritt festzustellen, und es wird wohl noch einige Zeit dauern, bis das anatolische Rosenöl, das dem bulgarischen gleichkommt, für den Handel Bedeutung erlangt. Indien produziert geringe Mengen, meist über Sandelholz destilliertes Rosenöl (Attar), das ausschließlich im Inlande verbraucht wird. Die im südlichen Frankreich, hauptsächlich bei Grasse, kultivierten Rosen (größtenteils *Rosa centifolia* L.) finden fast nur zur Darstellung von Rosenwasser, konkretem Öl und Rosenpomade (vgl. den allgemeinen Artikel, S. 173) Verwendung. Neuerdings hat man sich auch in Italien der Rosenölproduktion zugewendet und verarbeitet hier u. a. *Rosa centifolia* L., die Mairose und die Brunner-Rose, über die Öle ist aber bis jetzt noch wenig bekannt. Ebenso sind in Spanien (Chinchilla, Provinz Granada) Rosenkulturen zum Zwecke der Riechstoffgewinnung angelegt worden, aber über die Anfänge bisher nicht sehr hinausgekommen. Von Interesse ist noch die von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig betriebene Rosenkultur. Es befinden sich dort große Anpflanzungen mit *Rosa damascena* Miller. Die Anlage war ursprünglich für die Zwecke der Rosenölgewinnung gedacht, und tatsächlich wurde eine Qualität hergestellt, die der bulgarischen nicht nur ebenbürtig, sondern, was Intensität und Feinheit des Geruchs betraf, weit überlegen war. Schon seit Jahren werden aber hier die Rosen nur noch auf konkretes Öl (durch Extraktion mit einem flüchtigen Lösungsmittel) und zu einem kleinen Teil auf Rosenwasser verarbeitet.

**Zusammensetzung.** Rosenöl besteht zum großen Teil aus Geraniol, einem aliphatischen Alkohol der Formel  $C_{10}H_{17}OH$ , der früher, als man ihn noch nicht im reinen Zustande zu isolieren vermochte, auch als Rhodinol oder Roseol bezeichnet wurde.

Das Geraniol kommt in ätherischen Ölen ziemlich häufig vor und findet sich u. a. in den Geraniumölen, im Palmarosaöl und im Zitronellöl. Es ist farblos, optisch inaktiv und von angenehmem, schwach rosenartigem Geruch. Spez. Gewicht 0,883—0,886 (15°/15°), löslich in 8—15 Vol. 50prozentigen und in 2,5—3,5 Vol. 60prozentigen Alkohols. Geraniol ist ein primärer Alkohol und geht bei der Oxydation in den zugehörigen Aldehyd Zitrinal (vgl. bei Zitronenöl, S. 192) über.

Von weiteren Bestandteilen des Rosenöls wurden nachgewiesen der mit Geraniol stereoisomere Alkohol Nerol, Links-Zitronellol ( $C_{10}H_{19}OH$ ), Links-Linalool, Phenyläthylalkohol ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ ), normaler Nonylaldehyd ( $C_9H_{17}CHO$ ), Zitrinal, Eugenol und ein primärer Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{26}O$  (wahrscheinlich Farnesol). Die Alkohole sind größtenteils frei, zum kleinern Teil als Ester im Rosenöl enthalten.

Von gänzlich nebensächlicher Bedeutung für das Öl ist das Paraffin oder Stearopten, da es vollkommen geruchlos ist. Früher wurde dieses für eine einheitliche Substanz von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{32}$  angesehen. Es hat sich aber herausgestellt, daß sich das Stearopten durch geeignete Behandlung in Körper von verschiedenen Schmelzpunkten trennen läßt, was darauf hindeutet, daß hier nicht ein einzelner Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe, sondern möglicherweise eine ganze Reihe homologer Paraffine vorliegt.

Der Stearoptengehalt beträgt beim bulgarischen Rosenöl 17—21 Prozent, Terpene sind nicht zugegen.

**Eigenschaften.** Bulgarisches Rosenöl ist bei 24—25° C von der Konsistenz des fetten Mandelöls, klar und durchsichtig, schwach gelblich, zuweilen mit einem Stich ins Grüne (der jedoch nicht von Kupfer herrührt), von angenehmem, stark duftendem Rosengeruch und etwas scharfem, balsamischem Geschmack. Bei etwa 20° C scheiden sich in dem Öle spießige oder lamellenförmige, glänzende, irisierende Kristalle aus, die sich wegen ihres niedrigeren spez. Gewichtes im oberen Teile des Öls ansammeln und seine Oberfläche gleichsam mit einer leichten Haut bedecken, die sich beim Bewegen des Öles zerteilt. Bei stärkerer Abkühlung erstarrt das Öl zu einer etwas durchscheinenden, weichen Masse, die schon durch die Wärme der Hand wieder flüssig gemacht werden kann. Die Temperatur, bei der sich Kristalle abzuschneiden beginnen, wenn Rosenöl langsam abgekühlt wird, bezeichnet man als den Erstarrungspunkt des Rosenöls. Er hängt von dem Ursprung des Öles ab und liegt beim bulgarischen zwischen + 18° und 23,5°.

Bulgarisches Rosenöl ist schwach linksdrehend,  $\alpha_D - 1$  bis  $- 4^\circ$ . Das spez. Gewicht liegt bei 30° (bezogen auf Wasser von 15°) zwischen 0,849 und 0,863. Das Arzneibuch gibt für 30°/4° 0,848—0,862 an. Die Verseifungszahl beträgt 8—19. Der Gehalt an azetylierbaren Bestandteilen, berechnet auf  $C_{10}H_{18}O$ , schwankt zwischen 66 und 76 Prozent (Gesamtgeraniol). In Weingeist ist Rosenöl wegen seines Paraffingehalts nur unvollständig löslich.

**Prüfung.** Rosenöl wird im allergrößten Maßstabe verfälscht, und zwar meist schon im Produktionslande selbst, wie u. a. daraus hervorgeht, daß das Exportquantum in gar keinem Verhältnis zur Produktion steht. Obgleich in Bulgarien die Einfuhr von ostindischem Geraniumöl (Palmarosaöl) verboten ist, steht dort trotzdem die Verfälschung mit diesem Öl in höchster Blüte. Weitere öfter zu beobachtende Zusätze sind das eigentliche Geraniumöl (von Pelargoniumarten) und besonders auch Spiritus. Ein Gehalt an diesem läßt sich leicht auf die in dem Kapitel *Olea aetherea* (S. 175) angegebene Art ermitteln. Dagegen erfordert der Nachweis der genannten Öle eine ziemlich eingehende Untersuchung, zu der nicht unbeträchtliche Mengen des kostbaren Materials gebraucht werden. Außer den physikalischen Eigenschaften (spez. Gewicht, Drehung, Erstarrungspunkt) sind in diesem Falle noch die Verseifungszahl und der Gehalt an alkoholischen Bestandteilen (durch Azetylierung) zu bestimmen. Beträgt dieser über 76 Prozent, so deutet das auf das Vorhandensein von Palmarosaöl hin. Eine Erhöhung der Verseifungszahl könnte durch Geraniumöl, künstliche Ester oder aber durch Walrat verursacht sein. Da nämlich durch die Vermischung mit Palmarosa- oder Geraniumöl der Erstarrungspunkt des Rosenöls erniedrigt wird, so setzt man dem Öle bisweilen Walrat zu, um es wieder auf den normalen Erstarrungspunkt zu bringen. Walrat läßt sich nun ohne große Schwierigkeiten sicher erkennen, wenn man eine größere Menge Öl zur Untersuchung verwenden kann. Das Verfahren, das im Laboratorium von Schimmel & Co. angewandt wird, beruht auf der Indifferenz des Rosenölstearoptens gegen alkoholisches Kali, während Walrat, im wesentlichen Palmitinsäure-Zetyläther, verseift wird, wobei palmitinsaures Kali und Zetylalkohol gebildet werden.

50 g Öl werden mit 500 g 75 volumprozentigem Weingeist auf 70—80° erwärmt; beim Abkühlen auf 0° scheidet sich das Stearopten nahezu quantitativ aus; es wird von der Flüssigkeit getrennt, von neuem mit 200 g 75 prozentigem Spiritus in gleicher Weise behandelt und die Operation so lange wiederholt, bis das Stearopten vollständig geruchlos ist.

3—5 g Stearopten werden mit 20—25 g alkoholischer Kalilauge (5 prozentig) 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, alsdann der Alkohol verdampft und der Rückstand mit heißem Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich der größte Teil des Stearoptens als feste, kristallinische Masse auf der Oberfläche ab. Die alkalische Flüssigkeit wird abgossen, das Stearopten mit etwas heißem Wasser niedergeschmolzen, erkalten gelassen, wieder abgossen und so fort, bis das Waschwasser neutral ist. Die vereinigten wässrigen Flüssigkeiten werden mit Äther zweimal ausgeschüttelt, um darin suspendiertes Stearopten zu entfernen. Die vom Äther getrennte alkalische Lauge wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und von neuem mit Äther ausgezogen. Er darf beim Verdampfen keinen Rückstand (Fettsäuren) hinterlassen.

Einfacher gelangt man zum Ziele, wenn man die Verseifungszahl des abgeschiedenen Stearoptens bestimmt. Bei reinem Rosenölstearopten ist sie 0, bei Walrat 128—130.

Von künstlichen Estern wurden im Rosenöl Phthalsäureester, Laurinsäureester und Myristinsäureester beobachtet, über deren Nachweis unter „*Olea aetherea*“ (S. 176) das Nähere mitgeteilt ist. Als Verfälschungsmittel kommen weiterhin noch Guajakholzöl und Gurbunbalsamöl in Betracht. Das erste erhöht das spez. Gewicht und den Erstarrungspunkt.

des Rosenöls, das zweite verrät sich eventuell durch seine starke Linksdrehung ( $-35$  bis  $-130^\circ$ ).

Wegen der kleinen Mengen von Rosenöl, die der Apotheker zu beziehen pflegt, wird eine eingehende Untersuchung nicht immer durchführbar sein. Vor minderwertigen oder verfälschten Produkten wird er sich am besten dadurch schützen, daß er Rosenöl nur von ersten Firmen kauft, die ihren Bedarf an Ort und Stelle decken.

**Anwendung.** Rosenöl ist nur Geruchsmittel und Geschmackskorrigens.

## Oleum Rosmarini — Rosmarinöl.

Syn.: Oleum Anthos.

Das ätherische Öl der Blätter von *Rosmarinus officinalis* Linné.

Rosmarinöl ist eine farblose oder schwach gelbliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = -5^\circ$  bis  $+12^\circ$ ) Flüssigkeit von kampferartigem Geruch und würzig bitterem, kühlendem Geschmacke.

Dichte 0,895 bis 0,915.

2 ccm Rosmarinöl müssen sich in 0,5 ccm 90prozentigem Alkohol klar lösen.

*Neu ist die Angabe des optischen Drehungsvermögens, geändert ist die Löslichkeit in Weingeist.*

**Geschichtliches.** Nach Flückiger dürfte das Rosmarinöl nächst dem Terpentinöl dasjenige ätherische Öl sein, das man zuerst zu bereiten verstand. Bereits im Anfange des 14. Jahrh. wurde es von Arnoldus Villanovus dargestellt. In Apotheker- und Spezereitaxen wird es zuerst im 15. Jahrh. erwähnt.

**Herkunft und Handelssorten.** An trockenen Felsabhängen der Mittelmeerländer gedeiht bis 1300 m über dem Meeresspiegel der Rosmarin, *Rosmarinus officinalis* L., ein kräftiger, bis 2 m hoher Strauch, mit zahlreichen sparrigen, vierkantigen, in der Jugend weichfilzigen Ästen und dichtstehenden, lederartigen, auf der Oberseite kahlen, glänzenden, auf der Unterseite filzigen, am Rande zurückgeschlagenen Blättern.

Während sich auf der Oberseite der Blätter die Öldrüsen nur vereinzelt finden, sind sie in größerer Anzahl in dem Teile des Blattes, der von dem zurückgerollten Rande bedeckt ist, vorhanden. Zur Ölgewinnung dienen die Zweige des blühenden Strauches. Die Ausbeute beträgt bis zu 2 Prozent.

Im Handel unterscheidet man hauptsächlich drei Sorten Rosmarinöl, italienisches, französisches und spanisches.

Das italienische, oder richtiger dalmatische Rosmarinöl wird auf den dem südlichen Dalmatien vorgelagerten Inseln Lissa, Lesina, Solta und Torcola auf meist ziemlich primitive Art durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. In den auf der Insel Lesina gelegenen Orten Brusje und Grabje sind auch moderne Destillierapparate im Betrieb. Das Öl kommt über Triest in Gefäßen aus Weißblech in den Handel.

Das französische Rosmarinöl wird in den gebirgigen Mittelmeerdepartements auf ähnliche Weise wie das Lavendelöl gewonnen. Es kommt häufig mit Terpentinöl oder Kampferöl verfälscht vor.

Das spanische Rosmarinöl hat in neuerer Zeit sehr an Bedeutung zugenommen und spielt jetzt im Handel eine größere Rolle als das französische Destillat. Es wird in großen Mengen in den Provinzen Granada, Murcia und Sevilla hergestellt und hat im reinen Zustand dieselben Eigenschaften wie die beiden vorgenannten Sorten, doch ist die Beschaffenheit etwas wechselnd, weil manchmal andere, ähnliche Pflanzen mitdestilliert werden. Es muß aber gesagt werden, daß sich die Qualität in den letzten Jahren durchgehends sehr verbessert hat.

Das in England destillierte Rosmarinöl hat lediglich lokales Interesse.

**Zusammensetzung.** Von Terpenen ( $C_{10}H_{16}$ ) enthält Rosmarinöl  $\alpha$ -Pinen, Kamphen und vielleicht auch Dipenten. Weitere Bestandteile sind Zineol (Eukalyptol,  $C_{10}H_{18}O$ ), Kampfer und Borneol ( $C_{10}H_{17}OH$ ). Der Gehalt an letzterer Verbindung, die in geringer Menge auch verestert im Rosmarinöl vorkommt, beträgt etwa 10—15 Prozent.

**Eigenschaften.** Rosmarinöl ist farblos, gelblich oder grünlichgelb, von durchdringend kampferartigem Geruch und gewürzhaft bitterem, kühlendem Geschmack. Das spez. Gewicht liegt bei  $15^\circ/15^\circ$  meist zwischen 0,900 und 0,920, jedenfalls aber nicht unter 0,895. Für eine Beobachtungstemperatur von  $20^\circ/4^\circ$  verlangt das Arzneibuch ein spez. Gewicht von 0,895—0,915. Beim längeren Stehen setzt das Öl zuweilen ein Stearopten ab (Kampfer, Borneol oder Terpinhydrat). Es siedet zwischen  $160$  und  $220^\circ$ . Die Ebene des polarisierten Lichts wird meist nach rechts ( $\alpha_D$  bis  $+14^\circ$ ) abgelenkt, an zweifellos reinen französischen und spanischen Rosmarin-

ölen wird aber auch häufig Linksdrehung (bis  $-5^\circ$ ) beobachtet. Immerhin wird man gut tun, linksdrehenden Ölen mit Vorsicht zu begegnen, da die Ursache hierfür auch in einer Verfälschung mit Terpentingöl liegen kann.

**Prüfung.** Rosmarinöl wird hauptsächlich mit Terpentingöl und Fraktionen des Kampferöls verfälscht. Geringe Zusätze dieser Art sind schwer, unter Umständen überhaupt nicht nachweisbar. Größere Mengen von Terpentingöl bewirken eine Erniedrigung des spez. Gewichts und eine Abnahme der Löslichkeit; außerdem wird, falls französisches Terpentingöl zur Fälschung gedient hat, die Ebene des polarisierten Lichts eventuell stärker nach links abgelenkt. Ebenso wird durch Kampferölfractionen mindestens eine der für Rosmarinöl charakteristischen Eigenschaften (spez. Gewicht, Drehung, Löslichkeit) verändert. Es kommt übrigens vor, daß solche Kampferölfractionen direkt als Rosmarinöl verkauft werden, derartige Surrogate geben sich aber schon durch den Geruch als solche zu erkennen. Über den Nachweis von etwa zugesetztem Spiritus vgl. im Abschnitt „*Olea aetherea*“, S. 175.

**Aufbewahrung.** Rosmarinöl ist zwar nicht in die Reihe der Tabula C gesetzt worden, dennoch dispensierte man es mit Vorsicht, weil es als Abortivum gebraucht wird und in Dosen von 10–20 g giftig wirkt.

**Anwendung.** Rosmarinöl wird für sich oder als Liniment oder in Salbenform manchmal gebraucht, um Hautreizung zu erzeugen; auch als Antiparasitikum, besonders gegen Läuse behaarter Körperteile, wird es, auch als Zusatz zu Bädern, noch hin und wieder verordnet.

In der Parfümerie findet Rosmarinöl ausgedehnte Anwendung. Es wird ferner zum Denaturieren von Olivenöl und von Spiritus gebraucht.

## Oleum Santali — Sandelöl.

Gehalt mindestens 90,3 Prozent Gesamt-Santalol ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalol  $C_{15}H_{23}OH$ , Mol.-Gew. 220,2).

Das aus dem Holze des Stammes und der Wurzeln von *Santalum album* Linné durch Destillation gewonnene Öl.

Sandelöl ist eine ziemlich dicke, farblose bis bläugelige, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = -16^\circ$  bis  $-21^\circ$  Flüssigkeit von eigenartig würzigem Geruch und unangenehm kratzendem, bitterem Geschmack) Dichte 0,968 bis 0,980.

Bei der Destillation darf Sandelöl nicht unter  $275^\circ$  übergehen.

1 cm Sandelöl muß sich bei  $20^\circ$  in 5 bis 7 cm 70prozentigem Alkohol klar lösen. Diese Lösung muß auch nach weiterem Zusatz dieses Alkohols klar bleiben (fremde Öle).

**Gehaltsbestimmung.** 5 g Sandelöl werden mit 5 g Essigsäureanhydrid nach Zusatz von 1 g wasserfreiem Natriumazetat im Äthylirungsgäßchen 1 Stunde lang im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten werden 20 cm Wasser hinzugefügt; das Gemisch wird unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln eine Viertelfunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wird in einem Scheidetrichter das Öl von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, bis dieses Lackmuspapier nicht mehr rötet, mit 1,5 g getrocknetem Natriumsulfat entwässert und filtriert. Etwa 1,5 g dieses äthylirten Öles werden genau gewogen, mit 3 cm Weingeist und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und tropfenweise mit weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge verjagt, bis eine bleibende Rötung eintritt. Darauf wird die Mischung mit 20 cm weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge am Rückflußkühler 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten und nach Zusatz von 1 cm Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Für je 1,5 g des äthylirten Öles müssen hierbei mindestens 10,5 cm weingeistige  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß zum Zurücktitrieren 9,5 cm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 90,3 Prozent Gesamt-Santalol entspricht.

*Geändert wurde die Angabe der optischen Drehung; neu ist die Angabe des Siedepunkts.*

**Geschichtliches.** Obgleich Sandelholz schon seit den frühesten Zeiten in China und Indien wegen seines Aromas hoch geschätzt war und als Nutzholz mannigfache Anwendung fand, dort auch von jeher im Religions- und Totenkultus zu Räucherungen benutzt wurde, ist das darin enthaltene ätherische Öl erst in späterer Zeit in Gebrauch gekommen.

**Gewinnung.** Das Sandelöl oder Sandelholzöl wird aus dem von der Rinde befreiten, zerkleinerten Stamm- und Wurzelholz von *Santalum album* L., einem in den Gebirgen Indiens einheimischen und im südöstlichen Asien kultivierten Baume aus der Familie der Santalaceae, durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Das über Makassar in den Handel kommende,

aus dem östlichen Java und den Sandelholzinseln Soemba und Timor stammende „Makassar-Sandelholz“ liefert ein Öl von ungefähr derselben Qualität wie das ostindische.

Heutzutage wird in Indien bedeutend mehr Sandelöl destilliert als vordem, ein erheblicher Teil wird aber immer noch in Europa gewonnen, wo besonders von größeren Fabriken dank der Vollkommenheit der technischen Einrichtungen eine Qualität erzeugt wird, mit der sich das indische Destillat nicht messen kann. Die Ausbeute an Öl beträgt bis über 6 Prozent.

Ausgeschlossen vom pharmazeutischen Gebrauch sind die Öle aus westindischem, südaustralischem, westaustralischem, afrikanischem und Fidschi-Sandelholz, die von anderen Santalumarten oder, wie das westindische und afrikanische, überhaupt von anderen Pflanzen abstammen.

**Eigenschaften.** Sandelöl bildet eine farblose bis blaßgelbe Flüssigkeit von eigentümlichem, schwachem, aber sehr lange anhaftendem Geruch und nicht angenehmem, harzigem, kratzendem Geschmack. Das spez. Gewicht liegt bei 15°/15° zwischen 0,973 und 0,985 (= 0,968 — 0,980 bei 20°/4°), die Drehung zwischen — 16 und — 21°, doch sei darauf hingewiesen, daß vereinzelt auch reine Öle von etwas geringerer Drehung vorkommen. Zur Lösung des Sandelöls sind 3—5 Vol. 70prozentigen Alkohols erforderlich; die Lösung muß bei weiterem Alkoholzusatz klar bleiben, eine eventuelle Trübung ist aber nicht unbedingt ein Zeichen für eine Verfälschung, sondern kann auch durch Zersetzungs- resp. Verharzungsprodukte verursacht sein, die bei unzureichender Destillationsführung entstehen. Auch mit dem Alter und durch den Einfluß von Licht und Luft büßt Sandelöl an Löslichkeitsvermögen ein und gibt dann in den obigen Verhältnissen nur noch trübe Mischungen. Sandelöl beginnt bei etwa 285° zu sieden und ist bis 310° größtenteils übergegangen.

**Zusammensetzung.** Sandelöl besteht zu wenigstens 90 Prozent aus Santalol, einem Gemenge zweier primärer Sesquiterpenalkohole der Formel  $C_{15}H_{23}OH$ , die als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalol bezeichnet werden, und von denen ersteres quantitativ überwiegt. An reinem  $\alpha$ -Santalol wurde schwache Rechtsdrehung ( $\alpha_D + 1^\circ 13'$ ), an reinem  $\beta$ -Santalol dagegen starke Linksdrehung ( $\alpha_D - 41^\circ 47'$ ) beobachtet, letzteres hat außerdem einen etwas höheren Siedepunkt.

Das Santalol des Handels ist ein farbloses, dickes Öl, das sich in 3—5 Vol. 70prozentigen Alkohols löst. Spez. Gewicht bei 15°/15° 0,973—0,982;  $\alpha_D - 14^\circ$  bis  $- 24^\circ$ ; Siedetemperatur etwa 300—310°.

Außer im freien Zustande kommt Santalol zu ungefähr 2—8 Prozent als Azetat im Sandelöl vor. Von sonstigen Bestandteilen sind bis jetzt noch folgende in dem Öl nachgewiesen worden: Santen ( $C_9H_{14}$ ), ein Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{18}$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalen ( $C_{15}H_{24}$ ), Santenonalkohol ( $C_9H_{15}OH$ ), Teresantalol ( $C_{10}H_{15}OH$ ), Isovaleraldehyd, der dem Santalol entsprechende Aldehyd Santalal ( $C_{15}H_{22}O$ ), Nortrizykloeksantalal ( $C_{11}H_{16}O$ ), zwei, Santenon ( $C_9H_{14}O$ ) und Santalon ( $C_{11}H_{16}O$ ) genannte Ketone, Santalsäure ( $C_{15}H_{22}O_2$ , flüssig) und Teresantalsäure ( $C_{10}H_{14}O_2$ , fest).

**Prüfung.** Ostindisches Sandelöl ist zwar vielerlei Verfälschungen ausgesetzt, mit Hilfe der vom Arzneibuch angegebenen Konstanten lassen sich aber wenigstens die gröberen nachweisen. Maßgebend für die Qualität ist der Santalolgehalt, der bei einem guten Sandelöl nicht unter 90 Prozent beträgt. Hinsichtlich der Ausführung der Bestimmung ist den Angaben des Arzneibuchs nichts hinzuzufügen. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$\text{Prozent Santalol} = \frac{a \cdot 11}{s - a \cdot 0,021}.$$

Hierin bedeutet  $a$  die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge und  $s$  die Menge des zur Verseifung verwendeten azetylierten Öls in Grammen. Durch einen Zusatz von Zedernholzöl, Kopaivabalsamöl, Gurjunbalsamöl oder westindischem Sandelholzöl wird der Santalolgehalt herabgedrückt. Gleichzeitig vermindern diese Öle das spez. Gewicht sowie die Löslichkeit in 70prozentigem Alkohol und beeinflussen ferner auch die Drehung, die durch Zedernöl und Gurjunbalsamöl erhöht, durch westindisches Sandelöl und meist auch durch Kopaivabalsamöl erniedrigt wird. Eine Erniedrigung der Drehung und Verschlechterung der Löslichkeit bewirken auch fette Öle, wie Rizinusöl und Sesamöl, die sich außerdem durch ihre hohe Verseifungszahl (die des ostindischen Sandelöls beträgt 3—17) verraten, deren Bestimmung deshalb zu empfehlen ist. Bei der Destillation mit Wasserdampf würden sie zurückbleiben, ebenso etwa zugesetztes Paraffinöl, das auch alle erwähnten Konstanten herabsetzt.

Von sonst beobachteten Verfälschungen sind noch Glycerinazetat, Phthalsäureester, Benzylbenzoat und Benzylalkohol zu nennen. Sie alle erhöhen das spezifische Gewicht, die Ester auch

die Verseifungszahl des Sandelöls. Benzylalkohol wird u. a. auch durch seinen niedrigeren Siedepunkt (205°) erkannt.

Neuerdings kommen des öfteren Verfälschungen mit westaustralischem Sandelöl vor, dessen Nachweis nicht immer ganz einfach ist. Da aber die Unverfälschtheit bisweilen so weit geht, daß an Stelle des ostindischen Sandelöls einfach westaustralisches abgegeben wird, so mögen hier wenigstens dessen Konstanten angegeben sein, um im gegebenen Fall bei der Untersuchung als Unterlage dienen zu können: Spez. Gewicht bei 15°/15° 0,956—0,974, optische Drehung + 4 bis — 9°, Säurezahl 1—5, Esterzahl 4—19, Esterzahl des azetylierten Öls 150—201, entsprechend 66—93 Prozent  $C_{15}H_{24}O$  (Fusanol) nicht immer völlig löslich in 70-prozentigem Alkohol, manchmal in 4—5 Volumen, doch tritt dann auch hier auf weiteren Alkoholzusatz oft Opaleszenz bis Trübung ein. Beachtenswert ist, daß dem Geruch der typische Charakter des ostindischen Sandelöls vollständig fehlt.

Besondere Aufmerksamkeit widme man den Sandelölkapseln. Es ist wiederholt beobachtet worden, daß das darin enthaltene Öl stark verfälscht war.

**Aufbewahrung.** Vor Licht und Luft tunlichst geschützt, d. h. in kleinen, möglichst gefüllten Flaschen an einem dunklen Orte. Das Öl verändert sich bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung nach einiger Zeit, ohne daß ihm dies äußerlich anzusehen ist, und löst sich dann nicht mehr klar in 70 volumprozentigem Alkohol.

**Anwendung.** Sandelöl wird in gleicher Weise und auch aus denselben Indikationen gebraucht wie Balsamum Copaivae (s. d.); man rechnet es unter die sogenannten Balsamika.— Meist wird Sandelöl vom Magen besser vertragen als die anderen derartigen Mittel.

In der Parfümerie dient Sandelöl als Fixierungsmittel für andere, flüchtigere Öle.

## Oleum Sinapis — Senföl.

### Synthetisches Alhlsenföl.

Gehalt mindestens 97 Prozent Alhlsenföl ( $C_3H_5 \cdot NCS$ , Mol.-Gew. 99,12).

Senföl ist eine stark lichtbrechende, optisch inaktive, farblose oder gelbliche, bei längerem Aufbewahren sich gelb färbende Flüssigkeit. Es besitzt einen scharfen, zu Tränen reizenden Geruch.

Dichte 1,015 bis 1,020.

Senföl muß bereits mit dem halben Raumteil 90-prozentigem Alkohol eine klare Lösung geben.

**Gehaltsbestimmung.** Etwa 1 g Senföl wird in einem Meßkölbchen von 50 ccm Inhalt genau gewogen und das Kölbchen mit Weingeist bis zur Marke aufgefüllt. Sodann werden 5 ccm dieser weingeistigen Lösung in einem Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm Ammoniaflüssigkeit und 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung gemischt. Dem Kölbchen wird ein kleiner Trichter aufgesetzt und die Mischung 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm werden 50 ccm des klaren Filtrats nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure und 5 ccm Ferriammoniumsulfatlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Farbumschlage titriert. Für je 0,05 g Senföl müssen hierbei mindestens 9,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung verbraucht werden, so daß zum Zurücktitrieren höchstens 15,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 97 Prozent Alhlsenföl entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung = 0,004956 g Alhlsenföl, Ferriammoniumsulfat als Indikator).

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Die Angaben über die Löslichkeit in Weingeist wurden schärfer gefaßt. Die Dichte wurde ein wenig verändert.*

*Neu ist die Forderung des Lichtschutzes.*

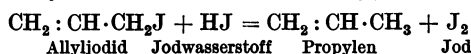
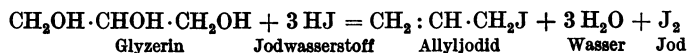
**Geschichtliches.** Das flüchtige Senföl hat man schon vor 100 Jahren gekannt. Der Vorgang bei seiner Bildung wurde jedoch erst 1863 durch Will und Korner genau erforscht, obgleich Zinin, Berthelot und Luck schon (1855) ein künstliches Senföl aus Jodallyl und Kaliumsulfocyanid herzustellen verstanden. Da die Darstellung des Jodallyls schwierig und kostspielig war, so hatte dieses künstliche Senföl nur einen theoretischen Wert; als jedoch Tollens und Henninger die Einwirkung der Oxalsäure auf Glycerin zur Gewinnung von Allylalkohol geeignet und damit die billigere Herstellung von Jodallyl erkannten, gelangte man zu Resultaten, die die Einführung des künstlichen Senföls als Handelsartikel möglich machten.

**Gewinnung.** Der wichtigste Vertreter der mit dem allgemeinen Namen „Senföle“ belegten Ester der Isothiozyansäure,  $CSNH$ , ist das Allylisothiozyanat oder Allylsenföl, das gewöhnlich schlechthin Senföl genannt wird.

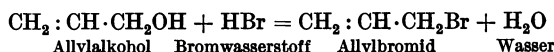


Zu seiner künstlichen Darstellung geht man meist von Allyljodid oder Allylbromid aus.

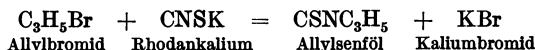
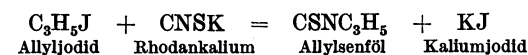
Die Herstellung des Allyljodids geschieht am besten in der Weise, daß man in ein Gemisch von 6 T. Jod und 10 T. Glycerin nach und nach vorsichtig 2 T. gelben Phosphor einträgt. Die Reaktion ist sehr heftig und erfolgt oft unter Feuererscheinung, weshalb es zweckmäßig ist, die Luft im Apparat vorher durch Kohlendioxyd zu verdrängen. Ein Überschuß von Jod und Phosphor ist zu vermeiden, weil sich Allyljodid mit Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Jod und Propylen zersetzt.



Allylbromid erhält man aus Allylalkohol, Kaliumbromid und Schwefelsäure. Das Kaliumbromid wird mit der zu gleichen Teilen mit Wasser verdünnten Schwefelsäure übergossen und unter Erhitzen Allylalkohol zugetropft.

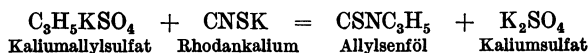


Für die Gewinnung des Senföls erwärmt man das betreffende Halogenallyl bei Wasserbadtemperatur so lange mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium (Kaliumthiozyanid), bis keine Abscheidung von Halogensalz mehr stattfindet. Es entsteht dabei zunächst Rhodanallyl (Allylthiozyanid), das sich aber in der Wärme schnell in das isomere Senföl umlagert.



Nach beendeter Reaktion wird das Senföl entweder durch Zusatz von Wasser abgeschieden, getrocknet und rektifiziert, oder man beginnt sofort mit der Destillation, wobei zunächst der Alkohol und dann das Senföl übergeht.

Eine weitere Darstellung ist die, daß man ein allylschwefelsaures Salz mit einer äquivalenten Menge Rhodankalium der trockenen Destillation unterwirft:



Allylschwefelsäure wird, ähnlich wie Äthylschwefelsäure, durch vorsichtiges Zusammenmischen von Allylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt.

Auch in der Natur kommt Senföl vor, allerdings nicht fertig gebildet, sondern in Form eines Glykosids, das den Namen Sinigrin führt und aus myronsaurem Kali besteht. Es findet sich in verschiedenen Pflanzenteilen einiger Kreuziferen, von denen *Alliaria officinalis* Andr. *Cochlearia Armoracia* L., *Thlaspi arvense* L., vor allem aber die Senfpflanzen, *Brassica nigra* Koch (*Sinapis nigra* L., schwarzer Senf) und *B. juncea* Hooker fil. et Thomson (*S. juncea* L., Sareptasenf), erwähnt sein mögen.

Die Samen dieser beiden Senfarten dienen als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des natürlichen Senföls. Sie werden zu diesem Zweck gemahlen, durch Pressen unter hydraulischem Druck vom fetten Öl, das als Speiseöl benutzt werden kann, befreit, und die wieder zerkleinerten Preßkuchen mit etwa der fünffachen Menge lauwarmen Wassers angerührt und einige Zeit stehen gelassen. Hierbei geht das Sinigrin (Kaliummyronat) in Lösung und wird durch das ebenfalls in den Senfsamen enthaltene Myrosin in Senföl, Traubenzucker (Rechts-Glukose) und Kaliumbisulfat gespalten. Das entstandene Senföl wird mit Wasserdampf überdestilliert. Die Ausbeute beträgt 0,5 bis über 1 Prozent des ursprünglichen Samens.

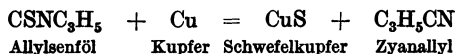
Myrosin ist ein Eiweißkörper, der dem Emulsin der Mandeln entspricht. Die Senfölerzeugung ist also gleichsam ein Gärungsakt, bei dem das Myrosin die Stelle des Ferments einnimmt und die Myronsäure das Gärungsmaterial liefert.



Bei einer Einwirkungstemperatur von 0° entstehen gleichzeitig geringe Mengen von dem isomeren Rhodanallyl,  $\text{CNSC}_3\text{H}_5$ , während oberhalb 70° überhaupt keine Gärung stattfindet, da das Myrosin dann koaguliert und unwirksam wird. Ebenso wird wenig oder gar kein Öl gebildet, wenn der Senfsamen zu alt oder nicht genügend gepulvert ist, oder wenn man den Senf-

brei lange Zeit in metallenen Gefäßen mazeriert. Auch Alkalien und Säuren vermindern die Ölausbeute.

Kupferne Destillierblasen müssen immer verzinkt sein, da metallisches Kupfer zersetzend auf Senföl einwirkt:



Selbst Zinn soll bisweilen eine geringe teilweise Zersetzung des Senföls herbeiführen, wobei Schwefel, Zyanallyl und etwas Schwefelkohlenstoff auftreten. Kleine Mengen von letzterem sind im Senföl auch stets nachweisbar. Die Gegenwart von Zyanallyl und Schwefelkohlenstoff wird andererseits auch auf noch nicht geklärte Nebenreaktionen bei der Bildung des Senföls zurückgeführt.

Aus dem Samen des weißen Senfs (*Sinapis alba* L.) wird durch Zerlegung des darin enthaltenen Glykosids Sinalbin ein nicht flüchtiges Senföl, das Paraoxybenzylsenföl, erhalten.

**Eigenschaften.** Sowohl das natürliche destillierte, wie das synthetisch hergestellte oder künstliche ätherische Senföl ist ein klares, dünnflüssiges, farbloses bis gelbliches, das Licht stark brechendes, optisch inaktives flüchtiges Öl, das einen sehr starken, reizenden Geruch hat, in einiger Entfernung schon die Augen zu Tränen reizt und auf die Haut schnell heftig brennend und blasenziehend wirkt. Es reagiert gegen feuchtes Lackmuspapier neutral und siedet um 150° herum.

Es löst sich in etwa 500—1000 T. Wasser, in 7—8 Volumen und mehr 70prozentigen und in 0,5 Volumen und mehr 90 prozentigen Alkohols und ist in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol, Äther, Amylalkohol, Benzol, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mischbar. Das spez. Gewicht des künstlichen Senföls liegt bei 15°/15° zwischen 1,020 und 1,025 (= 1,015 bis 1,020 bei 20°/4°), das des natürlichen zwischen 1,014 und 1,025. Das synthetisch dargestellte Senföl enthält, ebenso wie das natürliche, stets geringe Mengen Schwefelkohlenstoff (s. o.). Bei längerer Aufbewahrung wird es dunkler an Farbe. Unter dem Einfluß von Licht und Luft färbt sich Senföl allmählich rötlichbraun unter gleichzeitiger Abscheidung eines schmutzig orangegelben Belags. Dieser ist nach H. Kunz-Krause<sup>1)</sup> kein einheitlicher Körper, sondern besteht im wesentlichen aus Allylaminsulfat, (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, und Pseudosulfozyan (C<sub>3</sub>HS<sub>3</sub>N<sub>3</sub>), neben denen dann noch wahrscheinlich kleine Mengen von Xanthogensäureabkömmlingen, Isopersulfozyansäure und allylsubstituiertem Harnstoff zugegen sind.

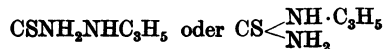
**Chemie.** Beim Schütteln mit dem 1½—2fachen Vol. reiner Schwefelsäure löst sich Senföl unter Selbsterwärmung und unter stürmischer Entwicklung von Kohlenoxysulfid (COS) und Schwefeldioxyd zu einer farblosen oder gelblichen, klaren Flüssigkeit, die das Sulfat des Allylamins (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>) enthält.

Mit konzentrierter Salpetersäure geschüttelt, entstehen unter heftiger Reaktion Ameisensäure, Oxalsäure und harzige Produkte (Nitrosinapylsäure).

Mit konzentrierter Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt das Allylsenföl in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, die entweichen, und in Allylamin (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>).

Mit alkoholischer Kalilauge entsteht Allylmonothiokarbaminsäure-Äthylester (CS<math>\begin{array}{l} \text{NHC}\_3\text{H}\_5 \\ \text{OC}\_2\text{H}\_5 \end{array}>, Allylmonothiourethan), eine lauchartig riechende, ölige, bei 215° siedende Flüssigkeit. Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen des Senföls mit Alkohol auf 100° sowie bei längerem Aufbewahren von Senfspiritus, weshalb es ratsam ist, hiervon nie größere Mengen vorrätig zu halten.

Durch Einwirkung von Ammoniak schwindet allmählich der Senfölggeruch, und es bildet sich das bei 74° schmelzende Thiosinamin, auch Allylsulfokarbamid, Allylsulfoharnstoff, Allylschwefelharnstoff, Allylthioharnstoff genannt. Die Formel dieser Verbindung ist



Thiosinamin hat einen schwach lauchartigen Geruch, bitteren Geschmack und kristallisiert in rhombischen Prismen oder faserigen Kristallen, die sich in Wasser, Weingeist und Äther lösen.

Schwermetalle, wie Kupfer, Zinn, Silber usw., mit Senföl in Berührung, wirken allmählich zersetzend ein, indem sie dem Senföl Schwefel entziehen und die Bildung von Allyl-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. Bd. 259, S. 16. 1921.

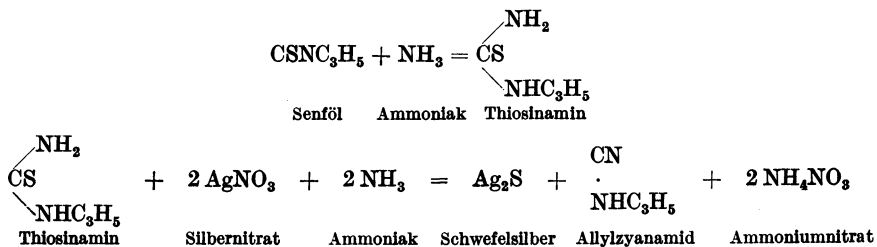
zyanid, Zyanallyl ( $C_3H_5CN$ ) veranlassen. Darauf gründet sich die quantitative Bestimmung des Senföls.

**Prüfung.** Die Prüfung erstreckt sich auf die Bestimmung 1. des spez. Gewichtes, 2. der Löslichkeit, 3. des Gehaltes an Senföl.

Zur Gehaltsbestimmung ist zu bemerken, daß das Arzneibuch jetzt zweckmäßigerweise 1 g Senföl mit Weingeist auf 50 ccm auffüllen und davon 5 ccm nehmen läßt, die dann genau 0,1 g Senföl entsprechen. Das erleichtert die Berechnung, denn bei der bisherigen Vorschrift (1 g Senföl + 49 g Weingeist) mußte auch das spez. Gewicht dieser alkoholischen Lösung bestimmt werden, um festzustellen, wieviel Gramm Senföl in 5 ccm Lösung enthalten waren.

In dem zur Titration verwendeten Filtrat (50 ccm) kommen für die Berechnung das Senföl aus 2,5 ccm der weingeistigen Lösung, also 0,05 Gramm und 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung in Betracht. Werden zum Zurücktiteren des nicht gebundenen Silbernitrats 15,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung gebraucht, so sind  $25 - 15,2 = 9,8$  ccm Silbernitratlösung mit dem Senföl in Reaktion getreten. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,004956 g Isothiozyanallyl, 9,8 ccm also  $9,8 \times 0,004956 = 0,0485688$  g Isothiozyanallyl. Diese sind in 0,05 g des untersuchten Senföls enthalten, mithin beträgt der Prozentgehalt  $2000 \times 0,0485688 = 97,1376$  Isothiozyanallyl.

Bei der Umsetzung spielen sich die folgenden Prozesse ab:



Hiernach entsprechen 99,12 g Allylsenföl 339,78 g Silbernitrat. Die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung enthält nun in 1 ccm 0,016989 g Silbernitrat, eine Menge, die nach den soeben angeführten Zahlen 0,004956 g Allylsenföl äquivalent ist.

**Aufbewahrung.** Ätherisches Senföl bedarf wegen seiner Flüchtigkeit und seiner sehr stark reizenden Dämpfe einer sorgfältigen Aufbewahrung. Im Handverkauf darf es nicht abgegeben werden. Zweckmäßig sind für die Aufbewahrung kleine und starkwandige Flaschen von gelbem Glase. Licht und Luft sind möglichst abzuhalten und eine Zertrümmerung, ein Fallenlassen der Gefäße vermeide man, da Senföldämpfe den Lungen sehr gefährlich sind.

**Anwendung.** Das reine Senföl wird wegen seiner furchtbar scharfen Wirkung auf Haut und Schleimhäute nicht mehr benutzt, sondern nur in Form des Spiritus Sinapis verwendet (Hautreizmittel).

## Oleum Terebinthinae — Terpentinöl.

Syn.: Terpentinspiritus.

Das ätherische Öl der Terpentine verschiedener Pinus-Arten.

Terpentinöl ist eine farblose oder schwach gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und scharfem, kratzendem Geschmack. Es ist optisch aktiv, je nach Herkunft rechts- oder linksdrehend ( $\alpha_D^{20} = +15^\circ$  bis  $-40^\circ$ ).

Dichte 0,855 bis 0,872.

Werden 50 ccm Terpentinöl destilliert, so müssen zwischen  $155^\circ$  und  $165^\circ$  mindestens 40 ccm übergehen. Unterhalb  $150^\circ$  dürfen bei der Destillation keine Anteile übergehen.

1 ccm Terpentinöl muß sich in 12 ccm 90prozentigem Alkohol klar lösen (Mineralöle, fremde Kohlenwasserstoffe). Übergießt man ein erbsengroßes Stück Kaliumhydroxyd in einem Probierrohr mit 3 ccm frisch destilliertem Terpentinöl, so darf nach 4 Stunden weder das Kaliumhydroxyd noch die Flüssigkeit gelbbraun oder braun gefärbt sein (Kienöle).

Wird 1 g Terpentinöl 2 Stunden lang in einer flachen Porzellschale auf dem Wasserbad erhitzt, so darf der Rückstand höchstens 0,03 g betragen (Terpentin, Mineralöle, Kopalöle).

Geändert ist die Angabe der Löslichkeit in Weingeist. Neu sind die Prüfungen auf Kienöl, Terpentin, Mineralöle, Kopalöle.

## Oleum Terebinthinae rectificatum

### Gereinigtes Terpentinöl.

Terpentinöl . . . . .	1 Teil
Kalkwasser . . . . .	3 Teile.

Das Terpentinöl wird mit dem auf etwa 50° erwärmten Kalkwasser 10 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt, die vom Kalkwasser abgehobene Flüssigkeit durch ein trockenes Filter filtriert und destilliert. Die von 155° bis 162° übergehenden, klaren Anteile werden gesammelt.

Gereinigtes Terpentinöl ist eine farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und scharfem, kratzendem Geschmacke.

Dichte 0,855 bis 0,865.

1 ccm durch Schütteln mit getrocknetem Natriumsulfat von einem etwaigen Wassergehalte befreites gereinigtes Terpentinöl muß sich in 5 ccm Petroläther klar lösen; nach weiterem Zusatz von Petroläther muß die Lösung klar bleiben (verharztes Öl, Kienöl). Übergießt man ein erbsengroßes Stück Kaliumhydroxyd in einem Probierrohr mit 3 ccm gereinigtem Terpentinöl, so darf nach 4 Stunden weder das Kaliumhydroxyd noch die Flüssigkeit gelbbraun oder braun gefärbt sein (Kienöl). Löst man 2,5 g gereinigtes Terpentinöl in 20 ccm absolutem Alkohol, so dürfen nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung höchstens 0,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Färbung verbraucht werden.

Werden 2 g gereinigtes Terpentinöl 2 Stunden lang in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbad erhitzt, so darf der Rückstand höchstens 0,005 g betragen (Terpentin, Mineralöle, Kopalöl).

*Die Herstellungsweise wurde geändert. Neu ist die Forderung der Löslichkeit in Petroläther und die anderen Prüfungen auf Kienöl, Mineralöle und Kopalöl. Neu ist auch die Begrenzung der sauren Reaktion.*

**Geschichtliches.** Terpentinöl scheint schon von den alten Griechen und Römern gebraucht worden zu sein. Im Mittelalter, nach der Entdeckung der Spiritusfabrikation, bezeichnete man das Terpentinöl als Spiritus Terebinthinae. Erst im Jahre 1818 unterwarf es Houton-Labillardière einer Analyse, auf Grund deren es von diesem Chemiker als ein Kohlenwasserstoff erkannt wurde.

Die eingehendere Erforschung der Verbindungen und Umwandlungsprodukte des Pinens, die Aufklärung seiner Beziehungen zu den anderen Terpenen, sowie die Ermittlung der chemischen Konstitution verdanken wir den klassischen Untersuchungen O. Wallachs.

**Herkunft und Handelsorten des Terpentinöls.** Für den pharmazeutischen Gebrauch kommen fast ausschließlich das amerikanische, das französische und das spanische Terpentinöl in Betracht.

1. Das amerikanische Terpentinöl wird hauptsächlich aus dem Terpentin von *Pinus palustris* Miller (Longleaf pine oder Southern pitch pine), *P. heterophylla* (Elliot) Sudworth (Cuban pine, Swamp pine, Slash pine), *P. echinata* Miller (Shortleaf yellow pine) und *P. ponderosa* Douglas (Western yellow pine) durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Das Hauptproduktionsgebiet befindet sich im südöstlichen Teil von Nordamerika, und zwar vor allem in den Staaten Florida, Georgia und Alabama, ferner in Louisiana, Mississippi und Texas. Früher stand Karolina an erster Stelle, sein Kiefernbestand ist aber jetzt fast völlig erschöpft.

Die 15—20 Barrels haltende, kupferne Destillierblase steht auf einem gemauerten Herd und ist mit einer in einem Wasserfaß befindlichen Kühlschlange verbunden. Die mit Terpentin und Wasser gefüllte Blase wird durch direktes Feuer geheizt. Während des Destillierens wird in einem ununterbrochenen dünnen Strahl Wasser in die Blase geleitet, bis die Destillation beendet ist. 5 Barrels Rohterpentin geben auf diese Weise 1 Barrel Terpentinöl (1 Barrel = ca. 160 Liter). Der Destillationsrückstand kommt als Kolophonium in den Handel.

Amerikanisches Terpentinöl hat bei 15°/15° gewöhnlich ein spezifisches Gewicht von 0,861 bis 0,870, es kommen aber leichtere und schwerere Öle vor (0,858—0,877). Die Ebene des polarisierten Lichts wird meist nach rechts (bis + 15°, ausnahmsweise bis + 30°) abgelenkt, doch wird auch manchmal Linksdrehung beobachtet. Es hängt dies damit zusammen, daß die Terpentine der oben genannten Pinusarten Öle von verschiedener Drehungsrichtung geben, beim Einsammeln aber unterschiedslos zusammenkommen. Das bedingt natürlich eine wechselnde Drehung des amerikanischen Terpentinöls, doch überwiegt im allgemeinen die Rechtsdrehung, weil *Pinus palustris* fast stets vorherrscht und ein rechtsdrehendes Öl liefert. Die Siedetemperatur liegt zwischen 155 und 170°, der größte Teil des Öls geht bis 165° über.

2. Französisches Terpentingöl ist das Wasserdampfdestillat des Terpentins der Seestrandkiefer, *Pinus pinaster* Solander (*Pinus maritima* Poiré). Diese Kiefernart ist in den nördlichen Küstenländern des westlichen Mittelmeergebietes weit verbreitet und bildet zwischen Bordeaux und Bayonne, den Hauptzentren der französischen Terpentingölproduktion, ausgedehnte Waldungen. Die Ölgewinnung erfolgt meist ebenfalls in ganz einfacher Weise, doch kommt schon vielfach an Stelle der primitiven Wasserdestillation die mit Dampf zur Anwendung. Spezifisches Gewicht und Siedeverhalten stimmen im allgemeinen mit denen des amerikanischen Öls überein, dagegen unterscheidet es sich von diesem durch die ziemlich starke Linksdrehung ( $\alpha_D$  — 29 bis — 35°) und weist auch einen feineren, etwas an Wacholder erinnernden Geruch auf.

3. Spanisches Terpentingöl stammt in der Hauptsache gleichfalls von *Pinus pinaster* Solander und stimmt daher in seinen Eigenschaften mit dem französischen Terpentingöl überein. Es ist seit einer Reihe von Jahren ein ziemlich bedeutender Handelsartikel geworden.

Außer diesen Hauptsorten mögen noch die folgenden angeführt sein:

4. Griechisches Terpentingöl hat neuerdings an Bedeutung zugenommen. Zur Verarbeitung kommt hier der Terpentingöl der Aleppoöhre, *Pinus halepensis* Miller. Es zeichnet sich durch starke Rechtsdrehung aus,  $\alpha_D$  + 34 bis + 41°. Spezifisches Gewicht bei 15°/15° 0,860 bis 0,866. Dieselbe Stammpflanze hat

5. Algerisches Terpentingöl, woraus sich seine Übereinstimmung mit dem griechischen Öl ergibt.

6. Österreichisches (Neustädter) Terpentingöl wird in Niederösterreich aus dem Terpentingöl der Schwarzkiefer, *Pinus Laricio* Poiré, gewonnen. Das spezifische Gewicht wird zu 0,863—0,867 (15°/15°), die Drehung zu — 36 bis — 39° angegeben.

7. Edeltannenterpentingöl (Straßburger Terpentingöl) zeichnet sich durch einen besonders feinen Geruch aus. Es hat bei 15°/15° ein spezifisches Gewicht von 0,860—0,870 und ist linksdrehend ( $\alpha_D$  etwa — 7 bis — 13°). Bei der Destillation aus dem Ladenburgkolben gehen um 70 Prozent herum zwischen 160 und 170° über. Der Ölgehalt des Terpentins beträgt ungefähr 25—30 Prozent.

8. Lärchen-Terpentingöl (Venetianisches Terpentingöl) ist zu etwa 10—20 Prozent im Terpentingöl von *Larix decidua* Miller enthalten. Es ist ebenfalls von sehr angenehmem Geruch. Spezifisches Gewicht bei 15°/15° 0,865—0,878,  $\alpha_D$  — 8 bis — 11°. Es siedet größtenteils von 157 bis 168°.

9. Indisches Terpentingöl, aus dem Terpentingöl der im Himalaya ausgedehnte Wälder bildenden *Pinus longifolia* Roxburgh, ist schwach rechts- oder linksdrehend ( $\alpha_D$  etwa + 3 bis — 2°) und hat bei 15°/15° ein spezifisches Gewicht von 0,866—0,873. Es beginnt erst oberhalb 165° zu sieden und enthält, abweichend von den übrigen Terpentingölen, als Hauptbestandteil ein bizyklisches, Karen genanntes Terpen (Siedepunkt 170°,  $d$  15°/15° 0,8668,  $\alpha_D$  etwa + 8°), aber nur wenig Pinen. Das Öl ist von angenehmem, etwas süßlichem Geruch.

Außerdem werden in Indien noch *Pinus excelsa* Wallich und *P. Khasya* Royle gearzt, die mehr oder weniger pinenreiche Öle geben.

10. Deutsches Terpentingöl. Als mit dem Weltkrieg die Zufuhren an Terpentingöl mehr und mehr ausblieben, hat man auch in Deutschland umfangreiche Versuche mit der Harzgewinnung unternommen, die, besonders soweit es sich um die Kiefernharznutzung handelt, recht beachtenswert sind. Bedeutung für den Handel hat die Produktion aber noch nicht erlangt.

11. Das im östlichen Deutschland sowie in Rußland und Schweden bei der trocknen Destillation der harzreichen Wurzelstöcke der Kiefer, *Pinus silvestris* L. (Weißkiefer), als Nebenprodukt gewonnene Kienöl hat einen von der Darstellung herrührenden brenzlichen Geruch, der dem Öle auch durch Rektifikation über Kalkmilch nicht genommen werden kann und es gegenüber Terpentingöl minderwertig macht. Spez. Gew. 0,860—0,875 (15°/15°), optische Drehung rechts (+ 4 bis + 24°). In der Zusammensetzung unterscheidet sich Kienöl von Terpentingöl hauptsächlich durch seinen Gehalt an dem bei 173—175° siedenden Sylvestren ( $C_{10}H_{16}$ ).

Die für Kienöl bisweilen gebrauchte Bezeichnung „Terpentingöl“ ist nicht gerechtfertigt, da hierunter ausschließlich Wasserdampfdestillate aus Terpentingöl verstanden werden. Dasselbe gilt von den bei der Zellstofffabrikation aus Nadelhölzern als Nebenprodukte abfallenden Sulfit- bzw. Sulfatterpentingölen. Auch die sogenannten Holzterpentingöle, die durch Destillation der Kiefernstümpfe mit Wasserdampf oder auch durch Extraktion derselben mit einem flüchtigen Lösungsmittel erhalten werden, gehören hierher. Alle diese Produkte sind vom pharmazeutischen Gebrauch ausgeschlossen, weil sie, ganz abgesehen von der Gewinnungsart, in

Eigenschaften und Zusammensetzung mehr oder weniger stark vom eigentlichen Terpentingöl abweichen. Sie seien deshalb hier auch nur genannt.

Schließlich sollen noch die bekanntesten Koniferendestillate ganz kurz Erwähnung finden.

Edeltannenzapfenöl (*Oleum Templinum*, oft auch fälschlich *Ol. Pini silvestris* genannt) wird aus den einjährigen Zapfen der Edeltanne, *Abies alba* Miller, durch Dampfdestillation gewonnen. Farblos, im Geruch etwas an Zitronen und Pomeranzen erinnernd. Spez. Gewicht ( $15^{\circ}/15^{\circ}$ ) 0,851—0,870. Stark linksdrehend,  $\alpha_D$  — 60 bis — 84°. Hauptbestandteil: Links-Limonen.

Edeltannennadelöl, aus den Nadeln und Zweigspitzen der Edeltanne. Farblose, balsamisch riechende Flüssigkeit. Spez. Gewicht ( $15^{\circ}/15^{\circ}$ ) 0,867—0,886,  $\alpha_D$  — 34 bis — 60°. Bestandteile: Links- $\alpha$ -Pinen, Links-Limonen, Links-Bornylazetat (4,5—11 Prozent), Laurinaldehyd und Sesquiterpen.

Latschenkieferöl oder Krummholzöl, *Oleum Pini pumilionis*, aus den Nadeln und jüngeren Zweigspitzen von *Pinus pumilio* Haenke (*P. montana* Miller). Farblos oder blaßgelb, von angenehmem, kräftig balsamischem Geruch. Spez. Gewicht ( $15^{\circ}/15^{\circ}$ ) 0,860—0,875,  $\alpha_D$  — 4° bis — 15°. Enthält Links- $\alpha$ -Pinen, Links-Phellandren, Karen, Bornylazetat (3—8 Prozent) und Kadinen.

Sylvestren gehört nach neueren Untersuchungen nicht zu den Bestandteilen des Latschenkieferöls. Seine vermeintliche Anwesenheit ist darauf zurückzuführen, daß der Nachweis durch Überführung in das Dichlorhydrat erfolgte, und daß hierbei das ursprünglich vorhandene Karen durch Umlagerung in das isomere Sylvestren übergegangen war.

Kiefernadelöl, *Oleum Pini silvestris*, wird aus den Nadeln und jüngeren Zweigen der Kiefer oder Föhre, *Pinus silvestris* L., gewonnen. Farblos oder gelblich, von balsamischem Geruch. Spez. Gewicht ( $15^{\circ}/15^{\circ}$ ) 0,865—0,886,  $\alpha_D$  rechts, bis + 13°, ausnahmsweise schwach links. Nachgewiesene Bestandteile: Rechts- $\alpha$ -Pinen, Dipenten (?), Rechts-Sylvestren (wahrscheinlich als Umwandlungsprodukt von Karen, siehe Latschenkieferöl), Bornylazetat (1—5 Prozent) und Kadinen.

Sibirisches Fichtennadelöl. Aus den Nadeln und Zweigspitzen der sibirischen Edeltanne, *Abies sibirica* Ledebour. Farblos, von besonders kräftigem Aroma. Spez. Gewicht ( $15^{\circ}/15^{\circ}$ ) 0,905—0,925,  $\alpha_D$  — 37 bis — 43°. Es enthält Santen ( $C_9H_{14}$ ), Links- $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen (Nopinen), Links-Kamphen Dipenten, Rechts-Phellandren, Bisabolen, Borneol und als charakteristischen Bestandteil Links-Bornylazetat (29—40 Prozent).

**Zusammensetzung.** Terpentingöl besteht zum allergrößten Teil aus  $\alpha$ -Pinen, daneben enthält es geringe Mengen von  $\beta$ -Pinen (Nopinen<sup>1)</sup>, Dipenten, Sesquiterpen und wahrscheinlich auch Kamphen. Ein öfter vorhandener Bestandteil ist ferner Sobrerol (Pinolhydrat,  $C_{10}H_{18}O_2$ ), das durch Oxydation des Pinens entsteht und aus altem Terpentingöl zuweilen auskristallisiert.

$\alpha$ -Pinen (kurzweg Pinen genannt) ist eines der verbreitetsten und am längsten bekannten Terpene. Sein überaus häufiges Vorkommen in Pflanzenteilen und seine außerordentliche Umwandlungsfähigkeit legen den Gedanken nahe, daß Pinen als Ursprungssubstanz nicht nur vieler anderer Terpene, sondern auch einer ganzen Reihe sauerstoffhaltiger, in ätherischen Ölen anzutreffender Derivate derselben anzusehen ist. Französisches und spanisches Terpentingöl enthalten hauptsächlich Links- $\alpha$ -Pinen, amerikanisches und besonders griechisches Terpentingöl dagegen vorwiegend die rechtsdrehende Modifikation.  $\alpha$ -Pinen siedet bei 155° und hat ein spez. Gewicht von 0,8634 ( $15^{\circ}/15^{\circ}$ ). Von Wichtigkeit ist der chemische Nachweis des Pinens, weil es dadurch möglich ist, Verfälschungen mit Terpentingöl bei solchen Ölen festzustellen, die an und für sich kein Pinen enthalten. Man benutzt dazu die Nitrosochloridverbindung  $C_{10}H_{16}NOCl$ . Sie entsteht, wenn man in ein gut abgekühltes Gemisch (Kältemischung!) von je 5 g Pinen, Amylnitrit (oder Äthylnitrit) und Eisessig nach und nach 1,5 ccm rohe Salzsäure einträgt. Das nach einiger Zeit kristallinisch sich ausscheidende Pinennitrosochlorid wird zur besseren Charakterisierung in das bei 118—119° schmelzende Pinen-Nitrolpiperidin,  $C_{10}H_{16}NONC_3H_7$ , oder in das Pinen-Nitrolbenzylamin,  $C_{10}H_{16}NONHCH_2C_6H_5$  (Schmelzpunkt 122—123°) übergeführt. Zu diesem Zwecke erwärmt man die alkoholische Lösung des Pinennitrosochlorids mit einem Überschuß von Piperidin oder Benzylamin und kristallisiert das durch Wasserzusatz ausgefällte Produkt aus Alkohol um.

Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert unter geeigneten Bedingungen eine einbasische, Pinonsäure genannte Ketonsäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ . Sie dient ebenfalls zum Nachweis des Pinens,

<sup>1)</sup> Nur die von der Seestrandkiefer stammenden französischen und spanischen Terpentingöle sind verhältnismäßig reich an  $\beta$ -Pinen.

vorzugsweise dann, wenn es sich um stärker drehende Modifikationen desselben handelt, da mit zunehmender Drehung des Pinens die Ausbeute an Nitroschlorid immer schlechter wird. Zur näheren Charakterisierung führt man die Pinonsäure in das bei 204° schmelzende Semikarbazon über.

$\beta$ -Pinen (Nopinen) siedet etwas höher (163—164°) und ist auch etwas schwerer ( $d_{15}^{15}$  0,873) als  $\alpha$ -Pinen. Es gibt kein kristallisiertes Nitroschlorid. Zu seinem Nachweis benutzt man die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehende, bei 126—127° schmelzende Nopinsäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ . Sie ist durch ein schwer lösliches Natriumsalz ausgezeichnet, was ihre Isolierung erleichtert.

Läßt man  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Pinen mit Wasser bei Gegenwart von etwas Säure an der Luft stehen, so nimmt es drei Moleküle Wasser auf unter Bildung des schön kristallisierenden Terpinhydrats  $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ .

**Eigenschaften.** Gutes Terpentinöl ist dünnflüssig, farblos oder wenig gelblich und klar. Beim Destillieren geht die Hauptmenge zwischen 155° und 165° über. Im Rückstande verbleibt eine dickflüssige, gelbbraune, nach Kolophonium riechende Masse. Das spez. Gewicht der Handelsterpentinöle schwankt zwischen 0,858 und 0,877 ( $15^\circ/15^\circ$ ), die optische Drehung zwischen — 35 und + 41°. Das Arzneibuch verlangt für eine Temperatur von  $20^\circ/4^\circ$  ein spez. Gewicht von 0,855—0,872 und gibt als Grenzwerte für die Drehung + 15° und — 40° an. An der Luft verdunstet Terpentinöl schnell.

Bei schlechter Aufbewahrung nimmt es Sauerstoff aus der Luft auf, besonders energisch im Lichte, wird dickflüssig, wobei sich sein spez. Gewicht bedeutend erhöht, und reagiert stark sauer. Ein solches Öl enthält Ameisensäure, Essigsäure, Wasserstoffsperoxyd und ein superoxydartiges Oxydationsprodukt von der Formel  $C_{10}H_{16}O_4$ . Ozon ist jedoch nicht vorhanden.

Die Löslichkeit des Terpentinöls in Alkohol ist je nach seinem Alter verschieden, gewöhnlich sind zur Lösung 5—7 Vol. 90prozentigen Alkohols erforderlich. Altes, verharztes Öl löst sich leichter auf als frisches.

Das rektifizierte Terpentinöl, das für den innerlichen Gebrauch bestimmt ist, ist vollkommen farblos, sehr dünnflüssig und reagiert nicht sauer. Sein spez. Gewicht ist etwas niedriger als das des nicht rektifizierten Öles. Es zeigt ungefähr dieselbe Löslichkeit wie das rohe Öl, hat bei  $15^\circ/15^\circ$  ein spez. Gewicht von 0,860—0,870 (= 0,855—0,865 bei  $20^\circ/4^\circ$ ) und geht zwischen 155° und 162° nahezu vollständig über. Der zulässige Gehalt an freier Säure ist jetzt genau angegeben.

Das Arzneibuch prüft in der Weise, daß es 2,5 g gereinigtes Terpentinöl in 20 ccm absolutem Alkohol lösen und die Lösung unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit  $1/10$ -Normal-Kalilauge titrieren läßt. Bis zum Eintritt bleibender Rotfärbung dürfen nicht mehr als 0,3 ccm Lauge verbraucht werden. Um hierbei in der Beurteilung nicht fehlzugehen, überzeuge man sich vorher davon, daß auch der verwendete Alkohol ganz neutral ist.

**Prüfung.** Als Verfälschungsmittel für Terpentinöl kommen hauptsächlich Mineralöl (Petroleum), Kienöl und Harzessenz in Frage.

Von Mineralöl finden sowohl das gewöhnliche Leuchtpetroleum als auch die niedriger (unter 150°) und höher (über 250°) siedenden Fraktionen Anwendung. Sie alle verschlechtern die Löslichkeit des Terpentinöles und beeinflussen das Siedeverhalten mehr oder weniger stark; Petroleum und die niedriger siedenden Fraktionen bewirken außerdem eine Herabsetzung des spezifischen Gewichts. Zur quantitativen Bestimmung sind verschiedene Methoden ausgearbeitet worden, von denen hier die gebräuchlichsten kurz erwähnt sein mögen. Nach Burton versetzt man das stark gekühlte Öl tropfenweise mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure, wobei die Terpene zerstört werden und das Mineralöl zurückbleibt. Herzfeld<sup>1)</sup> sowie Marcussou und Winterfeld<sup>2)</sup> haben für diesen Zweck besondere Apparate konstruiert, die ein bequemeres Arbeiten ermöglichen und so eingerichtet sind, daß man nach beendeter Reaktion das Volumen des nicht angegriffenen Ölteils ablesen kann. Armstrong verwendet an Stelle von Salpetersäure starke Schwefelsäure, ein Verfahren, das Herzfeld dadurch verbesserte, daß er auf die Behandlung des Öles mit konzentrierter Schwefelsäure eine zweite mit rauchender folgen ließ. Eine genaue Anweisung über die Ausführung dieser Bestimmungsart haben später Eibner und Hue<sup>3)</sup> gegeben. Auch Ausschütteln des Terpentinöles mit dem dreifachen Volumen Anilin, worin sich Petroleum nicht löst, ist empfohlen worden. Die Methode hat zwar den Vor-

<sup>1)</sup> Ch. Z. Bd. 1, S. 258. 1903.

<sup>2)</sup> Ch.-Ztg. Bd. 33, S. 987. 1909.

<sup>3)</sup> Ch.-Ztg. Bd. 34, S. 643, 657. 1910.

zug der Einfachheit, kann aber höchstens zur Orientierung dienen, denn maßgebende Resultate erhält man hiernach nicht; bei geringerem Petroleumgehalt versagt sie gänzlich. Die Ansichten über die Zuverlässigkeit der anderen Methoden sind übrigens auch sehr geteilt.

Auf Kienöl wird nach dem Arzneibuch in der Weise geprüft, daß ein erbsengroßes Stückchen Kaliumhydroxyd mit 3 ccm des betreffenden Öls übergossen wird. Die Anwesenheit von Kienöl verrät sich durch eine sehr bald eintretende Braunfärbung des Kalihydrats. Da verharztes Terpentinöl gleichfalls eine Bräunung verursacht, so muß das Öl vor dem Versuch rektifiziert werden. Von den sonstigen für diesen Zweck vorgeschlagenen Reaktionen sei nur noch die mit schwefliger Säure angeführt, die auch häufig zur Prüfung herangezogen wird. Sie besteht darin, daß man das Öl mit dem gleichen Volumen wässriger schwefliger Säure durchschüttelt. Reines Terpentinöl bleibt dabei farblos, kienöhlaltiges färbt sich gelblich bis gelblichgrün. Die Probe soll allerdings in solchen Fällen versagen, wo es sich um besonders gereinigtes Kienöl handelt.

Selbstverständlich wird ein Zusatz von Kienöl auch im Siedeverhalten zum Ausdruck kommen, weil die im Kienöl enthaltenen Terpene größtenteils höher sieden als die des Terpentins.

Zum Nachweis etwa zugesetzter Harzessenz (Pinolin, ein Produkt der trocknen Destillation des Kolophoniums) zerlegt man das Öl am besten in einzelne kleine Fraktionen, versetzt sie mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure, fügt etwas metallisches Zinn hinzu und erhitzt im Wasserbade. Bei Vorhandensein von Harzessenz zeigt sich eine smaragdgrüne Färbung. Auch die Halphensche Reaktion (Gelbgrünfärbung von Harzessenz nach dem Einleiten von Bromdämpfen in eine Tetrachlorkohlenstofflösung des Öles bei Gegenwart von Phenol) soll für den Nachweis von Harzessenz in Terpentinöl brauchbar sein. Das Öl wird hierfür ebenfalls in möglichst kleine Fraktionen zerlegt und mit diesen die Reaktion ausgeführt. In pinolinhaltigen Ölen tritt eine zwischen Zitronen- und Saftgelb schwankende Färbung auf, die sehr bald in Grün bis Malachitgrün umschlägt<sup>1)</sup>. Zu erwähnen ist noch, daß sich auch pinolinhaltige Terpentinöle beim Schütteln mit dem gleichen Volumen wässriger schwefliger Säure gelb bis gelbgrün färben.

Auf das Siedeverhalten ist Harzessenz unter Umständen von noch größerem Einfluß als Kienöl, indem es nicht nur höher, sondern auch niedriger siedende Anteile enthält als Terpentinöl.

Auch Fraktionen des Kampheröles (sogenanntes leichtes Kampheröl) kommen als Verfälschung des Terpentinöles vor. Für ihren Nachweis, der nicht immer einfach ist, kann man in erster Linie das Siedeverhalten zu Rate ziehen. Meist färben sie sich auch mit wässriger schwefliger Säure gelb bis gelbgrün und bräunen Kalihydrat, so daß beide Reaktionen auch hierauf anwendbar sind. Manchmal wird auch der dem Kampheröl eigentümliche Geruch zum Verräter.

Schließlich sind noch die Holz-, Sulfit- und Sulfatterpentinöle zu nennen, die ebenfalls als Verfälschung oder auch als Ersatzmittel für Terpentinöl gebraucht werden. Sie werden sich häufig schon durch den Geruch zu erkennen geben. Bei Holzterpentinöl ist er meist kienölartig, bei Sulfitterpentinöl zeigt sich der charakteristische Geruch nach Zymol, das den Hauptbestandteil dieses Öles bildet, und Sulfatterpentinöl hat besonders im rohen Zustand einen sehr unangenehmen, von Schwefelverbindungen herrührenden Geruch, der dem Öl auch nach der Reinigung meist immer noch etwas anhaftet.

Sulfitterpentinöl macht sich außerdem infolge seines starken Zymolgehalts durch Erhöhung der Siedetemperatur bemerkbar und in der Mehrzahl der Fälle gilt das auch für Holzterpentinöl, da auch dieses gewöhnlich sehr reich an hochsiedenden Bestandteilen ist.

**Anwendung.** Innerlich wird Terpentinöl gegenwärtig meist nur noch bei einzelnen, durch besonders widerwärtigen Geruch der Atmungsluft und des Auswurfes lästigen Formen von Erkrankungen der Luftwege (putride Bronchoblennorrhöe, Lungengangrän) gegeben. Die früher angenommene schmerzstillende Wirkung (Neuralgien, Gallensteinkolik) ist sehr zweifelhaft; gegen Blasenkatarrh wird es kaum mehr gebraucht. — Bei der akuten Phosphorvergiftung nimmt man nur das nicht rektifizierte Öl, da nur dieses schnell genug den noch im Magen befindlichen Phosphor oxydiert. — Die Anwendung des Terpentinöls bei Diphtherie ist obsolet. — Gegen die genannten Erkrankungen der Luftwege wendet man es auch in Form von Inhalationen an. — Äußerlich wird es in Emulsion oder Liniment als Hautreizmittel gebraucht, die „derivierende“ Wirkung wird auch durch subkutane Injektion erstrebt, wodurch ein „steriler Abszeß“ entsteht.

<sup>1)</sup> Grimaldi: Ch.-Ztg. Bd. 31, S. 1145. 1907; Bd. 34, S. 721. 1910.



Sehr zahlreich sind die Indikationen für Terpentingebrauch in der Tierheilkunde; hier wird es innerlich verwendet; Bei Katarrhen der Luftwege, der Blase, als Diuretikum, als appetitanregendes Mittel (bei Rindern), gegen Krampfkolik und als Wurmmittel. Äußerlich wird es gebraucht: als „derivierendes“ (hautreizendes) Mittel bei Rheumatismus, chronischen Muskel- und Gelenkentzündungen, Pleuritiden und Peritonitiden, als Antiparasitikum, als Desinfizienz bei schlecht heilenden Wunden. — Die Dosen für die innerliche Darreichung sind bei Rindern bis zu 200 g, bei Pferden bis 100 g, Schafen und Schweinen 5—15 g, Hunden 0,5—2,0 g.

## Oleum Thymi — Thymianöl.

Gehalt mindestens 20 Volumprozent Thymol und Karvakrol.

Das ätherische Öl der Blätter und Blüten von *Thymus vulgaris* Linné.

Thymianöl ist eine farblose, gelbliche oder schwach rötliche Flüssigkeit von stark würzigem Geruch und Geschmacke.

Dichte mindestens 0,895.

1 ccm Thymianöl muß sich in 3 ccm einer Mischung von 4 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm Wasser klar lösen.

Gehaltsbestimmung. 5 ccm Thymianöl werden im Kaffiafölbüchsen mit 50 ccm einer Mischung von 35 ccm Natronlauge und 70 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Bringt man das nicht gebundene Öl durch Nachfüllen mit der gleichen Mischung in den Hals des Fölbüchsen und läßt so lange stehen, bis sich das Öl von der wässrigen Flüssigkeit vollkommen getrennt hat, so darf die Ölschicht höchstens 4 ccm betragen, was einem Mindestgehalte von 20 Volumprozent Thymol und Karvakrol entspricht.

Außer unwesentlicher Änderung der Löslichkeit sachlich unverändert.

**Geschichtliches.** Thymian und Thymianöl sind zwar in der Heilkunde immer nur wenig gebraucht worden, finden sich aber trotzdem vom 16. Jahrh. an als officinell in den meisten Arzneibüchern sowie in den Apotheker- und Spezereitaxen.

**Darstellung.** Der größte Teil des im Handel befindlichen Thymianöles wird in Südfrankreich und Spanien aus dem frischen Kraute der wild wachsenden, blühenden Pflanze durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. In Frankreich kommt ausschließlich *Thymus vulgaris* L. zur Verarbeitung, während in Spanien verschiedene Thymianarten destilliert zu werden scheinen, da die von dort stammenden Thymianöle manchmal mehr dem Spanisch-Hopfenöl (kretisch Dostenöl) ähneln. Die an kultivierten Pflanzen festgestellte Ölausbeute beträgt je nach der Herkunft 0,2—0,9 Prozent des frischen und 0,4—2,6 Prozent des trockenen Krautes. Deutsches Thymianöl ist für den Handel ohne Bedeutung.

**Chemie.** Der wichtigste Bestandteil des Thymianöles ist das Thymol,  $C_{10}H_{14}O$ , das von dem Öle seinen Namen erhalten hat. (Näheres siehe unter *Thymolum*). Es finden sich jedoch auch Öle, in denen an Stelle des Thymols das isomere Karvakrol,  $C_{10}H_{14}O$ , enthalten ist. In anderen sind Thymol und Karvakrol zu etwa gleichen Teilen vertreten. Letzteres scheint das Thymol stets, wenn auch manchmal nur in geringen Mengen, zu begleiten. Welche Bedingungen das Auftreten des einen oder des anderen Phenols veranlassen, ist noch nicht klar gestellt. Eine Reihe von Ölen, die im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht wurden, zeigte ganz abweichende Zusammensetzung:

Aus Frankreich und Spanien bezogene Öle enthielten in verschiedenen Fällen nur Karvakrol und kein Thymol, in anderen französischen Ölen hingegen fanden sich Thymol und Karvakrol zu gleichen Teilen vor. Getrockneter französischer Thymian lieferte ein Öl, das neben sehr viel Thymol nur wenig Karvakrol enthielt. Bei der Destillation von frischem französischem, jedoch in Deutschland kultiviertem Thymiankraute wurde ein Öl erhalten, dessen Phenol ausschließlich aus Karvakrol bestand. Aus frischem, deutschem Thymiankraut dagegen ein thymolhaltiges Öl. Außer Thymol und Karvakrol scheint noch ein drittes Phenol vorhanden zu sein, das mit Eisenchlorid eine schmutzige, grünschwarze Färbung gibt. Als weitere Bestandteile des Thymianöles sind zu nennen Zymol,  $C_{10}H_{14}$ , Links- $\alpha$ -Pinen, Linalool und Borneol.

**Eigenschaften.** Nicht rektifiziertes Thymianöl ist von schmutzig rotbrauner Farbe, rektifiziertes farblos oder gelblich bis hellbraun, von scharfem, aromatischem Geschmack und angenehm kräftigem Thymiengeruch. An der Luft und bei Lichtzutritt färbt es sich dunkler. Das spez. Gewicht ist sehr wechselnd, je nachdem das Öl aus frischem oder trockenem Kraute destilliert wurde, im Mittel etwa 0,905—0,925 ( $15^{\circ}/15^{\circ}$ ). Bei einem guten, seiner Phenole nicht

beraubten und nicht mit Terpentinzusatz destillierten Öle liegt es nicht unter 0,90 bei 15°/15° = 0,895 bei 20°/4°, meist ist es sogar beträchtlich höher. Es sind Öle mit einem spez. Gewicht bis zu 0,939 beobachtet worden. Den polarisierten Lichtstrahl lenkt Thymianöl schwach nach links ab.

Es löst sich in 1/2 Vol. 90prozentigen und in 1—3 Vol. 80prozentigen Alkohols. (Die vom Arzneibuch angegebene Mischung enthält annähernd 82 Volumprocente Alkohol).

Der Gehalt an Phenolen beträgt gewöhnlich zwischen 20 und 30 Prozent, steigt aber manchmal bis zu 45 Prozent und darüber. Öle mit weniger als 20 Prozent sind als mindestens verdächtig zurückzuweisen.

Wie bereits erwähnt, gleichen manche spanische Thymianöle mehr dem Spanisch-Hopfenöl, was eine andere botanische Abstammung wahrscheinlich macht. Solche Öle haben bei 15°/15° ein spez. Gewicht von 0,930—0,956 und sind durch hohen Kavakrolgehalt (50—74 Prozent) ausgezeichnet, während Thymol gänzlich fehlt. Die Drehung schwankt zwischen + 1° 30' und — 3°.

**Prüfung.** Als Verfälschungsmittel für Thymianöl kommen besonders Terpentinöl, leichtes Kampheröl und das bei der Darstellung von Thymol aus Ajowanöl abfallende Kohlenwasserstoffgemisch Thymen in Frage. Alle diese Zusätze erniedrigen das spez. Gewicht und verschlechtern die Löslichkeit, außerdem vermindern sie den Phenolgehalt, zu dessen Bestimmung das Arzneibuch eine genaue Vorschrift gibt. Etwa an der Glaswand haftende Ölteilchen löst man durch leichtes Beklopfen und Drehen des Kölbchens. Um festzustellen, ob die Phenole aus Thymol oder Karvakrol bestehen, trennt man die Lauge mit den gelösten Phenolen von dem oben schwimmenden Öle, filtriert sie zur Entfernung der letzten Ölteile durch ein angefeuchtetes Filter aus gehärtetem Filtrierpapier und setzt dann einen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure hinzu. Das sich abscheidende Phenol wird ausgeäthert, die ätherische Lösung in ein Abdampfschälchen gebracht, der Äther verdunstet und der Rückstand durch Einstellen des Schälchens in Eiswasser abgekühlt. Besteht das Phenol aus Thymol, so wird nach einiger Zeit, entweder von selbst oder nach Hineinwerfen eines kleinen Thymolkristalles, die ganze Masse fest; besteht es jedoch aus Karvakrol, so bleibt sie flüssig. Sind beide Phenole vorhanden, so bleibt ein Teil flüssig, während ein anderer fest wird.

Die angegebene Phenolbestimmung ist natürlich nur annähernd genau, da einesteils die Natronlauge immer geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen zurückhält, andernteils aber auch in der Schicht der Kohlenwasserstoffe eine gewisse Menge Phenole gelöst bleibt. Für die Praxis genügen aber die damit erhaltenen Resultate vollauf.

**Anwendung** s. b. Herba Thymi.

## Oleum Valerianae — Baldrianöl.

Das ätherische Öl der Wurzeln von *Valeriana officinalis* Linné, var. *angustifolia* Miquel. Baldrianöl ist eine gelbliche bis bräunliche, ziemlich bewegliche, optisch aktive ( $\alpha_D^{20} = -20^\circ$  bis  $-35^\circ$ ) Flüssigkeit von nicht unangenehmem, baldrianartigem Geruch und bitterem Geschmacke. Dichte 0,955 bis 0,999.

Säurezahl nicht über 19,6. Esterzahl 92,6 bis 137,5.

1 cem Baldrianöl muß sich in 2,5 cem einer Mischung von 4 cem absolutem Alkohol und 1 cem Wasser klar lösen oder darf nur Opaleszenz zeigen.

Zur Bestimmung der Säurezahl wird eine Lösung von 1 g Baldrianöl in 10 cem Weingeist mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und mit weingeistiger 1/2-Normal-Naflauge bis zur Rötung versetzt; hierzu dürfen höchstens 0,7 cem verbraucht werden.

Zur Bestimmung der Esterzahl wird die Mischung mit weiteren 20 cem weingeistiger 1/2-Normal-Naflauge 1 Stunde lang am Rückflußfühler auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten nach Zusatz von 1 cem Phenolphthaleinlösung mit 1/2-Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Hierzu dürfen nicht mehr als 16,7 cem und nicht weniger als 15,1 cem 1/2-Normal-Salzsäure verbraucht werden.

*Neu aufgenommen.*

**Herkunft und Gewinnung.** Das Arzneibuch gibt als Stammpflanze des Baldrianöls *Valeriana officinalis* L., var. *angustifolia* Miquel an, also nicht unsere heimische, sondern die japanische Baldrianpflanze, die in Japan *Kessō Kamokosō* genannt wird, wovon das Öl auch den Namen Kessowurzelöl hat. Es wird damit der Tatsache Rechnung getragen, daß Baldrianöl aus offizineller europäischer Wurzel schon längst kein Handelsartikel mehr ist, sondern durch

das ihm gleichwertige, aber sehr viel wohlfeilere Öl der japanischen Baldrianwurzel (Kessowurzel) ersetzt wird. Bei dem hohen Preis der europäischen Wurzel und der verhältnismäßig geringen Ölausbeute wäre es gar nicht möglich, ein mit dem japanischen Öl konkurrenzfähiges Produkt herzustellen. Dies muß vorausgeschickt werden, um die zunächst vielleicht etwas eigenartig anmutende Aufnahme dieses Öles zu erklären.

*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miq. findet sich in Japan in trocknen Wäldern und auf Hügeln. Das kurze, aufrechte Rhizom ist sehr reich bewurzelt, aber weniger stark entwickelt und dunkler an Farbe als das des europäischen Baldrians, stimmt aber sonst anatomisch mit diesem überein. Bei der Destillation mit Wasserdampf, die sowohl in Japan als auch in Europa vorgenommen wird, erhält man bis zu 8 Prozent Öl, während europäische Wurzel bestenfalls 1 Prozent, meist aber noch weniger gibt.

**Zusammensetzung.** Das japanische Baldrianöl ist ganz ähnlich zusammengesetzt wie das europäische. Von Terpenen sind darin Links- $\alpha$ -Pinen, Links-Kamphen und Dipenten nachgewiesen worden. Ferner enthält es Terpeneol,  $C_{10}H_{18}O$ , und Links-Borneol als Essig- und Isovaleriansäureester. In dem oberhalb  $280^{\circ}$  siedenden Ölanteil findet sich, neben einem noch nicht näher untersuchten blauen Öl, der Essigester eines Alkohols  $C_{14}H_{24}O_2$ , das Kessylazetat,  $CH_3COOC_{14}H_{23}O$ . Kessylazetat ist ein dickflüssiges, stark links drehendes ( $\alpha_D - 70^{\circ} 6'$ ) Öl, das bei Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt gegen  $300^{\circ}$  siedet. Der zugehörige, gleichfalls links drehende Kessylalkohol, der im Baldrianöl nur in geringer Menge frei vorkommen dürfte, ist geruchlos und kristallisiert in rhombischen Kristallen, die bei  $85^{\circ}$  schmelzen. Der Siedepunkt liegt zwischen  $300$  und  $302^{\circ}$ .

Im Vorlauf des Öles kommen Essigsäure, Valeriansäure und wahrscheinlich auch Valeraldehyd vor.

**Eigenschaften.** Baldrianöl ist von gelblicher bis bräunlicher Farbe und hat den eigenartigen, charakteristischen Geruch der Wurzel. Das spez. Gewicht liegt bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$  zwischen  $0,960$  und  $1,004$ . Für  $20^{\circ}/4^{\circ}$  gibt das Arzneibuch als Grenzwerte  $0,955$  und  $0,999$  an. Die optische Drehung ist links,  $\alpha_D - 23$  bis  $-34^{\circ} 30'$ . Etwas freie Säure ist stets vorhanden, die Säurezahl bewegt sich zwischen  $1$  und  $20$ . Mit dem Alter des Öls nimmt die Säurezahl zu, solche Öle sind aber vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Die Esterzahl beträgt zwischen  $92$  und  $138$ , nach der Azetylierung des Öles steigt sie auf  $139-166$ . Zur Lösung sind  $1-2,5$  Vol.  $80$ prozentigen Alkohols erforderlich, bei weiterem Alkoholzusatz zeigt sich bisweilen schwache Opaleszenz. Die vom Arzneibuch angegebene Mischung ( $4$  ccm absol. Alkohol +  $1$  ccm Wasser) ist etwas höherprozentig.

Das Öl aus europäischer Baldrianwurzel, das nur noch selten einmal gewonnen wird, stimmt in Geruch und Farbe mit dem vorstehenden überein, weicht aber in den Konstanten etwas ab: Spez. Gewicht bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$   $0,920-0,962$  (an Ölen aus frischen französischen Wurzeln wurde bis zu  $0,87$  herab beobachtet),  $\alpha_D - 8$  bis  $-14^{\circ}$ , Säurezahl  $5,6-50$ , Esterzahl  $50-129$ . In  $80$ prozentigem Alkohol ist es nur trübe oder auch gar nicht löslich. Kessylazetat ist in diesem Öl nicht enthalten, daher auch das niedrigere spez. Gewicht. Im übrigen ist die Zusammensetzung fast dieselbe wie die des officinellen Öles.

Mit der Zeit wird Baldrianöl dunkelbraun und dickflüssig. Es reagiert dann stark sauer und riecht wegen seines Gehalts an freier Baldriansäure sehr unangenehm.

**Anwendung** s. b. *Radix Valerianae*.

## Olea medicata — Arzneiliche Öle.

Arzneiliche Öle sind Zubereitungen, die Arzneistoffe in fetten Ölen gelöst enthalten. Sie werden durch Mischen, Lösen oder Ausziehen hergestellt.

*Sachlich unverändert.*

Arzneiliche Öle sind entweder Auszüge, wie *Oleum Hyoscyami*, oder es sind Lösungen wie *Oleum camphoratum* und *camphorat. forte* oder einfache Gemische, wie *Oleum Chloroformii*.

Arzneiliche Anwendung finden eine ganze Anzahl nicht officineller arzneilicher Öle, wie *Oleum Chamomillae*, *Absinthii*, *Arnicae*, *Hyperici*, *Mezerei*, und wie die zusammengesetzten Lebertrane mit Eisen, Jodeisen, Phosphor, Malzextrakt.

Vegetabilien, die mit Öl ausgezogen werden sollen, mazeriert man nach E. Dieterich zweckmäßig mit einem geringen Zusatz von Ammoniak zum Spiritus, dadurch werden die Kräuter besser aufgeschlossen, und wirksame Stoffe öllöslich gemacht.

## Oleum camphoratum — Kampferöl.

Gehalt 10 Prozent Kampfer.

Kampfer . . . . .	1 Teil
Olivcnöl. . . . .	9 Teile.

Der Kampfer und das Olivenöl werden in einer verschlossenen Flasche unter wiederholtem Umschütteln erwärmt, bis der Kampfer gelöst ist. Die Lösung wird filtriert.

Kampferöl ist gelb und riecht nach Kampfer.

Kampferöl muß bei 2stündigem Erhitzen in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbad annähernd den zehnten Teil seines Gewichts verlieren.

*Im wesentlichen unverändert.*

Man wird zweckmäßig dieses gewöhnliche Kampferöl durch Mischen von gleichen Teilen Olivenöl und starkem Kampferöl darstellen. Bei der Ausführung der Gehaltsbestimmung hat es sich gezeigt, daß ein einstündiges Erhitzen des Öles auf dem Wasserbade nicht ausreichend ist, weshalb vom D. A. B. 6 die Zeitdauer des Erhitzens auf zwei Stunden verlängert worden ist.

Anwendung und Wirkung siehe bei Camphora.

## Oleum camphoratum forte — Starkes Kampferöl.

Gehalt 20 Prozent Kampfer.

Kampfer . . . . .	1 Teil
Olivcnöl . . . . .	4 Teile.

Der Kampfer und das Olivenöl werden in einer verschlossenen Flasche unter wiederholtem Umschütteln erwärmt, bis der Kampfer gelöst ist. Die Lösung wird filtriert.

Starkes Kampferöl ist gelb und riecht stark nach Kampfer.

Starkes Kampferöl muß bei 3stündigem Erhitzen in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbad annähernd den fünften Teil seines Gewichts verlieren.

*Im wesentlichen unverändert.*

Man bringt den Kampfer in kleinen Stücken in eine trockene Flasche, wägt das Olivenöl dazu, verschließt die Flasche und erwärmt die Mischung so lange, bis aller Kampfer gelöst ist. Bei bisweiligem Umschütteln vollzieht sich die Lösung des Kampfers ziemlich schnell. Es ist zweckmäßig, zu den Kampferölen ein Olivenöl zu verwenden, das weitgehend von freien Fettsäuren befreit ist, da diese bei Injektionen unerwünscht sind. Um Olivenöl für diese Zwecke zu raffinieren, ist vorgeschlagen worden, es mit Weingeist säurefrei zu waschen und durch Erhitzen den gelösten Weingeist zu vertreiben. Ein anderes, zweckmäßiges Verfahren besteht darin, das Olivenöl mit 5 Prozent einer durch Lösen von 1 Teil Ätznatron in 1½ bis 2 Teilen Wasser bereiteten Natronlauge in der Wärme kräftig durchzurühren oder durchzuschütteln. Nach dem, wenn nötig durch Zugabe kleiner Mengen gesättigter Kochsalzlösung beschleunigten Absetzen, wird das klare Öl durch ein getrocknetes Filter filtriert und in ganz gefüllten Flaschen aufbewahrt.

Nach dem Absetzen der Lösung ist das Kampferöl durch ein getrocknetes Filter zu filtrieren.

Die einfache Gehaltsbestimmung, bei der wie bei Oleum camphoratum die Dauer des Erhitzens verlängert wurde, und zwar hier auf drei Stunden, erlaubt ziemlich genau den Gehalt an Kampfer zu ermitteln. Das zurückbleibende Olivenöl muß natürlich den an dieses Arzneimittel gestellten Anforderungen entsprechen.

Die Kampferöle sind einige der wenigen Arzneimittel, in denen das Olivenöl nicht durch Erdnußöl ersetzt worden ist, da diese Öle zu Einspritzungen unter die Haut Verwendung finden

## Oleum Chloroformii — Chloroformöl.

Chloroform . . . . .	1 Teil
Erdnußöl . . . . .	1 Teil

werden gemischt.

Chloroformöl ist klar, hellgelb und riecht nach Chloroform.

Bei halbständigem Erhitzen in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbade muß es die Hälfte seines Gewichts verlieren.

*Unverändert.*

Chloroformöl wird mit Erdnußöl bereitet; in der Bezeichnung der Farbe ist von dem Arzneibuch darauf Rücksicht genommen worden; es wird im Gegensatz zum D. A. B. 5 eine hellgelbe Farbe für das mit Arachisöl bereitete Chloroform gefordert.

**Anwendung.** Chloroformöl wird nur äußerlich als Einreibung gegen Rheumatismus gebraucht; die Wirkung beruht auf einer Reizung der Haut und vielleicht auf einer lokalen, schmerzstillenden Einwirkung des Chloroforms auf die sensiblen Hautnerven.

## Oleum Hyoscyami — Bilsenkrautöl.

Syn.: Oleum Hyoscyami infusum s. coctum.

Grob gepulverte Bilsenkrautblätter . . . . .	100 Teile
Weingeist . . . . .	75 Teile
Ammoniaflüssigkeit . . . . .	3 Teile
Erdnußöl . . . . .	1000 Teile.

Die Bilsenkrautblätter werden mit der Mischung von Weingeist und Ammoniaflüssigkeit durchfeuchtet und in einer gut bedeckten Schale 12 Stunden lang stehengelassen; alsdann wird das Erdnußöl hinzugefügt und die Mischung unter wiederholtem Umrühren auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Weingeistes und der Ammoniaflüssigkeit erwärmt. Darauf wird das Öl abgepreßt und nach einiger Zeit filtriert.

Bilsenkrautöl ist braungrün und riecht eigenartig nach Bilsenkraut.

Unverändert.

**Allgemeines.** Der Darstellung des Bilsenkrautöles liegt die Absicht zugrunde, die in dem Bilsenkraute enthaltenen narkotischen Alkaloide in das Öl überzuführen. Das Mazerieren mit Weingeist hat den Zweck, die Extraktivstoffe des Krautes der Einwirkung des Öles zugänglicher zu machen.

Nach E. Dieterich lösen sich allerdings die freien Alkaloide (Hyoscyamin usw.) in heißem Öl auf; da jedoch diese Alkaloide im Bilsenkraute in Form von Salzen zugegen sind, die in heißem Öle nicht löslich sind, so geht von der Gesamtmenge der in dem Kraute enthaltenen Basen nur etwa der  $\frac{1}{15}$  Teil in das Öl über.

Dieterich empfahl daher, das Bilsenkraut mit einer Mischung von Weingeist und Ammoniak zu mazerieren. Hierdurch sollten die Basen in Freiheit gesetzt werden und dann leicht in das Öl übergehen.

Nach Labiche und Suin ist der Zusatz von Ammoniak überflüssig. Der Übergang der Alkaloide in das Öl erfolgt in befriedigender Weise, wenn man das Kraut mit dem Öle so lange erhitzt, bis alles Wasser verdampft ist. Es soll unter diesen Umständen ein kleiner Teil des Öles zu freier Ölsäure verseift werden, die die Alkaloide in Lösung bringt.

**Darstellung.** Der Vorschrift des Arzneibuches ist wenig hinzuzufügen. Man erhitzt die Mischung im Dampfbade so lange, bis aller Weingeist und alles Wasser verdampft sind, was man daran erkennt, daß sich eine Probe des Krautes zwischen den Fingern leicht zerreiben läßt. Man koliert und preßt den Krautrückstand ab. Nach mehrtägigem Absetzen filtriert man durch ein vorher getrocknetes Filter. Durch den Wortlaut des Arzneibuchs: „Bilsenkrautöl ist braungrün“ ist eine Darstellung in kupfernen Kesseln, die früher üblich war, ausgeschlossen. Ein solches Öl wird immer eine schöne grüne Färbung haben. Eine Darstellung in kupfernen Gefäßen verbietet sich auch durch den Zusatz von Ammoniak.

**Aufbewahrung.** Zur Erhaltung seiner braungrünen Farbe bewahre man das Bilsenkrautöl in möglichst gefüllten Gefäßen, vor Tageslicht geschützt, auf.

**Anwendung.** Bilsenkrautöl wird als Volksmittel ziemlich häufig zu Einreibungen gegen Rheumatismus, Neuralgien, benutzt.

## Opium — Opium.

Syn.: Laudanum. Meconium.

Gehalt des bei 60° getrockneten Opiums mindestens 12 Prozent Morphin ( $C_{17}H_{19}O_5N$ , Mol.-Gew. 285,2).

Der durch Anschneiden der unreifen Früchte von *Papaver somniferum* Linné gewonnene, an der Luft eingetrocknete Milchsaft.

Opium kommt in Form verschiedener großer, runder, mehr oder weniger abgeplatteter, in Mohnblätter gehüllter, meist mit den Früchten einer Rumex-Art bestreuter Stücke in den Handel.

Die zuweilen mit helleren Körnern durchsetzten Stücke sind innen dunkelbraun und in frischem Zustand weich und zähe; mit der Zeit werden sie durch Austrocknen hart und spröde und brechen dann uneben.

Opium riecht eigenartig, betäubend und schmeckt stark bitter und etwas scharf.

Opium läßt neben strukturlosen Massen geringe Mengen von Bruchstücken der Mohnblätter und der Epidermis der Mohnfrüchte erkennen, die aus fünf- bis sechseckigen Zellen mit stark verdickten Wänden besteht und hin und wieder Spaltöffnungen zeigt.

Zur Herstellung des Pulvers sind die Opiumstücke von den Rumex-Früchten und den derben Blattrippen zu befreien, zu zerschneiden und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur zu trocknen.

Gehaltsbestimmung. Man reibt 3,5 g mittelfein gepulvertes Opium mit 3,5 ccm Wasser an, spült das Gemisch mit Wasser in ein Kölbchen und bringt es durch weiteren Wasserzusatz auf das Gewicht von 31,5 g. Das Gemisch läßt man unter häufigen Umschütteln 1 Stunde lang stehen, filtriert es durch ein trockenes Faltenfilter von 8 cm Durchmesser, setzt zu 21 g des Filtrats (= 2,44 g Opium) unter Vermeidung starken Schüttelns 1 ccm einer Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser und filtriert sofort durch ein trockenes Faltenfilter von 8 cm Durchmesser in ein Kölbchen. 18 g des Filtrats (= 2 g Opium) versetzt man unter Umschwenken mit 5 ccm Essigäther und noch 2,5 ccm der Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser. Abdann verschließt man das Kölbchen, schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang, fügt hierauf noch 10 ccm Essigäther hinzu und läßt unter zeitweiligem, leichtem Umschwenken eine Viertelstunde lang stehen. Nun bringt man zuerst die Essigätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 7 cm Durchmesser, gibt zu der im Kölbchen zurückgebliebenen wässrigen Flüssigkeit nochmals 5 ccm Essigäther, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Essigätherschicht auf das Filter. Nach dem Abfließen der ätherischen Flüssigkeit läßt man das Filter lufttrocknen werden, gießt dann die wässrige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Kristalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses sowie das Kölbchen dreimal mit je 2,5 ccm mit Äther gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Kölbchen gut ausgelaufen und das Filter vollständig abgetropft ist, trocknet man beide bei 100°, löst dann die Morphin Kristalle in 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure, gießt die Lösung in ein Kölbchen, wäscht Filter, Kölbchen und Stöpsel sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schließlich auf etwa 50 ccm. Nach Zusatz von 2 Tropfen Methylnatriumtitriert man mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlage. Hierzu dürfen höchstens 1,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 8,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Morphins erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 12 Prozent Morphin entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,02852 g Morphin, Methylnatrium als Indikator).

Werden 5 ccm der titrierten Flüssigkeit zu der Lösung eines Körnchens Kaliumferrichanid in 10 ccm Wasser, die mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt ist, gegeben, so muß die braunrote Farbe der Lösung in Blau umschlagen.

Opium darf nur zur Herstellung von Extractum Opii, Opium concentratum, Opium pulveratum, Tinctura Opii crocata und Tinctura Opii simplex verwendet werden. Wird Opium als Bestandteil einer Arznei verwendet, so ist Opiumpulver zu verwenden.

#### **Vorsichtig aufzubewahren.**

*Als Herkunftsland war bisher Kleinasien angegeben: nunmehr ist Opium jeder Provenienz zugelassen, wenn es den Anforderungen entspricht.*

**Geschichtliches.** Opium war bereits dem Theophrastos bekannt. Er unterschied *ὀπός* (unser Opium), den Milchsaft der Kapsel, von dem weniger wirksamen *μηρονιον*, dem Extrakte der ganzen Pflanze. (Es soll jedoch erwähnt werden, daß auch angenommen wird, der zweite Name habe sich auf eine Euphorbia-Art bezogen!) Im Mittelalter wurde Opium als Arzneimittel wenig benutzt. Seine Anwendung als Genußmittel ist verhältnismäßig jung; in China wurde das Rauchen des Opiums im 17. Jahrhundert gebräuchlich. — Am frühesten scheint Opium in Kleinasien gewonnen zu sein; thebaisches, d. h. ägyptisches Opium wird im 6. Jahrhundert genannt; in Indien, Persien und China soll es im Laufe des 7. und 8. Jahrhunderts durch die Araber eingeführt worden sein. Jedenfalls wird Opium in China schon 973 in einem Arzneibuch aufgeführt. — Nachdem bereits ältere Beobachtungen, die bis ins 17. Jahrhundert zurückgehen, das Vorhandensein eigentümlicher Bestandteile im Opium wahrscheinlich gemacht hatten, entdeckte Sertürner 1805 im Opium das „Morphium“, das erste Alkaloid, gebunden an die Mohnsäure, „Mekonsäure“.

Der unter den Chinesen verbreitete Abuse des Opiumrauchens hat den Anstoß zu einer internationalen Bekämpfung des Mißbrauchs von Opium und anderen Betäubungsmitteln gegeben, in erster Linie des Morphins, Diazetylmorphins und Kokains. Auf Grund internationaler Vereinbarungen

wurden entsprechende Gesetze und Verordnungen erlassen; vgl. Anselmino: Das Opiumgesetz und seine Ausführungsbestimmungen. Berlin: Julius Springer.

**Abstammung.** *Papaver somniferum* L. liefert das Opium, und zwar die Varietät. album DC. Sie ist aus der im Mittelmeergebiet vorkommenden Art *Papaver setigerum* DC. durch Kultur entstanden. Zur Zeit werden die angebaute und die wilde Form zu einer zusammengefaßt, die als *Papaver somniferum* L. bezeichnet wird und drei Varietäten:  $\alpha$  *setigerum* DC.,  $\beta$  *nigrum* DC. und  $\gamma$  *album* DC. umfaßt. Die Varietäten *nigrum* und *setigerum* sind einander sehr ähnlich. Sie haben große kugelige Kapseln, die sich mit Klappen öffnen, verhältnismäßig wenige Narbenstrahlen, schön violette Blüten und schwarze Samen haben. Die Varietät *album* hat geschlossenbleibende, mehr in die Länge gezogene Kapseln und zahlreiche Narbenklappen, weiße Blüten, deren Kronblätter oft einen dunklen Fleck am Grunde haben, und weiße Samen.

Das Opium wird aus der unreifen Mohnkapsel auf sogleich zu besprechende Weise gewonnen. Es ist in Form eines Milchsafte in gegliederten Milchröhren vorhanden, die durch reichliche Anastomosen zu einem vielverzweigten Netz verbunden sind. Sie liegen in ununterbrochenen Bogenreihen im oder am Siebteil der Gefäßbündel, im letzteren Falle einen Beleg bildend. Außer in diesen Milchröhren fand Clautrian Alkaloide in der Epidermis, den Wurzelhaaren und an anderen Stellen. Die reifen Samen sind ganz alkaloidfrei.

#### Handelssorten und Gewinnung.

1. Das kleinasiatische oder smyrnaische (Guévé-) Opium. Es wird von den nordwestlichen Bezirken Karahissar, Sahib, Balahissar, Kutaya, Geiwa (= Guévé), Boghaditsch und Balikesri nach Konstantinopel gebracht, wogegen die südlicheren Gegenden: Beibazar, Angora, Burdur, Isparta u. a. m. es nach Smyrna liefern.

Wenige Tage nach dem Abfallen der Blumenblätter schneidet man die Kapseln in ihrer unteren Hälfte mit einem oder mehreren ringsherumlaufenden Schnitten an, die aber die Kapselwand nicht ganz durchschneiden dürfen. Der auf dieser Schnittfläche austretende Milchsafte ist zuerst weiß, dunkelt rasch nach und erhärtet etwas. Nach 12 bis 14 Stunden nimmt man den Saft ab, vereinigt die Tränen mit hölzernen Keulen zu kleinen Kuchen, die man in Mohnblätter wickelt, in Säcke verpackt und so ausführt. In Konstantinopel und Smyrna werden die Brote umgeformt, von neuem in Mohnblätter gewickelt und, besonders in Smyrna, mit Rumexfrüchten bestreut, um ein Zusammenkleben zu verhindern.

Das kleinasiatische Opium bildet rundliche, mehr oder weniger abgeplattete Kuchen von 300—700 g Gewicht, die durch gegenseitigen Druck auch oft kantig sind. Kuchen von über 1 Kilo Gewicht kommen selten vor. Die Farbe ist braun, auf dem Querbruch sind oft hellere Körner oder Linien zu erkennen. Im Innern sind die Kuchen weich. Der Geruch ist charakteristisch narkotisch, der Geschmack bitter. Unter dem Mikroskop erkennt man Reste der Fruchtkapselwand, besonders Epidermisfetzen, und an kleinen Splitterchen, die mit Glycerin getränkt sind, kristallinische Beschaffenheit einzelner Bestandteile.

In Konstantinopel, oft aber auch schon von den Produzenten, wurde früher das Opium mit Traganth, Gummi, Mehl oder Traubensaft, auch mit Hühnereiern, verfälscht. Häufig war auch ein Vermischen mit Aprikosenmus. Dieses „manipulierte“ Opium war eben soweit verfälscht worden, daß es den Ansprüchen an ein Pharmakopöepreparat gerade noch genügte. Die „Manipulation“, zu deutsch Verfälschung, hat jedoch aufgehört, da das Opium einen Mindestgehalt von 12 Prozent Morphin haben muß und die Ware allgemein nach dem Morphingehalt gehandelt und besonders in Konstantinopel und Smyrna an Kontrollstellen auf Reinheit geprüft wird.

2. Persisches Opium wird in den Provinzen Schiras und Ispahan, ferner in Khorassan, Luristan, Kirman und Farsistan gewonnen, und zwar werden die Kapseln der oben genannten Varietät des Mohns senkrecht und mehrmals angeschnitten. Die Form, unter der das persische Opium in den Handel gelangt, ist sehr verschieden, es werden erwähnt: niedrige Kegel von 180 bis 300 g, flache Brote von 600 g ohne Rumexfrüchte, die mit Feigen- und Weinlaub umhüllt und in Bruchstücke der Mohnkapsel verpackt, Kugeln, oft in Mohnblätter gewickelt, Ziegelsteine, Stangen, die in buntes Papier geschlagen sind (unter derselben Form ist auch kaukasisches Opium vorgekommen).

3. Indisches Opium wird besonders im ganzen mittleren Gangesgebiet, ungefähr von Murchidabad bis Schahabad und Agra im Nordwesten und Gorakpur im Norden gewonnen. Man unterscheidet mehrere Gebiete: 1. Bengalen mit den Agenturen Benares und Behar; 2. Punjab, Rajputana und Malwa; 3. Nepal; 4. Assam. Man schneidet die unreifen Kapseln meist mittels eines 3—5 klingigen Instrumentes aus Eisenblech (Nashtar) an, indem man mit demselben wiederholt senkrecht von unten heraufführt. Den etwas erhärteten Saft kratzt man ab und streicht ihn in Schalen, wo er durchgeknetet wird. In den Faktoreien wird der Saft dann eingedickt und

zu Kugeln von etwa 2 kg geformt, die man in Mohnblätter hüllt und in zerkleinerte Stengel und Kapseln des Mohns rollt. Akbari-Opium ist ein durch Eintrocknen des Saftes an der Sonne hergestellte Sorte in 1 kg schweren in geöltes Nepalpapier eingewickelten Tafeln, die, wie andere Sorten, die man in die Form von Würfeln, Ziegeln und Scheiben bringt, im Lande selbst verbraucht werden. Wahrscheinlich infolge des öfteren Ritzens der Mohnkapseln und der langsamen Verarbeitung ist der Morphingehalt nicht bedeutend (bis 8,5 Prozent), oft waltet das Narkotin vor. Malwa-Opium kommt in 240—300 g schweren Kugeln, die mit Resten von Mohnblättern, -kapseln und -Stengeln bedeckt sind, in den Handel. Die über Bombay ausgeführten Kisten enthalten 150 solcher Kugeln.

4. Chinesisches Opium wird besonders in den Provinzen Kwei-chon, Szechuan und Yün-nan gewonnen und in derselben Art wie das indische hergestellt. Während es früher (seit dem 10. Jahrhundert) als Arznei verbraucht wurde, dient jetzt die weitaus größte Menge als Genußmittel. Zur Herstellung des Rauchopiums „Tschandu“ wird das Opium gelinde geröstet, aufgelöst und zu einem steifen Extrakt wieder eingedampft. Inwieweit dabei der Morphingehalt des Opiums alteriert wird, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; im allgemeinen wird angenommen, daß er dabei eine wesentliche Verminderung erleidet (z. B. von 6,6 Prozent auf 4—5 Prozent). Lalande konstatierte dagegen eine Vermehrung von 6 Prozent auf 7,5—8 Prozent. Dieterich und Barthel fanden in verschiedenen Rauchopiumpsorten Mengen von 3,62—15,25 Prozent (Amassia). Der nach dem Rauchen in der Opiumpeife verbleibende Rückstand, Droß genannt, enthält noch viel Morphium (z. B. 4,7 Prozent), er wird als Tye oder Tinco noch einmal geraucht und der dann verbleibende Rest von der ärmsten chinesischen Bevölkerung als Samsching verbraucht.

5. Ägyptisches Opium. Dieses Opium war in früheren Zeiten sehr geschätzt; daher die Synonyme „thebaicum“. Jetzt soll nur noch eine ganz geringe Menge produziert werden, und zwar bei Assiut, Achmin, Girgeh, Kenne und Esneh. Es wurde in 1 Pfd. schweren Broten sowie in kleinen runden Kuchen in den Handel gebracht, in Mohnblätter eingeschlagen und mit Rumexsamen bestreut.

6. Jugoslawisches (Mazedonisches und Serbisches) Opium. In Mazedonien wird der Mohn hauptsächlich in den Stromgebieten des Wardar, des Dschuma und der Wistritza angebaut. Es kommt in kleinen Broten, die den kleinasiatischen gleichen, auf den Markt, es wird über Saloniki in den Handel gebracht.

Das serbische Opium wird hauptsächlich bei Kumanovo, Üsküb, Veles und Istip gewonnen. Auch dieses geht meist über Saloniki.

Außerdem hat man versucht, in zahlreichen Ländern Opium zu gewinnen, aber ohne praktischen Erfolg. Die Mohnkulturen waren für die Opiumgewinnung nicht rentabel, weil die Arbeitslöhne zu hoch waren, dann aber hauptsächlich der Witterungsverhältnisse wegen. Die Menge Morphin hängt von der Belichtungsintensität ab und ein Regenguß vermag die ganze Ernte durch Wegschwemmen des aus der geritzten Kapsel austretenden Saftes zu vernichten. Wissenschaftlich sind die Opiumproduktionsversuche sehr interessant. Im allgemeinen konnte man feststellen, daß vom Osten nach dem Westen zu der Morphingehalt zunimmt und der Kodeingehalt abnimmt. Dieterich und Thoms fanden im württembergischen und schlesischen Opium bis zu 18—22 Prozent Morphin, ähnliche Zahlen fand Guibourt für französisches Opium.

**Zusammensetzung.** Die wesentlichen Bestandteile des Opiums sind die in ihm enthaltenen organischen Basen. Bisher hat man im Opium die folgenden Alkaloide mit einiger Sicherheit nachweisen können.

Gnoskopin =  $\{(C_{22}H_{23}NO_7)_2\}$  (T. u. H. Smith  
raz. Narkotin) 1878).

Hydrokotarmin  $C_{12}H_{15}NO_3 + \frac{1}{2} H_2O$   
(Hesse 1871).

Kodamin  $C_{20}H_{25}NO_4$  (Hesse 1870).

Kodein  $C_{18}H_{21}NO_3$  (Robiquet 1832).

Kryptopin  $C_{21}H_{23}NO_5$  (T. u. H. Smith 1867).

Lanthopin  $C_{23}H_{25}NO_4$  (Hesse 1870).

Laudanin  $C_{20}H_{25}NO_4$  (Hesse 1870).

Laudanidin  $C_{20}H_{25}NO_4$  (Hesse 1894).

Laudanosin  $C_{21}H_{27}NO_4$  (Hesse 1871).

Mekonidin  $C_{21}H_{23}NO_4$  (Hesse 1870).

Morphin  $C_{17}H_{19}NO_3$  (Sertürner 1805 u. 1817).

Narzein  $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$  (Pelletier 1835).

Narkotin  $C_{22}H_{23}NO_7$  (Derosne 1803).

Oxydimorphin =  $C_{34}H_{38}N_2O_6$  (Pelletier

Pseudomorphin } 1835).

Oxynarkotin  $C_{22}H_{25}NO_2$  (Beckett und  
Wright 1875).

Papaveramin  $C_{21}H_{25}NO_6$  (Hesse 1888).

Papaverin  $C_{20}H_{21}NO_4$  (Merck 1848).

Protopin  $C_{20}H_{19}NO_5$  (Hesse 1871).

Pseudopapaverin  $C_{21}H_{21}NO_4$  (Hesse 1888).

Rhoeadin  $C_{21}H_{21}NO_6$  (Hesse 1865).

Thebain  $C_{19}H_{21}NO_3$  (Thibonméry 1835).

Tritopin  $C_{42}H_{54}N_2O_7$  (Kander 1890).

Xanthalin  $C_{37}H_{38}N_2O_9$  (T. u. H. Smith 1893).



Diese Basen kommen aber nicht sämtlich in jeder Opiumsorte vor, außerdem sind einige von ihnen nur in so geringer Menge in der Droge vorhanden, daß ihre Isolierung nur dann möglich ist, wenn die Endlaugen von der Darstellung der Opiumalkaloide im Großbetriebe zur Verfügung stehen. Die Basen sind im Opium nicht frei, sondern in Form löslicher Salze, und zwar an Mekonsäure, Milchsäure und Schwefelsäure gebunden, vorhanden. Die Mengen, in denen die einzelnen Alkaloide im Opium vorkommen, sind wechselnd. Morphin, das sich in allen Opiumsorten findet, kommt zu 3—23 Prozent darin vor. Der Durchschnittsgehalt wird etwa 10 Prozent betragen. Der Narkotingehalt beträgt etwa 2—10 Prozent, gewöhnlich 4—6 Prozent. Die übrigen Alkaloide treten diesen gegenüber an Quantität wesentlich zurück: Papaverin findet sich zu etwa 0,5—1 Prozent, Kodein zu 0,3—0,8 Prozent, Thebain zu 0,2—0,5 Prozent, die übrigen Opiumalkaloide in noch geringerer Menge.

Nach ihrer Konstitution lassen sich die Opiumalkaloide in zwei große Gruppen teilen, in solche, die in ihrer Konstitution dem Morphin nahestehen, es sind das Kodein, Thebain und Oxydimorphin, und andererseits solche, die sich vom Isochinolin ableiten, es sind das die übrigen Opiumalkaloide, soweit deren Konstitution bisher mit Sicherheit bekannt ist.

Außer den Alkaloiden enthält das Opium dann noch zwei indifferente Verbindungen, das Mekonin-Dimethoxyphthalid  $C_{10}H_{10}O_4$  und das Mekonoisin  $C_6H_{10}O_2$ . Ferner enthält es noch Mekonsäure =  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -pyron- $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -dikarbonsäure  $C_7H_4O_7 + 3 aq.$ , dann Milchsäure, Schwefelsäure, Extraktivstoffe, kautschukartige Substanzen, Zucker, Schleim, Eiweiß bzw. eiweißartige Stoffe, Farbstoff, Harz und anorganische Salze.

**Prüfung.** Die Prüfung des Opiums ist unverändert aus der 5. Ausgabe übernommen worden. Neben Opium von mindestens 12 Prozent Morphingehalt enthält das Arzneibuch ein Opium pulveratum mit 10 Prozent Morphin. Das erste soll ausschließlich zur Herstellung der im Text genannten Präparate dienen, zu denen Opium pulveratum zu zählen ist, das zweite soll ausschließlich als Bestandteil von Arzneimitteln (z. B. auch Pulv. Ipecac. opiat.) oder Arzneien verwendet werden. Das ist sehr richtig, da aus einem nur 10 Prozent Morphin enthaltenden Opium kein Extrakt mit richtigem Morphingehalt von 20 Prozent zu erhalten ist. Außer von den den Opiumbroten anhaftenden Rumexfrüchten sollen die Opiumkuchen vor dem Trocknen und Pulvern auch von den derben Blattrippen befreit werden. Die mikroskopische Prüfung sagt nur, wie das mikroskopische Bild sein soll und fordert nicht ausdrücklich die Abwesenheit von Stärke, wie dies z. B. in der 4. Ausgabe des Arzneibuchs der Fall war. Da das Hauptgewicht der Prüfung auf die Bestimmung des Morphingehaltes gelegt wird, so ist das so auszulegen, daß im Opium zwar Stärke ebensowenig enthalten sein soll wie andere Fremdstoffe, daß aber andererseits einige sich vorfindende Stärkekörnchen keinen Anlaß zu einem Monitum geben können. Es finden sich wohl in jedem Opium einige Stärkekörner, da die Opiumarbeiter ihre Hände in Mehl tauchen um ein Anhaften des Opiums dadurch zu verhindern.

Die **Gehaltsbestimmung** ist ebenfalls mit einigen Abänderungen aus der 5. Ausgabe übernommen worden. Dies ist geschehen, weil gerade diese Methode unter den äußerst zahlreichen in den letzten Jahrzehnten veröffentlichten Methoden wohl die einfachste ist und den Anforderungen der Praxis vollkommen entspricht. Es ist nicht möglich, auch nur kurz die wichtigsten Methoden der Morphinbestimmung zu beschreiben. Es sei deshalb auf die Dissertation von Jermstadt (Basel 1920) „Monographie und Kritik der Methoden zur Bestimmung des Morphins im Opium“ verwiesen. Die Arzneibücher benutzen im allgemeinen zwei Methoden, allerdings in verschiedenen Modifikationen, die sogenannte Helfenberger- und die Kalkmethode. Die Helfenberger Methode beruht auf dem Prinzip, daß aus einem wässrigen Opiumauszuge, der die Alkaloide enthält, zunächst die Hauptmenge der Nebenalkaloide durch einen genau bemessenen Ammoniakzusatz ausgefällt wird. Dann fällt man das Morphin durch einen weiteren Ammoniakzusatz ebenfalls aus und wäscht es mit Äther oder Essigäther, wodurch die noch vorhandenen Reste der Nebenalkaloide, die in diesen Lösungsmitteln leichter löslich sind als Morphin, entfernt werden. Das nunmehr reine Morphin wird abfiltriert und entweder gravimetrisch oder durch Titration gemessen.

Die andere Methode ist die von Hager ausgearbeitete und von Gadamer modifizierte „Kalkmethode“, bei der durch Zusatz von frisch gelöschtem Kalkbrei Narkotin und die Nebenalkaloide ausgefällt werden, während Kalziummorphinat in Lösung bleibt. Dieses wird durch Zusatz von Chlorammonium wieder umgesetzt und durch Schütteln mit Essigäther zur Kristallisation gebracht. Die weitere Bestimmung erfolgt nach der hier angegebenen Methode. Die Resultate zeigen gute Übereinstimmung, fallen jedoch etwas höher aus.

Der Bestimmungsmethode des Arzneibuchs liegen folgende Erwägungen zugrunde: 1. Die Opiumalkaloide, die als Salze im Opium enthalten sind, lösen sich leicht im Wasser. 2. Opium

ist im Durchschnitt zu etwa 60 Prozent in Wasser löslich. 3. Narkotin ist eine schwächere Base als Morphin, es fällt deshalb bei ungefährender Neutralisation der sauer reagierenden wässrigen Lösung mit Ammoniak zuerst und rasch aus. 3. Beim Schütteln der ammoniakalisch gemachten wässrigen Flüssigkeit mit Essigäther gehen die noch etwa vorhandenen Reste Narkotin in diesen über, während das Morphin ausfällt. 4. Die in geringen Mengen vorhandenen Nebenalkaloide bleiben im Wasser bzw. Essigäther gelöst. Die anzuwendende Menge Opium ist auf die Hälfte reduziert worden.

Die Ausführung bietet bei Befolgung der genauen Angaben des Arzneibuches keine Schwierigkeit. Man beachte, daß nach dem ersten Zusatz von Ammoniakflüssigkeit (zur partiellen Ausfällung des Narkotins) die Flüssigkeit sofort filtriert werde, um dem Morphin nicht Zeit zur Ausscheidung zu geben. Von 3,5 g Opium gehen 60 Prozent = 2,1 g in wässrige Lösung; sie bringen das Gewicht der verwendeten 28 g Wasser also auf 30,1 g. Nach der Gleichung  $30,1 : 3,5 = 21 : x$  enthalten 21 g das Lösliche aus 2,44 g Opium. Durch Zusatz von 1 ccm (17 : 83 verdünnter = Normal-)Ammoniakflüssigkeit entsprechen dann, ohne Rücksicht auf das Gewicht des Niederschlages, 27 g der Flüssigkeit 1,94 g Opium. Werden von ihr nach der Filtration 18 g abgenommen, so hat man in dieser Menge nach der Gleichung  $22 : 2,44 = 18 : x$  das Lösliche aus 1,996 rund 2 g Opium. Das zur Ausscheidung gelangende Morphin ist also die in 2 g Opium enthaltene Menge. Zur gravimetrischen Bestimmung braucht man die Austrocknung nur bei 105° (statt nach dem Arzneibuch bei 100°) bis zur Gewichtskonstanz zu bewirken und das gefundene Gewicht, wenn dieses z. B. 0,2 g beträgt, nach der Gleichung  $2 : 0,2 = 100 : x$  auf 100 um zurechnen.

Das Arzneibuch läßt die Bestimmung in einer 2 g Opium entsprechenden Menge Flüssigkeit auf titrimetrischen Wege durch Neutralisation vornehmen, wodurch die zur Bindung des vorhandenen Morphins nicht verbrauchte Menge der zugesetzten  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure bestimmt wird. Eine wesentliche Änderung gegenüber der 5. Ausgabe besteht darin, daß die Gesamtmenge des in  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure gelösten Morphins bestimmt wird, und daß an Stelle von Jodeosin eine von Rupp für die Titration von Alkaloidlösungen empfohlene 0,2 prozentige alkoholische Methylrotlösung zur Verwendung kommt. Der Umschlag erfolgt scharf von rot nach orange-gelb und ersetzt vollkommen die bedeutend schwierigere und umständlichere Titration mit Jodeosin.

Die Berechnung des Morphingehaltes, der mindestens 12 Prozent betragen soll, geschieht wie folgt: 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure dürfen zur Neutralisation höchstens 1,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-lauge erfordern, so daß an Morphin gebunden sind  $10 - 1,6 = 8,4$  ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure. 1 ccm davon bindet 0,02852 Morphin, 8,4 ccm demnach 0,23957 g in 2 g Opium. Durch Multiplikation mit 50 erhält man den Prozentgehalt mit 11,98, abgerundet 12. Zu erwähnen ist noch, daß bei dieser Methode stets die gleiche Menge Ammoniak zugesetzt wird, ohne den schwankenden Säure- und Morphingehalt des Opiums zu berücksichtigen. Infolgedessen bleiben wechselnde Mengen Ammoniak im Überschuß, wovon wiederum die Größe des Fehlers abhängig ist. Diese Fehlerquelle kann durch Zusatz von Puffern ausgeschaltet werden. Nach Schonsen ist als Puffersubstanz Chlorammonium, nach Hansen Borax geeignet.

Schließlich hat neuerdings Eder (Tschirchfestschrift 1926) eine neue sogenannte Benzolmethode zur Morphinbestimmung angegeben, die sich an die Helfenberger Methode anlehnt. Es werden in einem wässrigen Opiumauszuge die gesamten Alkaloide durch eine so bemessene Alkalikarbonat- bzw. Ammoniakmenge gefällt, daß die Mutterlaugen möglichst geringe Mengen Morphin gelöst enthalten, was dann der Fall sein wird, wenn ihr  $p_H$  möglichst nahe dem isoelektrischen Punkte des Morphins liegt. Das Alkaloidgemisch wird dann mit Benzol behandelt, das die Nebenalkaloide leicht löst, während Morphin darin weniger löslich ist als in Äther oder Essigäther. Das Auswaschen des ausgefallenen und abfiltrierten Morphins wird schließlich mit morphingesättigtem Wasser vorgenommen. Die weitere Bestimmung kann durch Wägung oder Titration geschehen.

**Identitätsreaktion.** Sie wird in der titrierten Lösung wie bei Morphinum hydrochloricum (siehe dieses) vorgenommen.

**Aufbewahrung.** Da das frisch bezogene Opium im Innern der Kuchen noch etwas weich ist, so trockne man sie bei etwa 40—50° im Trockenschranke, oder bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk oder Schwefelsäure. Die Aufbewahrung der trockenen Opiumkuchen erfolgt bei kleineren Mengen in Gefäßen aus Glas oder Steingut, bei größeren Mengen in Holzkästen an einem trocknen Orte. Bei guter Aufbewahrung hält sich das Opium mehrere Jahre lang unverändert, bei mangelhafter Aufbewahrung neigt es zum Schimmeln, dann geht es auch in seinem Morphingehalte zurück.

**Anwendung** s. b. Extractum Opii.

**Opium concentratum — Opiumkonzentrat.**

Die mit Morphinhydrochlorid auf einen Gehalt von 48 bis 50 Prozent Morphin eingestellten salzsauren Gesamt-Alkaloide des Opiums.

Getrocknetes Opium . . . . .	100 g	
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	30 ccm	
Natronlauge . . . . .	40 ccm	
Natriumbicarbonat . . . . .	40 g	
Normal-Salzsäure . . . . .		} nach Bedarf.
Getrocknetes Natriumsulfat . . . . .		
Natriumazetat . . . . .		
Äther . . . . .		
Chloroform . . . . .		
Phenol . . . . .		
Weingeist . . . . .		
Wasser . . . . .		
Seesand . . . . .		

Das getrocknete Opium wird unter Beachtung des bei Opium Gesagten in ein mittelfeines Pulver verwandelt, mit 100 g Seesand verrieben und mit 400 ccm Wasser 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das erkaltete Gemisch wird durch ein Leinentuch geseiht, der Rückstand mit der Hand ausgepreßt, mit wenig Wasser angerührt und wiederum ausgepreßt. Darauf zieht man den Rückstand in derselben Weise nochmals mit 200 ccm Wasser aus, preßt ihn aus und wäscht ihn mit Wasser nach bis zu einem Gesamtgewichte des Abflusses von etwa 1000 g (Lösung A).

Der Preßrückstand wird in derselben Weise, wie eben beschrieben, nacheinander mit einer Mischung von 15 ccm Normal-Salzsäure und 200 ccm Wasser sowie von 10 ccm Normal-Salzsäure und 200 ccm Wasser je 1 Stunde lang auf dem Wasserbad ausgezogen. Nach dem Erkalten wird durchgeseiht, der Rückstand mit der Hand ausgepreßt und mit Wasser nachgewaschen, bis das Gesamtgewicht des Abflusses etwa 500 g beträgt (Lösung B).

Lösung A wird mit der Hälfte des Weißes eines Hühnerreis geschüttelt, auf dem Wasserbad unter häufigem Umschwenken erhitzt, bis das Eiweiß ausgeflocht ist, und nach dem Erkalten filtriert. Das Filtrat wird in einer starkwandigen Flasche von etwa 1500 ccm Inhalt mit Äther gesättigt, indem es mit 80 ccm Äther kräftig durchgeschüttelt wird. Nach Zusatz der Ammoniakflüssigkeit schüttelt man noch eine Viertelstunde lang kräftig durch, wobei ein allmählich kristallinisch werdender Niederschlag entsteht. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen wird der Alkaloidniederschlag (1) gesammelt.

Das Filtrat wird mit 500 ccm Äther in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Nach längerem Absetzen wird die ätherische Lösung möglichst vollständig von der wässrigen Schicht getrennt und zur Beseitigung von vorhandenem Schleime mit so viel getrocknetem Natriumsulfat versetzt, daß sich die Ätherlösung gut abgießen läßt. Die Ausschüttelung wird in derselben Weise mit 500 ccm Äther wiederholt und der Äther durch Destillation wiedergewonnen. Es verbleibt ein Alkaloidrückstand (2).

Die vom Äther getrennte wässrige Lösung gibt man in eine Porzellanschale und erhitzt sie nach Zusatz der Natronlauge unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade, bis sie kaum noch nach Ammoniak riecht (3).

Lösung B wird in derselben Weise wie Lösung A mit Hühnerweiß geklärt, filtriert und mit so viel kalt gesättigter Natriumazetatlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen wird der Alkaloidniederschlag (4) gesammelt.

Das Filtrat (5) und die Lösung (3) werden in einen Scheidetrichter gegeben, mit dem Natriumbicarbonat versetzt und mit  $\frac{1}{10}$  Raumteil einer Lösung von 1 Teil Phenol in 4 Teilen Chloroform 10 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen wird die dunkelgefärbte Chloroform-Phenollösung in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen, allmählich unter Umschütteln mit drei Viertel Raumteilen Äther versetzt und nach kräftigem Umschütteln von den ausgeschiedenen Harzbestandteilen durch Filtration getrennt. Die klare Lösung wird nach Zusatz von weiteren drei Viertel Raumteilen Äther mit 30, mit 10 und 10 ccm Normal-Salzsäure, die mit je etwa 50 ccm Wasser verdünnt sind, nacheinander ausgeschüttelt. Die in einem Scheidetrichter vereinigten salzsauren Lösungen werden zur Entfernung des Phenols zweimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt.

Die von der ätherischen getrennte wässrige Schicht wird unter Umschwenken mit so viel des Alkaloidniederschlags (1) versetzt, daß sie Kongopapier nicht mehr bläut und Lackmuspapier nur

schwach rötet, und sodann auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Äthergeruchs gelinde erwärmt. Der Rest des Alkaloidniederschlags (1), von dem etwa 0,5 g vorläufig zurückgehalten werden, und der Alkaloidniederschlag (4) werden mit dem im Destillationskolben verbliebenen Alkaloidgemische (2) vereinigt und mit etwa 30 ccm Weingeist nach Verschluss des Kolbens durch einen aufgesetzten Trichter auf dem Wasserbad erhitzt. Die entstandene Lösung wird heiß filtriert und das Ungelöste noch zweimal mit je 20 ccm Weingeist in derselben Weise behandelt, wodurch nahezu völlige Lösung erzielt wird. Zu den vereinigten Filtraten läßt man aus einer Bürette vorsichtig so viel Normal-Salzsäure hinzuließen, daß Kongopapier eben schwach gebläut wird. Durch Zusatz der zurückgehaltenen 0,5 g des Alkaloidniederschlags (1) wird der Säureüberschuß so weit abgefättigt, daß Kongopapier nicht mehr gebläut und Lackmuspapier nur schwach gerötet wird. Darauf vereinigt man die beiden salzsauren Lösungen, erwärmt sie auf dem Wasserbade bei 50° bis 60° bis zum Verschwinden des Weingeistgeruchs und filtriert durch ein mit Wasser angefeuchtetes Faltenfilter. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bei 50° bis 60° bis auf ein Gewicht von etwa 50 bis 60 g eingeeengt; der beim Erkalten kristallinisch erstarrende Rückstand wird an einem vor Staub geschützten, zugigen Orte stehen gelassen, bis er sich zerreiben läßt. Das so erhaltene Pulver wird über gebranntem Kalk im Exsiccator bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet und in ihm der Morphingehalt ermittelt.

Zu diesem Zwecke werden in einer mit einem Bistill versehenen, gewogenen Porzellanschale 1,2 g gebrannter Kalk mit 0,5 ccm Wasser gelöst. Damit verreibt man 0,6 g Opiumkonzentrat, die vorher in einem kleinen Rößchen unter gelindem Erwärmen in 5 ccm Wasser gelöst worden, und verdünnt allmählich mit weiteren 20 ccm Wasser, die zuvor zum Ausspülen des Rößchens dienten. Darauf bedeckt man die Porzellanschale mit einem Uhrglas, ergänzt nach halbstündigem Stehen das Gewicht des Schaleninhalts auf 31,2 g, mischt gut durch und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter von 7 cm Durchmesser. 25 g des Filtrats (= 0,5 g Opiumkonzentrat) versetzt man in einem Arzneiglas von 50 ccm Inhalt mit 2,5 ccm Weingeist und 12,5 ccm Äther, schüttelt um, gibt 0,5 g Ammoniumchlorid hinzu und schüttelt die Mischung 10 Minuten lang kräftig durch. Nach 12- bis 18stündigem Stehen bringt man zunächst die Ätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 6 cm Durchmesser, gibt zu der in dem Arzneiglas zurückgebliebenen wässrigen Flüssigkeit 10 ccm Äther, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wiederum die Ätherschicht auf das Filter. Nach dem Ablaufen der ätherischen Flüssigkeit läßt man das Filter lufttrocken werden, gießt dann die wässrige Flüssigkeit, ohne auf die an den Wänden des Arzneiglases haftenden Kristalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses sowie das Arzneiglas dreimal mit je 5 ccm äthergesättigtem Wasser nach. Nachdem das Arzneiglas gut ausgelaufen und das Filter vollständig abgetropft ist, trocknet man beide bei 100°, löst dann die Morphinkristalle in 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure, gießt die Lösung in ein Rößchen, wäscht Filter, Arzneiglas und Stopfen sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schließlich auf etwa 50 ccm. Nach Zusatz von 2 Tropfen Methylnrotlösung titriert man mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Nalilauge bis zum Farbumschlage. Aus der Anzahl der zur Sättigung des Morphins verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure ergibt sich durch Multiplikation mit 5,704 und Addition von 3,5 der Morphingehalt in 100 g Opiumkonzentrat.

Durch Zusatz von Morphinhydrochlorid wird das Opiumkonzentrat auf einen Morphingehalt von 50 Prozent gebracht. Zur Berechnung der zur Einstellung von 100 g Opiumkonzentrat erforderlichen Menge Morphinhydrochlorid in Gramm subtrahiert man den bei der Morphininbestimmung des uneingestellten Opiumkonzentrats gefundenen Wert von 50 und multipliziert die Differenz mit 3,86.

Opiumkonzentrat ist ein hellbraunes bis schwach rötlichbraunes Pulver, das sich in etwa 15 Teilen Wasser und leicht in Weingeist löst. In Äther und Chloroform ist es unlöslich. Die wässrige Lösung ist rotbraun, schmeckt bitter, schäumt stark beim Umschütteln, verändert Kongopapier nicht und rötet Lackmuspapier schwach.

Aus der wässrigen Lösung (1 + 49) scheidet Natriumazetatlösung einen flockigen Niederschlag ab. 10 ccm der wässrigen Lösung (1 + 49) werden in einem kleinen Scheidetrichter nach Zusatz von 0,2 g Natriumbicarbonat mit 10 ccm einer Lösung von 1 Teil Phenol in 4 Teilen Chloroform einige Minuten lang geschüttelt. Nach völligem Absetzen läßt man die Chloroform-Phenollösung ab, gibt zu der wässrigen Schicht 10 ccm Äther hinzu und schüttelt kräftig. Nach dem Absetzen dürfen 5 ccm der wässrigen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung keine rote Färbung annehmen (Mefonsäure).

15 ccm der wässrigen Lösung (1 + 49) werden mit 1 ccm Salpetersäure und 7,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Absetzen des gebildeten Niederschlags erwärmt und nach dem Erkalten filtriert. In dem Filtrate muß nach weiterem Zusatz von 1 ccm

$\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung erneut eine Fällung entstehen. Wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade wiederum bis zum Absetzen des gebildeten Niederschlags erwärmt und nach dem Erkalten filtriert, so darf nach erneutem Zusatz von  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung keine Trübung mehr entstehen, was einem Gehalte von etwa 8,6 bis 9,7 Prozent Salzsäure entspricht.

0,2 g Opiumkonzentrat dürfen durch Trocknen bei 100° höchstens 0,018 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** Die Gehaltsbestimmung des eingestellten Opiumkonzentrats erfolgt in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben ist. Es dürfen nicht mehr als 2,20 und nicht weniger als 1,85 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Nalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 7,80 und höchstens 8,15 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Morphins erforderlich sind, was unter Berücksichtigung der vorzunehmenden Korrektur von 3,5 Prozent einem Gehalte von 48 bis 50 Prozent Morphin entspricht (1 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,02852 g Morphin, Methylrot als Indikator).

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,03 g. Größte Tagesgabe 0,1 g.**

*Neu aufgenommen. Nach den Verordnungen der einzelnen Landesregierungen tritt dieser Artikel bis auf weiteres nicht in Kraft.*

**Darstellung.** Das Opiumkonzentrat enthält, wie schon eingangs erwähnt, die mit Morphinhydrochlorid auf einen Morphingehalt von 48—50 Prozent eingestellten salzsauren Gesamtalkaloide des Opiums. Das erste derartige Präparat wurde von der Firma F. Hoffmann La Roche unter dem Namen „Pantopon“ in den Handel gebracht. Dieses Präparat ist patentamtlich geschützt (D. R. P. 229 905) und wird folgendermaßen gewonnen: Ein mit Hilfe von angesäuertem Wasser bereiteter Opiumextrakt wird mit Alkalikarbonat zur Ausfällung von Alkaloiden versetzt, und das vom Niederschlage befreite Filtrat mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt. Dieser Ausschüttelung werden die Alkaloide mittels verdünnter Salzsäure entzogen, nochmals mit Alkali gefällt, gereinigt, wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung zur Trockne eingedampft. Bald nach Erscheinen von Pantopon kamen verschiedene Nachahmungen dieses Präparates in den Handel, die z. T. grob verfälscht waren. Die in das Arzneibuch aufgenommene Vorschrift ist von J. Gadammer ausgearbeitet worden; sie liefert bei genauer Einhaltung der verschiedenen Phasen der Darstellung ein stets gleichbleibendes Präparat.

Der Gang der Herstellung ist folgender: Man bereitet aus dem Opium einen wässrigen Auszug und klärt ihn durch Zusatz von Hühnereiweiß. Der Auszug enthält die stark basischen Alkaloide, wie Morphin, Kodein, Thebain, Papaverin usw. Die Hauptmenge des Morphins wird diesem Auszug nach Sättigen mit Äther neben geringen Mengen Narkotin durch Fällung mit Ammoniakflüssigkeit entzogen. Aus dem Filtrat werden durch Ausschütteln mit Äther, Kodein, Thebain, Papaverin und andere mit Äther ausschüttelbare Alkaloide gewonnen, während Narzein in der wässrigen Lösung bleibt. Durch Behandeln mit Salzsäure könnte Porphoxin angegriffen werden, das von Merck (1837) als der rotfärbende Bestandteil des Opiums betrachtet und von Rakshit in linksdrehenden, bei 134—135° schmelzenden Prismen aus dem indischen Opium isoliert wurde. Ihm kommt die Formel  $C_{19}H_{23}NO_4$  zu. Aus diesem Grunde wird nicht sofort mit Salzsäure sondern erst mit Wasser ausgezogen.

Die in dem Opium enthaltenen schwachen Basen, wie Narkotin und Reste von Papaverin werden aus dem Preßrückstand durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure isoliert. Diese Lösung wird ebenfalls mit Hühnereiweiß geklärt und aus ihr die Basen mit Natriumazetat abgeschieden. Hierzu ist ein Überschuß von Natriumazetat erforderlich, damit die durch Salzsäure aus dem Natriumazetat in Freiheit gesetzte Essigsäure in ihrer elektrolytischen Dissoziation zurückgedrängt wird. Das Erhitzen der narzeinhaltigen Lösung mit Natronlauge erfolgt, um die in dieser Lösung vorhandenen Ammoniak- und Ammonsalmengen zu vertreiben. Die Chloroform-Phenolausschüttelung würde sonst reichlich Ammoniak enthalten, der beim Ausschütteln mit Salzsäure als Chlorammonium in diese übergehen würde.

Die wässrigen Filtrate, welche noch reichlich Alkaloide enthalten, werden nun gemeinsam weiter verarbeitet. Nach Zusatz von Natriumbikarbonat kann man durch eine Chloroform-Phenolmischung die gesamten noch in ihnen enthaltenen Alkaloide isolieren. Da die Phenol-Chloroformmischung durch Harzbestandteile dunkel gefärbt ist, muß sie davon befreit werden. Dies läßt sich durch Zusatz von Äther ermöglichen. Aus dieser Lösung werden die Alkaloide mit Salzsäure ausgeschüttelt und die salzsaure Ausschüttelung von Phenol durch Ausschütteln mit Äther befreit. Diese Ausschüttelung wird darauf mit dem zuerst isolierten Morphin-Narkotin-Gemisch neutralisiert, um die Alkaloide der Einwirkung der freien Salzsäure zu entziehen. Der

Rest des Morphin-Narkotinniederschlags, die mit Äther ausgeschüttelten Alkaloide, sowie das isolierte Narkotin werden in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und darauf genau gegen Kongopapier neutralisiert. Eine solche Lösung hat ein  $p_H$  von etwa 4,5 und reagiert infolgedessen gegen Lackmus noch schwach sauer.

Es bleibt nun noch übrig, beide Lösungen zu vereinigen, den Alkohol auf dem Wasserbade zu entfernen und die wässrige Lösung dann bei 50–60° soweit einzuengen, daß Kristallisation erfolgt. Das weitere Trocknen erfolgt an der Luft, bis sich die Masse zerreiben läßt.

Ein solches Pulver enthält ungefähr 9,5 Prozent Wasser. Beim Trocknen über Ätzkalk geht der Wassergehalt auf etwa 2 Prozent zurück.

**Prüfung und Bestimmung des Morphingehaltes.** Als Verunreinigung kommen in erster Linie Mekonsäure und anorganische Salze in Betracht. Zur Prüfung auf Mekonsäure entfernt man die Alkaloide aus der mit Natriumbikarbonat versetzten Lösung durch Ausschütteln mit Phenol-Chloroformlösung, entzieht dem Filtrat durch Ausschütteln mit Äther das Phenol, säuert den wässrigen Teil der Ausschüttelung an und gibt Eisenchloridlösung zu; eine Rotfärbung würde die Anwesenheit von Mekonsäure anzeigen.

Bei Anwesenheit von anorganischen Verunreinigungen würde der Aschengehalt, der bei Anwendung von 0,2 g Opiumkonzentrat unwägbar sein soll, zu hoch gefunden werden. Es hätte sich empfohlen, einen geringen Aschengehalt zuzulassen, da es schwierig sein dürfte, stets ein Präparat zu erhalten, welches den gestellten Anforderungen in dieser Beziehung genau entspricht.

Es ist ferner der Salzsäuregehalt festgelegt worden, um auch die Opiumkonzentratlösung für Injektionen verwenden zu können, was bei einem zu sauren Präparat nicht möglich wäre.

Eine Titration in der üblichen Weise ist nicht angängig, weil die Lösung stark gefärbt ist und man deshalb den Umschlag bei Rücktitration des Überschusses an  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung unter Verwendung von Ferriammonsulfatlösung als Indikator nicht erkennen würde.

Eine gravimetrische Chlorsilberbestimmung stößt, abgesehen von der Umständlichkeit auf Schwierigkeiten, weil durch den Zusatz von Salpetersäure Oxydationsprodukte der Alkaloide entstehen, die mit dem Chlorsilber ausfallen. Es wird deshalb der Lösung von 0,3 g Opiumkonzentrat in 15 ccm Wasser die 8,5 Prozent entsprechende Menge Silbernitratlösung zugesetzt und die von dem Chlorsilberniederschlag befreite Lösung nochmals mit 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung versetzt, wodurch erneut ein Niederschlag auftreten muß. Die im ganzen zugesetzten 8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung entsprechen einem Salzsäuregehalt von 9,72 Prozent. Es darf auf weiteren Zusatz von Silbernitratlösung zu dem Filtrate nun keine Trübung mehr auftreten, wodurch der Salzsäuregehalt auf 8,6 bis 9,7 Prozent festgelegt ist.

Von den Alkaloiden wird nur der Gehalt an Morphin bestimmt. Dies ist geschehen, weil der Gehalt an Nebenalkaloiden sehr schwankt und noch nicht genügend erforscht ist.

Es hätte nahe gelegen, die bei Opium angegebene Bestimmungsmethode für Morphin auch bei den anderen Opiumpräparaten des Arzneibuchs, wie Narkophin und Opium concentratum anzuwenden. Sehr eingehende Versuche haben jedoch gezeigt, daß sich diese Methode selbst bei den entsprechenden Abänderungen für diese Präparate nicht anwenden läßt, weil stets Unterwerte erzielt werden. Nach Anneler sind diese Unterwerte darauf zurückzuführen, daß der durch Ammoniakzusatz entstehende Alkaloidniederschlag nicht schnell genug abfiltriert werden kann, um das Auskristallisieren von Morphinkristallen in der Lösung und auf dem Filter zu verhindern. Dieses Auskristallisieren versuchte J. Gadamer dadurch zu verhindern, daß er Seesand zusetzt. Es wurden auf diese Weise die Unterwerte verkleinert, aber nicht vollständig aufgehoben. Bei Opium wurde diese Beobachtung nicht gemacht, weil die im Opium vorhandenen Extraktivstoffe die Auskristallisation von Morphin stark verzögern. Von den zahlreichen anderen Methoden hat die Kalkmethode noch die richtigsten Werte ergeben. Es wurde deshalb diese Methode, und zwar in der Modifikation von Anneler aufgenommen, obwohl auch diese Methode noch Unterwerte ergibt. Anneler fand das fehlende Morphin in dem wässrigen Filtrate der Bestimmung und konnte es hieraus durch Ausschütteln mit einer Isobutylalkohol-Chloroformmischung isolieren. Er fand bei diesen Untersuchungen, daß das in dem wässrigen Filtrat verbleibende Morphin stets den gleichen Prozentgehalt ausmachte. Es wurde deshalb für 100 g Opiumkonzentrat der empirisch ermittelte Korrekturfaktor von 3,5 eingesetzt.

Das Wesen der Kalkmethode ist bereits bei Narkophin dargelegt worden. Zur Abscheidung des durch Ammoniumchlorid in Freiheit gesetzten Morphins kann man sowohl Essigäther, als auch Ätheralkohol verwenden. Das Lösungsverhältnis beider für Morphin ist ungefähr dasselbe. Die in dieser Hinsicht geführten Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß in vielen Fällen Ätheralkohol vorzuziehen ist. Er wurde deshalb für diese Bestimmung gewählt. Erwähnt

sei noch, daß bei der Kalkmethode ein Zusatz von Puffern, wie er bei der bei Opium angeführten Methode vorgeschlagen worden ist, überflüssig ist, weil sich stets nur soviel Chlorammonium umsetzt, wie zur Umsetzung des Kalziumhydroxyds gebraucht wird und dadurch der Ammoniaküberschuß auf ein sehr geringes, sich stets gleichbleibendes Maß reduziert wird.

Die Titration des abgeschiedenen Morphins mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und Methylrot als Indikator ist die gleiche, wie bei Opium. Der einzige Unterschied ist, daß bei der Berechnung der schon oben erwähnte Korrektionsfaktor von 3,5 für 100 g Konzentrat zur Anwendung kommt.

Durch Zusatz von Morphinhydrochlorid wird das Präparat dann auf einen Gehalt von 50 Prozent gebracht. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$x = \frac{(50-n) \cdot 100}{25 \cdot 93} = 3 \cdot 86 \cdot (50-n)$$

Hierbei ist  $x$  die auf 100 g Opiumkonzentrat zuzusetzende Menge Morphinhydrochlorid und  $n$  der gefundene Morphingehalt. Den Gehalt an Nebenalkaloiden kann man einfach berechnen, wenn man den Gehalt an Morphin, Salzsäure und Wasser von 100 abzieht. Voraussetzung ist natürlich, daß sonstige Verunreinigungen oder Verfälschungen nicht vorhanden sind.

**Anwendung.** Über die Anwendung des Opium concentratum siehe die diesbezüglichen Angaben bei Extractum Opium und Morphinum hydrochloricum.

## Opium pulveratum — Opiumpulver.

### Pulvis Opii P. I.

Gehalt etwa 10 Prozent Morphin ( $C_{17}H_{19}O_5N$ , Mol.-Gew. 285,2).

Zur Herstellung von Opiumpulver sind die Opiumstücke, unter Beachtung des bei Opium Gesagten, in ein mittelfeines Pulver zu verwandeln. Nachdem der Morphingehalt dieses Pulvers in der bei Opium beschriebenen Weise bestimmt worden ist, wird es durch Mischen mit einem Gemenge von 6 Teilen Milchsücker und 4 Teilen Reisstärke auf einen Gehalt von 10 Prozent Morphin eingestellt.

Im Opiumpulver dürfen neben strukturlosen Massen nur die zugelegte Reisstärke, die aus kleinen fünf- bis sechseckigen Zellen mit stark verdickten Wänden und wenigen großen Spaltöffnungen versehenen Epidermiszellen der Mohnröhre sowie die aus dünnwandigen, vieleckigen Zellen bestehende, spaltöffnungsfreie Epidermis der Blattoberseite und die mit schwach wellig gebogenen Zellwänden und zahlreichen, großen Spaltöffnungen versehene Epidermis der Unterseite des Mohnblatts und Spuren des Melophylls und der Leitbündel des Mohnblatts enthalten sein.

Bringt man eine stecknadelkopfgroße Menge Opiumpulver in einen auf einem Objektträger befindlichen Tropfen Gerbsäurelösung und bedeckt mit einem Deckglas, so sieht man bei etwa 100facher Vergrößerung an den Opiumschollen das Auftreten von haarförmigen Gebilden, Blasen und Niederschlägen.

1 g Opiumpulver darf durch Trocknen bei 100° höchstens 0,08 g an Gewicht verlieren.

**Gehaltsbestimmung.** Man reibt 3,5 g mittelfein gepulvertes Opium mit 3,5 ccm Wasser an, spült das Gemisch mit Wasser in ein Rößchen und bringt es durch weiteren Wasserzusaß auf das Gewicht von 31,5 g. Das Gemisch läßt man unter häufigem Umschütteln 1 Stunde lang stehen, filtriert es durch ein trockenes Faltenfilter von 8 cm Durchmesser, setzt zu 21 g des Filtrats (= 2,44 g Opiumpulver) unter Vermeidung starken Schüttelns 1 ccm einer Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser und filtriert sofort durch ein trockenes Faltenfilter von 8 cm Durchmesser in ein Rößchen. 18 g des Filtrats (= 2 g Opiumpulver) verfährt man unter Umschwenken mit 5 ccm Essigäther und noch 2,5 ccm der Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser. Alsdann verschließt man das Rößchen, schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang, fügt hierauf noch 10 ccm Essigäther hinzu und läßt unter zeitweisigem, leichtem Umschwenken eine Viertelstunde lang stehen. Nun bringt man zuerst die Essigätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 7 cm Durchmesser, gibt zu der im Rößchen zurückgebliebenen wässrigen Flüssigkeit nochmals 5 ccm Essigäther, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Essigätherschicht auf das Filter. Nach dem Abfließen der ätherischen Flüssigkeit läßt man das Filter lufttrocken werden, gießt dann die wässrige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Rößchens haftenden Kristalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses sowie das Rößchen dreimal mit je 2,5 ccm mit Äther gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Rößchen gut ausgelaufen und das Filter vollständig abgetropft ist, trocknet man beide bei 100°, löst dann die Morphin-kristalle

in 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure, gießt die Lösung in ein Kölbchen, wäscht Filter, Kölbchen und Stopfen sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schließlich auf etwa 50 ccm. Nach Zusatz von 2 Tropfen Methylnitroblau titriert man mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlag. Hierzu dürfen nicht mehr als 3,13 und nicht weniger als 2,85 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 6,87 und höchstens 7,15 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Morphins erforderlich sind, was einem Gehalte von 9,8 bis 10,2 Prozent Morphin entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,02852 g Morphin, Methylnitroblau als Indikator).

Werden 5 ccm der titrierten Flüssigkeit zu der Lösung eines Körnchens Kaliumferrizyanid in 10 ccm Wasser, die mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt ist, gegeben, so muß die braunrote Farbe der Lösung in Blau umschlagen.

**Vorsichtig aufzubewahren, Größte Einzelgabe 0,15 g. Größte Tagesgabe 0,5 g.**

*Die mikroskopische Untersuchung hat eine Erweiterung erfahren; als Erkennung ist die Reaktion von Werdermann aufgenommen worden. Ferner wird das Opiumpulver auf den vorgeschriebenen Morphingehalt nicht mehr mit Reisstärke, sondern mit einer Mischung aus Reisstärke und Milchzucker gebracht. Dies ist geschehen, um dem Verhältnis der Löslichkeit des Opiums in Wasser gerecht zu werden.*

Die **Gehaltsbestimmung** ist der des Opiums vollkommen gleich, so daß dieser hier nichts hinzuzufügen ist. Die **Einstellung** des stärkeren Opiums auf 10prozentiges mag an einem Beispiele erklärt werden: Es sollen 945 g 11,3prozentiges eingestellt werden. Nach der Gleichung  $100 : 11,3 = 945 : x$ ;  $x = 106,785$ , enthalten 945 g des starken Opiums 106,785 g Morphin; diese Menge soll in 10 mal soviel, also in 1067,85 g Opium enthalten sein, oder 954 g müssen mit der Mischung aus Milchzucker und Reisstärke auf 1067,85 g gebracht werden. Bei dem so eingestellten Opiumpulver fordert das Arzneibuch am Schlusse der Morphinbestimmung, daß zur Bindung des in 2 g Opium enthaltenen Morphins nicht weniger als 6,87 ccm und nicht mehr als 7,15 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure erforderlich sein sollen, entsprechend einem Gehalt von 9,8 bzw. 10,2 Prozent Morphin. Dieser Spielraum ist zugelassen, weil die Einstellung des Opiumpulvers auf genau 10 Prozent fast unmöglich ist.

Das Arzneibuch läßt 8 Prozent Feuchtigkeit zu! Ein trockenes Opiumpulver mit 10 Prozent Morphin enthält, wenn es Feuchtigkeit bis zur zulässigen Grenze von 8 Prozent anzieht, nur noch 9,2 Prozent Morphin.

## Papaverinum hydrochloricum — Papaverinhydrochlorid.

$(C_{21}H_{21}O_4N)HCl$  Mol.-Gew. 375,6.

Weißes, geruchloses Kristallpulver von schwach bitterlichem, hinterher brennendem Geschmacke. Papaverinhydrochlorid löst sich langsam in 40 Teilen Wasser; in Weingeist ist es auch beim Erwärmen schwer löslich. Die Lösungen röten Lackmuspapier.

Schmelzpunkt ungefähr 210°.

Die wässrige Lösung (1 + 49) gibt nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitratlösung einen weißen, käsigen Niederschlag. Mit Natriumazetatlösung gibt sie eine milchige Trübung und klärt sich dann beim Umschütteln, indem sich an den Gefäßwänden harzige Massen ansetzen. Diese erstarren nach etwa einer halben Stunde kristallinisch. Die Kristalle schmelzen nach dem Auswaschen mit wenig Wasser und Trocknen bei 145° bis 147°.

0,01 g Papaverinhydrochlorid löst sich in 1 bis 2 ccm Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlornwasserstoff fast farblos auf. Erwärmt man die Lösung 1 Minute lang im siedenden Wasserbade, so tritt eine schwach blaviolette Färbung auf, die bei stärkerem Erhitzen kräftiger wird. Wird ein Körnchen Papaverinhydrochlorid mit einigen Tropfen Formaldehyd-Schwefelsäure versetzt, so tritt eine beim längeren Stehen sich vertiefende Rotfärbung auf.

0,2 g Papaverinhydrochlorid dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

5 ccm der wässrigen Lösung (1 + 49) werden in einem Kölbchen mit 5 ccm Wasser verdünnt und mit 2,55 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge versetzt (= 95,8 Prozent Papaverinhydrochlorid). Alsdann wird die entstandene trübe Flüssigkeit auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, bis sie sich unter Bildung von Papaverinkristallen geklärt hat. Zu der erkalteten Flüssigkeit gießt man 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farb-



umschlage. Hierzu dürfen nicht weniger als 0,10 ccm und nicht mehr als 0,15 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß 2,65 ccm bis 2,70 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zur Sättigung von 0,1 g Papaverinhydrochlorid erforderlich sind (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge = 0,03756 g Papaverinhydrochlorid, Phenolphthalein als Indikator).

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,2 g. Größte Tagesgabe 0,6 g.**

*Neu aufgenommen.*

**Vorkommen.** Das von Merck 1848 entdeckte und später von Anderson, Hesse, Goldschmidt, Pictet u. a. näher untersuchte Alkaloid findet sich im Opium zu 0,5—1,0 Prozent.

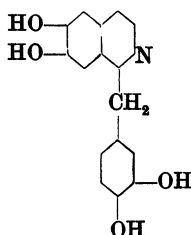
**Darstellung.** Die aus der Mutterlauge des salzsauren Morphins erhaltenen Alkaloide werden nach Hesse in ätherlösliche und darin unlösliche geschieden. Die ätherunlöslichen werden wieder in solche, die Essigsäure neutralisieren und solche, die dies nicht tun, getrennt. Zu letzteren gehören in der Hauptsache Papaverin und Narkotin. Diese werden auf folgende Weise über die Oxalate getrennt. Das Gemisch wird in heißer, wässriger Lösung an Oxalsäure gebunden, worauf sich beim Erkalten das saure Oxalat des Papaverins abscheidet, während das leicht lösliche Oxalat des Narkotins in Lösung bleibt. Das saure Oxalat des Papaverins wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt und dann mit Chlorkalzium in das Hydrochlorid übergeführt. Aus dem Hydrochlorid wird durch Ammoniak die Base ausgefällt, aus Alkohol umkristallisiert und wieder in das salzsaure Salz verwandelt.

Papaverin kann man auch nach Plugge von Narkotin durch Behandeln mit Ferrizyankalium trennen. Es wird nur Papaverin gefällt.

Nach Kanewskaja werden aus dem Opiumextrakt Morphin und Narkotin mit Ammoniak isoliert, nachdem dem wässrigen Extrakt zuvor die gleiche Menge Alkohol zugesetzt worden ist. Aus dem Filtrat werden Kodein, Papaverin und Thebain durch Ausschütteln mit Benzol gewonnen. Durch Ausschütteln dieser Lösung mit Essigsäure gehen die starken Basen Kodein und Thebain in Lösung, während die schwache Base Papaverin im Benzol zurückbleibt.

**Konstitution.** Die Konstitution wurde durch die Arbeiten von Goldschmidt erkannt. Das Papaverin enthält kein freies Hydroxyl, da Essigsäureanhydrid ohne Einwirkung ist.

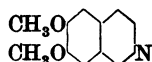
Nach der Zeiselschen Methode lassen sich 4 Methoxylgruppen abspalten, wodurch das Papaverolin entsteht. Dieses ist in Alkalien löslich und leicht oxydabel. Es sind also 4 Methoxylgruppen im Papaverin nachgewiesen. Das Papaverolin wurde als  $C_{16}H_{13}NO_4$  erkannt und ihm folgende Konstitutionsformel gegeben.



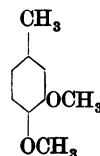
Einen weiteren Aufschluß über die Konstitution des Papaverins haben die Zersetzungsprodukte gegeben, welche beim Behandeln mit Halogenwasserstoffsäure, Kaliumpermanganat und schmelzendem Alkali entstehen.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf  $130^{\circ}$  zersetzt sich das Papaverin unter Bildung von Chlormethyl und Homobrenzkatechin  $C_6H_3(CH_3)_{(1)}(OH)_2$  (3, 4). Beim Schmelzen mit Alkali wird das Papaverin in 2 Atomkomplexe gespalten und zwar in einen stickstoffhaltigen und einen stickstofffreien.

Die stickstoffhaltige Verbindung ist m-p-Dimethoxyisochinolin und die stickstofffreie Dimethylhomobrenzkatechin.

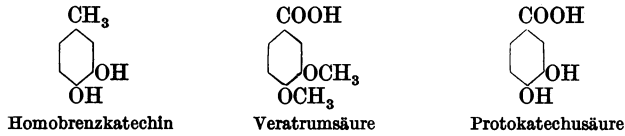


Dimethoxyisochinolin



Dimethylhomobrenzkatechin

Außer dem Dimethylhomobrenzkatechin entstehen bei der Kalischmelze noch die Abbaubzw. Oxydationsprodukte dieser Verbindung, das Homobrenzkatechin, die Veratrumsäure und die Protokatechusäure.

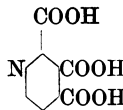


Bei der Oxydation des Dimethoxyisochinolins entstehen Metahemipinsäure und Cinchomeronsäure. Papaverin ist also ein Isochinolinderivat, denn Isochinolin liefert bei der Oxydation Phthalsäure und Cinchomeronsäure.



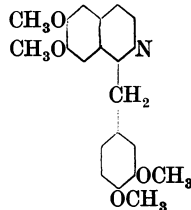
Das Papaverin ist also durch Aneinanderlagerung des Dimethoxyisochinolins mit Dimethylhomobrenzkatechin entstanden. Da nun das Papaverin 4 Methoxygruppen enthält, die beiden Spaltungsprodukte aber noch je 2 dieser Gruppen aufweisen, können die Methoxygruppen nicht zur Verknüpfung verwandt worden sein. Es bleibt deshalb nur die Verknüpfung vermittelt eines Kohlenstoffatoms des Benzolkerns oder durch die am Kohlenstoff stehende Methylgruppe des Dimethylhomobrenzkatechins übrig. Für die zweite Bindungsweise sprechen die Arbeiten von König und Nef, sowie die leichte Aufspaltung des Papaverins. Papaverin ist danach ein substituiertes Phenylisochinolinmethan.

Das Kohlenstoffatom des Isochinolinrings, mit welchem die Verknüpfung stattfindet, wurde durch die Tatsache festgestellt, daß Papaverin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die  $\alpha$ -Karbocinchomeronsäure oder 1, 2, 3-Pyridintrikarbonsäure liefert.

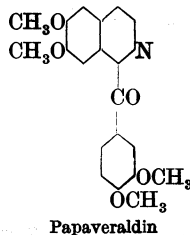


Außerdem entstehen noch Veratrumsäure, Metahemipinsäure, Metahemipinimid, Papaveraldin, Papaverinsäure, sowie intermediär eine einbasische Säure, die  $\alpha$ -Karbonylverbindung des Dimethoxyisochinolins, die weiter in die Metahemipinsäure und die schon oben erwähnte Karbocinchomeronsäure zerfällt.

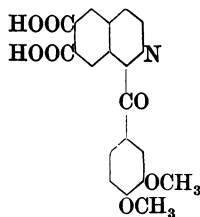
Danach kommt dem Papaverin folgende Konstitutionsformel zu.



Das Papaveraldin, eine schwache tertiäre Base, bildet farblose Kristalle, die bei 210° schmelzen. Es unterscheidet sich nur dadurch vom Papaverin, daß es an Stelle der  $\text{CH}_2$  Brückenbindung eine CO-Gruppe enthält und somit ein Tetramethoxybenzoylisochinolin ist



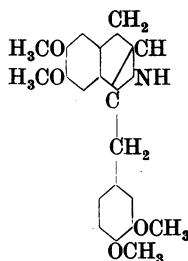
Die Papaverinsäure kristallisiert mit 1 Molekül Kristallwasser in Tafelchen, die bei 233° schmelzen. Es ist eine Dimethoxybenzoyl- $\beta$ ,  $\gamma$ -Pyridinkarbonsäure.



Papaverinsäure

Das Papaverin bildet mehrere Reduktionsprodukte, die von Pym an und Reynolds, sowie von Goldschmidt dargestellt worden sind.

Das Dihydropapaverin, dem der Name Pavin gegeben worden ist, hat die Zusammensetzung  $C_{30}H_{33}NO_4$  und die Konstitutionsformel



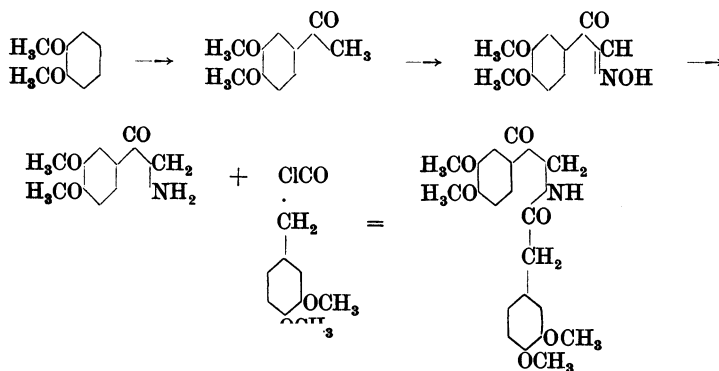
Pavin

Diese Konstitution ist von Pym an auf eine hier nicht näher zu beschreibende Weise bewiesen worden. Das Dihydropapaverin läßt sich nach Pope und Peashy in die optisch aktiven Formen durch Rechtsbromkampfersulfosäure spalten.

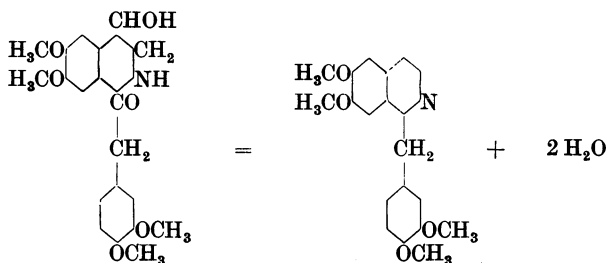
Das Tetrahydropapaverin hat die Formel  $C_{20}H_{25}NO_4$ .

**Synthesen.** Die erste Synthese des Papaverins gelang Pictet und Gams. Zu diesem Zwecke wurde das  $\omega$ -Aminoazetoveratron mit Homoveratroylchlorid zu Homoveratroyl- $\omega$ -aminoazetoveratron kondensiert.

Das  $\omega$ -Aminoazetoveratron wird aus Veratrol durch Überführung in das Azetoveratron mittels Azetylchlorid und Aluminiumchlorid gewonnen. Aus diesem wird mittels Amylnitrit und Natriumäthylat die  $\omega$ -Isonitrosoverbindung hergestellt, die ihrerseits durch Reduktion  $\omega$ -Aminoazetoveratron gibt. Hieraus entsteht durch Kondensation mit Homoveratroylchlorid Homoveratroyl- $\omega$ -aminoazetoveratron.

Homoveratroyl- $\omega$ -aminoazetoveratron

Aus dieser Verbindung entsteht durch Reduktion mit Natriumamalgam Homoveratroyloxy-homoveratrylamin, das beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid in Xylollösung unter Verlust von 2 Molekülen Wasser den Isochinolinringsschluß erfährt und Papaverin gibt.



Weitere Synthesen stammen von Späth und Burger, Rosenmund, Nothnagel und Riesenfeldt, sowie von Mannich und Walther.

Rosenmund ging vom  $\beta$ -Methoxy- $\beta$ -[3, 4-dimethoxyphenyl]-Äthylamin aus, das durch Behandeln mit Homoveratrumssäurechlorid in folgendes Säureamid übergeht  $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ . Dieses in Toluol gelöste Säureamid wird mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und nach Entfernung des Toluols mit Salzsäure gekocht. Die filtrierte saure Lösung wird darauf ausgeäthert und durch Kalilauge ein basisches Öl ausgefällt, das sich nach dem Reinigen und Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther als Papaverin erwies.

Dieselbe Synthese ist von Mannich mit Phosphoroxchlorid als Kondensationsmittel durchgeführt worden.

**Eigenschaften des Papaverins.** Papaverin kristallisiert aus Benzol oder aus einem Gemisch von Alkohol und Äther in farblosen, geschmacklosen, neutral reagierenden Prismen, die bei 147° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, leichter löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Azeton. Papaverin ist eine schwache tertiäre, einsäurige Base und ist optisch inaktiv.

**Identitätsreaktionen und Prüfungen.** Charakteristisch für Papaverinsalze ist, daß die Base aus ihren Lösungen durch Natriumazetat gefällt werden kann. Die nach  $\frac{1}{3}$  Stunde kristallinisch erstarrte Base schmilzt scharf bei 145—147°, während der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes unscharf ist. Vollständig reines Papaverin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure vollkommen farblos auf; äußerst geringe Spuren von Kryptopin, einer bei 218° schmelzenden Base der Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ , bedingen eine geringe Färbung der Schwefelsäure. Merkliche Spuren Kryptopin bewirken bereits in der Kälte eine deutlich violette Färbung der Säure.

Formaldehydschwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Papaverin zuerst blaßrosa; diese Farbe geht allmählich in rot und schließlich in braun über. Kryptopin oder mit dieser Base verunreinigtes Papaverin färbt sich sofort violett.

Zu bemerken ist noch, daß Froehdes Reagens reines Papaverin farblos löst, daß dagegen mit Kryptopin verunreinigtes Papaverin dieses Reagens violett färbt; diese Farbe geht allmählich in blaugrün, grün und gelb über.

**Quantitative Bestimmung.** Die Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge und Methylorange oder Methylrot als Indikator ergibt Unterwerte, weil das ausfallende Papaverin anscheinend den Indikator beeinflusst.

Verfährt man dagegen nach der angegebenen Vorschrift, setzt also die etwa 95 Prozent Papaverinhydrochlorid entsprechende Menge  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zu und bringt die Base durch Erwärmen zur Kristallisation, so kann man den Rest des Papaverins mit Phenolphthalein als Indikator glatt titrieren.

Die Erwärmung dient nebenbei dazu, die durch das Papaverin etwa mitgerissene Salzsäure wieder in Lösung zu bringen.

Der angegebenen Menge  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge entsprechen 99,5—101,4 Prozent Papaverinhydrochlorid.

**Anwendung und Wirkung.** Das Papaverin setzt die gesamte glatte Muskulatur in einen Zustand der Entspannung, ohne jedoch die Funktionsfähigkeit völlig aufzuheben. Es wird deswegen vor allen Dingen gegen krampfartige Zustände des Magens und Darmtraktes sowie des Uterus verwendet.

## Paraffinum liquidum — Flüssiges Paraffin.

Syn: Paraffinöl.

Aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnene, klare, farblose, nicht fluoreszierende, geruch- und geschmacklose, blartige Flüssigkeit, die in der Kälte feste Anteile nur in geringen Mengen abcheiden darf. Flüssiges Paraffin ist in Wasser unlöslich, in Weingeist fast unlöslich, in Äther oder Chloroform in jedem Verhältnis löslich.

Dichte mindestens 0,881.

Siedepunkt nicht unter 360°.

Werden 3 g flüssiges Paraffin in einem mit warmer Schwefelsäure gereinigten Glase mit 6 g Schwefelsäure unter häufigem Durchschütteln 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt, so darf das Paraffin nicht verändert und die Säure nur wenig gebräunt werden (fremde organische Stoffe). Werden 10 g flüssiges Paraffin mit 10 Tropfen Kaliumpermanganatlösung 5 Minuten lang unter gutem Umrühren in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad erhitzt, so darf die rote Farbe nicht verschwinden (fremde organische Stoffe). Werden 5 g flüssiges Paraffin mit 25 g Wasser von etwa 60° 1 Minute lang kräftig geschüttelt, so darf das wässrige Filtrat weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden.

Schüttelt man 3 g flüssiges Paraffin mit 15 ccm Weingeist, so dürfen nach dem Verdunsten des abgetrennten Weingeistes keine gelblich gefärbten Nadeln zurückbleiben (Nitronaphthalin). Werden 5 g flüssiges Paraffin mit 3 g Natronlauge und 20 ccm Wasser unter Umschütteln zum Sieden erhitzt, so darf die wässrige Flüssigkeit nach dem Erkalten beim Überfütigen mit Salzsäure keine Auscheidung geben (verseifbare Fette, Harze). Werden 5 g flüssiges Paraffin mit 20 g siedendem Wasser geschüttelt, so muß das Wasser nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung farblos bleiben (Alkalien), nach darauffolgendem Zusatz von 0,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge aber gerötet werden (Säuren).

*Neu ist die Angabe über die Kältebeständigkeit, die Prüfungsvorschriften wurden vermehrt.*

**Vorkommen.** Die über 300° destillierenden Fraktionen des Petroleums führen den Namen „Paraffin öle“ und werden zur Darstellung von Paraffin benutzt. Zur Gewinnung von flüssigem Paraffin eignen sich (abgesehen von dem Ölheimer Petroleum) die amerikanischen und die aus der Gegend von Baku stammenden Petroleumsorten.

**Darstellung.** Unter „Benzinum Petrolei“ ist eine Übersicht der Destillationsprodukte des Petroleums aufgeführt.

Die betreffenden Fraktionen enthalten flüssige und feste Paraffine und sind durch teerartige Substanzen stark verunreinigt. Zur Reinigung werden diese Paraffinöle zunächst wiederholt mit rauchender oder englischer Schwefelsäure (die nahezu alles zerstört, was nicht „*parum affinis*“ ist), erhitzt, darauf mit Wasser gewaschen und nun mit Natronlauge behandelt, um die Säure wieder zu entfernen. Nach Beseitigung der Natronlauge durch Waschen mit Wasser wird das Öl durch Digerieren mit Knochenkohle, Blutlaugensalzkohle oder feinem entwässerten Ton entfärbt. Durch Abkühlung scheidet man dann das feste Paraffin<sup>1)</sup> ab und erhält auf diese Weise als Nebenprodukt das flüssige Paraffin.

Die Abkühlung geschieht fast nur mit Hilfe der Kälteerzeugungsmaschinen, die Trennung der flüssigen Anteile von den festen durch Zentrifugieren.

Durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf kann die Zähflüssigkeit des Paraffinum liquidum erhöht werden.

Man kann auch aus den Destillationsprodukten des Braunkohlenteers flüssiges Paraffin gewinnen; dieses enthält indessen stets schwefelhaltige Verunreinigungen, die es, da sie nicht leicht zu entfernen sind, zum medizinischen Gebrauche ungeeignet machen.

**Chemie.** Flüssiges Paraffin besteht aus Kohlenwasserstoffen, und zwar vornehmlich aus solchen der Methanreihe, für die bekanntlich die Bezeichnung „Paraffin“, abgeleitet von „*parum affinis*“ — wenig reaktionsfähig, zuerst gebraucht wurde. Das aus kaukasischem Petroleum dargestellte Paraffin enthält jedoch im wesentlichen nicht Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, sondern Naphthene, d. h. Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Kohlenstoffkette von der empirischen Zusammensetzung der Äthylene (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>). Sie sind als vollständig hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe aufzufassen und verhalten sich Reagenzien gegenüber ähnlich

<sup>1)</sup> Dieses feste Paraffin ist aber nicht mit dem Paraffinum solidum des Arzneibuches identisch. Darüber siehe bei diesem Artikel S. 244.

wie die Methan-Kohlenwasserstoffe, d. h. sie sind gleichfalls bis zu einem gewissen Grade „*parum affinis*“.

Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende Angaben zu ergänzen: Flüssiges Paraffin brennt im Dochte wie fettes Öl, sonst ist es schwer entzündlich. Sehr schwer löslich ist es in absolutem und in 90 prozentigem Weingeist (300—400 T.), in allen Verhältnissen löslich in Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Benzol, Petrolbenzin. Bei Temperatur unter 0° scheiden manche flüssige Paraffine feste Bestandteile aus, das Arzneibuch schreibt vor, daß dies nur geringe Mengen sein dürfen.

Wenn flüssiges Paraffin über 360° hinaus erhitzt wird, so destilliert es, anscheinend ohne wesentliche Veränderung erlitten zu haben. Durch wiederholtes Erhitzen an der Luft jedoch erfährt es eine Veränderung; es wird allmählich gelblich bis bräunlich und geht schließlich, nachdem ein Teil der leichter flüchtigen Bestandteile verdampft ist, in eine salbenartige Masse über.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken. Von Wichtigkeit ist die Feststellung der äußeren Eigenschaften: Paraffinöl sei farblos, blank, ohne „Schein“, und zwar ist es auf diese Eigenschaften in großen Gläsern aus Kristallglas zu prüfen. Um die Geruchlosigkeit festzustellen, verreihe man einige Tropfen auf der flachen Hand. Die Dichte liege nicht unter 0,881, es sind verschiedene Paraffinsorten niedrigerer Dichte im Handel, die wesentlich billiger angeboten werden. Der Siedepunkt muß über 360° liegen. Es ist zu beachten, daß bei seiner Bestimmung ein mit Stickstoff gefülltes Thermometer verwendet werden müßte, wie es in der Apotheke zumeist nicht vorhanden ist. Gewöhnliche Thermometer gehen nämlich dabei leicht zugrunde, zeigen auch bei diesen Temperaturen nicht mehr richtig an. Unter Sieden ist lebhaftes Aufwallen, nicht bloße Dampfentwicklung (Rauchen) zu verstehen. Die Probe auf Nitronaphthalin ist wichtig, da dieser Stoff zum „Entscheiden“, d. h. zur Aufhebung von Fluoreszenz minderwertigen Ölen zugesetzt wird. Auch die Prüfung auf fette Öle und Harze ist nicht zu vernachlässigen, so verfälschtes Paraffinöl würde allerdings kaum farblos sein und würde sich mit Schwefelsäure sicher stärker als zulässig bräunen. Da Säuren und Alkalien bei der Raffination des Paraffinöls eine große Rolle spielen, ist die Untersuchung auf diese beiden Verunreinigungen von Wichtigkeit.

Bei der Probe auf organische Verunreinigungen mit Schwefelsäure ist eine schwache Bräunung zugelassen, weil Schwefelsäure bei 100° doch etwas auf diese Kohlenwasserstoffe einwirkt, die neben dieser Probe neu aufgenommenen Kaliumpermanganatprobe ist nicht so empfindlich.

**Anwendung.** Paraffin dient hauptsächlich zur Bereitung von Salben und als Vehikel für subkutane Injektionen. Neuerdings wird es auch, einer aus Amerika zu uns gekommenen Mode folgend, vielfach als Abführmittel verwendet. Die dabei geäußerte Ansicht, daß es lediglich mechanisch wirke, hat sich als unhaltbar erwiesen, es konnten in Tierversuchen auch physiologische Wirkungen festgestellt werden.

## Paraffinum solidum — Zerefin.

Aus Ozokerit gewonnene, feste, weiße, mikrokristallinische, auch auf frischem Bruche geruchlose Masse.

Schmelzpunkt 68° bis 72°.

Werden 3g Zerefin in einem mit warmer Schwefelsäure gereinigten Glase mit 6g Schwefelsäure unter häufigem Durchschütteln 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt, so darf das Zerefin nicht verändert und die Säure nur wenig gebräunt werden (fremde organische Stoffe). Werden 10g Zerefin mit 10 Tropfen Kaliumpermanganatlösung 5 Minuten lang unter gutem Umrühren in einer Porzellansehale auf dem Wasserbad erhitzt, so darf die rote Farbe nicht verschwinden (fremde organische Stoffe). Werden 5g geschmolzenes Zerefin mit 25g Wasser von etwa 80° 1 Minute lang kräftig geschüttelt, so darf das wässrige Filtrat weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden. Wird 1g Zerefin mit 3ccm Weingeist und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung erhitzt, so muß das Gemisch farblos bleiben (Alkalien), nach darauffolgendem Zusatz von 0,1ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge aber gerötet werden (Säuren).

Die Prüfungsvorschriften wurden vermehrt.

**Geschichtliches.** Von Buchner wurden schon 1820 in dem am Tegernsee gesammelten Erdöl kristallinische Ausscheidungen beobachtet. 1830 erhielt C. v. Reichenbach bei der Destillation von Buchenholztee eine gegen Säuren und Alkalien indifferente Substanz, die er — von *parum affinis* — Paraffin nannte. Um die fabrikmäßige Darstellung des Paraffins machten sich Playfair und Young in England, sowie Reece in Schottland verdient.

**Nomenklatur.** Das Arzneibuch hat die beiden Bezeichnungen beibehalten, obwohl sie dem üblichen Handelsgebrauche nicht entsprechen. Paraffine sind durch Destillation aus Petroleumrückständen, oder aus Braunkohlen, oder aus Torf, oder schließlich auch aus Erdwachs (Ozokerit) gewonnenen Produkte, Zeresin aber ist natürliches Erdwachs (Ozokerit), das durch chemische Methoden unter Ausschluß der Destillation gereinigt worden ist. (Siehe auch weiter unten.)

**Vorkommen.** Feste Kohlenwasserstoffe mit Eigenschaften, die denen des Paraffinum solidum ähnlich sind, sind in größeren oder geringeren Mengen in den meisten Erdölen enthalten. Sie kommen ferner als mehr oder weniger feste Ablagerungen vor in Niederösterreich, Ungarn, Kroatien, England, Südrußland; für die Praxis sind am wichtigsten geworden die als „Ozokerit“ (von  $\delta\zeta\omega$  rieche und  $\kappa\eta\rho\varsigma$  Wachs) bekannten Ablagerungen bei Boryslaw und Dzwieniasz in Ostgalizien, wo sie im miozänen Ton natürlich vorkommen und bergmännisch gewonnen werden. — Feste Paraffine sind ferner enthalten in den bei der trockenen Destillation der Braunkohlen und des Torfes sich ergebenden Teeren, aus denen sie durch Extraktion gewonnen und dann als Montanwachs in den Handel gebracht werden.

Im Handel bezeichnet man als „Paraffin“ ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das je nach den gewählten Bedingungen zu großblättrigen Kristallen oder zu einer durchscheinenden, amorphen Masse erstarrt und das durch Destillation der Rohmaterialien erhalten wird. Und zwar unterscheidet man „Weichparaffin“ (Schmelzpunkt 44—48°, spez. Gewicht 0,88—0,89) und „Hartparaffin“ (Schmelzpunkt 52—56°, spez. Gewicht 0,898—0,915). Diese Paraffine werden aus den Destillationsprodukten des Petroleums, der Braunkohlen, des Torfes (und des Ozokerites) gewonnen.

Die unter dem Namen „*Paraffinum solidum*“ von dem Arzneibuche aufgenommene Substanz ist kein Paraffin, sondern Zeresin, d. h. gereinigter Ozokerit. Die am höchsten schmelzenden Hartparaffine haben aber immer noch einen niedrigeren Schmelzpunkt als das offizielle Zeresin. Die aus Braunkohle gewonnenen Paraffine (Montanwachs) sind oft schwefelhaltig und haben eine andere Viskosität als Zeresin.

**Darstellung.** Der Ozokerit ist von verschiedener Reinheit und Härte. Er bildet wachsgelbe bis dunkelgrünliche oder gar braune Massen, die bei 50—70° schmelzen. Für den pharmazeutischen Gebrauch unterwirft man ihn einem Reinigungsverfahren. Hierzu werden nur die harten Sorten Ozokerit benutzt. Sie werden zunächst bei 200° wiederholt mit Schwefelsäure behandelt, hierauf durch Behandlung mit Natronlauge entsäuert und dann durch Digestion mit Tierkohle oder den kohligen Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation (Blutlaugenkohle s. Benzinum Petrolei) oder entwässertem Ton entfärbt. Aus den leicht schmelzbaren Sorten scheidet man die leichter flüchtigen Anteile vor der angegebenen Reinigung auch wohl durch fraktionierte Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen ab.

**Chemie.** Seiner Zusammensetzung nach besteht Paraffinum solidum im wesentlichen aus festen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe: Nonakosan  $C_{29}H_{60}$ , Zerosan  $C_{30}H_{62}$ , Hentriakontan  $C_{31}H_{64}$ , Dotriakontan  $C_{32}H_{66}$ , Pentatriakontan  $C_{35}H_{72}$ .

Bei den vom Arzneibuch angegebenen Eigenschaften ist neu, daß Paraffinum solid. eine auch auf frischem Bruche geruchlose Masse sein soll. Die Angabe ist wichtig, dann längere Zeit an der Luft lagernde Proben sind an der Oberfläche oft geruchlos, auf frischem Bruche aber nicht. Die Angaben des Arzneibuches können noch wie folgt ergänzt werden: Zeresin ist fast ohne Geschmack und hat ein spez. Gewicht von etwa 0,920—0,940. Es ist härter als Talg, aber weicher als Wachs. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in etwa 35 T. absolutem Alkohol, ferner leicht löslich in Äther, Amylalkohol, Benzin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Ölen. Mit Wachs, Talg, Harz, Walrat u. a. läßt es sich zu gleichmäßigen Gemischen zusammenschmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es gegen ätzende Alkalien, sowie gegen konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure indifferent, bei höheren Temperaturen wird es von den genannten Säuren angegriffen, von Salpetersäure z. B. zu Fettsäuren oxydiert. Chlor und Brom erzeugen in der Wärme chlorierte bzw. bromierte Substitutionsprodukte, Schwefel wirkt in der Hitze ziemlich leicht ein unter Entwicklung von sehr reinem Schwefelwasserstoff. Zeresin siedet oberhalb 360°, wobei sich niedriger schmelzende Paraffine bilden, bei öfterem Erhitzen an der Luft auf 150—200° zersetzt es sich unter Dunkelfärbung und Bildung riechender Substanzen.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken: Das Produkt muß rein weiß sein, da es sonst mangelhaft gereinigt ist. Ferner ist auf die Forderung „mikrokristallinisch“ zu achten, da die im Handel als „Paraffin“ bezeichneten Marken (die kein Zeresin sind) zumeist aus grobblättrigen Kristallen bestehen.

Will man den Erstarrungspunkt feststellen, so verfährt man nach Th. Fischer am besten folgendermaßen: Man schmilzt eine nicht zu kleine Portion in einem passenden Rundkölbohen. In dem Korkstopfen befindet sich ein in  $\frac{1}{5}$ -Grad geteiltes Thermometer so, daß das Quecksilbergefaß mitten in das völlig flüssige Zeresin taucht. Ein Holzkästchen von 1,5 cm dicken Brettern umgibt den Kolben vollständig und hat nur die Öffnung für das Thermometer. Je nach der größeren oder geringeren Entfernung der abgelesenen Temperatur vom Erstarrungspunkte fällt der Quecksilberfaden mehr oder weniger schnell, bis schließlich das Thermometer mehrere Minuten lang dieselbe Temperatur zeigt. Diese mindestens 10 Minuten lang gleichbleibende Temperatur ist der Erstarrungspunkt.

Bezüglich der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen siehe unter Paraffinum liquidum.

**Anwendung.** Das Zeresin findet außer seiner Verwendung zu Plastiken, die jedoch wegen der Gefahr des Paraffinkrebsses von vielen Seiten abgelehnt werden, vielfach als Bestandteil von Salben-Grundlagen Verwendung. Neuerdings wird ein Paraffin von bestimmtem Schmelzpunkt zu Entfettungs-packungen angepriesen, dabei werden ganze Körperteile mit geschmolzenem Paraffin übergossen, unter der erstarrten Decke setzt dann starker Schweißausbruch ein.

## Paraldehyd — Paraldehyd.



Klare, farblose Flüssigkeit, die mit Wasser angefeuchtetes Ladmuspapier nicht verändert oder höchstens schwach rötet. Paraldehyd riecht eigenartig ätherisch, jedoch nicht stechend, schmeckt brennend und kühlend und ist in Weingeist und Äther in jedem Verhältnis löslich.

Dichte 0,992 bis 0,994.

Siedepunkt 123° bis 125°.

Erstarrungspunkt 10° bis 11°.

1 Teil Paraldehyd muß sich in 10 Teilen Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen, die auch beim Stehen keine klärtigen Tröpfchen absetzt, sich aber beim Erwärmen trübt und nach dem An-läuern mit Salpetersäure weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) noch durch Silbernitrat-lösung (Salzsäure) verändert werden darf.

Die Lösung von 5 cem Paraldehyd in 50 cem Wasser muß nach Zusatz von Phenolphthalein-lösung durch 5 Tropfen Normal-Kalilauge gerötet werden (zulässiger Gehalt an Essigsäure höchstens 0,3 Prozent). Werden 6 cem Paraldehyd mit einer Mischung von 2 cem Kalilauge und 4 cem Wasser geschüttelt, so darf die wässrige Schicht bei einer Temperatur von 15° bis 18° innerhalb 1 Stunde keine gelbe oder braune Färbung annehmen (unzulässiger Gehalt an Azetaldehyd). Wird eine Lösung von 5 cem Paraldehyd in 100 cem Wasser nach Zusatz von 10 cem verdünnter Schwefel-säure tropfenweise mit 3,5 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung versetzt, so muß die Rot-färbung mindestens eine halbe Minute lang bestehen bleiben (Wasserstoffsuperoxyd und andere Per-Verbindungen).

Beim Verdampfen von 5 cem Paraldehyd auf dem Wasserbade darf kein fremder Geruch auftreten und kein wägbarer Rückstand hinterbleiben.

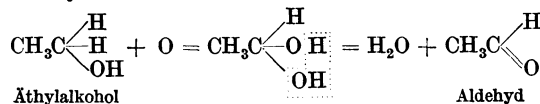
Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 5,0 g. Größte Tagesgabe 10,0 g.**

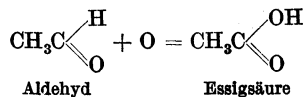
Die Angaben über den Gehalt an Azetaldehyd wurden gestrichen und der Erstarrungspunkt in die Höhe gesetzt. Die Prüfungen wurden verbessert.

**Geschichtliches.** Cervello empfahl 1883 den Paraldehyd als Hypnotikum.

**Chemie.** Behandelt man den Äthylalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  mit Oxydationsmitteln, z. B. Kaliumpermanganat oder Braunstein + Schwefelsäure oder Kaliumdichromat + Schwefel-säure, so geht er in Aldehyd über:

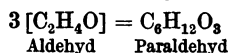


Der Aldehyd (Azetaldehyd) ist eine farblose, leicht bewegliche, durchdringend riechende, bei + 21° siedende, in jedem Verhältnis in Wasser lösliche Flüssigkeit, die durch weitere Oxy-dation in Essigsäure übergeht:





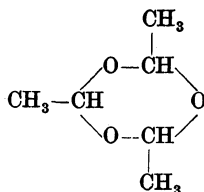
Der Aldehyd hat große Neigung, sich zu polymerisieren; behandelt man ihn bei gewöhnlicher Temperatur mit kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure (oder Salzsäure, Phosgen  $\text{COCl}_2$ , Schwefligsäureanhydrid  $\text{SO}_2$ , Zinkchlorid  $\text{ZnCl}_2$ ), so verwandelt er sich unter Selbsterwärmung in sein 3faches Polymeres, den flüssigen Paraldehyd:



Läßt man dagegen die genannten Agenzien, Schwefelsäure usw. auf Aldehyd einwirken, der auf  $0^\circ$  abgekühlt ist, so verwandelt er sich in den festen, kristallisierenden Metaldehyd.

Paraldehyd sowohl wie Metaldehyd verhalten sich chemisch genau wie der gewöhnliche Aldehyd und können beide durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt werden.

Die Konstitution des Paraldehydes stellt man sich so vor, daß 3 Mol. Aldehyd unter Lösung der doppelten Bindungen sich zu einem Mol. Paraldehyd vereinigen, etwa in folgender Weise:



**Darstellung.** Wie aus dem Gesagten ersichtlich ist, hat der Darstellung des Paraldehydes die des gewöhnlichen Aldehydes vorauszugehen.

a) Darstellung vom reinem Aldehyd.

Man destilliert unter sehr guter Kühlung ein Gemenge von 100 T. Alkohol, 150 T. Kaliumdichromat und 200 T. Schwefelsäure, die vorher mit dem 3fachen Volumen Wasser verdünnt wurde. Von dem resultierenden, den Aldehyd enthaltenden Destillate wird nochmals ein Teil abdestilliert, dieser mit geschmolzenem Chlorkalzium getrocknet und am Rückflußkühler erhitzt. Die entweichenden Dämpfe leitet man in wasserfreien Äther, der nachher mit trockenem Ammoniakgas gesättigt wird. Es scheidet sich beim Stehen in der Kälte das Additionsprodukt von Aldehyd und Ammoniak (Aldehyd-Ammoniak) als kristallinischer Niederschlag ab. 2 T. dieses Niederschlages werden in 3 T. Wasser gelöst und mit einer Mischung von 3 T. Schwefelsäure und 5 T. Wasser destilliert. — Die entweichenden Aldehyddämpfe leitet man, um sie zu entwässern, durch ein auf  $22^\circ$  erwärmtes Chlorkalziumrohr und kondensiert sie dann durch recht gute Kühlung.

Die größten Mengen des in der Technik gebrauchten Aldehydes werden aus dem Vorlaufe bei der Spiritusrektifikation gewonnen.

b) Überführung des Aldehyds in Paraldehyd.

Diese erfolgt in der Praxis für gewöhnlich dadurch, daß man in Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Salzsäure einleitet. Die Überführung in Paraldehyd ist vollendet, wenn sich die Flüssigkeit in 1 T. Wasser nicht mehr löst.

Das Reaktionsprodukt dieser Einwirkung besteht im wesentlichen aus Paraldehyd neben kleineren Mengen Salzsäure und unverändertem Aldehyd. Um daraus den Paraldehyd rein darzustellen, kühlt man es unter  $0^\circ$  ab. Die sich hierbei abscheidenden Kristalle werden gesammelt, bei gleich niedriger Temperatur abgepreßt und hierauf einer sorgfältigen Destillation unterworfen. Dies Verfahren, d. h. Abscheiden durch Abkühlung mit darauffolgender Rektifikation, wird so lange wiederholt, bis die Gesamtmenge des Präparates bei  $124^\circ$  übergeht.

**Eigenschaften.** Die vom Arzneibuch angeführten Eigenschaften sind durch folgende Angaben zu ergänzen: 100 T. Wasser von  $15^\circ$  vermögen fast 12 T. Paraldehyd aufzulösen, ohne daß sich später ölige Tropfen abscheiden; dabei ist beachtenswert, daß die Löslichkeit des Präparates in warmem Wasser geringer ist als in kaltem. Die kaltgesättigte, klare Lösung von Paraldehyd in Wasser trübt sich daher beim Erwärmen; bei  $100^\circ$  scheidet sich etwa die Hälfte des gelösten Paraldehydes ab.

Paraldehyd zeigt alle Eigenschaften eines echten Aldehydes; er ist ein Reduktionsmittel, gibt z. B. beim schwachen Erwärmen mit ammoniakhaltiger Silbernitratlösung einen Silber Spiegel, geht durch Oxydation in Essigsäure über (schon durch den Luftsauerstoff), beim Erwärmen mit Kalihydrat liefert er unter Gelbfärbung würzig riechendes Aldehydharz. Bei der Destillation für sich geht er teilweise in gewöhnlichen Aldehyd über; beim Destillieren mit ein wenig Schwefelsäure ist diese Umwandlung eine totale.

Azetaldehyd und Paraldehyd sind ineinander überführbar. Aber auch ohne Anwendung chemischer Operationen vollzieht sich dieser Übergang mehr oder weniger schnell. Es stellt sich zwischen Azetaldehyd und Paraldehyd ein Gleichgewicht ein, wenn die Flüssigkeit 88,3 Molprocente Paraldehyd enthält. Einerlei, ob man von reinem Azetaldehyd ausgeht oder von reinem Paraldehyd, wenn die Umwandlung in dem angedeuteten Verhältnis stattgefunden hat, bleibt das Verhältnis konstant. Der Schmelzpunkt dieses Gleichgewichtsgemisches liegt bei 6,75°, der Schmelzpunkt des reinen Paraldehyds liegt bei 12,5°.

Eine Erläuterung der Prüfungsvorschriften ist nicht erforderlich.

**Aufbewahrung.** Man bringe Paraldehyd in nicht zu großen (nicht über 200 g fassenden), gut geschlossenen, vor Licht geschützten Gefäßen unter, da er, namentlich unter dem Einflusse des Lichtes, Sauerstoff aufnimmt und dann saure Reaktion zeigt.

Die Bildung von Azetaldehyd aus reinem Paraldehyd vollzieht sich bei normalen Verhältnissen sehr langsam; innerhalb eines Jahres findet sich in ehemals reinem Paraldehyd nicht mehr als 0,2 Prozent Azetaldehyd. Bei der Prüfung auf Azetaldehyd ist auf Innehaltung der Temperatur von 15—18° zu achten.

Neu ist die Prüfung auf Wasserstoffperoxyd und andere Peroxydverbindungen, die infolge der Darstellung in Paraldehyd enthalten sein könnten.

**Anwendung.** Paraldehyd besitzt keine so sichere Wirkung wie Chloralhydrat oder Diäthylbarbitursäure; er ist aber das wenigst giftige aller Schlafmittel; die Zirkulation wird von ihm fast gar nicht beeinträchtigt. Paraldehyd wird trotzdem nur relativ wenig benutzt, da er lokal im Magen und als Dampf auch in den Luftwegen reizt und der Ausatemungsluft einen unangenehmen Geruch verleiht.

## Pastae — Pasten.

Pasten zum äußeren Gebrauche sind Arzneizubereitungen von der Konsistenz einer zähen Salbe oder eines knetbaren Teiges. Sie werden in der Regel durch Mischen eines oder mehrerer pulverförmiger Arzneimittel mit Öl, Fett, Wachs, Zerefin, Vaselin, weißem Leim, Wasser oder anderen Stoffen hergestellt.

Pasten zum inneren Gebrauch, auch Pulpen und Konserven, sind feste oder teigartige Arzneizubereitungen von meist zäher Beschaffenheit.

*Unverändert.*

Das charakteristische Merkmal der Paste ist die zähe Beschaffenheit, sie ist eine durch pulverige Arzneimittel verdickte salbenartige Masse, deren Grundsubstanzen sehr verschiedenartig sein können.

Bei Behandlung von Hautkrankheiten spielen die Pasten eine große Rolle, die pulverigen Zusätze der Grundmasse bestehen aus Zinkoxyd, Stärke, Kieselerde, Bolus, Kaolin, Dextrin, Gummi, Kreide; als Bindemittel finden Vaselin, fette Öle, Wollfett, Glycerin, Wasser, Seife, Gelatinelösung usw. Verwendung.

Diesen Pasten lassen sich die verschiedensten medizinisch wirksamen Stoffe einverleiben. Zu den Pasten zum inneren Gebrauch werden vom Arzneibuch Pulpen und Konserven gerechnet; die Pulpen oder teigartigen Arzneizubereitungen können aber ebensogut zu den Latwergen gerechnet werden, während die Konserve eher auf die Bezeichnung einer festen Paste Anspruch machen kann.

Die Pasta gummosa und Pasta liquiritiae, weiße und braune Regliese, waren in früheren Zeiten in der Apotheke vielbegehrte Pasten, heute finden wir solche Pasten meist als Spezialität in fertiger Verpackung im pharmazeutischen Handverkauf, wie die Tamarindenkonserven und die Isländisch-Moos-Pasta.

Für die Herstellung der Pasten gelten im allgemeinen die gleichen Grundsätze wie für die Herstellung der Salben. Bei der Herstellung der Pasten von Hand ist zu beachten, daß das gleichmäßige Verreiben infolge der zähen Beschaffenheit häufig recht große Schwierigkeiten bereitet. Trotzdem ist aber auch bei den Pasten dafür Sorge zu tragen, daß feinste Zerreibung und gleichmäßige Verteilung der pulverförmigen Bestandteile gewährleistet ist. Enthalten die Pasten flüssige Zusätze, wie fettes Öl, Wasser oder Glycerin, so wird man die pulverförmigen Bestandteile, nachdem man sie feinstens gesiebt hat, zuerst mit diesen flüssigen Mitteln verreiben und festere Fette usw. erst nachträglich zumischen. Wenn irgend zugänglich, läßt man die Pasten eine Salbenreibmaschine bzw. Salbenmühle (s. unter *Salben*) passieren. Besteht eine Paste außer aus pulverförmigen Bestandteilen nur noch aus solchen Stoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind oder Salbenkonsistenz besitzen, so ist es zweckmäßig, diese festeren

Teile erst durch gelindes Erwärmen, wobei jede Überhitzung zu vermeiden ist, zu verflüssigen und die pulverförmigen Bestandteile dann in die Flüssigkeit einzurühren. Auf diese Weise wird die Arbeit der Herstellung sehr erleichtert. Hat man dabei zu hoch erhitzt, so kann es vorkommen, daß beim Erkalten teilweise Entmischung oder Klumpenbildung eintritt, was die Arbeit sehr erschwert. Wenn aber die Temperatur der Schmelze so gehalten ist, daß nach der Zugabe der pulverförmigen Bestandteile nach kurzem Rühren mit einem Spachtel eine halbsteife Masse entsteht, so kann man ohne weiteres Rühren erkalten lassen und erhält eine gleichmäßige Paste.

### Pasta Zinci — Zinkpaste.

Rohes Zinkoxyd . . . . .	1 Teil
Talk . . . . .	1 Teil
Gelbes Vaselin . . . . .	2 Teile.

Die Pulver werden in gut trockenem Zustand gemischt, gesiebt und im erwärmten Mörser mit dem geschmolzenen gelben Vaselin verrieben.

Zinkpaste ist gelblichweiß.

*An Stelle von Weizenstärke ist Talk getreten. Die Herstellung ist beschrieben.*

Der Ersatz der Weizenstärke durch Talk erfolgte auf Wunsch der Ärzte, da bei Stärke Befall durch Mikroorganismen und Säuerung möglich ist. Bezüglich der Herstellungsvorschrift ist das bei „*Pastae*“ Gesagte zu beachten.

Anwendung s. b. Unguentum Zinci.

### Pasta Zinci salicylata — Zinksalizylsäurepaste.

Syn.: Pasta salicylica Lassar.

Fein gepulverte Salizylsäure . . . . .	1 Teil
Rohes Zinkoxyd . . . . .	12 Teile
Talk . . . . .	12 Teile
Gelbes Vaselin . . . . .	25 Teile.

Die Pulver werden in gut trockenem Zustand gemischt, gesiebt und im erwärmten Mörser mit dem geschmolzenen gelben Vaselin verrieben.

Zinksalizylsäurepaste ist gelblichweiß.

*An Stelle von Weizenstärke ist Talk getreten. Die Herstellung ist beschrieben.*

Die Angabe des Salizylsäuregehaltes ist fortgefallen, was in der Ordnung ist, da die Salizylsäure vom Zinkoxyd bald gebunden wird. Im übrigen sei auf das bei *Pastae* und *Pasta Zinci* Gesagte verwiesen.

Anwendung. s. b. Unguentum Zinci.

### Pastilli — Pastillen.

Pastillen sind Arzneizubereitungen, zu deren Herstellung die gepulverten und in der Regel mit Füll- und Bindemitteln, wie Zucker, Gummi, Tragant, gemischten Stoffe nach Anfeuchtung mit verdünntem Weingeist oder nach Überführung in eine bildsame oder gießbare Masse in die gewünschte Form, zumeist kreisrunde oder ovale Scheiben, Täfelchen, Zylinder, Kegel, Kugeln, Kugelabschnitte, Plättchen, Zeltchen, gebracht und alsdann bei gelinder Wärme getrocknet werden.

Schokoladenpastillen werden aus einer Mischung der arzneilichen Stoffe mit geschmolzener Schokoladenmasse, die aus Kakaomasse und Zucker angefertigt wird, hergestellt.

Jede Pastille muß, wenn nicht etwas anderes vorgeschrieben ist, 1 g schwer sein.

*Der Text ist insofern geändert, als die Arzneiform der Tabletten, die jetzt in einem besonderen Artikel behandelt wird, nicht mehr unter den Begriff „Pastilli“ fällt.*

Die vierte und fünfte Ausgabe des Arzneibuches hatten unter der Sammelbezeichnung „Pastilli“ alle diejenigen Arzneiformen zusammengefaßt, die „entweder unmittelbar durch Druck oder nach Überführung in eine bildsame Masse in die gewünschte Gestalt gebracht“ wurden. Die ursprüngliche Arzneizubereitung dieser Art bestand in der Überführung des Arzneimittels mit Hilfe von Zusätzen in eine bildsame Masse, der man dann die gewünschte Form, z. B. Täfelchen, Scheiben, Zeltchen, Bonbons usw., gab. Allen diesen Zubereitungen war eigen-

tümlich, daß sie eine verfeinerte und zugleich dosierte Form der Arzneidarreichung darstellen sollten, bei der der unangenehme Geschmack des Arzneimittels durch Geschmacksstoffe verdeckt wurde, und die nach Art eines Bonbons oder Konfektes gekaut oder gelutscht werden sollten. Stellten diese Arzneiformen etwas Altüberkommenes dar, so war im Gegensatz dazu die Überführung des Arzneimittels in die gewünschte Form lediglich durch Druck etwas Neues, erst gegen die Wende des 20. Jahrhunderts Entstandenes. Es ist daher verständlich, daß diese Arzneiform der maschinellen Technik von den Arzneibüchern zunächst unter dem Begriffe der „Pastilli“, die Erzeugnisse der Handarbeit waren und es auch heute noch bis zu einem gewissen Grade sind, mitbehandelt wurden. Die Entwicklung hat aber gezeigt, daß eine begriffliche Trennung erforderlich ist, denn die durch Zusammenpressen hergestellte Zubereitung, die Tablette und ihr Abkömmling, das Dragee, hat weder nach Herstellungsgang noch nach Zweckbestimmung Wesentliches mit der Pastille gemeinsam.

Bei der Tablette wird das Arzneimittel ganz ohne Zusätze oder doch nur mit Zusätzen, die sowohl der Menge nach wie auch bezüglich ihrer arzneilichen Bedeutung unerheblich sind, durch Pressen in eine bestimmte Form gebracht, um auf diese Weise eine Teilung in Einzeldosen zu bewirken. Die Tablette ist also in der Regel keine Darreichungsform, sondern lediglich eine Dosierungs- und Packungsmethode. In der Regel läßt man die Tablette vor dem Einnehmen zerfallen oder auflösen, das Arzneimittel soll also nicht als Tablette, sondern in Pulver- oder in Lösungsform eingenommen werden. Ausnahmen von dieser Regel bilden nur die überzogenen Tabletten, die Dragees u. dgl., die aber nur in wenigen Fällen gelutscht werden sollen. Häufig könnte man Dragees ebensogut wie als überzogene Tabletten auch als überzogene Pillen definieren.

Im Gegensatz zur Tablette ist die Pastille stets Arzneidarreichungsform. Die Hauptmasse der Pastille besteht aus Zucker, Gummi, Traganth, Schokoladenmasse od. dgl. Sie bilden das Vehikel für das Arzneimittel, das selbst in verhältnismäßig geringer Menge zugesetzt wird. Je nach der Natur des Vehikels wird dann die weitere Verarbeitung verschieden gehandhabt. Man feuchtet, wie es das Arzneibuch angibt, mit verdünntem Weingeist an, wobei eine pastenartige Masse entsteht, die geformt wird, und die dann nach dem Verdunsten des Weingeistes erhärtet, oder man „überführt in eine bildsame oder gießbare Masse“. Nähere Anweisungen hierfür gibt das Arzneibuch nicht, mit gutem Grunde, denn die Zahl der möglichen Methoden ist sehr groß. So kann man z. B. Zucker nach Art der Bonbonbereitung schmelzen, das Arzneimittel der Schmelze zusetzen und diese ausgießen. Dabei kann man wieder die Schmelze so ausgießen, daß eine zusammenhängende Platte entsteht, die später geschnitten wird, oder man kann so verfahren, daß sofort einzelne Bonbons gegossen werden. Ist die Grundlage eine Schokoladenmasse, so kann die Herstellung im großen in der von den Schokoladenfabriken geübten Weise der Fabrikation von Schokoladentäfelchen geschehen. Hierzu sind jedoch maschinelle Einrichtungen unerlässlich. Unter den Begriff der Pastilli fallen auch die mit *Succus Liquiritiae* bereiteten Erzeugnisse, wie die Salmiakpastillen, Veilchenpastillen usw.

Um sie herzustellen, arbeitet man aus den Arzneistoffen und dem Sikkus eine Pillenmasse aus, die man in Stränge rollt und einteilt. Jede Pille wird dann mit einem stempelartigen Werkzeug in die gewünschte Form gebracht. Oder man rollt die angestoßene Masse zu einem dünnen Blatte aus, aus dem wieder mit einem bestimmten Instrumente rautenförmige Blättchen ausgestochen werden.

Pastillen aus Zucker und entöltem Kakaopulver, auf kaltem Wege bereitet, fallen selten schön aus, sondern haben meist ein fleckiges, marmoriertes Aussehen. Um auch bei Handarbeit im kleinen schöne Schokoladenpastillen zu erzielen, mischt man die Arzneisubstanzen mit einem geschmolzenen Gemisch aus gleichen Teilen Kakaomasse und Zucker und paßt genau die Zeit ab, wenn die Masse im Erkalten begriffen, aber noch bildsam ist. Man rollt sie dann auf einer Steinplatte zwischen Wachspapier zu einem Kuchen aus und sticht die Pastillen mit einem Pastillenstecher aus, der im Prinzip aus einer Blechröhre von entsprechendem Durchmesser besteht, in der entweder ein Stempel auf- und ab bewegt werden kann, um die ausgestochene Pastille auszustößen, oder die am oberen Ende mit einem Gummiball versehen ist, um den Ausstoß durch Luftdruck zu besorgen. Die fertigen Pastillen können nach dem Erkalten durch Bestreichen mit verdünnter Benzoetinktur oder Tolubalsamlösung lackiert werden.

Wieder andere „Pastilli“ können aus Zuckerbäckerschäummasse, die aus Zucker und Eiweiß besteht, bereitet werden.

Wie man sieht, sind der Möglichkeiten recht viele; sie alle auch nur einigermaßen eingehend zu beschreiben, dürfte um so weniger zweckmäßig sein, als die Selbsterstellung von „Pastilli“ in einer Apotheke nur noch selten vorkommen dürfte, besonders nicht in der Rezeptur. Er-

wähnung möge nur finden, daß im Auslande Arzneizubereitungen nach Art der Pastilli z. T. noch recht beliebt sind. So etwa in den englisch sprechenden Ländern die „Lonzenges“, für die in den amtlichen wie privaten Arzneibüchern dieser Länder zahlreiche Vorschriften zu finden sind. Es sind zumeist Zucker-Gummimassen, denen die verschiedenartigsten Arzneimittel zugesetzt werden.

Während nach dem Gebrauche wie auch aus dem Texte des Arzneibuches zu schließen ist, daß „Pastilli“ Arzneizubereitungen für den inneren Gebrauch sein sollen, führt das Arzneibuch trotz der nunmehr erfolgten Trennung in Pastilli und Tabulettae auch weiterhin als „Pastillen“ die Sublimatpastillen auf, ja, es hat auch den ihnen ähnlichen, neu aufgenommenen Zubereitungen aus Quecksilberoxyzyanid ebenfalls die Bezeichnung als Pastillen gegeben. Beide sind sowohl ihrer Zubereitung als auch ihrer Verwendung nach eher als Tabletten zu bezeichnen.

## Pastilli Hydrargyri bichlorati — Sublimatpastillen.

Gehalt 48,9 bis 50,9 Prozent Quecksilberchlorid ( $\text{HgCl}_2$ , Mol.-Gew. 271,5).

Aus der mit einem Teerfarbstoffe rot gefärbten Mischung von gleichen Teilen feingepulvertem Quecksilberchlorid und Natriumchlorid werden walzenförmige Pastillen von etwa 1 oder 2 g Gewicht hergestellt.

Sublimatpastillen sind hart, lebhaft rot gefärbt und nach dem Zerkleinern in Wasser leicht, in Weingeist oder Äther nur teilweise löslich. Die wässrige Lösung färbt Lackmuspapier nicht.

Gehaltsbestimmung. 2 Pastillen von je 1 g Gewicht oder 1 Pastille von 2 g Gewicht werden zerrieben, im Exsikkator über Schwefelsäure bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet, genau gewogen und in Wasser gelöst; die Lösung wird auf 100 ccm aufgefüllt. 20 ccm dieser Lösung werden mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarсенitlösung und 3 g Kaliumbitartrat versetzt, zum Sieden erhitzt und 5 bis 6 Minuten lang im Sieden erhalten. Nach schnellem Abkühlen wird die Lösung mit 2 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und dann nach Zusatz von 5 ccm Stärkелösung der Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarсенitlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung zurücktitriert. Hierbei müssen für je 0,4 g Pastillenmasse mindestens 14,4 und höchstens 15,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarсенitlösung verbraucht werden, so daß zum Zurücktitrieren nicht mehr als 10,6 und nicht weniger als 10,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung erforderlich sind, was einem Gehalte von 48,9 bis 50,9 Prozent Quecksilberchlorid entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarсенitlösung = 0,013575 g Quecksilberchlorid, Stärkелösung als Indikator).

Sublimatpastillen müssen in verschlossenen Glasbehältern mit der Aufschrift „Gift“ abgegeben werden; jede einzelne Pastille muß in schwarzem Papier eingewickelt sein, das in weißer Farbe die Aufschrift „Gift“ und die Angabe des Quecksilberchloridgehalts in Gramm trägt.

Vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren.**

*In dem Quecksilbergehalt ist nunmehr eine Schwankung von 2 Prozent zugelassen. Die Gehaltsbestimmung wurde verbessert.*

**Geschichtliches.** Sublimat wurde 1876 durch v. Bergmann in die Chirurgie als Antiseptikum eingeführt. Weiteren Eingang fand es in die Praxis als chemisches Sterilisierungsmittel für bakteriologische Zwecke. Das Bedürfnis, Sublimat den Ärzten in einer handlichen, leicht dosierbaren Form darzubieten, veranlaßte Angerer 1887 zur Herstellung von Sublimatpastillen aus gleichen Teilen Sublimat und Kochsalz. Trotz des Widerspruchs, den diese Arzneiform mit Rücksicht auf die durch sie möglichen Unglücksfälle gefunden hat, erfolgte schließlich doch ihre Aufnahme in das Arzneibuch.

**Darstellung.** Die Herstellung sauberer Sublimatpastillen setzt voraus, daß man im Besitz einer geeigneten Komprimiermaschine ist. Ist dies der Fall, so verfährt man wie folgt:

Man schlägt einerseits gepulvertes Quecksilberchlorid<sup>1)</sup>, andererseits gepulvertes Kochsalz (sog. feines Tafelsalz), das nicht zu viel Magnesiumchlorid enthalten darf, durch ein mittel-feines Sieb und mischt nun entweder gleiche Gewichtsteile von beiden und färbt die Mischung, oder man färbt nur das Quecksilberchlorid und mischt dann mit dem noch ungefärbten Kochsalz. Zum Färben benutzt man einen roten Teerfarbstoff von saurem Charakter, am besten wasserlösliches Eosin, da Teerfarben von basischem Charakter mit dem Quecksilberchlorid

<sup>1)</sup> Wobei der Arbeiter Mund und Nase durch ein Tuch zu verbinden und das Sieb mit einem Deckel zu versehen hat.

reagieren können. Auf eine Mischung von 0,5 kg Sublimat und 0,5 kg Kochsalz nimmt man eine wässerige Lösung von 1,0 g Eosin.

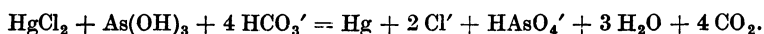
Man bringt das feuchte Salzgemisch, in dünner Schicht ausgebreitet, in den Trockenschrank, bis es lufttrocken geworden ist, zerreibt etwa vorhandene Klümpchen und formt nun mit Hilfe der Komprimiermaschine unter starkem Druck walzenförmige Stücke von 1 oder 2 g Gewicht.

Zum Komprimieren sind blanke Stahlstempel zu benutzen, da solche aus Messing sich bald mit einer Amalgamschicht bzw. mit einer Schicht von metallischem Quecksilber überziehen und die Pastillen in diesem Falle graue Flecken bekommen.

**Eigenschaften.** Sublimatpastillen stellen harte, walzenförmige, lebhaft rot gefärbte Stücke dar, die sich in Wasser ziemlich leicht auflösen. Die wässerige Lösung ist deutlich rot gefärbt (um Verwechslungen zu vermeiden) und rötet den blauen Lackmusfarbstoff nicht. Sublimat als solches reagiert gegen Lackmus sauer, weil es hydrolytisch gespalten ist. Auf genügenden Zusatz von Alkalichloriden verschwindet die saure Reaktion, da durch die Massenwirkung des Chlor-Ions die Hydrolyse des Sublimats zurückgedrängt wird bzw. komplexe  $(\text{HgCl}_4)''$ -Ionen gebildet werden.

Da die Giftwirkung der Quecksilbersalze mit der Konzentration des vorhandenen Merkurions parallel geht und durch Zusatz von Alkalichloriden die Konzentration des Merkurions vermindert wird, so ergibt sich daraus, daß die Giftwirkung des Sublimates durch Zusatz von Chlornatrium verkleinert wird.

**Gehaltsbestimmung.** Die Gehaltsbestimmung erfolgt auf jodometrischem Wege. Zur jodometrischen Quecksilberbestimmung in halogenidhaltigen Lösungen, wo die rhodanometrische Methode versagt, werden im Arzneibuch zwei Verfahren benutzt. Bei der Gehaltsbestimmung von Sublimatpastillen sowie bei der Wertbestimmung von medizinischer Kohle (Ermittlung der unter bestimmten Bedingungen adsorbierten Quecksilberchloridmenge) wird das Quecksilberchlorid durch kurzes Aufkochen mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarsenitlösung in bikarbonathaltiger Lösung zu Quecksilber reduziert:



Der Überschuß an arseniger Säure wird sodann durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung ermittelt. Dieses Verfahren ist nicht anwendbar zur Gehaltsbestimmung von Quecksilberoxyzyanidpastillen, da Zyanid bei der zuletzt auszuführenden Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung gleichfalls Jod verbraucht:



Bei der Bestimmung der Sublimatpastillen entspricht 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarsenitlösung 0,013575 g Quecksilberchlorid. Folglich:

1. 14,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarsenitlösung = 0,19548 g  $\text{HgCl}_2$ ,
2. 15,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarsenitlösung = 0,20363 g  $\text{HgCl}_2$ .

Da diese Mengen  $\text{HgCl}_2$  in 0,4 g Pastillenmasse vorhanden sein müssen, entspricht das Ergebnis einem Gehalt von

$$0,19548 \cdot 2,5 \cdot 100 = 48,9 \text{ bzw. } 0,20363 \cdot 2,5 \cdot 100 = 50,9 \text{ Prozent } \text{HgCl}_2.$$

Dieser Gehalt an  $\text{HgCl}_2$  wird bei käuflichen Pastillen oft nicht zu finden sein, so daß eine Gehaltsprüfung sich öfters empfehlen wird. Das Arzneibuch läßt die Pastillen zur Gehaltsbestimmung zerreiben, im Exsikkator über Schwefelsäure trocknen und dann wägen. Da über die Gewichtsgrenzen der ungetrockneten Pastillen und über den zulässigen Gewichtsverlust beim Trocknen nichts gesagt ist, und da bei der Quecksilbertitration das Ergebnis für je 0,4 g — also doch wohl der getrockneten — Pastillenmasse zu errechnen ist, sind Fehlresultate insofern denkbar, als Pastillen, die zwar in der Trockenmasse den relativ richtigen, in der ungetrockneten Pastille aber einen absolut zu niedrigen Sublimatgehalt aufweisen, unbeanstandet bleiben würden. Den tatsächlichen Sublimatgehalt kann man nur dann richtig errechnen, wenn man die ungetrockneten Pastillen wägt und die Berechnung auf  $\frac{1}{5}$  des bei dieser Wägung ermittelten Gewichtes bezieht. Das wird an einem Beispiel sofort klar. Angenommen 2 Pastillen wiegen ungetrocknet 1,7 g und nach dem Trocknen 1,6 g und enthalten 0,8 g Quecksilberchlorid. Zur Titration kommen 20 ccm der Lösung der 1,6 g:100 ccm, also 0,32 g. Darin

sind 0,16 g  $\text{HgCl}_2$  enthalten, die bei der Titration 11,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarsenitlösung verbrauchen würden. Rechnet man nach der Arzneibuchvorschrift um, so ergibt sich nach  $0,32:0,4 = 11,8:x$  für 0,4 g Pastillenmasse ein Verbrauch von rund 14,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarsenitlösung, mit anderen Worten, die Pastillen werden als einwandfrei befunden.

**Dispensation.** Um zu vermeiden, daß Sublimatpastillen für Näscherien gehalten und verzehrt werden, sind folgende medizinisch-polizeiliche Vorschriften getroffen: Sublimatpastillen dürfen nicht in Papierbeuteln oder Pappschachteln, sondern nur in verschlossenen Glasgefäßen mit der Aufschrift „Gift“ abgegeben werden. Jede einzelne Pille ist in schwarzes Papier einzuwickeln, das die Aufschrift „Gift“ in weißer Farbe trägt. Außerdem muß der Quecksilberchloridgehalt auf der Umhüllung angegeben werden, da häufig nicht beachtet wird, daß z. B. Pastillen von 1 g nur 0,5 g Sublimat enthalten.

Für die Großdesinfektion werden Sublimatpastillen mit einem Gehalt von 5 und 10 g Quecksilberchlorid in den Handel gebracht. Die ersten haben die Form eines Zweimarkstückes, die zweiten die Größe eines Dreimarkstückes. Die Färbung ist etwas schwächer als die der Angerer-Pastillen.

Kleinere Mengen von Sublimatpastillen gibt man in Röhren, größere Mengen in kantigen Gläsern aus gelbem Glase mit weitem Halse ab.

Kindern sollte man diese Arzneiform überhaupt nicht aushändigen, und auch die Erwachsenen sind darüber zu belehren, daß diese Pastillen infolge ihrer Giftigkeit zu Unglücksfällen Veranlassung geben können.

Gegenmittel bei Sublimatvergiftungen sind: Eiweiß, eventuell Milch, Tierkohle.

**Anwendung.** Sublimatpastillen dienen zur Herstellung neutral reagierender Sublimatlösungen. 1 Pille von 1 g Schwere gibt mit 1 Liter Wasser eine 0,05 prozentige (d. i. 0,5 promillige = 0,5 Promille), eine solche von 2 g Schwere eine 0,1 prozentige (d. i. 1,0 promillige = 1,0 Promille) Sublimatlösung.

## Pastilli Hydrargyri oxycyanati Quecksilbercyanidpastillen.

Gehalt annähernd 50 Prozent Quecksilbercyanid, entsprechend einem Mindestgehalte von 41 Prozent Gesamt-Quecksilbercyanid ( $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , Mol.-Gew. 252,6) oder 39,9 Prozent Gesamt-Quecksilber (Hg, Atom.-Gew. 200,6).

Aus der mit einem Teerfarbstoffe blau gefärbten Mischung von 10 Teilen Quecksilbercyanid, 4 Teilen Natriumbicarbonat und 6 Teilen Natriumchlorid werden Pastillen von 1 oder 2 g Gewicht hergestellt. Der Teerfarbstoff muß daraufhin geprüft sein, daß er bei der Bestimmung des Gesamt-Quecksilbercyanids nicht störend wirkt.

Harte, lebhaft blau gefärbte Pastillen, die in Wasser löslich sind. Die wässrige Lösung bläut Lackmuspapier.

Gehaltsbestimmung. 4 Pastillen von je 1 g Gewicht oder 2 Pastillen von je 2 g Gewicht werden zerrieben, im Exsiccator getrocknet, genau gewogen und in Wasser gelöst; die Lösung wird auf 200 ccm aufgefüllt.

Bestimmung des Gesamt-Quecksilbercyanids. 100 ccm der Lösung werden nach Zusatz von 3 Tropfen Methylorangelösung mit Normal-Salzsäure versetzt, bis die grüne Farbe der Flüssigkeit in Violett umschlägt. Nach Zusatz von 4 g Kaliumjodid wird sodann mit Normal-Salzsäure bis zum Umschlag von Grün in Violett titriert. Bei dieser zweiten Titration müssen für je 2 g Pastillenmasse mindestens 6,5 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 41 Prozent Gesamt-Quecksilbercyanid entspricht (1 ccm Normal-Salzsäure = 0,1263 g Quecksilbercyanid, Methylorange als Indikator).

Bestimmung des Gesamt-Quecksilbers. 25 ccm der Lösung läßt man zu einer Mischung von 10 ccm Natronlauge und 3 ccm Formaldehydlösung unter Umschwenken hinzuströmen. Unter weiterem wiederholten Umschwenken läßt man die Mischung 5 Minuten lang stehen, fügt nach Zusatz von 10 ccm Essigsäure 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung hinzu und schüttelt, bis das Quecksilber vollständig gelöst ist. Hierbei müssen für je 0,5 g Pastillenmasse mindestens 19,9 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung verbraucht werden, so daß zur Bindung des überschüssigen Jodes höchstens 5,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiojodatlösung erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 39,9 Prozent Quecksilber entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung = 0,01003 g Quecksilber, Stärkelösung als Indikator).

Quecksilberoxyzyanidpastillen müssen in verschlossenen Glasbehältern mit der Aufschrift „Gift“ abgegeben werden.

Vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren.**

*Neu aufgenommen.*

**Darstellung.** Fabrikmäßig werden die Quecksilberoxyzyanidpastillen dargestellt, indem man eine Mischung von 5 kg Quecksilberoxyzyanid und 2 kg Natriumbikarbonat mit einer Lösung von 0,005 g Blau aus der Zyanolgruppe Nr. 25602 (J. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen a. Rh.) in Alkohol färbt und darauf bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur trocknet. Ferner werden 300 g Natrium chloratum exsicc. pulv. sub. mit einer Lösung von 0,005 g desselben Farbstoffes in Alkohol gefärbt und ebenfalls getrocknet. Aus dem innigen Gemenge werden nach schwachem Anfeuchten mit Petroläther Pastillen von 1 bzw. 2 g gepreßt.

**Eigenschaften.** Quecksilberoxyzyanidpastillen stellen harte, walzenförmige, blau gefärbte Stücke dar, die in Wasser löslich sind. Die wässrige Lösung bläut Lackmuspapier.

#### **Gehaltsbestimmung.**

a) Bestimmung des Gesamtquecksilberzyanids. Das einfache Verfahren der Bestimmung des als Quecksilberzyanid gebundenen Quecksilbers in dem Hydrargyrum oxycyanatum (vgl. diesen Artikel) läßt sich nicht ohne weiteres auf die Quecksilberoxyzyanidpastillen übertragen, da diese neben Quecksilberoxyzyanid noch Natriumbikarbonat enthalten, das gleichfalls Säure verbraucht. Man verfährt nach dem Vorschlag von E. Rupp bei den Quecksilberoxyzyanidpastillen in der Weise, daß man die Lösung zunächst neutralisiert (Methylorange als Indikator) und darauf die Zyanidkomponente wie beim Quecksilberoxyzyanid nach Zusatz von Kaliumjodid durch Titration mit Salzsäure bestimmt:

1 ccm Normal-Salzsäure =	0,1263 g	Quecksilberzyanid
6,5 ccm „ „	= 0,82095 g	„

Da zur Analyse 2 g Pastillenmasse verwendet werden<sup>1)</sup>, entspricht das Ergebnis einem Gehalt von  $0,82095 \cdot 50 = 41,05$  Prozent Gesamtquecksilberzyanid.

b) Bestimmung des Gesamtquecksilbers. Zur Bestimmung des Gesamtquecksilbers in den Quecksilberoxyzyanidpastillen wird das jodometrische Verfahren von E. Rupp benützt. Dieses gründet sich auf die Reduzierbarkeit von Merkurverbindungen zu metallischem Quecksilber durch Formaldehyd in alkalischer Lösung. Das niedergeschlagene Metall wird sodann in der essigsauer gemachten Lösung mit Hilfe einer bestimmten überschüssigen Menge  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung in Quecksilberjodid bzw. Quecksilberjodid-Jodkalium übergeführt, worauf der Überschuß des Jods mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert wird. So ist die Quecksilberbestimmung auf eine jodometrische Methode zurückgeführt. Die Methode gibt exakte Resultate, wenn man darauf achtet, daß während der Reduktion häufig oder besser dauernd umgeschüttelt wird, da es sonst vorkommen kann, daß zunächst ausfallendes und rasch absetzendes Merkuroxyd in den unteren Schichten außer Kontakt mit dem Formaldehyd gerät und nicht weiter reduziert wird.

1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung =	0,01003 g	Quecksilber
19,9 ccm $\frac{1}{10}$ „ „	= 0,19959 g	„

Da 25 ccm Lösung = 0,5 g Pastillenmasse zur Analyse verwendet werden<sup>1)</sup>, entspricht das Ergebnis einem Gehalt von  $0,19959 \cdot 200 = 39,9$  Prozent Quecksilber.

**Dispensation.** Um zu vermeiden, daß Quecksilberoxyzyanidpastillen für Naschereien gehalten und verzehrt werden, sind folgende medizinapolizeiliche Vorschriften getroffen: Quecksilberoxyzyanidpastillen dürfen nicht in Papierbeuteln oder Pappschachteln, sondern müssen in verschlossenen Glasgefäßen mit der Aufschrift „Gift“ abgegeben werden.

Kleinere Mengen von Quecksilberoxyzyanidpastillen gibt man zweckmäßig in Röhren, größere Mengen in kantigen Gläsern aus gelbem Glas mit weitem Hals ab.

Kindern sollte man diese Arzneiform überhaupt nicht aushändigen, und auch die Erwachsenen sind sorgfältig darüber zu belehren, daß die Pastillen wegen ihrer Giftigkeit zu Unglücksfällen Veranlassung geben können.

<sup>1)</sup> Über die Berechnung siehe das bei Pastilli Hydrargyri bichlorati Gesagte.



## Pastilli Santonini — Santoninpastillen.

Syn.: Wurmkuhen.

Gehalt einer Pastille annähernd 0,025 g Santonin.

Gehaltsbestimmung. Werden 4 Santoninpastillen fein gepulvert und mit warmem Chloroform ausgezogen, so darf das Gewicht des nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibenden Rückstandes nicht weniger als 0,09 g und nicht mehr als 0,1 g betragen. Hinsichtlich seiner Reinheit muß er den an Santonin gestellten Anforderungen genügen.

Sind die Santoninpastillen mit Schokoladenmasse hergestellt, so ist der Verdunstungsrückstand des Chloroforms vor dem Wägen mit kaltem Petroläther vom Fett zu befreien.

Unverändert.

Die zum Rezepturgebrauche bestimmten Santoninzeltschen werden meist mit Schokoladenmasse hergestellt. Es empfiehlt sich, jedem einzelnen Zeltschen ein Zeichen aufzudrücken, das über den medikamentösen Bestandteil sowie über die von ihm in je einer Pastille enthaltene Gewichtsmenge Aufschluß gibt. Die Santoninzeltschen signiert man zweckmäßig, wie Abb. 32 zeigt.

Zu der Gehaltsbestimmung ist zu bemerken, daß durch die Löslichkeit des Santonins in kaltem Petroläther bei der Santoninbestimmung in Schokoladenzeltschen annähernd 5 Prozent zu wenig gefunden werden; das Arzneibuch hat dem Rechnung getragen und läßt einen Fehler bis zu 10 Prozent zu. Bemerkenswert ist, daß das Arzneibuch Santoninpastillen von nur einer Stärke (0,025 g) aufführt, daß aber durch die Verordnung, betr. die Abgabe stark wirkender Arzneimittel, Santoninzeltschen bis je 0,05 g Santoningehalt von den betr. Bestimmungen ausgenommen sind.



Abb. 32.

Für den Handverkauf dürften in der Hauptsache nur die officinellen Santoninpastillen in Betracht kommen.

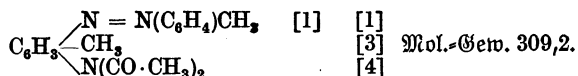
Von diesen Pastillen gibt man:

Kindern von 1—2 Jahren	vormittags	2 Pastillen zu	0,025 g Santonin	
„ „ 3—4 „	„	3 „	„	0,025 g „
„ „ 5—6 „	„	4 „	„	0,025 g „
„ „ 7—8 „	„	5 „	„	0,025 g „
„ „ 9—11 „	„	6 „	„	0,025 g „
„ „ 12—14 „	den Tag über	8 „	„	0,025 g „

Es empfiehlt sich, nach dem Gebrauche dieser Pastillen noch ein Abführmittel, z. B. Rizinusöl, zu reichen.

## Pellidol — Pellidol (E. W.)

### Diazethylamino-azotoluol



Blau ziegelrotes Pulver von schwach säuerlichem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Äther oder Chloroform, ferner in Ölen oder Fetten sowie in Vaselin.

Schmelzpunkt 74° bis 76°.

Wird die Lösung von 0,2 g Pellidol in 3 g Weingeist mit 4 Tropfen Schwefelsäure versetzt und etwa 3 Minuten lang gekocht, so entwickelt sich der Geruch des Essigäthers. Beim Erkalten scheidet sich Monoazethylamino-azotoluol in Form von orangefarbenen Kristallen ab, die, abfiltriert und auf dem Filter mit 3 ccm Weingeist ausgewaschen, nach dem Trocknen bei 185° schmelzen.

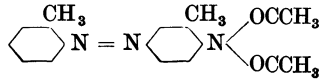
0,5 g Pellidol müssen sich in 5 ccm Äther fast vollständig lösen (Monoazethyl-Verbindung); wird diese Lösung mit 3 ccm Wasser durchgeschüttelt, so darf das Wasser Lackmuspapier höchstens schwach röten (Essigsäure).

0,2 g Pellidol dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren.

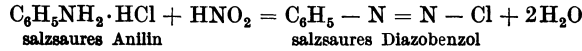
Neu aufgenommen.

Die vom Arzneibuch angegebene Formel läßt die Konstitution des Pellidols besser erkennen, als die Bezeichnung Diazetylaminoazotoluol, die über die Stellung der einzelnen Substituenten nichts aussagt. Das folgende Formelbild veranschaulicht die Konstitution noch deutlicher.

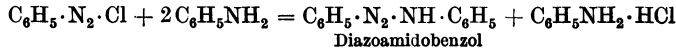


Pellidol ist ein Amidoazofarbstoff.

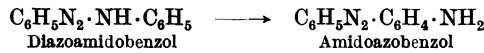
Die **Darstellung** erfolgt nach der für diese Körperklasse üblichen Methode. Amidoazoverbindungen werden dargestellt, indem man aromatische Amine, z. B. Anilin in saurer Lösung mit Nitriten behandelt.



Läßt man nun auf das entstandene salzsaure Diazobenzol Anilin einwirken, so bildet sich Diazoamidobenzol

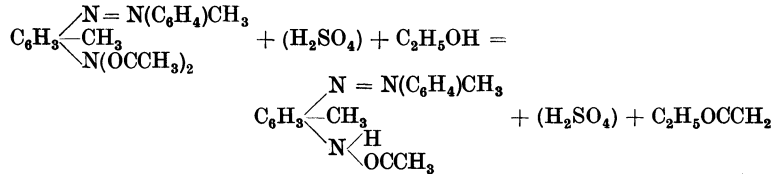


Unter geeigneten Bedingungen lagern sich die Diazoamidoverbindungen zu Amidaazoverbindungen um



**Eigenschaften.** Das Pellidol ist das derzeitige Endglied einer Reihe medizinisch gebrauchter Farbstoffe. Ursprünglich verwendete man Biebricher Scharlachrot medicinale, das Aminoazo-Toluol-azo- $\beta$ -Naphthol,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ . Diese stark färbende Verbindung war in Salbenkörpern wenig löslich, ihr Nachfolger, das Aminoazotoluol,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$  färbt zwar weniger stark, ist aber in Vaseline und Paraffinen wenig löslich, während das Pellidol hohe Fettlöslichkeit mit geringer Färbekraft verbindet.

Der Beschreibung des Pellidols im Arzneibuch ist nichts hinzuzufügen. Zur Identifizierung gibt das Arzneibuch die teilweise Verseifung des Pellidols mit Schwefelsäure an, wobei die Monoazetylverbindung entsteht, die in Weingeist in der Kälte unlöslich ist, und die außerdem durch ihren Schmelzpunkt identifiziert wird. Ferner entsteht Essigsäureäthylester, der am Geruche erkannt wird.



Von Verunreinigungen kommen die Monoazetylverbindungen in Frage, die im Äther unlöslich ist und durch den Lösungsversuch des Pellidols in Äther erkannt wird, sowie Essigsäure, die beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser in dieses übergehen und damit befeuchtetes Lackmuspapier röten würde. Der zur Lösung zu verwendende Äther ist vor Anstellung der Reaktion zu prüfen, ob er nicht etwa angefeuchtetes Lackmuspapier schon selbst rötet.

Pellidolsalbe, es wird besonders häufig zweiprozentige Pellidolvaseline verordnet, ist durch Lösen des Pellidols in geschmolzenem Vaseline zu bereiten. So wird auch die in fertiger Packung im Handel befindliche Pellidolsalbe hergestellt.

**Anwendung.** Das Pellidol wird in Vaselinsalben zur schnelleren Überhäutung größerer schlecht granulierender Wundflächen verwandt.

## Pepsinum — Pepsin.

Das aus der Schleimhaut des Magens der Schweine, Schafe oder Rälber gewonnene und mit Milchsücker gemischten Enzym.

Feines, fast weißes, nur wenig hygroskopisches Pulver. Pepsin schmeckt brotartig, anfangs süßlich, hinterher etwas bitter.

0,2 g Pepsin geben mit 20 ccm Wasser eine klare oder nur schwach trübe Lösung; zum Neutralisieren dieser Lösung dürfen höchstens 0,2 ccm  $1/10$ -Normal-Kalklauge verbraucht werden, Phenolphthalein als Indikator.

**Wertbestimmung.** Von einem Sühnerei, das 10 Minuten lang in kochendem Wasser gelegen hat, wird nach dem sofortigen Abkühlen in kaltem Wasser das Eiweiß durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerkleinerten Eiweißes werden in 100 cm Wasser von 50° und 0,5 cm Salzsäure gleichmäßig zerteilt; der Mischung wird 0,1 g Pepsin hinzugefügt. Läßt man dieses Gemisch, alle Viertelstunden umschwenkend, 3 Stunden lang bei 45° stehen, so muß das Eiweiß bis auf wenige weißgelbliche Häutchen gelöst sein.

0,2 g Pepsin dürfen nach dem Verbrennen höchstens 0,002 g Rückstand hinterlassen.

*Als Verreibungsmittel ist nur noch Milchzucker zugelassen. Die Probe auf Säuregehalt wurde quantitativ gestaltet.*

**Geschichtliches.** Schon die alten Ärzte nahmen an, daß im Magen nicht nur die Säure verdaue, sondern daß dort auch ein Ferment vorhanden sei; allerdings wurde der mechanischen Magenarbeit der Hauptteil der verdauenden Wirkung zugeschrieben. Um die Mitte des 18. Jahrhunderts zeigte Réaumur, daß diese aber keinen Anteil an der Verdauung habe. Eberle (1834) stellte zuerst künstlichen Magensaft her, nahm aber an, daß das Ferment aus Schleim entstehe und allen Schleimhäuten eigen sei; Schwann (1836) wies dagegen nach, daß es nur im Magen entstehe. — Pepsin wird hauptsächlich in Fundusteil des Magens abgesondert (Heidenhain u. a.); sezerniert wird nicht das Enzym selbst, sondern eine Vorstufe: das Propepsin oder Pepsinogen, das aber unter dem Einfluß der Magensalzsäure schnell in das Pepsin übergeht.

Pepsin findet sich im Magen aller Wirbeltiere, doch ist es bei den einzelnen Spezies und sogar bei demselben Tiere zu verschiedenen Zeiten von sehr verschiedener Wirksamkeit; am stärksten wirksam soll das von Hunden gewonnene Pepsin sein.

Es ist bisher ebensowenig wie bei anderen Fermenten gelungen, Pepsin so rein darzustellen, daß eine Untersuchung über seine Konstitution angestellt werden konnte; am reinsten ist wahrscheinlich ein von Pekelharing 1902 zuerst gewonnenes Produkt; dieses enthielt keinen Phosphor.

**Darstellung.** Die Gewinnung des Pepsins wird in vielen Fällen nach geheim gehaltenen Methoden ausgeführt, so daß von den zahlreichen in der Literatur aufgeführten Verfahren nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob sie erfolgreiche Anwendung finden. Ausgangsmaterial für die Pepsingewinnung sind Schweine- und Rindermagen, und zwar die Schleimhaut, deren Gewicht beim Schwein etwa 200 g, beim Rind etwa 1,2 kg je Magen beträgt. Wenn man von dem ganz rohen Verfahren absieht, bei dem lediglich die Schleimhaut abgeschabt und das Abgeschabte getrocknet wird, ein Verfahren, bei dem naturgemäß höchst unreine und unangenehm riechende Produkte erhalten werden, so kann man zunächst zwei große Gruppen von Gewinnungsmethoden unterscheiden. Beiden gemeinsam ist, daß die Schleimhaut vom Magen abgezogen und durch Hackmaschinen in eine feine Masse verwandelt wird. Die eine Methodengruppe arbeitet dann so, daß aus der zerkleinerten Masse mit Wasser, dem einige Procente Weingeist oder Glycerin zugesetzt sind, ein Infusum bereitet wird. Nach mehreren Stunden wird filtriert und das Filtrat im Vakuum bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne gebracht. Auf diese Weise sollen etwa 8 Prozent Rohpepsin erhalten werden.

Die zweite Gruppe versetzt den Hautbrei mit der dreifachen Menge an  $\frac{1}{2}$ prozentiger Salzsäure oder 1prozentiger Phosphorsäure und überläßt die Masse bei 40° 1—2 Tage der Selbstverdauung. Das Produkt dieser Selbstverdauung wird mit Äther ausgeschüttelt, um die Fette und Lipoidsubstanzen zu entfernen, dann wird ebenfalls im Vakuum zur Trockne gebracht, wobei etwa 12 Prozent eines stark pepsinhaltigen Rohpepsins entstehen sollen.

Eine ganze Reihe von Verfahren beschäftigen sich dann mit der Reinigung des Pepsins, wobei entweder das Rohpepsin nochmals gelöst oder direkt die bei dem einen oder andern der oben beschriebenen Verfahren erhaltene Lösung verarbeitet wird. Auch hier gibt es bei den einzelnen Typen wieder Variationen. Von solchen Typen kann man hauptsächlich vier unterscheiden:

1. Fällung durch Adsorption,
2. Fällung durch Aussalzen,
3. Fällung durch organische Lösungsmittel,
4. Reinigung durch Dialyse.

Bei dem ersten Verfahren geht man beispielsweise so vor, daß man die durch Phosphorsäurezusatz erhaltene Selbstverdauungsflüssigkeit mit Kalkmilch behandelt. Das ausfallende Kalziumphosphat reißt dann das Pepsin teilweise mit sich. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von Cholesterin in Äther-Alkohol tropfenweise versetzt. Das ausfallende Cholesterin reißt wieder das Pepsin mit sich. Nun wird der Niederschlag durch Äther von Cholesterin befreit.

Bei dem zweiten Verfahren fällt man mit Kochsalz oder Ammoniumsulfat aus. Der Nieder-

schlag wird in wenig Wasser gelöst und durch Dialyse von den Salzen befreit, da Pepsin nicht dialysabel ist.

Bei dem dritten Verfahren wird der wässerigen Lösung Weingeist oder Azeton zugesetzt, wobei das Enzym wiederum ausfällt.

Schließlich wendet man, da ja die das Pepsin begleitenden störenden Peptone und Salze dialysierbar sind, lediglich eine andauernde Dialyse und nachheriges Eindampfen im Vakuum an, um das Pepsin zu reinigen.

Das nach irgendeiner der angegebenen Methoden dargestellte Pepsin kommt in der Regel nicht in konzentriertem Zustande, in dem es 800—1000fach ist (s. unten), in den Handel, sondern es wird mit indifferenten Zusätzen, gewöhnlich mit Milchzucker, in bestimmten Verhältnissen gemischt.

Eine Pepsinsorte, die durch Verdünnen so eingestellt ist, daß sie unter den später angegebenen Bedingungen innerhalb einer Stunde ihr 100faches Gewicht an gekochtem Eiweiß auflöst, wurde als „100prozentiges Pepsin“ bezeichnet. Flüssige Pepsine des Handels sind meist glyzerinhaltige Präparate.

**Eigenschaften.** Die Konstitution des Pepsins ist nicht bekannt, da eine wirkliche Reindarstellung bisher nicht gelungen ist. Man schließt aus gewissen Eigenschaften, daß Pepsin eine hochmolekulare Substanz mit saurem Charakter ist. Die reinsten Präparate, die man erhalten hat, sind in Wasser, verdünnten Salzlösungen, verdünnten Säuren und Glycerin löslich, Ammoniumsulfat, Alkohol fällen es. Wird Pepsin trocken und dunkel aufbewahrt, so ist es jahrelang unverändert haltbar. Aus seinen Lösungen wird Pepsin sehr leicht adsorptiv gefällt, besonders von basischen Stoffen. So wird es z. B. von Tonerdehydrat quantitativ und unauwaschbar niedergedrungen. Cholesterin adsorbiert es auch, und zwar wird dabei die Wirksamkeit des Pepsins herabgesetzt. Die festen Proteine, wie z. B. Fibrin oder das Elastin nach Abderhalden, binden das Pepsin ebenfalls, doch läßt es sich aus diesen Fällungen wieder wirksam auswaschen, so daß sie nach dem Vorgange Abderhaldens zum Pepsinnachweis benutzt werden können.

Pepsin ist ein proteolytisches Ferment, eine Protease. Es baut besonders die genuinen Eiweißkörper ab, ferner Kasein, Kollagen, Glutin, Chondrin u. a. Nicht angegriffen werden Muzin, Protamine, Keratin der Haare. Seide selbst wird nicht abgebaut, wohl aber das Seidenelastin.

Die Wirkung des Pepsins beim Eiweißabbau wird mehr als eine physikochemische denn als eine chemische angesehen, das heißt, man nimmt an, daß es in der Hauptsache Molekül-assoziante löst, ohne in die Struktur der Moleküle selbst unter Lösung von Bindungen einzugreifen. Das trifft aber nicht in allen Fällen zu. Genaues ist jedenfalls noch nicht bekannt. Bei 65° wird Pepsin unwirksam, aber schon bei 40° beginnt eine Schädigung. Wichtig ist dafür vor allem die Wasserstoffionenkonzentration, denn während Pepsin bei einem  $p_H$  von über 5 bereits bei 40° leidet, kann es in stärker saurem Medium wesentlich höhere Temperaturen vertragen. Ege gibt das Haltbarkeitsoptimum zu  $p_H = 3,6-4,6$  an. Die höchste Wirksamkeit gegenüber bestimmten Eiweißstoffen usw. liegt aber nicht immer bei der gleichen Wasserstoffionenkonzentration, ist vielmehr von dem isoelektrischen Punkte des betreffenden Proteins selbst abhängig. Oppenheimer folgert aus diesem Verhalten, daß die Pepsinwirkung nur dann eintritt, wenn es in dissoziiertem Zustande zugegen ist, in dem es mit den Eiweißkationen Bindungen eingeht, das aber undissoziiertes bzw. basisches Pepsin nicht wirkt. Während Pepsin in freiem Zustande von Alkalien rasch zerstört wird, ist entgegen der bisher üblichen Auffassung im Darm noch bis in ziemlich tiefe Abschnitte wirksames Pepsin nachweisbar. Abderhalden konnte es jedenfalls noch weit im Dünndarm nachweisen, da es dort von den Eiweißstoffen, auf denen es niedergeschlagen ist, geschützt wird.

**Prüfung.** Pepsin soll ein trocknes, fast weißes Pulver sein, dessen Säuregehalt durch eine quantitative Probe nach oben begrenzt ist. Die Wertbestimmung ist im Arzneibuche gut beschrieben. Genaue Einhaltung der Temperatur ist wichtig. Das schweizerische Arzneibuch schreibt noch eine weitere Reaktion zur Feststellung der Intensität des Eiweiß-Abbaus vor, indem es die Eiweißlösung mit Salpetersäure behandeln läßt, wobei keine Fällung mehr eintreten soll. Die Zweckmäßigkeit dieser Probe ist jedoch umstritten.

**Aufbewahrung.** Man bewahre das in trockenem Zustande in trockne Gefäße eingefüllte Pepsin an einem kühlen, trocknen Orte auf. Lichtschutz ist für größere Vorräte zu empfehlen. Bei mangelhafter Aufbewahrung verringert sich die verdauende Kraft des Pepsins.

Auch Pepsinlösungen sind einige Zeit haltbar. Es ist jedoch zu beachten, daß der Zusatz von Salzsäure zwar für die Wirksamkeit des Pepsins von Bedeutung ist, nicht aber von Einfluß

auf die Löslichkeit. Da stärkere Säurekonzentration das Enzym schädigen, so sollten Vorratslösungen stets ohne Säurezusatz mit Glycerin oder Glycerin-Wasser hergestellt werden. Zur Herstellung solcher Vorratslösungen ist allerdings das officinelle, häufig 80—90 Prozent Milchzucker enthaltende Pepsin nicht ohne weiteres geeignet. Man kann es mit Glycerin ausziehen, wobei der Milchzucker zurückbleibt. Um die so erhaltene Lösung dosieren zu können, stellt man mit ihr den Eiweißverdauungsversuch entsprechend an.

**Anwendung.** Das Pepsin wirkt bei Anwesenheit von Salzsäure verdauend auf Eiweißstoffe ein. Es wird in den seltenen Fällen gegeben, in denen der Magensaft tatsächlich arm am Pepsin ist, darüber hinaus aber auch bei chronischem Magenkatarrh und als Zusatz zu tonisierenden Arzneien. Außerdem wird es empfohlen zur Verdauung der eiweißartigen Bestandteile der äußeren Haut und dadurch zu erzielender Resorbierbarkeit von Arzneimitteln. Auch zur Behandlung von Narbengewebe wird es verwendet.

## Pericarpium Aurantii — Pomeranzenschale. Cortex Aurantii Fructus.

Die getrocknete, äußere Schicht der in Längsvierteln abgezogenen Fruchtwand der reifen Früchte von *Citrus aurantium* Linné, subspecies *amara* Linné.

Pomeranzenschale besteht aus beiderseits bogig begrenzten, bis etwa 8 cm langen, bis 4 cm breiten und etwa 1,5 mm dicken, gewölbten oder unregelmäßig gebogenen Stücken mit grob höckeriger, gelblich- bis rötlichbrauner Außen- und weißlicher, durch die durchschimmernden Ölräume stellenweise gefleckter Innenseite.

Pomeranzenschale riecht kräftig aromatisch und schmeckt würzig bitter.

Die kleinzellige Epidermis besteht aus gradlinig-vieleckigen Zellen und enthält Spaltöffnungen ohne Nebenzellen. In das von ihr bedeckte, derbwandige, von wenigen kleinen Gefäßbündeln durchzogene, mit Ausnahme der äußersten Zellen farblose und großzellige Parenchym eingebettet liegen bis über 1 mm große, ovale oder runde, bis fast an die Epidermis heranreichende, schizolytische Ölbehälter. Das Parenchym enthält einige Einzelkristalle von Kalziumoxalat und vereinzelt kristallinische Klumpen von Hesperidin, die sich in Kalilauge mit gelber Farbe lösen. Von dem Sternparenchyme der inneren Fruchtwandteile sind nur noch geringe Reste vorhanden.

Pomeranzenschalenpulver ist weißlichgelb bis gelblichgrau, färbt sich mit Kalilauge lebhaft gelb und ist gekennzeichnet durch das derbwandige, farblose Parenchym, gelbe bis orangefarbene Epidermisfetzen, Einzelkristalle von Kalziumoxalat, höchstens sehr geringe Mengen feinstörriger Stärke und spärliches Auftreten verholzter, enger Spiralgefäße.

Pomeranzenschalenpulver darf dünnwandiges Sternparenchym nur in geringer Menge und grüne Zellkomplexe (Curaçao- und andere grünschalige Sorten) nicht enthalten.

1 g Pomeranzenschale darf nach dem Verbrennen höchstens 0,06 g Rückstand hinterlassen.

Zur Herstellung des Pulvers wird Pomeranzenschale über gebranntem Kalke getrocknet und dann zerrieben.

*Der Artikel wurde vollkommen umgearbeitet. Die Beschreibung der Trennung der Flavedo von der Albedo wurde fortgelassen, da diese Trennung nicht mehr im Apothekenlaboratorium vorgenommen wird. Die anatomische Beschreibung wurde wesentlich erweitert, besonders durch Angaben über die Epidermis und das Hesperidin. Die Pulverbeschreibung stützt sich gegenüber dem alten Arzneibuch in erster Linie auf positive Angaben, während für die Prüfung des Pulvers die Abwesenheit bestimmter Elemente gefordert wird. Neu ist die Bestimmung des Verbrennungsrückstandes.*

**Geschichtliches.** Die Urheimat des Pomeranzenbaumes (den man mit den andern kultivierten *Rutaceae-Aurantioideae* unter dem Namen *Agrumi* zusammenfaßt) scheint der Nordosten Indiens (Khasia, Sikkim, Gurwal), Kochinchina und vielleicht die südlichen Provinzen Chinas zu sein. Der Sanskritname des Baumes ist „Nagarunga“; dieser liegt allen europäischen Bezeichnungen des Baumes zugrunde, sowohl dem griechischen *Νεραντζιον* als auch dem *Arancium*, *Aurantium* des mittelalterlichen Lateins. — Der Baum wurde sehr früh in die Länder am Persischen Golf eingeführt, von wo ihn besonders die Araber im westlichen Asien, Nordafrika, Sizilien und Spanien verbreiteten. In andere Mittelmeerländer gelangte er dann zur Zeit der Kreuzzüge. Den alten Griechen und Römern war er unbekannt.

Die süße Pomeranze (Apfelsine) wurde im Abendlande erst durch die Portugiesen nach Umschiffung des Kaps der Guten Hoffnung bekannt (1498). Die arabischen Ärzte verordneten im 10. Jahrhundert den bitteren Saft der Pomeranze.

**Abstammung und Gewinnung.** Die Frucht des Pomeranzenbaumes, *Citrus aurantium* Linné, subsp. *amara* Linné, ist eine fleischige, kugelige Beere (in Frankreich Bigarade oder Orange

amère, in Italien Melangelo, in Deutschland Pomeranze), mit meist 8 dünnwandigen, trennbaren Fächern, deren aus fleischigen, dicken Zottenhaaren bestehendes Gewebe mit sehr bitterem Saft erfüllt ist und je 2—5 Samen enthält. Die gelbrote, lederige Fruchtschale wird der Länge nach, gewöhnlich mit Beseitigung des Nabels und der Spitze, in 4 spitz elliptische Stücke geschnitten, die beim Trocknen ziemlich die Form der Kugeloberfläche bewahren und an dem bis 5 mm dicken Rande nur wenig nach außen aufgebogen sind. Die einzelnen, spitz elliptischen Stücke sind dann 5—8 cm lang, 3—4 cm breit, 4—5 mm dick, außen meist von blaß rotbrauner Farbe, innen fast weiß. Schon mit bloßem Auge erkennt man auf dem Querschnitt 2 Schichten. Die äußere, die Flavedo, ist gelb und enthält bis 1 mm und darüber große Ölbehälter, die innere Schicht, die Albedo, ist weiß und schwammig. Zur Entfernung der Albedo werden die Schalen nicht länger als 15 Minuten in kaltem Wasser eingeweicht und, nach dem Abgießen an einen kühlen Ort, z. B. in den Keller gestellt. Nach einem Tage ist die schwammige, weiße Rindenschicht weich genug, um sie mit einem dünnen Messer abschneiden zu können. Sie wird so weit abgeschnitten, daß die dunklen Ölbehälter zum Vorschein kommen, ohne daß diese aber verletzt werden. Die so erhaltene gelbe Schicht schneidet man noch feucht, trocknet bei 25—30° und schlägt durch das Sieb Nr. 1. Für den Handverkauf oder zu Teegemischen schneidet man die Flavedo in möglichst gleichmäßige Rhomben. — Nach einem anderen Verfahren, das aber weniger zu empfehlen ist, soll man die rohen Schalen bei gelinder Wärme hart trocknen, so daß sie spröde werden, und dann im Mörser grob zerstoßen, wobei eine öftere reibende Bewegung des Pistills empfohlen wird. Dadurch soll die Albedo in Pulver verwandelt werden und sich von der Flavedo trennen. Jedenfalls gibt die erste Methode ein besseres und schöneres Resultat. — Die Ausbeute beträgt etwa 50 Prozent. Das Entfernen der Albedo, das „Expulperen“, das eine gewisse Geschicklichkeit erfordert, wird jetzt von besonderen Arbeitskräften in den Großdrogenhäusern besorgt. Die dem Arzneibuch entsprechende Ware führt den Namen *Pericarpium Aurantii expulpatum* bzw. *Cortex Aurantii fructus expulpatus*.

**Handelssorten.** Die in Deutschland zum pharmazeutischen Gebrauch allein verwendete Sorte ist die Malagasorte, die der oben gegebenen Beschreibung entspricht.

Eine zweite Sorte, die Curaçaoschale, ist die Fruchtschale einer besonders in Westindien vorkommenden Varietät, die in viel dünneren Stücken von brauner oder dunkel schmutzgrüner Farbe vorkommt. Man substituiert ihr häufig die Schale unreifer Pomeranzen oder die einer anderen grünschaligen Varietät, die bei Malaga und Nîmes gesammelt wird.

Italienische Schalen kommen in langen, bandförmigen Streifen in den Handel, die bereits von der Albedo befreit sind. Sie sollen sehr aromatisch sein.

**Beschreibung.** Die nach der Forderung des Arzneibuchs entfernte Albedo besteht aus dünnwandigen, sternförmigen, vielgestaltigen Parenchymzellen, die weite Interzellularen zwischen sich lassen. Die Zellen sind inhaltsarm, ihre Wände werden nach Flückiger durch Jodlösung vorübergehend gebläut. Die Albedo soll so vollständig entfernt sein, daß nur noch geringe Mengen sternförmiger Zellen an der Innenseite der Droge auf ihrem Querschnitte zu erkennen sind. Die Flavedo besteht aus kleineren, derbwandigen Parenchymzellen, die hier und da ansehnliche, monokline Kristalle von Kalziumoxalat, in anderen Zellen gelegentlich Klumpen von Hesperidin enthalten; diese Klumpen haben sphärokristallinisches Gefüge und lösen sich mit gelber Farbe in Kalilauge. In das Gewebe der Flavedo eingebettet sind außer kleinen Gefäßbündeln die großen, ovalen, radial gestreckten Ölbehälter, die schizolysigen entstanden sind und an der lebenden Pflanze mit ätherischem Öl gefüllt waren. In der Droge ist das Öl stets mehr oder weniger vollständig verharzt und in die Membranen des Parenchyms eingedrungen, diese gelblich färbend. Bedeckt wird die Flavedo von einer aus kleinen, geradlinig-polygonalen, gelben und orangefarbenen Zellen bestehenden, spärlich Spaltöffnungen führenden Epidermis.

Das Pulver wird mit Kalilauge gelb, was zum Teil wohl auf seinen Gehalt an Hesperidin zurückzuführen ist. Das grobe Pulver (Sieb IV), das zur Herstellung von *Extractum fluidum Aurantii* und *Tinctura amara* gebraucht wird, besteht überwiegend aus mehr oder weniger umfangreichen Verbänden von derbwandigen Parenchymzellen, die zum Teil die erwähnten Kalziumoxalatkristalle, zum Teil Klümpchen von Hesperidin enthalten, zum Teil leer erscheinen. Ein Teil dieser Parenchymkomplexe erscheint auf einer Seite konkav und schmalzellig, es sind Stückchen, die an die großen Öldrüsen grenzen, ein anderer Teil besteht auf einer Seite aus kleinzelligem gelben Gewebe, es handelt sich bei ihm um Partikelchen, die aus den äußersten Teilen der Fruchtwand stammen. Zuweilen findet man auch Stückchen, an denen die Epidermis in Flächenbildern zu erkennen ist, hier erkennt man, besonders im Phlorogluzin-Salzsäurepräparat die zarten Spiralgefäße der kleinen Gefäßbündel.

**Prüfung.** Die Pomeranzenschalen werden öfters schon in den Produktionsgebieten mit Apfelsinenschalen, den Schalen der Subspecies dulcis von *Citrus aurantium*, gemischt, und neuerdings wird gerade bei der Malagasorte über die Häufigkeit dieser Verfälschung geklagt. Sie haben eine goldgelbe bis orangefarbene Außenseite und sind nur schwach bitter. Die durch das Einsinken der Ölbehälter beim Trocknen entstehenden, grubigen Vertiefungen der Oberfläche sollen spärlicher sein. Sie an morphologischen oder anatomischen Kriterien in der in den Apotheken üblichen, geschnittenen Ware aufzufinden, dürfte für den Apotheker unmöglich sein. Es sind daher mikrochemische Reaktionen zur Unterscheidung von Apfelsinen- und Pomeranzenschalen empfohlen worden. So verlangt das Niederländische Arzneibuch, daß der Verdunstungsrückstand eines filtrierten aus 1 T. Pomeranzenschalenpulver mit 3 T. Petroläther hergestellten Auszuges ölig, gelbbraun sein und den charakteristischen Geruch der Droge haben soll. Anselmino und Gilg haben die Ätherextrakte von Apfelsinen- und Pomeranzenschalen vergleichend geprüft und erhebliche, auffällige Unterschiede nicht gefunden, das Extrakt der Pomeranzenschalen war homogen, und gab einen Fettfleck auf Schreibpapier erst nach längerer Zeit, das der

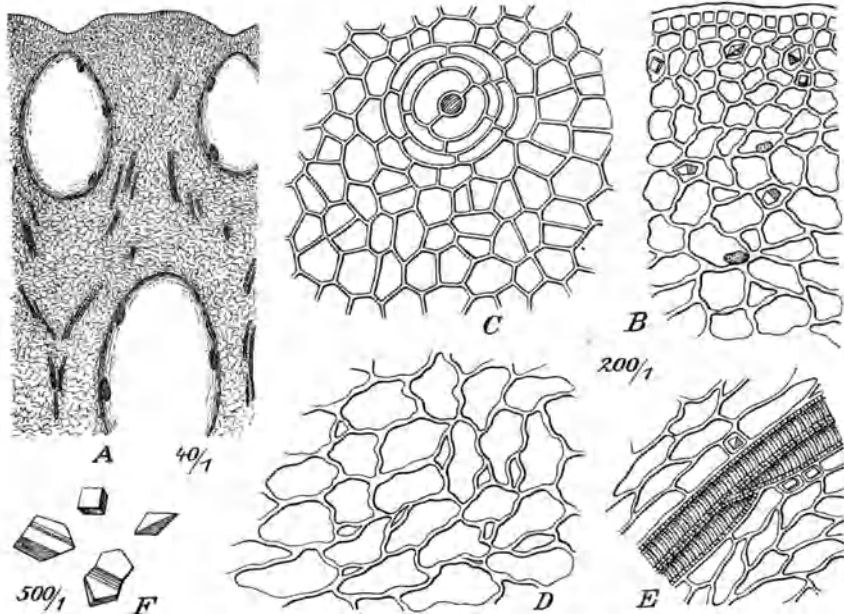


Abb. 33. Pericarpium Aurantii. A Querschnitt durch den Außenrand. B dasselbe stärker vergrößert. C Oberflächenansicht der Epidermis mit einer Spaltöffnung. D und E Schnitte durch das Parenchym F Kalziumoxalatkristalle.

Apfelsine war nicht homogen, trübe, und gab sofort einen Fettfleck, auch hatte es eine hohe Färbekraft; im übrigen verhielten sich beide Extrakte gleich, und es leuchtet ein, daß man durch die Ätherextrakte beide Fruchtschalen nur unsicher voneinander unterscheiden, eine Beimengung von Apfelsinenschalen zu Pomeranzenschalen in geschnittener oder gepulverter Droge aber nicht nachweisen kann. Andere Autoren zogen konzentrierte Salpetersäure zur Unterscheidung heran. Die Nachprüfung ergab, daß diese Säure einen Querschnitt der Pomeranzenschale, auf Porzellan in einen Tropfen Säure gelegt, in der Tat bräunlich färbt, daß ein Schnitt durch Apfelsinenschale aber nicht dunkelgrün wird, wie behauptet worden war, sondern die Flavedo eine ähnliche Färbung annimmt, wie bei Pomeranzenschale, die Säure jedoch grünlich gefärbt wird. Der Unterschied ist daher auch hier geringfügig, beim gefälschten Pulver versagt die Reaktion vollständig. Nicht besser gelingt die Unterscheidung mit Kaliumchromat- oder -dichromatlösung. Letztere ist besser, sie färbt einen Querschnitt der nicht expulpierten Pomeranzenschale deutlich braun, läßt aber die nicht expulpierte Apfelsinenschale unverändert, wenn man die Schnitte in einem Porzellanschälchen in einen Tropfen des Reagens legt. Da aber der Färbungsunterschied deutlich nur in der Albedo auftritt, während die Flavedo nur sehr geringe Farbunterschiede zeigt, so ist auch diese Reaktion zur Prüfung der expulpierten geschnittenen Ware nicht zu brauchen, von mit Apfelsinenschalen gefälschtem Pulver ganz zu

schweigen. Deshalb sind auch alle diese Prüfungsmethoden vom Arzneibuch nicht aufgenommen worden, obgleich, wie oben bemerkt, die Fälschung der Droge mit Apfelsinenschalen häufig vorkommt.

Das Arzneibuch hat nur einen Hinweis gegeben, wie eine Verwechslung des Pulvers mit dem der für die Likörfabrikation viel benutzten Curaçaoschalen entdeckt werden kann.

Für das Pulver ist auch die Bestimmung des Aschengehaltes dringend anzuraten.

**Bestandteile.** Die obere gelbe Schicht die Flavedo der Pomeranzenschalen, gibt 4—6 Prozent Asche. Die Untersuchung der ganzen Schalen ergab nach Tanret folgende Bestandteile: Hesperinsäure  $C_{44}H_{28}O_{14}$  oder auch  $C_{22}H_{28}O_7$ , kristallisierbar, geschmacklos, unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas reichlicher löslich in siedendem Alkohol und Chloroform. Aurantiamarinsäure  $C_{20}H_{12}O_8$ , ein sehr bitter schmeckender, weniglich in Wasser fast unlöslicher, dagegen in Äther ziemlich, in Alkohol und Chloroform leicht löslicher Körper vom Charakter einer Harzsäure. Ferner eine andere, gleichfalls nicht kristallisierende, bitter, aber auch scharf schmeckende Harzsäure. Isohesperidin  $C_{22}H_{25}O_{12} + 2 H_2O(?)$ , ein in mikroskopischen Nadeln kristallisierendes Glykosid, von leicht bitterem Geschmack, das bei der Hydrolyse Glukose, Isodulzit und Hesperetin liefert. Aurantiamarin, ein amorphes, sehr bitteres, leicht in Wasser und Weingeist lösliches, in Äther und Chloroform unlösliches Glykosid, das in seiner Zusammensetzung dem Hesperidin sehr nahe steht und dessen Löslichkeit, sowie die der oben genannten harzartigen Säuren in kaltem Wasser vermittelt. Über seine Zusammensetzung ist wenig bekannt. Hesperidin ist im Flavedo in größerer Menge enthalten. Seine Formel wird mit  $C_{22}H_{26}O_{12}$  oder — wohl richtiger —  $C_{50}H_{60}O_{27}$  angegeben. Es ist geruch- und geschmacklos, kristallisiert in weißen, bei  $250^{\circ}$  schmelzenden Nadeln und ist in Wasser, selten Weingeist, Äther, Chloroform und Benzol fast unlöslich. Von Ätzalkalien wird es infolge seiner schwach sauren Eigenschaften leicht gelöst. Bei der Hydrolyse zerfällt es wie das Isohesperidin in Glukose, Isodulzit (Rhamnose) und Hesperetin  $C_{16}H_{14}O_6$ , das als 2,4,6-Trioxypheyl-3-Oxy-4-Methoxystyrylketon aufgefaßt wird, also zur Isoferulasäure (3-Oxy-4-Methoxyzimtsäure) in naher Beziehung steht. Eykmann fand bei den *Rutaceae-Aurantioideae* einen blau fluoreszierenden Stoff sehr verbreitet. Endlich enthält die Pomeranzenschale etwa 1,25 Prozent ätherisches Öl und Zucker, sowie etwas Gerbstoff.

**Anwendung.** Pericarpium Aurantii wird verwendet als aromatisches, appetitanregendes und verdauungbeförderndes Mittel in Elix. Aurant. comp., Sirup. Aurant., Tinct. Aurant., Tinct. amara, Tinct. Chinae comp. u. a.

## Pericarpium Citri — Zitronenschale.

### Cortex Citri Fructus.

Syn.: Cortex Limonis. Limonenschale.

Die getrocknete, in Spiralbändern abgeschälte, äußere Schicht der Fruchtwand von ausgewachsenen, jedoch nicht völlig reifen Früchten von *Citrus medica* Linné.

Die Außenseite der Zitronenschale ist bräunlichgelb und durch zahlreiche, eingesunkene Sekretbehälter grubig punktiert; die Innenseite ist weißlich.

Zitronenschale riecht kräftig, eigenartig und schmeckt schwach bitter und würzig.

Zitronenschale stimmt im Bau im allgemeinen mit der Pomeranzenschale überein.

Der Artikel ist im allgemeinen unverändert geblieben. Der Hinweis auf die Anatomie der Pomeranzenschale wurde hinzugefügt.

**Geschichtliches.** Die Urheimat des Limonenbaumes scheint im südlichen Himalaja (Sikkim und Kumaon) gelegen zu sein. Für seine Verbreitung haben ebenso wie bei dem Pomeranzenbaume (vgl. *Pericarpium Aurantii*) Araber und Kreuzfahrer gesorgt. — Die älteste Bezeichnung für die Frucht, die Limone, ist im Sanskrit Nimbuka, woraus das arabische Limun und daraus die europäischen Namen entstanden sind. Valerius Cordus (16. Jahrhundert) verordnete die Frucht. Die Zitrone ist viel länger im Abendlande bekannt als die Pomeranze; sie wurde bereits von den Römern kultiviert.

**Abstammung.** Die Limone oder Zitrone des Handels stammt von *Citrus medica* Linné (Syn. *C. limonum* [Risso] Hook. f.), einem im Mittelmeergebiet überall kultivierten Baume. Die Droge kommt zu uns hauptsächlich aus Italien und Spanien, wo die Zitronenbaumkulturen etwa vom 14. Jahre ab, und zwar dreimal im Jahre Früchte tragen. Diese werden im Januar, August und November, jeweilig kurz vor ihrer völligen Reife, geerntet und zur Gewinnung der Zitronenschalen mit einem Messer geschält, wie man bei uns die Äpfel zu schälen pflegt.



**Beschreibung.** Die Limone ist hellgelb, eiförmig, meist am Scheitel, seltener auch am Grunde mit einem zitronenförmigen Fortsatz versehen. Die unebene zähe Schale ist dünn, das fest daran haftende, saftige Fruchtfleisch von saurem Geschmack und einem Geruch, der von demjenigen der Schale abweicht. Auf dem Querschnitt zeigt die Frucht 10—12 Fächer mit je 2—3 Samen.

Zum pharmazeutischen Gebrauch gelangt die in nur 2 mm dicken, etwa 2 cm breiten Spiralbändern abgeschälte Schale. Auf ihrer auch nach dem Trocknen runzeligen, braungelben Oberfläche treten die Ölräume stärker hervor und sind auch auf der Unterseite bemerkbar. Beim Einweichen in Wasser schwillt sie auf das Doppelte an. — Es kommt auch eine Sorte im Handel vor, die nicht in Spiralbändern abgeschält, sondern nach Art der Pomeranzenschalen abgetrennt ist. Es würde diese Sorte dem Wortlaut des Arzneibuches nicht entsprechen.

Mikroskopisch gleicht der Querschnitt völlig dem von Pericarpium aurantii.

**Bestandteile.** Der wichtigste Bestandteil der Zitronenschalen ist das ätherische Öl, *Oleum Citri* (s. dort). Außerdem enthalten sie etwas Hesperidin, Bitterstoff und Gerbstoff. Die Asche beträgt 4—6 Prozent, an Sand (in 10 Prozent. HCl unlöslich) ist 0,2 Prozent vorhanden.

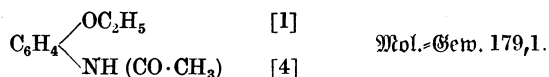
**Prüfung.** Gute Zitronenschalen zeigen den charakteristischen Zitronengeruch; der Geschmack ist aromatisch und bitterlich. Sie sind deshalb mit Fruchtschalen von anderen *Citrus*-Arten nicht zu verwechseln. Alte und dumpfige Ware ist minderwertig.

**Aufbewahrung.** Man bewahrt die Zitronenschalen am besten in feiner Speziesform in gut verschlossenen Gefäßen und nicht über zwei Jahre auf. Wo sie im Handverkauf vorkommen, werden immer die unzerkleinerten Bänder verlangt.

**Anwendung.** Zu Decoct. Sarsaparillae compositum mitius.

## Phenacetinum — Phenacetin.

Syn.: Paracetphenetidin.



Farblose, glänzende Kristallblättchen, die sich in etwa 1400 Teilen Wasser von 20°, in 80 Teilen siedendem Wasser und in etwa 16 Teilen Weingeist lösen. Die Lösungen verändern Lackmuspapier nicht. Schmelzpunkt 134° bis 135°.

Wird 0,1 g Phenacetin mit 5 ccm Salpetersäure geschüttelt, so geht das Phenacetin teilweise unter Gelbfärbung in Lösung; bei weiterem Schütteln erfolgt nach einiger Zeit Abscheidung eines gelben, voluminösen Niederschlags. Wird das Gemisch von 0,2 g Phenacetin und 2 ccm Salzsäure 1 Minute lang gekocht und die Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt, so nimmt das Gemisch nach Zusatz von 6 Tropfen Chromsäurelösung allmählich eine rubinrote Färbung an.

Werden 0,5 g zerriebenes Phenacetin mit 5 ccm Wasser etwa 1 Minute lang geschüttelt und zu dem Filtrat 1 bis 1,5 ccm Bromwasser zugefügt, so darf innerhalb 1 Minute keine Trübung auftreten (Azetanilid). Ein Gemisch von 0,3 g Phenacetin, 1 ccm Weingeist, 3 ccm Wasser und 1 Tropfen Jodlösung darf beim Kochen bis zur Lösung keine rote Färbung annehmen; die nach raschem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle müssen farblos sein (p-Phenetidin). 0,1 g Phenacetin muß sich in 1 ccm Schwefelsäure ohne Färbung lösen (fremde organische Stoffe).

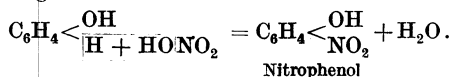
0,2 g Phenacetin dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

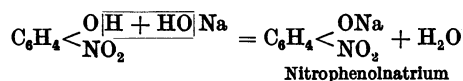
*Im wesentlichen unverändert. Maximaldosen sind weggefallen.*

**Geschichtliches.** Phenacetin wurde 1887 von Kast und Hinsberg dargestellt und zur medizinischen Anwendung empfohlen, dann durch die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie. in Elberfeld in den Handel gebracht.

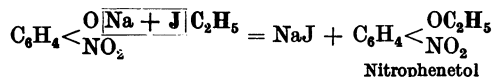
**Darstellung.** I. Einem Gemisch von 160 T. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,34) und 320 T. Wasser fügt man in kleinen Portionen unter Umschütteln 80 T. geschmolzenes Phenol hinzu. Die tiefdunkel gefärbte Flüssigkeit läßt man 12 Stunden lang stehen. Dann gießt man die über dem ausgeschiedenen Öl (o- und p-Nitrophenol) stehende saure Flüssigkeit ab, wäscht es einige Male mit Wasser nach und destilliert mit Wasserdampf ab. Mit Wasserdampf ist nur die Orthoverbindung flüchtig.



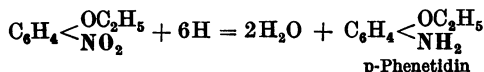
Das als Destillationsrückstand hinterbleibende Paranitrophenol wird durch Umkristallisieren aus konzentrierter heißer Salzsäure in farblosen Kristallnadeln erhalten. Man führt es durch Auflösen in berechneten Mengen Natronlauge in das Natriumsalz über.



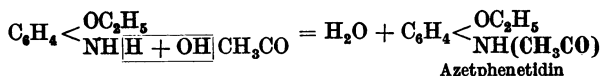
und verwandelt dieses durch Chlor- oder Jodäthyl in den Äthyläther des p-Nitrophenols, das ist in p-Nitrophenetol.



Nitrophenetol wird durch naszierenden Wasserstoff reduziert, wodurch die entsprechende Amidoverbindung, das p-Amidophenetol oder p-Phenetidin entsteht,

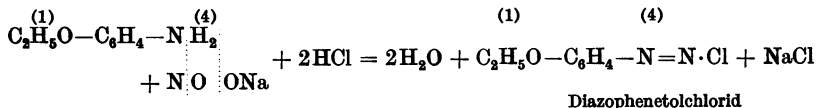


aus dem durch andauerndes Kochen mit Eisessig das Azetylderivat gebildet wird:

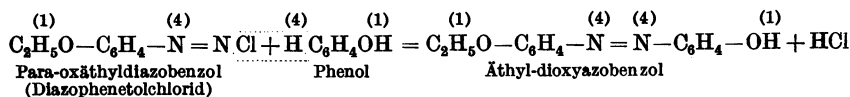


II. Da jedoch die Ausbeute und die Reinheit des p-Nitrophenols zu wünschen übrig läßt, benutzt man auch folgenden Weg, um die Ausbeute an p-Phenetidin zu verdoppeln und dieses gleichzeitig zu reinigen.

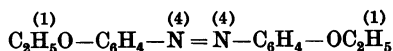
Paraamidophenetol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NH}_2(1:4)$  wird durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert:



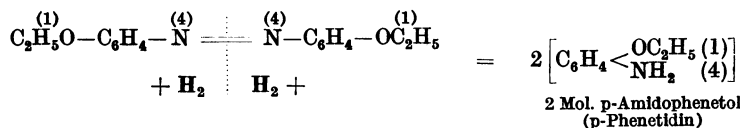
Die entstandene Diazoverbindung läßt man (bei Gegenwart von Natriumkarbonat) auf Phenol einwirken und erhält so eine Azoverbindung, und zwar: Monoäthyliertes Dioxyazobenzol als gelben Niederschlag:



Das gebildete Äthyl-Dioxyazobenzol wird in das Natriumsalz verwandelt und durch Erhitzen mit Bromäthyl auf 150° äthylirt. Man erhält so Diäthyl-Dioxyazobenzol:

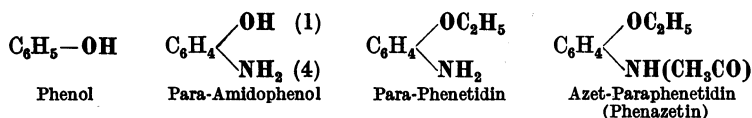


Dieses wird nun durch Reduktion mittels naszierenden Wasserstoffs (Zinn und Salzsäure) in 2 Molekel p-Amidophenetol gespalten:

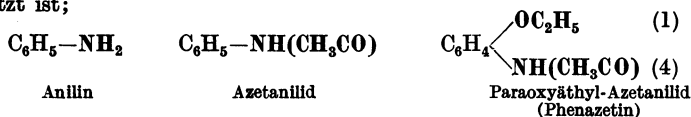


Die eine Hälfte der Ausbeute liefert durch Azetylierung wie nach I. Phenacetin, die andere Hälfte geht in den Betrieb zurück und macht die beschriebenen Umwandlungen aufs neue durch.

**Chemie.** Phenacetin ist das Azetylderivat des Para-Phenetidins. Unter Phenetidinen versteht man die Äthyläther der Amidophenole. Die Beziehung dieser Verbindungen zueinander zeigen nachstehende Formeln:



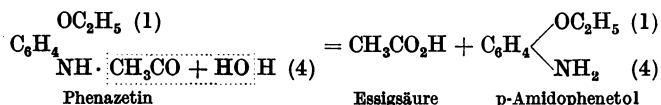
Andererseits läßt sich das Phenazetin auch als p-Oxyäthyl-Azetanilid auffassen, d. h. als Azetanilid, in dem das in Parastellung befindliche H-Atom durch den Oxyäthylrest ( $\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ) ersetzt ist;



Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen.

Phenazetin löst sich auch in Glycerin, sowie in 2 T. siedendem Weingeist. In Chloroform ist es fast unlöslich. Beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure löst sich Phenazetin ohne Färbung, setzt man dann einige Tropfen Salpetersäure zu, so entsteht durch Nitrierung (siehe unten) eine orangegelbe Färbung.

Beim andauernden Erhitzen mit wässriger Kali- oder Natronlauge, ebenso mit konzentrierter Salzsäure erfolgt zunächst unter Abspaltung der Azetylgruppe Rückbildung von p-Amido-Phenetol (p-Phenetidin).

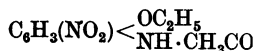


Durch sehr lange fortgesetztes Erhitzen mit den angegebenen Reagenzien, namentlich unter Druck, würde auch die Äthylgruppe  $\text{C}_2\text{H}_5$  abgespalten werden unter Rückbildung von Amidophenol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}_2$ .

Für uns ist insbesondere wichtig die Abspaltung der Azetylgruppe und die damit verbundene Rückbildung von Para-Amidophenetol. Dieselbe tritt schon ein, wenn einige Minuten mit Salzsäure gekocht wird. In Lösung sind dann freie Essigsäure und salzsaures Para-Amidophenetol enthalten. Das Para-Amidophenetol indessen ist ein ungemein leicht veränderlicher Körper, der insbesondere durch Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Chromsäurelösung oder Chlorwasser zur Bildung von rotgefärbten Verbindungen Veranlassung gibt.

Auf der Bildung von p-Amidophenetol durch Einwirkung ätzender Alkalien auf Phenazetin beruht auch die Tatsache, daß es beim andauernden Erhitzen mit Kalilauge und Chloroform eine Isonitrilreaktion gibt. Jedoch hat das so gebildete Isonitril nicht den widerlichen bekannten Isonitrilgeruch, es riecht vielmehr ähnlich wie Oleum spicae. — Ferner gibt Phenazetin die bei Azetanilid näher beschriebene Indophenolreaktion, d. h. die durch Kochen mit Salzsäure erzielte Lösung des Phenazetins wird nach Zusatz von Karbolsäurelösung durch Chlorkalklösung zwiebelrot getrübt; die rote Färbung geht durch überschüssig zugesetzte Ammoniakflüssigkeit in Blau über.

**Identitätsreaktionen** sind die Prüfung mit Salpetersäure und Chromsäurelösung. Mit der ersten färbt es sich beim Schütteln zitronengelb. Es bildet sich o-Nitro-Phenazetin

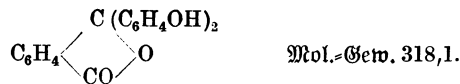


gelbe Nadeln von F.-P. 157—158°, dadurch unterscheidet sich Phenazetin z. B. von Azetanilid, da dieses nicht so leicht nitriert wird.

Zu den **Reinheitsprüfungen** ist folgendes zu bemerken: Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist von besonderer Wichtigkeit, nicht allein als Probe auf Reinheit, sondern weil auch einige dem Phenazetin ähnlich zusammengesetzte Verbindungen die vorgeschriebenen Farbreaktionen geben. Die Probe mit Bromwasser richtet sich gegen etwa zugesetztes Azetanilid, das sehr viel leichter löslich ist als Phenazetin, daher vorzugsweise ins Filtrat geht und mit Bromwasser einen Niederschlag von Parabromazetanilid gibt (Hirschsohn). Dehnt man die Beobachtungsdauer auf 10 Minuten aus, so lassen sich mit Sicherheit noch 5 Prozent Azetanilid nachweisen.

**Anwendung.** Wirkung und Indikationsgebiet des Phenazetins sind die gleichen wie bei Azetanilids (s. d.). Phenazetin ist zwar erheblich weniger giftig als Antifebrin, jedoch sind auch bei seiner Anwendung öfters mehr oder weniger schwere Vergiftungen (s. b. Azetanilid) vorgekommen.

## Phenolphthaleinum — Phenolphthalein.



Weißes Pulver, das in Wasser nahezu unlöslich ist und sich in 12 Teilen Weingeist löst.

Schmelzpunkt 255° bis 260°.

In Kali- oder Natronlauge löst sich Phenolphthalein mit roter Farbe, die nach Zusatz von Säuren im Überschuße wieder verschwindet.

Verreibt man 0,5 g Phenolphthalein mit 1 cem Natronlauge und versetzt die Mischung mit 50 cem Wasser, so muß das Phenolphthalein vollständig in Lösung gehen (Fluoran).

0,2 g Phenolphthalein dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

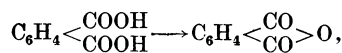
*Sachlich unverändert.*

**Bildung.** 1. Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Phenol und Schwefelsäure auf 115—120°. Auch Aluminiumchlorid ist als Kondensationsmittel verwendbar.

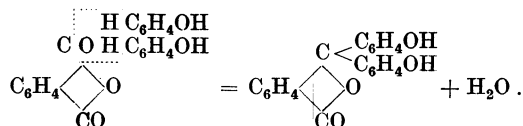
2. Durch Nitrieren von Diphenylphthalid, Reduktion der Nitrogruppen zu Amidgruppen und deren Diazotierung.

**Darstellung.** 10 T. Phenol und 5 T. Phthalsäureanhydrid werden 12 Stunden lang mit 4 T. konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann mit Wasser ausgezogen, der Rückstand in warmer verdünnter Natronlauge gelöst und daraus das Phenolphthalein durch Essigsäure abgeschieden. Zur weiteren Reinigung wird es in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert, der Alkohol zum größten Teil wieder abdestilliert und nun im Rückstand durch Verdünnen mit Wasser das Produkt rein abgeschieden. Beim Erwärmen mit Wasser wird es kristallinisch.

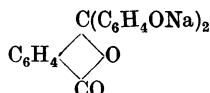
**Chemie.** Phenolphthalein ist ein Substitutionsprodukt der Phthalsäure. Diese gehört zu den zweibasischen aromatischen Säuren. Alle 3 möglichen Isomeren davon sind bekannt; Phthalsäure ist das Orthoderivat. Beim Erhitzen geht sie leicht in ihr Anhydrid über:



das in prächtigen, sehr langen Nadeln sublimiert. Läßt man dieses auf 2 Mol. Phenol einwirken, so vereinigt es sich mit ihnen unter Wasseraustritt. Es ist ein Körper, der Alkohol, Phenol und Säure zugleich ist. Die Schwefelsäure wirkt nur als wasserentziehendes Mittel, ohne selbst in die Reaktion einzugreifen.



Bei der Lösung in Natronlauge (s. Darstellung) würde sich das Natriumsalz von folgender Konstitution ergeben.



Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen. Der Farbumschlag ist nicht immer scharf und ist als Indikator nicht zu gebrauchen bei Kohlensäure, Borsäure, Kieselsäure, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff. Durch Zusatz von Chlornatrium kann der Umschlag sogar völlig zurückgehalten werden, falls die Lösung eine gewisse Verdünnung nicht überschreitet. Auch zum Titrieren von Ammoniak ist Phenolphthalein nicht anwendbar.

Die rote Lösung in Alkalien wird durch Kochen mit Zinkstaub zur farblosen Leukoverbindung — Phenolphthalin — reduziert.

Eine mit Zinkstaub entfärbte alkalische Lösung wird durch Blut nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd rosenrot gefärbt (Utz).

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken. Fluoran, Phenolphthaleinanhydrid ( $C_{20}H_{12}O_3$ ), entsteht als Nebenprodukt bei der Phenolphthaleinschmelze. Es ist in Natronlauge nicht löslich.

**Anwendung.** Zu Anfang dieses Jahrhunderts hatte man in Ungarn Tresterweine mit Phenolphthalein versetzt, um sie im Bedarfsfalle als solche z. B. mit Hilfe von Zigarrenasche kenntlich zu machen. Dieses Verfahren mußte aber wieder aufgegeben werden, da diese Weine stark abführend wirkten. Darauf wurde Phenolphthalein unter dem Namen Purgen von v. Vamossy in die Therapie eingeführt und hat sich fast stets als ein nach mehreren Stunden gut und ohne Nebenwirkungen abführendes Mittel erwiesen. — Die Wirkungsweise ist dieselbe wie die der Aloe, besteht also in einer direkten Anregung der Darmbewegungen durch das Mittel.

## Phenolum — Phenol. Acidum carbolicum.

**Syn.: Acidum carbolicum crystallisatum. Acidum phenylicum. Acidum phenicum.**

$C_6H_5OH$  Mol.-Gew. 94,05.

Farblose, dünne, lange, zugespitzte Kristalle oder weiße, strahlig-kristallinische Masse. Phenol riecht eigenartig; an der Luft färbt es sich allmählich rosa; es löst sich in 15 Teilen Wasser und ist leicht löslich in Weingeist, Äther, Chloroform, Glycerin, Schwefelkohlenstoff, fetten Ölen und in Natronlauge.

Erstarrungspunkt  $39^\circ$  bis  $41^\circ$ . Siedepunkt  $178^\circ$  bis  $182^\circ$ .

In einer Lösung von 2 g Phenol in 1 cem Weingeist rufen 2 Tropfen Eisenchloridlösung eine schmutziggrüne Färbung hervor, die beim Verdünnen mit 100 cem Wasser in eine violette, ziemlich beständige Färbung übergeht. Werden 20 cem einer wässrigen Phenollösung, die 0,1 g in 1 Liter enthält, tropfenweise mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, so entsteht eine milchige Trübung; allmählich tritt Klärung unter Abscheidung eines schwach gelblich gefärbten Niederschlags ein.

Die wässrige Lösung (1 + 15) muß klar sein (Streife); sie darf Lachmuspapier nur schwach röten.

0,2 g Phenol dürfen beim Erhitzen auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

In gut verschlossenen Gefäßen und vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Schwach saure Reaktion ist nunmehr zugelassen. Geändert wurde die Identitätsreaktion mit Bromwasser. Die Maximaldosen wurden gestrichen.*

**Geschichtliches.** Im Jahre 1832 hatte Reichenbach aus Buchenholzteeer das Kreosot dargestellt, das sich schnell in den Arzneischatz einführte; 1834 schied Runge die ähnliche Karbolsäure aus Steinkohlenteer ab. Die Reindarstellung dieses Stoffes gelang erst im Jahre 1840 dem französischen Chemiker Laurent, der ihn mit den Namen Phenyloxydhydrat belegte. Runge nannte ihn Karbolsäure, weil er ein Destillat aus Kohle (*carbo*) war. Der Name Phenol wurde von Gerhardt eingeführt. Lange Zeit hielt man Reichenbachs Kreosot und die Karbolsäure für identisch und nannte diese zum Unterschiede von dem ersten Steinkohlen-Kreosot. Erst viel später ermittelte man Reaktionen, durch die Kreosot und Karbolsäure unterschieden werden können, Husemann in Göttingen hat das Verdienst, die Giftigkeit der Karbolsäure nachgewiesen und auch Zuckerkalk als Gegenmittel aufgefunden zu haben. Der Name Phenyl (Leuchtstoff) oder Phenol (Leuchtöl) ist dem griechischen *φαίνω*, leuchten, ans Licht bringen, und *ύλη*, Stoff, die Endsilbe — ol ist dem lateinischen *oleum* entnommen. Die Verwendung der Karbolsäure als Antiseptikum datiert etwa aus dem Jahre 1866.

**Vorkommen.** Wöhler wies Phenol im Castoreum, Städler im Harne der Menschen, Pferde und Rinder, Griffith im Stamm und in den Nadeln von *Pinus silvestris*, Reichenbach im stinkenden Tieröle nach.

**Bildung.** Phenol entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen (nach Laurent), der Knochen, des Holzes, der Benzoe (nach E. Kopp), des Botanybayharzes (Harzes von *Xantorrhoea hastilis*), der Verbindungen der Salizylgruppe, der Chinasäure (nach Wöhler) und bei anderen chemischen Prozessen; in kleinen Mengen entsteht es auch bei der Fäulnis der Eiweißkörper.

**Darstellung.** Sie erfolgt im großen aus dem schweren Teeröl oder durch Schmelzen von benzolsulfonsaurem Kalium mit Alkali.

1. Um einzelne der zahlreichen Körper aus dem Steinkohlenteer zu gewinnen, wird er in großen eisernen Kesseln der Destillation unterworfen und das Destillat gewöhnlich in drei Hauptfraktionen zerlegt. Phenol ist nun sowohl im Leichtöl als im Schweröl in erheblichen Mengen

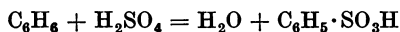
enthalten. Bei der Destillation des Leichtöls enthält der sogenannte Nachlauf die Hauptmenge des Phenols, bei der Destillation des Schweröls geht Phenol in den Vorlauf über. In den Teerdestillationen, die Phenol darstellen, wird ein Destillat, das zwischen dem leichten und dem schweren Steinkohlenteeröl bei einer Temperatur zwischen 180 und 210° übergeht, das sogenannte Mittelöl oder Kreosotöl, gesammelt. Es enthält gewöhnlich 30—40 Prozent Phenole. Die Flüssigkeiten, die bei 140—180° und von 210—220° übergehen und ca. 10 bis 25 Prozent Phenole enthalten, kommen gewöhnlich, so wie sie sind, als rohe Karbolsäure in den Handel. Außer Phenol enthält das Kreosotöl auch Kresole, Xylenole, Naphthalin, basische Substanzen wie Anilin und dessen Homologe, endlich färbende bzw. teerartige Substanzen, die sogenannten Brandharze. Das Kreosotöl wird in großen Behältern mit Natronlauge von nicht zu hoher Konzentration durch eine Rührvorrichtung gemischt und dabei durch Wasserdampf erwärmt. Durch den einströmenden Wasserdampf findet zwar eine Verdünnung der Kreosotlauge statt, es wird aber dadurch die Abscheidung des Naphthalins befördert. Phenol löst sich in der Natronlauge zu Natriumphenolat  $C_6H_5ONa$ , während die beigemengten Kohlenwasserstoffe usw. ungelöst bleiben.

Nach einiger Zeit der Ruhe zieht man die Natriumphenolatlösung, die die untere Flüssigkeitsschicht bildet, in Bottiche ab, gibt zu der bis auf ca. 90° erwärmten Flüssigkeit unter Umrühren so viel frische dicke Kalkmilch hinzu, bis die Mischung weißlich und undurchsichtig zu werden anfängt. Dann erwärmt man über 12 Stunden weiter, während welcher Zeit sich an der Oberfläche der Kreosotlauge eine dichte rote, mehr oder weniger schaumige Decke bildet, hauptsächlich aus Ausscheidungen von Kalk, Naphthalin, harzartigen Substanzen, Brandharzen bestehend. Nach dem völligen Erkalten wird diese Decke sorgfältig abgenommen. Von hier wird die Kreosotlauge möglichst klar in Bottiche abgezogen, um sie in diesen durch eine Schwefelsäure von 1,5—1,6 spez. Gewicht so weit zu zersetzen, daß neutrales Natriumsulfat entsteht. In der Ruhe bilden sich zwei Schichten, von denen die obere ölige aus unreinem Phenol, die untere aus einer konzentrierten Natriumsulfatlösung besteht. Diese wird, ehe sie erkaltet und kristallisiert, abgelassen und das rohe Phenol einige Male mit geringen Mengen kaltem Wasser durchgerührt und gewaschen, dann aber aus einer schmiedeeisernen Blase rektifiziert und die bei 180—200° übergehende Flüssigkeit besonders gesammelt. Was vor 180° destilliert, ist Wasser, das nur kleine Mengen Phenol enthält.

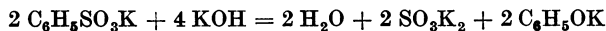
Hat das Phenol nach dieser Behandlung noch den unangenehmen Geruch nach gewissen organischen Schwefelverbindungen, so ist eine weitere Behandlung mit Bleioxyd und Destillation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure notwendig.

Das Destillat wird fraktioniert. Es muß farblos sein, im anderen Falle wird es zurückgegeben und der Schwefelsäure- und Kaliumdichromatzusatz gesteigert. Man läßt nun das Phenoldestillat einige Wochen stehen, während welcher Zeit es sich nicht färben soll. Tritt trotzdem noch eine Färbung ein, so wird das Phenol nochmals an Natron gebunden, durch Schwefelsäure abgeschieden, gewaschen, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, aber nur mit geringen Mengen dieser Stoffe, behandelt, destilliert, endlich aus Glasretorten rektifiziert, in Gefäße gefüllt, darin in Räumen von 10—5° Wärme langsam erstarren gelassen, und der flüssige Teil sorgfältig von der Kristallmasse abgossen. Auch durch Kristallisation bei +1° bis 8° läßt sich Phenol reinigen und konzentrieren.

2. Seit 1889 wird, zuerst von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Phenol künstlich dargestellt. Es wird aus Benzol gewonnen. Zunächst stellt man durch Einwirkung von raucher Schwefelsäure auf Benzol unter schwachem Erwärmen Benzolsulfosäure  $C_6H_5 \cdot SO_3H$  dar



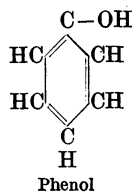
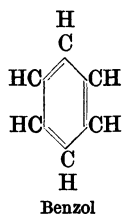
Die Benzolsulfosäure wird dann in ihr Kaliumsalz verwandelt und dieses mit einem ziemlich großen Überschuß von Kalihydrat verschmolzen. Es bilden sich nun schwefligsaures Kalium und Phenolkalium.



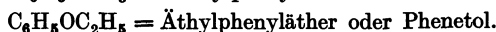
Aus der Lösung des Phenolkaliums wird durch Salzsäure das Phenol abgeschieden ( $C_6H_5OK + HCl = KCl + C_6H_5 \cdot OH$ ) und dann durch Destillation gereinigt.

Dieses Verfahren soll Gewähr bieten, ein von den Homologen des Phenols (Kresolen, Xylenolen usw.) freies Präparat zu erlangen, da Benzol vermöge seiner Kristallisationsfähigkeit leicht rein zu erhalten ist und auch die Benzolsulfosäure durch Überführen in ihr Barium- oder Kalksalz gut gereinigt werden kann. Aus dem Steinkohlenteer ist aber ein gleich gutes Präparat herzustellen.

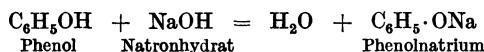
**Chemie.** Phenol gehört zu den aromatischen Hydroxyderivaten, deren OH-Gruppe am Benzolkern steht. Man bezeichnet diese ganze Körperklasse als Phenole. Die einfachste dieser Verbindungen ist nun das Phenol *κατ' ἐξοχήν*, die Karbolsäure  $C_6H_5 \cdot OH$ , dessen Ableitung vom Benzol sich aus nachstehendem Formelbild ergibt.



Die Hydroxylgruppe haben die Phenole mit den Alkoholen gemeinsam, sie stehen tatsächlich auch den Alkoholen, und zwar den tertiären nahe. Das Wasserstoffatom in den Hydroxylgruppen der Phenole kann auch durch Alkyl-Radikale ersetzt werden; es entstehen dann Äther der Phenole, z. B.



Sie unterscheiden sich jedoch von den Alkoholen dadurch, daß sie sich mit starken Basen in wässriger Lösung, z. B. Kalihydrat, Natronhydrat zu salzartigen Verbindungen, „Phenolate“ genannt, vereinigen,



während die Verbindungen der Alkohole mit Basen, die Alkoholate z. B.  $C_2H_5ONa$  durch Wasser wieder zerlegt werden. Diese Salzbildung ist auch der Grund für die an sich nicht richtige Bezeichnung „Karbolsäure“.

Diese stärker saure Eigenschaft der Phenole ist nur durch die Phenylgruppe bedingt, die einen stärker negativen Charakter wie ein Alkyl (z. B.  $C_2H_5$ ) hat. Immerhin sind die Phenole nur schwache Säuren, ihre wässrigen Lösungen leiten den elektrischen Strom nur wenig und die Phenolate werden bereits durch Kohlensäure zerlegt.

Andererseits übt die Hydroxylgruppe auf den Benzolkern einen nicht minder großen Einfluß aus; die Wasserstoffatome der Phenole können weit leichter als die der aromatischen Kohlenwasserstoffe substituiert werden.

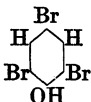
Charakteristische Reaktionen des Phenols sind folgende:

1. Die wässrige Lösung gibt, mit wenig Eisenchlorid versetzt, eine blauviolette Färbung, die einige Zeit haltbar ist. Bei Zusatz von zuviel Eisenchlorid tritt eine Mißfärbung ein; durch Zusatz von Salzsäure wird die Blaufärbung aufgehoben, sie geht in Gelblich über. Alle Phenoleisenchloridfärbungen beruhen auf einer Eisensalzbildung mit Bindung des Eisens am Phenolhydroxyl.

2. Die ammoniakalische Lösung nimmt an der Luft allmählich eine blauschwarze Färbung an; läßt man zu der farblosen ammoniakalischen Lösung unter Umschütteln Bromdämpfe (nicht Tropfen von freiem Brom oder Bromwasser) zutreten, so entsteht eine schöne lasurblaue Färbung (Liebermanns Reaktion).

3. Die wässrige Lösung nimmt auf Zusatz von Millons Reagens schön kirschrote Färbung an. In verdünnten Lösungen entsteht die Färbung hauptsächlich bei schwachen Erwärmen. (Zur Darstellung von Millons Reagens löst man metallisches Quecksilber in gleichen Gewichtsteilen rauchender Salpetersäure auf und mischt diese Lösung mit einem gleichen Volumen destillierten Wassers.)

4. Bromwasser verursacht in wässrigen Lösungen von Phenol einen weißen, aus Tri-

bromphenol  bestehenden Niederschlag, der sich unter dem Mikroskope als aus spie-

bigen Kristallen bestehend erweist.

Im übrigen sind für die Erkennung des Phenols der Geruch und seine sonstigen physikalischen Eigenschaften von Wichtigkeit, da die oben beschriebenen Reaktionen in größerer oder geringerer Übereinstimmung auch mit anderen Phenolen erhalten werden.

Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen: Phenol bildet farblose, bis mehrere Zentimeter lange, zugespitzte Kristalle. Entzündet, verbrennt es mit weißer Flamme. Hierzu ist zu bemerken, daß Phenol nicht gerade leicht entzündlich ist. Man hüte sich jedoch, gelegentlich einmal Phenol im Standgefäß über direkter Flamme schmelzen zu wollen. Seine Dämpfe sind ziemlich leicht entzündlich, und wenn das Standgefäß berstet, so entzündet sich das Phenol fast regelmäßig und brennt dann energisch weiter. Da hierbei reichliche Mengen Phenol auch unverbrannt sich verflüchtigen, so ist ein solches Vorkommnis auch in gesundheitlicher Hinsicht gefährlich. Das geschmolzene Phenol erstarrt bei etwa  $39,5^{\circ}$  wieder zu langen, farblosen Kristallen. Werden jedoch dem geschmolzenen Phenol etwa 8—10 Prozent Wasser zugefügt, so bleibt es bei mittlerer Temperatur noch flüssig. Ein Zusatz von 10 Prozent Alkohol zu dem geschmolzenen Phenol hat zur Folge, daß es selbst bei  $-10^{\circ}$  noch flüssig bleibt. Der Geruch des Phenols ist eigenartig, nicht gerade unangenehm. Er läßt sich bei den festen Präparaten weniger gut feststellen, am besten geschieht dies mit der verdünnten wässrigen Lösung. Der Geschmack einer verdünnten wässrigen Lösung ist rauchartig, brennend, wobei die Zunge vorübergehend unempfindlich wird. Konzentriertes Phenol, auf die Haut oder auf Schleimhäute gebracht, erzeugt Ätzungen, die Haut wird an den betreffenden Stellen weiß und wird nach einigen Tagen abgestoßen.

In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, Weingeist, Eisessig, Glycerin, ätherischen und fetten Ölen ist Phenol in jedem Verhältnisse löslich, nicht dagegen in Petroläther und Petrolbenzin. Ein Gehalt von 2 Prozent Wasser bewirkt, daß die Mischung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff trübe ist und in der Ruhe Wassertropfen absondert. Reines Phenol ist bei  $15^{\circ}$  in 15 T. Wasser klar löslich, andererseits bildet 1 T. Wasser mit 5 T. Phenol eine klare Flüssigkeit. Es ist ferner in Ätznatronlauge löslich, bildet überhaupt mit den Ätzkalien alkalisch reagierende, sehr ätzende, kristallisierbare, in Wasser, Weingeist, teils auch in Äther lösliche Verbindungen, die jedoch schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt und durch den Luft-sauerstoff unter Dunkelfärbung verändert werden. Ähnliche Verbindungen geht Phenol auch mit Kalziumhydroxyd ein. Dagegen zersetzt es die Karbonate der Alkalien und der alkalischen Erden nicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure läßt es sich ohne Färbung mischen; dabei bildet sich in der Kälte Orthophenolsulfosäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{SO}_3\text{H} & (2) \end{matrix}$  in der Hitze dagegen Paraphenolsulfosäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{SO}_3\text{H} & (4) \end{matrix}$ .

Salpetersäure verwandelt Phenol je nach den Verhältnissen in Mono-, Di- und Tri-Nitrophenol. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen ortho-Oxybenzoesäure, meta-Oxybenzoesäure und Diphenole, dagegen mit Natronhydrat Brenzkatechin, Resorzin und Phlorogluzin. Phenol koaguliert Eiweiß und bildet mit Leim eine klebrige, in Wasser unlösliche Verbindung. Mit gleichen Mengen Chloralhydrat, Chloralkoholat, Thymol, Menthol, Kampfer verflüssigt sich Phenol. Erhitzt man eine 5prozentige Phenollösung, die bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilberchlorid gesättigt wurde, bis zum Sieden, so scheiden sich nach dem Erkalten glitzernde Kriställchen von Oxyphenylquecksilberchlorid ab. Mit Vorteil läßt sich Phenol als Reagens auf Formaldehyd, z. B. in Milch verwenden. Man versetzt das Milchdestillat mit einem Tropfen Phenollösung und schichtet diese Mischung auf konzentrierte Schwefelsäure. Bei Anwesenheit von Formaldehyd entsteht eine karmoisinrote Zone. (Empfindlichkeit 1:200000.) Eine wässrige oder alkoholische Lösung gibt in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure mit Holzstoff eine blaugrüne Färbung.

Zur Unterscheidung von Phenol und Kresolen werden 10 ccm wässriger Lösung mit je 10 ccm Lauge und Alkohol und 1 Tropfen Anilin versetzt, geschüttelt und dann mit 5—6 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und nach wiederholtem Schütteln mit 12 Tropfen Natriumhypochloritlösung versetzt. Phenol gibt schmutzige, in gelb übergehende Färbung. Das Gemisch der Kresole violette, sogleich in grün umschlagende Färbung. Phenol mit o-Kresol und Trikresol in konzentrierter schwefelsaurer Lösung färbt sich mit einer Spur Kaliumnitrat smaragdgrün. Phenol mit m-Kresol gibt unter den gleichen Bedingungen eine violette Färbung.

**Identifikationsreaktionen.** 20 T. Phenol in 10 T. Weingeist gelöst, geben mit 1 T. Eisenchloridlösung eine schmutzig-grüne Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser bis zu 1000 T. noch eine schön violette, ziemlich beständige Färbung annimmt. Um diese Erscheinung, die das Phenol von anderen Phenolen z. B. denen des Kreosots unterscheidet, zu beobachten, wird man sich an die vorgeschriebenen Verhältnisse halten und zwar 2 g Phenol in 1 g Weingeist lösen, 2 Tropfen Eisenchloridlösung zufügen und nun auf 1000 ccm verdünnen. Je reiner das Phenol ist, desto schöner blau fällt der Farbenton aus. Kreosot, unter denselben Bedingungen behandelt, gibt eine schmutzig bräunliche, trübe Flüssigkeit.



Bromwasser erzeugt noch in einer Lösung von 1 T. Phenol in 10000 T. Wasser einen weißen, flockigen Niederschlag. Von dem Bromwasser ist so viel zuzusetzen, daß die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt wird. Der sich abscheidende Niederschlag besteht aus Tribromphenol und sieht makroskopisch flockig aus, unter dem Mikroskop jedoch lassen sich schon bei schwacher Vergrößerung schöne spießige Kristalle erkennen. Ein großer Überschuß von Brom bewirkt die Bildung von Tribromphenolbrom  $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$ , das aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff in gelben Nadeln kristallisiert und bei  $131^\circ$  schmilzt. Dieses Tribromphenolbrom scheidet sich auch nach einiger Zeit aus Phenollösungen 1:40000 aus, die durch Bromwasser nicht mehr getrübt werden.

Zu den **Reinheitsprüfungen** ist folgendes zu bemerken: Durch die Anwesenheit der Kresole wird der Schmelzpunkt des Phenols herabgedrückt und die Löslichkeit in Wasser vermindert. Durch die Forderungen des Arzneibuchs: Farblosigkeit, Löslichkeit im Wasser 1:15 und Erstarrungspunkt  $39-41^\circ$ , ist das Verlangen gestellt, daß nur chemisch reine Sorten von Phenol zur Verwendung gelangen dürfen, wie sie entweder durch synthetische Darstellung aus Benzolsulfosäure oder aus dem Steinkohlenteer-Phenol durch sehr sorgfältige Reinigung zu erzielen sind.

Phenol bildet farblose Kristalle oder Kristallmassen. Es darf sich höchstens rosa färben. Nach Untersuchungen von H. D. Gibbs sind die Verbindungen, die die Rotfärbung verursachen, keine ursprünglichen Verunreinigungen, sondern Oxydationsprodukte des Phenols. Einmal geringe Mengen Chinon, die sich mit roter Farbe darin lösen. Des weiteren treten auf Brenzkatechin und wahrscheinlich auch Phenochinon. Phenolhaltiges Chloroform, das im geschlossenen Gefäß dem Sonnenlicht ausgesetzt war, färbt sich schon in einigen Tagen rot. Es läßt sich darin Chinon nachweisen. Andererseits zeigen sich Phenollösungen, die bei Luftabschluß mit Kohlendioxyd, Stickstoff oder Wasserstoff geschüttelt wurden, auch nach 6 wöchentlicher Einwirkung von Sonnenlicht farblos. Es wird empfohlen, dem Phenol Spuren von Phosphorsäure zuzusetzen, weil dadurch die Rotfärbung dauernd verhindert werden könne. Es muß jedoch vor einem derartigen Zusatz dringend gewarnt werden, weil er nicht statthaft ist.

Hat Phenol einmal rötliche Färbung angenommen, so wird es bei größeren Mengen das zweckmäßigste sein, es bei der in Frage kommenden Fabrik oder Handlung umzutauschen, oder man nimmt die Reinigung durch Destillation aus einem gläsernen Fraktionierkolben vor.

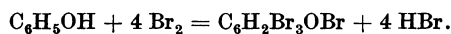
Phenol soll sich in 15 T. Wasser zu einer klaren Flüssigkeit auflösen, die blaues Lackmuspapier nur schwach röten darf. Man wird zweckmäßig 1 g mit 15 g Wasser übergießen; unter sanftem Schütteln muß nach einiger Zeit klare Auflösung erfolgen. Tröpfchen, die sich auch auf Zusatz von mehr Wasser nicht auflösen würden, könnten aus beigemengten Kohlenwasserstoffen bestehen, doch ist eine solche Verunreinigung bei einem den richtigen Erstarrungspunkt zeigenden Phenol höchst unwahrscheinlich. Präparate, die mehr als 15 T. Wasser zur Lösung erfordern, sind höchstwahrscheinlich durch Kresole verunreinigt. Die ganze Prüfung ist bei  $15$  bis  $20^\circ$  auszuführen. Die frühere Forderung, daß durch die Lösung Lackmuspapier nicht gerötet werde, ist durch Zulassung einer schwach sauren Reaktion geändert worden. In der wässrigen Phenollösung sind tatsächlich Wasserstoffionen, die die saure Reaktion bedingen, enthalten. Die Konzentration der Wasserstoffionen ist jedoch so gering, annähernd 1000 mal geringer als bei der Essigsäure, so daß mit nicht empfindlichem Lackmuspapier diese saure Reaktion kaum erkannt werden kann.

Phenol verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei  $100^\circ$ .

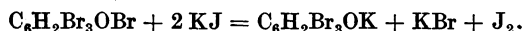
**Nachweis von Phenol in gerichtlichen Fällen.** 1 ccm des nach bekanntem Verfahren erhaltenen Destillates wird mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und mit 1—2 Tropfen Benzaldehyd versetzt und einmal aufgeköcht. Nach dem Erkalten fügt man 10 ccm Wasser und 20 prozentige Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Phenol gibt sich durch schöne violettblaue Färbung zu erkennen. Der Farbstoff kann der angesäuerten Lösung durch Schütteln mit Äther entzogen werden. Hierdurch lassen sich noch 0,0005 g Phenol nachweisen.

**Bestimmung von Phenol in Verbandstoffen.** Bei Bereitung der Verbandstoffe wird das Phenol durch Harz fixiert. Zur Bestimmung des Phenolgehaltes werden ca. 20 g des Verbandstoffes mit 500 ccm durch Salzsäure angesäuertem Wasser versetzt, und es wird etwas granuliertes Zink zugefügt. Man destilliert 300 ccm ab; im Destillat kann dann das Phenol nach der Brommethode quantitativ bestimmt werden.

Man führt Phenol durch Behandlung mit Brom in Tribromphenolbrom über, nach der Gleichung:



Das nicht verbrauchte Brom macht aus Jodkalium Jod frei; aber auch Tribromphenolbrom wirkt auf Jodkalium folgendermaßen ein:

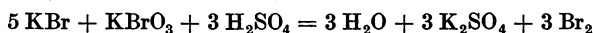


Von den ursprünglich verbrauchten 8 Atomen Brom sind also 2 regeneriert worden, oder besser, die ihnen entsprechende Menge Jod ist nachträglich in Freiheit gesetzt, so daß in Wirklichkeit nur 6 Atome Brom in Reaktion treten. Zum Gelingen der Prüfung muß Brom erheblich im Überschuß vorhanden sein, da sonst teilweise nur Tribromphenol entsteht. Man bedarf hierzu folgender Flüssigkeiten:

a) Kaliumbromidlösung. 6,0 g reines, getrocknetes Kaliumbromid (KBr) werden in Wasser zu 1 Liter gelöst (braucht nur annähernd zu sein).

b) Kaliumbromatlösung. 1,6702 g reines, getrocknetes Kaliumbromat ( $\text{KBrO}_3$ ) werden in Wasser zu 1 Liter gelöst (muß genau sein).

Mischt man von beiden Lösungen je 50 ccm und säuert mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure an, so werden nach der Gleichung



0,32988 g Brom in Freiheit gesetzt, die nach den obigen Gleichungen 0,04703 g Phenol zu binden vermögen.

Man prüft zunächst den Wirkungswert der Titrierlösungen, indem man 50 ccm Kaliumbromidlösung, 50 ccm Kaliumbromatlösung und 2 g reines Kaliumjodid vermischt, die Lösung mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure ansäuert und das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert. 1 ccm Natriumthiosulfatlösung entspricht = 0,012692 g Jod oder 0,007992 g Brom. Man würde daher für obige Mengen (50 ccm KBr-Lösung und 50 ccm  $\text{KBrO}_3$ -Lösung) = 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

Zur Ausführung der Bestimmung des Phenolgehalts in dem Verbandstoff, z. B. 5prozentiger Karbolwatte, werden die wie oben beschrieben erhaltenen 300 ccm Destillat auf 1 Liter aufgefüllt. Diese Lösung enthält, da von 20 g Watte ausgegangen wurde, also etwa 1 g Phenol. Hiervon bringt man 25 ccm in eine etwa 250 ccm fassende Flasche mit Glasstopfen, läßt 50 ccm Kaliumbromidlösung und 50 ccm Kaliumbromatlösung zufließen, mischt, gibt 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und mischt wiederum nach Aufsetzen des Glasstopfens. Nach 15 Minuten fügt man 2 g Kaliumjodid hinzu, läßt 5 Minuten einwirken und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung (Stärkelösung als Indikator) zurück.

Angenommen, es würden dabei 16 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur eintretenden Farblosigkeit verbraucht werden. Eine diesen 16 ccm entsprechende Menge Brom ist also nicht an Phenol gebunden worden, oder umgekehrt (da 50 + 50 ccm Bromid-Bromatlösung 30 ccm der Thiosulfatlösung entsprechen), eine 14 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechende Menge Brom ist mit dem vorhandenen Phenol in Reaktion getreten.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,007992 g Brom oder (da 6 Molekel Brom eine Molekel Phenol beanspruchen) entspricht 0,001567 g Phenol; 14 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat entsprechen also 0,021938 g Phenol.

25 ccm der angewandten Phenollösung (aus 20 g Watte auf 1000 ccm) enthalten also 0,021938 g Phenol; in den 1000 ccm sind also 0,87752 g Phenol enthalten oder in 100 g Watte 0,43876 g. Die angeblich 5prozentige Watte enthält also 4,4 Prozent.

**Aufbewahrung und Dispensation.** Phenol soll vorsichtig und in gut verschlossenen Gefäßen, also nicht in Blechgefäßen, von denen der Deckel oder Hals abgeschnitten ist, sowie vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Balland gibt an, daß sich sowohl kristallisiertes Phenol, sowie auch alkoholische Lösungen in Aluminiumgefäßen gut aufbewahren ließen.

In der Rezeptur wird Phenol in Form von wässriger oder öligen Lösungen benutzt. Für die ersteren verwendet man meist entsprechende Mengen  $\frac{1}{10}$  verflüssigtes Phenol, für die letzteren hält man zweckmäßig ein Gemisch von gleichen Teilen Phenol und Öl vorrätig. Man vergewissere sich stets, daß Phenollösungen kein ungelöstes Phenol enthalten, das unter Umständen heftig reizend wirken kann. Sollte Phenol in Substanz verschrieben werden, so ist das Glas mit der Signatur Vorsicht! zu versehen und der Abholende auf die ätzenden und giftigen Eigenschaften des Präparates aufmerksam zu machen.

Pillen mit Phenol werden am besten unter Zuhilfenahme von etwas Ungt. cereum mit indifferenten Pflanzenpulvern oder Hefepulver angestoßen.

Als Gegenmittel gegen Vergiftungen eignet sich nach Kelly sehr gut starker Alkohol. Seine Wirkung wird erhöht, wenn Apomorphin als Brechmittel gegeben wird. Auch Essig wird empfohlen; er wird zuerst eingegeben und dann der Magen ausgespült. Bei Ätzung der Haut oder Schleimhäute soll nach Behandlung mit Essig sofort der charakteristische weiße Fleck verschwinden und keine Narbe hinterbleiben.

**Anwendung und Wirkung.** Phenol wirkt örtlich stark ätzend und nekrotisierend. Es wird daher zur Ätzung von Geschwüren und Warzen verwendet. Umschläge auch mit stark verdünnter Lösung sind nicht ungefährlich und können bei längerer Anwendung Gangrän erzeugen. Zur Desinfektion von Instrumenten findet die 5prozentige Lösung Anwendung. Resorptiv erzeugt Phenol starke Krämpfe mit anschließender Lähmung des Gehirns und Rückenmarks. Bei Phenolvergiftung findet sich eine grün-schwarze Färbung des Urins.

## Phenolum liquefactum — Verflüssigtes Phenol. Acidum carbolicum liquefactum.

Phenol. . . . . 10 Teile  
Wasser . . . . . 1 Teil.

Das Phenol wird bei gelinder Wärme geschmolzen und dann mit dem Wasser gemischt. Klare, farblose oder schwach rötliche Flüssigkeit.  
Dichte 1,063 bis 1,066.

10 ccm verflüssigtes Phenol dürfen bei 20° nach Zusatz von 2,3 ccm Wasser nicht getrübt werden, müssen aber nach weiterem Zusatz von 0,5 ccm Wasser eine Trübung zeigen. Diese trübe Mischung muß nach Zusatz von 115 ccm Wasser eine Lösung geben, die höchstens opalisierend getrübt sein darf.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Die bisherige Angabe des Prozentgehaltes (mindestens 87,8 Prozent Phenol) wurde gestrichen, ebenso die volumetrische Gehaltsbestimmung.*

**Herstellung.** Sie geschieht einfach in der Weise, daß man Phenol durch Erwärmen im Wasserbade auf 50—60° rasch zum Schmelzen<sup>1)</sup> bringt, eine bestimmte Menge in einen tarierten Kolben gießt und nun  $\frac{1}{10}$  T. des Gewichtes an Wasser zusetzt. Um möglichst alle Ursachen, die Färbung des Präparates bedingen können, auszuschließen, setzt man ausgekochtes destilliertes Wasser hinzu und vermeidet während der Arbeit das Hineinfallen von Staub. Das Schmelzen des Phenols geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man nach dem Lüften des Stöpsels die mit einem Tuche umwickelte Flasche in ein Gefäß mit Wasser von 50—60° einsetzt und dieses auf dieser Temperatur erhält. Bei größeren Flaschen von 2,5 und mehr kg Inhalt setzt man außerdem in das Wassergefäß einen Strohkranz ein, auf den das betreffende Gefäß gestellt wird. Ist das Glasgefäß mit dem meist metallenen Boden des benutzten Wasserbades in direkter Berührung, so kann die Flasche leicht springen.

**Chemie.** Die Gewinnung eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden Phenols durch einen bemessenen Wasserzusatz beruht darauf, daß Phenol mit Wasser wahrscheinlich Hydrate bildet, die bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig sind. Ein der Formel  $C_6H_5 \cdot OH + \frac{1}{2} H_2O$  entsprechendes Hydrat würde sich aus 94 T. Phenol mit 9 T. Wasser, oder auf 100 T. berechnet, aus 100 T. Phenol mit 9,575 T. Wasser bilden; dies ist in abgerundeten Zahlen die Vorschrift des Arzneibuches.

Mit der Bildung des Hydrates  $C_6H_5 \cdot OH + 2 H_2O$ , das auf 94 T. Phenol = 36 T. Wasser, oder auf 100 T. Phenol = 38,2 T. Wasser erfordert, scheint die Fähigkeit des Phenols, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur chemisch zu binden, erschöpft zu sein; denn wird mehr Wasser zugesetzt, so klärt sich die Flüssigkeit nicht mehr. Auf dieser Eigenschaft beruht die vom Arzneibuche vorgeschriebene ungefähre Gehaltsbestimmung.

Die vom Arzneibuch angegebenen **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen: Verflüssigtes Phenol bildet eine farblose oder schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit, vom Geruch und brennenden Geschmack des reinen Phenols. Es gibt mit einem gleichen Raumteil Glycerin, sowie mit dem doppelten Raumteil Äther eine farblose, klare Mischung. Die Farbenreaktionen mit Ferrichlorid in wässriger (violett) und in weingeistiger Lösung (schmutzig-grünlich) stimmen

<sup>1)</sup> Erwärmt man das Gefäß langsam, so dehnt sich das Phenol — ohne zu schmelzen — zunächst aus und kann das Glasgefäß zertrümmern.

mit denen des reinen Phenols überein; ebenso erzeugt Bromwasser in der verdünnten wässerigen Lösung einen weißlichen Niederschlag. Bei Temperaturen unterhalb  $+8^{\circ}$  erstarrt das verflüssigte Phenol kristallinisch.

Bisweilen allerdings kann verflüssigtes Phenol auch noch bei etwas niedrigerer Temperatur flüssig bleiben, dann genügt aber in der Regel die geringste Erschütterung, um es augenblicklich zum Kristallisieren zu bringen. Die Temperatur des Aufbewahrungsraumes soll deshalb nicht unter  $10^{\circ}$  herabgehen.

Durch Berührung mit der atmosphärischen Luft nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit trotz aller Vorsicht bisweilen eine rotbräunliche Farbe an. Die Fabrikanten lehnen daher eine Gewähr für Weißbleiben ab. Die Frage, ob ein solches Präparat dann noch dispensiert oder pharmazeutische Verwendung finden darf, ist zu verneinen; es dürfte sich vielmehr empfehlen, eine Reinigung durch Destillation vorzunehmen.

Läßt man übrigens eine mit rötlich gewordenem Phenol dargestellte, wässerige Lösung (*Aqua phenolata*) einige Zeit stehen, so scheiden sich die rot färbenden Stoffe zum größten Teile ab, und man erhält durch Filtration eine annähernd farblose Lösung.

## Phenyldimethylpyrazolonum

### Phenyldimethylpyrazolon.

#### Antipyrin (C. W.).

### Pyrazolonum phenyldimethylicum.



Zafelförmige, farblose Kristalle von kaum wahrnehmbarem Geruch und schwach bitterem Geschmacke, die sich in 1 Teil Wasser, 1 Teil Weingeist, 1,5 Teilen Chloroform oder in 80 Teilen Äther lösen.

Schmelzpunkt  $110^{\circ}$  bis  $112^{\circ}$ .

Die wässerige Lösung (1 + 99) gibt mit Gerbsäurelösung eine reichliche, weiße Fällung. Die Lösung von 0,02 g Phenyldimethylpyrazolon in 2 bis 3 ccm Wasser wird nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure durch einige Körnchen Natriumnitrit grün gefärbt. Die Lösung von 0,01 g Phenyldimethylpyrazolon in 10 ccm Wasser wird durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung tiefrot gefärbt.

Die wässerige Lösung (1 + 1) muß farblos sein und darf Lackmuspapier nicht verändern; nach dem Verdünnen mit 20 ccm Wasser darf sie durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht verändert werden (Schwermetallsalze).

0,2 g Phenyldimethylpyrazolon dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

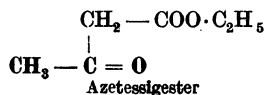
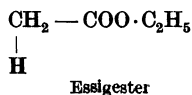
#### Vorsichtig aufbewahren!

*Sachlich unverändert. Die Bezeichnung wurde geändert, da die bisherige auf eine salzartige Verbindung schließen ließ, während eine Base vorliegt. Die Identitätsprobe mit rauchender Salpetersäure wird jetzt mit Schwefelsäure und Natriumnitrit ausgeführt. Die Höchstgabe kam in Fortfall.*

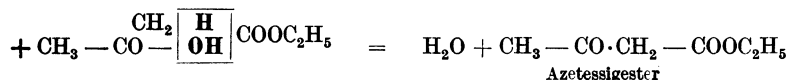
**Geschichtliches.** Das Antipyrin wurde 1884 von Ludwig Knorr dargestellt und hierauf von Filehne in den Arzneischatz eingeführt. Anfänglich hielt es Knorr für ein Derivat einer hypothetischen, „Chinizin“ genannten Base und nannte es nach dieser Oxydimethylchinizin. Später erkannte Knorr das Antipyrin als ein Derivat des Pyrazols bzw. Pyrazolons und benannte es Phenyldimethyl-Pyrazolon. Das Antipyrin war der direkte Nachfolger des Kairins und somit von den synthetisch dargestellten Verbindungen der antipyretischen Gruppe die erste, die einen dauernden und durchschlagenden Erfolg erzielte. Die Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. sind erloschen.

**Bildung.** Sie erfolgt im wesentlichen durch Kondensation von Azetessigester mit Phenylhydrazin; es ist daher notwendig, zunächst diese beiden Substanzen in Kürze zu betrachten.

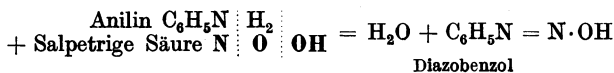
Azetessigester  $CH_3 - CO - CH_2 - COOC_2H_5$  läßt sich auffassen als Essigsäureäthylester (Aether aceticus)  $CH_3 - COO \cdot C_2H_5$ , in dem ein H-Atom in der  $CH_3$ -Gruppe durch den Azetylrest  $CH_3CO-$  ersetzt ist.



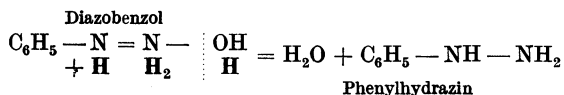
Man kann sich den Azetessigester dadurch entstanden denken, daß 1 Mol. Essigester und 1 Mol. Essigsäure unter Abspaltung von Wasser sich vereinigt haben :



Phenylhydrazin wird gewonnen, indem man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin zunächst Diabenzol darstellt



und dieses durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff in Phenylhydrazin überführt

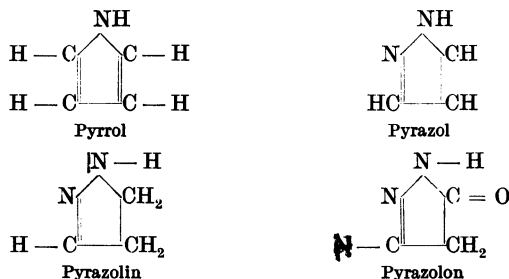


**Darstellung von Phenyldimethylpyrazolon.** 100 g Phenylhydrazin werden zu 125 g Azetessigester gegeben. Das beim Vermischen gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Kondensationsprodukt etwa 2 Stunden lang im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Erkalten oder Übergießen mit Äther fest wird. Die noch warme, flüssige Masse wird unter Umrühren in wenig Äther eingegossen, die ausgeschiedene, rein weiße Kristallmasse mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Das so gebildete Produkt ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin, leichter löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Aus Wasser kristallisiert es in derben Prismen, die bei 127° schmelzen.

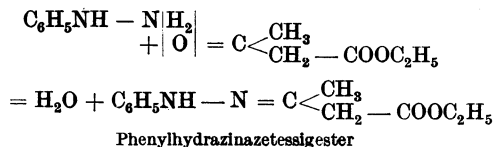
Um aus diesem das Antipyrin darzustellen, erhitzt man es mit gleichen Gewichtsteilen Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohre einige Zeit auf 100° C. Die durch ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbte Reaktionsmasse wird durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol abdestilliert und aus dem Rückstand das Dimethylphenylpyrazolon durch Natronlauge als schweres Öl abgeschieden. Durch Ausschütteln mit ziemlich viel Äther, in dem es nicht sehr gut löslich ist, und Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man das Präparat in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 113° C schmelzen.

Bevor wir auf die von Knorr gegebene Erklärung des Reaktionsverlaufes bei der Darstellung eingehen können, wird es nötig sein, derjenigen Substanzen zu gedenken, von denen das Phenyldimethylpyrazolon abgeleitet wird.

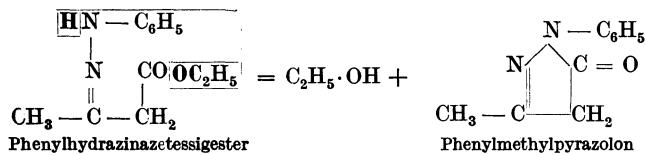
Die Muttersubstanz ist das Pyrazol, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, das als ein Derivat des Pyrrols angesehen werden kann. Bei der Reduktion geht das Pyrazol unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in Pyrazolin, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, über. Wird in diesem eine =CH<sub>2</sub>-Gruppe durch die =CO-Gruppe ersetzt, so resultiert das Pyrazolon C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O



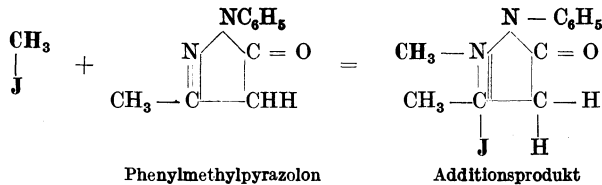
Beim Vermischen von Phenylhydrazin mit Azetessigester bildet sich unter Wasserabspaltung zunächst ein ölartiges Produkt, wahrscheinlich der Phenylhydrazinazetessigester,



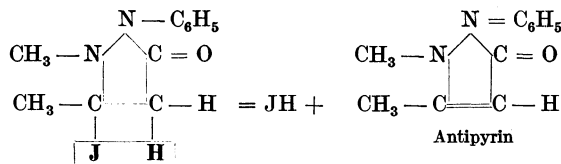
der beim Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol einen Abkömmling des Pyrazols, das „Phenylmethylpyrazolon“,  $C_{10}H_{10}N_2O$ , liefert.



Das Phenylmethylpyrazolon ist derjenige Körper, der früher als „Methyloxychinizin“ bezeichnet wurde. Erhitzt man es in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl, so wird zunächst ein Molekül  $\text{CH}_3\text{J}$  addiert.



Das entstandene Additionsprodukt bildet dann unter Abspaltung von Jodwasserstoff Dimethylphenylpyrazolon bzw. das jodwasserstoffsaurer Salz.



Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen. Das Präparat gelangt in den Handel in Form eines beinahe geruchlosen weißen Kristallmehles; durch Umkristallisieren aus heißem Wasser kann es auch in wohlausgebildeten größeren säulenförmigen Kristallen erhalten werden. 1 T. Phenyldimethylpyrazolon löst sich schon in weniger als dem gleichen Gewicht kaltem Wasser auf.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Präparat eine wohlcharakterisierte Base und vereinigt sich mit Säuren durch direkte Addition zu Salzen, die denen des Ammoniaks analog konstituiert sind. Dagegen zeigt es gegen Lackmuspapier neutrale Reaktion infolge des negativen Charakters der  $\text{C}_6\text{H}_5$ - (Phenyl-) Gruppe. Durch salpetrige Säure, rauchende Salpetersäure, ferner durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure entsteht in der verdünnten Lösung eine blaugrüne Färbung, in konzentrierten Lösungen eine Ausscheidung grüner Kristalle. Diese Reaktion ist noch in einer Verdünnung von 1:10000 wahrnehmbar und wird bedingt durch Bildung von Isosnitrosophenyldimethylpyrazolon  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}(\text{NO})\text{N}_2\text{O}$ . Erhitzt man die grüne Flüssigkeit zum Sieden und fügt nun einen Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu, so geht die grüne Färbung in Rot über infolge tieferer Zersetzung.

Mit der Mehrzahl der sogenannten allgemeinen Alkaloidreagenzien entstehen Fällungen.

Phenyldimethylpyrazolon darf mit einer außergewöhnlich großen Anzahl von anderen Arzneimitteln nicht gemischt werden. Es seien aufgeführt (nach Mentzel): Phenol, Gerbsäure und diese enthaltende Präparate, Jodtinktur, Quecksilberchlorid; mit diesen Stoffen entstehen Niederschläge. Ferner bewirken Ammoniak, Alaun, Zyanwasserstoffsäure, Eisenchlorid, Ferro- und Ferrisulfat, Jodeisensirup, Kupfersulfat, Salpetersäure, salpetrige Säure oder solche Stoffe, die sie entwickeln können, Färbungen. Mit Chloralhydrat oder Europhen entsteht eine ölige Flüssigkeit. Die Mischung von Antipyryn und Chloralhydrat zeigt nicht die Reaktionen ihrer Komponenten.  $\beta$ -Naphthol gibt eine feuchte Mischung. Mit Orthoform verwandelt es sich in einen Brei, der aber nach einigen Stunden fest wird, so daß er sich pulvern läßt.

Die Mischung von Phenacetin, Antifebrin und Dimethylphenylpyrazolon gibt einen Brei, der später ebenfalls fest wird; je zwei dieser Stoffe vertragen sich jedoch miteinander.

**Identitätsreaktionen.** Als solche sind die Proben mit 1. Gerbsäure, 2. Schwefelsäure und Natriumnitrit und 3. Eisenchlorid anzusprechen.

1. Es entsteht ein weißes, schwer lösliches Tannat.
2. Es entsteht die Isonitrosoverbindung (s. oben).
3. 10 ccm einer wässrigen Antipyrinlösung (1 = 1000) geben mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung eine tiefrote Färbung. D. A. B. 5 hatte noch eine Fortsetzung dieser Prüfung, indem die Farbe des Gemisches auf Zusatz von 10 Tropfen konz. Schwefelsäure in hellgelb umschlagen sollte.

Die Angabe über die Entfärbung der rotgefärbten Flüssigkeit durch konzentrierte Schwefelsäure sollte Verwechslungen mit anderen Präparaten verhüten, was jedoch nur in sehr beschränktem Maße der Fall sein könnte

Zu den **Reinheitsprüfungen** ist folgendes zu bemerken.

Im Auslande wurden oder werden Produkte hergestellt, die nicht farblos sind und bisweilen deutlich (nach Petroläther) riechen und auch nicht milde schmecken; es ist daher auf Farb- und Geruchlosigkeit Gewicht zu legen.

Eine früher angegebene Probe, daß Phenyldimethylpyrazolon Silbernitratlösung nicht reduzieren soll, wird kaum von einem der zahlreichen Handelspräparate gehalten werden. Das dürfte jedoch weniger an der Qualität der Präparate, als vielmehr an der Ausführung der Reaktion liegen, da Spuren von Verunreinigungen an den Reagensgläsern sowie der Einfluß des Lichtes während des Aufkochens auch Fehlresultate veranlassen können.

**Anwendung.** Dimethylphenylpyrazolon ist das von den modernen Antipyretizis am meisten angewendete (über Wirkungsweise und Anwendungsgebiet siehe bei Antifebrin). — Als Antifebrile wird es in mehreren Dosen von je 1—2 g in einstündigen Intervallen gegeben; zur Erzielung der schmerzstillenden Wirkung genügen meist 1—2 g pro die. — Äußerlich kann Dimethylphenylpyrazolon zur Blutstillung verwendet werden. — Beachtenswert sind die Nebenwirkungen, von denen als häufigste das sogenannte Dimethylphenylpyrazolon exanthem, eine lästige, unter verschiedenen Formen auftretende Hautaffektion, zu nennen ist, die bei Leuten, die eine Idiosynkrasie gegen Dimethylphenylpyrazolon haben, schon nach sehr geringen Dosen auftritt. Ausgeschieden wird Dimethylphenylpyrazolon in Paarung mit Harnstoff und mit Glykuronsäure.

In der Tierheilkunde gelten dieselben Indikationen wie für das (billigere) Antifebrin: Dimethylphenylpyrazolon ist auch für die Tiere sehr wenig giftig; die therapeutischen Dosen für Rinder und Pferde sind ca. 20 g, für Hunde, Ziegen usw. 3—5 g.

## Phenyldimethylpyrazolonum salicylicum

### Phenyldimethylpyrazolonosalizlat.

Saliphrin (E. W.).

### Pyrazolonum phenyldimethylicum salicylicum.

(C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> Mol.-Gew. 326,2.

Weißes grob kristallinisches Pulver oder sechsseitige Tafeln von schwach süßlichem Geschmacke, die sich in etwa 250 Teilen Wasser von 20° und in 40 Teilen siedendem Wasser, leicht in Weingeist, weniger leicht in Äther lösen.

Schmelzpunkt 91° bis 92°.

Die wässrige Lösung (1 + 249) gibt mit Gerbsäurelösung eine weiße Trübung und wird nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure durch einige Körnchen Natriumnitrit grün gefärbt. 10 ccm der wässrigen Lösung (1 + 29) werden durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung dunkelviolett gefärbt.

Werden 0,5 g Phenyldimethylpyrazolonosalizlat mit 15 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure erhitzt, so entsteht eine klare, farblose Lösung, die beim Erkalten Salizylsäure in feinen, weißen Nadeln ausscheidet. Diese Nadeln schmelzen nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei etwa 157°. Ihre wässrige Lösung wird durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung violett gefärbt.

Die wässrige Lösung (1 + 249) darf durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht verändert werden (Schwermetallsalze).

0,2 g Phenyldimethylpyrazolonosalizlat dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

Die Bezeichnung und die Prüfungen wurden entsprechend denen des Phenyldimethylpyrazolons geändert. Sonst sachlich unverändert.

**Bildung.** Es entsteht nach zahlreichen Methoden, die sämtlich darauf beruhen, daß man Salizylsäure und Antipyrin für sich allein oder bei Gegenwart von Wasser oder anderen Lösungsmitteln zusammenbringt.

**Darstellung.** 1. Man erhitzt eine Mischung von 57,7 T. Phenyldimethylpyrazolon und 42,3 T. Salizylsäure in einer Porzellanschale im Dampfbade. Die Mischung schmilzt zu einer öligen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhält man das Salz in reinem Zustande.

2. (Vorschrift der Pharm. Helv. IV). 96 T. Phenyldimethylpyrazolon und 69 T. Salizylsäure werden auf dem Dampfbade zusammengeschmolzen. Die Schmelze wird in 135 T. Weingeist gelöst und die heiße Lösung rasch filtriert. Man rührt das Filtrat bis zum Erkalten, saugt den abgeschiedenen Kristallbrei ab und trocknet ihn zunächst an der Luft, dann bei 40°. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird noch ein weiterer Teil erhalten.

3. Tei empfiehlt, 1 T. Salizylsäure in 2 T. Äther und 1 T. Phenyldimethylpyrazolon in 2 T. Wasser oder Chloroform zu lösen. Die beiden Lösungen werden dann miteinander gemischt. Um schöne Kristalle zu erzielen, kristallisiert man aus Alkohol um.

**Chemie.** Die Struktur dieser Verbindung steht nicht mit Sicherheit fest, da es nicht bekannt ist, inwieweit die Karboxyl- bzw. die Phenolhydroxygruppe der Salizylsäure mit dem Phenyldimethylpyrazolon verankert ist.

Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen: Das Pulver hat den herbsüßlichen Geschmack der Salizylsäure. Es ist leicht löslich in Chloroform, Weingeist, Benzol, weniger leicht in Äther, kaum löslich in Schwefelkohlenstoff.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird das Salz zerlegt unter Abscheidung von freier Salizylsäure, beim Erwärmen mit Natronlauge wird Natriumsalizylat gebildet und Phenyldimethylpyrazolon in Freiheit gesetzt.

**Identitätsreaktionen** a) des Phenyldimethylpyrazolons. Die wässrige Lösung (1 + 249) wird durch Gerbsäurelösung infolge Bildung von Tannat getrübt und auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Natriumnitrit grün gefärbt durch Bildung von Isonitrosodimethylphenylpyrazolon;

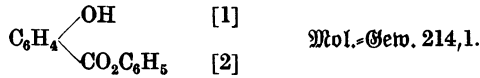
b) der Salizylsäure. Die wässrige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung dunkelviolett gefärbt; diese Färbung geht durch Verdünnen mit viel Wasser in violettrot über. Weiter läßt das Arzneibuch die Salizylsäure nach ihrer Abscheidung durch Salzsäure an ihrem Schmelzpunkt und der Färbung ihrer wässrigen Lösung mit Eisenchlorid identifizieren.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken: Wichtig ist, daß das Salz farblos und geruchlos ist und nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 91—92° schmilzt. Aus einem abweichenden Schmelzpunkt würde sich schon ergeben, ob nur ein Gemisch der beiden Komponenten vorliegt.

Um die Zusammensetzung des Salzes einwandfrei festzustellen, kann man folgendermaßen verfahren: Eine gewogene Menge Phenyldimethylpyrazolonsalizylat wird im Scheidetrichter in Wasser gelöst, die Lösung mit einer gemessenen Menge Doppelt-Natronlauge im Überschuß versetzt und das ausgeschiedene Phenyldimethylpyrazolon mit Chloroform ausgezogen. Der Chloroformauszug wird in gewogenem Schälchen verdampft und das Gewicht des hinterbleibenden Phenyldimethylpyrazolons und dessen Schmelzpunkt, der bei 110—112° liegen muß, bestimmt. Die im Scheidetrichter zurückgebliebene Natriumsalizylatlösung wird unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit Normal-Schwefelsäure titriert, die Salizylsäure mit Äther ausgeschüttelt und nach Verdunstung des ätherischen Auszuges das Gewicht und der Schmelzpunkt der erhaltenen Salizylsäure bestimmt. Er muß bei etwa 157° liegen. Es müssen 57,7 Prozent Phenyldimethylpyrazolon und 42,3 Prozent Salizylsäure erhalten werden.

**Anwendung.** Das Salipyryn, wie das Präparat wohl allgemein genannt wird, kombiniert die Wirkung der Salizylsäure mit der des Antipyrins; es wird ihm eine besonders gute schmerzstillende Wirkung bei Migräne, Influenza und den Schmerzen bei gewissen Frauenleiden zugeschrieben, sonst gilt für seine Anwendung das bei Antipyrin und Salizylsäure Gesagte. — Vom Magen wird Salipyryn meist gut vertragen. — Es kann als ausgeschlossen gelten, daß Salipyryn resorptiv anders wirke als etwa ein Pulver, daz Antipyrin und Salizylsäure in den entsprechenden Mengen gemischt enthält.



**Phenylum salicylicum — Phenylsalizylat.****Salol (E. W.).**

Weißes, kristallinisches Pulver. Phenylsalizylat riecht und schmeckt schwach aromatisch, ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber in 10 Teilen Weingeist, leicht in Chloroform und sehr leicht in Ather.

Schmelzpunkt annähernd 42°.

Die weingeistige Lösung gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 19) eine violette Färbung. Werden 0,2 g Phenylsalizylat mit 5 cem Natronlauge im siedenden Wasserbad unter zeitweiligem Umschütteln 5 Minuten lang erhitzt, so tritt Verseifung und Lösung ein. Verseift man nach dem Erkalten mit 5 cem Salzsäure und schüttelt um, so scheidet sich Salizylsäure in Form eines weißen Niederschlags ab; gleichzeitig tritt der Geruch des Phenols auf.

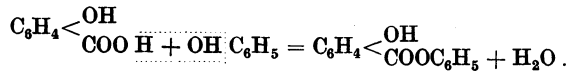
Phenylsalizylat darf mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier nicht röten (Salizylsäure). Schüttelt man Phenylsalizylat mit 50 Teilen Wasser, so darf das Filtrat weder durch verdünnte Eisenchloridlösung (1 + 24) (Natriumsalizylat, Salizylsäure, Phenol), noch durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) oder Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden.

0,2 g Phenylsalizylat dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

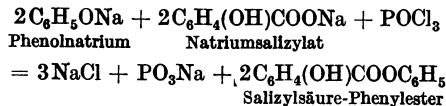
*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Das Phenylsalizylat (Salol) wurde 1886 von Nencki dargestellt und durch Sahli zur medizinischen Anwendung empfohlen. Die fabrikmäßige Darstellung erfolgte zuerst durch die Fabrik von Dr. von Heydens Nachf. in Radebeul-Dresden.

**Bildung.** Läßt man Salizylsäure, Phenol und wasserentziehende Stoffe (Phosphorchloride, Phosgen, Chlorzink, Kaliumbisulfat) aufeinander einwirken, so tritt in erster Linie Veresterung ein, d. h. die Karboxylgruppe reagiert mit der Hydroxylgruppe des Phenols:



**Darstellung.** 1. (Nach Nencki und von Heyden.) Molekulare Mengen von Natriumsalizylat und Phenolnatrium werden bei höherer Temperatur mit Phosphoroxychlorid längere Zeit erhitzt. Unter Bildung von Natriummetaphosphat und Natriumchlorid entsteht Salizylsäurephenylester:



Das Reaktionsprodukt wird in Wasser eingetragen und so lange ausgesüßt, bis es von Natriumchlorid und Natriumphosphat der Hauptsache nach befreit ist, schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Durch langsame Kristallisation kann man es in wohlausgebildeten tafelförmigen Kristallen gewinnen, durch gestörte Kristallisation erhält man ein grobes kristallinisches Pulver.

2. (P. Ernert.) Durch Erhitzen von Salizylsäure für sich auf 160—240° bei Abschluß der Luft oder in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Es erfolgt jedenfalls Spaltung eines Teiles der Salizylsäure in Phenol, während ein anderer Teil in anhydridartige Verbindungen übergeht. Durch Vereinigung der Anhydride mit dem Phenol entsteht dann Phenylsalizylat.

Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen. Unter dem Mikroskop erweist sich das Pulver als aus tafelförmigen Kristallen bestehend. Es ist, weil in Wasser so gut wie unlöslich, nahezu geschmacklos. Gibt man von einer alkoholischen Lösung etwas in Wasser, so entsteht eine Flüssigkeit von emulsionsartigem Aussehen, die kleine Mengen Phenylsalizylat in feiner Verteilung suspendiert enthält.

Bromwasser fällt aus der alkoholischen Lösung ein weißes Pulver, Monobromphenylsalizylat, das aus Alkohol kristallisiert lange Nadeln bildet.

Eisenchlorid bringt in einer alkoholischen Lösung von Phenylsalizylat die charakteristische Violettfärbung hervor. Gibt man die Phenylsalizylatlösung zu der Eisenchloridlösung, so entsteht eine Trübung, aber keine Färbung.

**Identitätsreaktion.** Durch Kochen mit Natronlauge wird der Ester verseift, indem sich salizylsaurer Natrium und Phenolnatrium bilden. Durch Ansäuern scheidet sich hieraus einer-

seits die Salizylsäure ab, andererseits wird auch Phenol in Freiheit gesetzt, das sich durch den Geruch bemerkbar macht.

Zu den **Reinheitsprüfungen** ist zu bemerken: Das Präparat muß nahezu geruchlos sein. Ein stark aromatischer, dem Wintergreenöl sich nähernder Geruch ist einer Verunreinigung zuzuschreiben; reine Präparate zeigen diesen Geruch nur in sehr geringem Grade. Der Schmelzpunkt des Präparates soll bei 42° liegen. Hierbei ist nicht außer acht zu lassen, daß schon ein sehr geringer Feuchtigkeitsgehalt des Präparates den Schmelzpunkt erheblich herunderdrückt. Es ist daher unbedingt notwendig, das Präparat vor dieser Bestimmung über Schwefelsäure gut zu trocknen.

**Anwendung.** Bei der Darstellung des Phenylsalizylats („Salol“) wurde im wesentlichen das selbe Prinzip befolgt, das später zur Darstellung der Azetylsalizylsäure, des Guajakolkarbonats uws. geführt hat. Durch die Veresterung der Salizylsäure mit Phenol entsteht ein Körper, der im Magen infolge der dort herrschenden sauren Reaktion nicht angegriffen wird und infolgedessen dort auch keine Beschwerden verursacht. Erst im Darm entsteht Salizylsäure (und Phenol). Die theoretisch berechnete Befürchtung, daß durch das freiwerdende Phenol Vergiftungen entstehen würden, hat sich praktisch als grundlos erwiesen. Salol wird oft auch in großen Dosen an Stelle der Salizylsäure gebraucht, und zwar hauptsächlich gegen Gelenkrheumatismus; gegen Neuralgien seltener. Ferner wird Phenylsalizylat auch als Darmdesinfiziens (bei infektiösen Darmkatarrhen), bei Blasenkatarrh und als temporär wirksames Mittel manchmal bei Diabetes (Zuckerkrankheit) und äußerlich zu Mundwässern (soll aber die Zähne angreifen) und in Salben oder Ölen gelöst gegen einige chronische Hautkrankheiten verwendet.

Nach innerlichem Salolgebrauch kann der Urin graugrüne Färbung (wie nach Phenol) annehmen.

## Phosphorus — Phosphor.

P Atom-Gew. 31,04.

Weißer oder gelbliche, durchscheinende, wachsähnliche Stücke. Phosphor schmilzt unter Wasser bei 44°, raucht an der Luft unter Verbreitung eines eigenartigen Geruchs, leuchtet im Dunkeln und entzündet sich leicht. Bei längerer Aufbewahrung am Lichte geht er teilweise in die rote Modifikation über. Er ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in fetten oder ätherischen Ölen, wenig löslich in Weingeist und in Äther, unlöslich in Wasser.

Unter Wasser und vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,001 g. Größte Tagesgabe 0,003 g.**

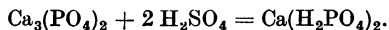
*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Phosphor wurde 1670 von Brand in Hamburg bei der trocknen Destillation von eingedampften Menschenharn erhalten. Kunkel veröffentlichte 1678 die bis dahin von Brand geheimgehaltene Darstellungsmethode aus dem Harn. Nachdem Gahn (1769) und Scheele (1771) gezeigt hatten, daß die Knochen Kalziumphosphat enthalten, wurden diese das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Phosphors. Seinen Namen erhielt dieses Element von seiner Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten (*φῶς*, Licht, *φῑρω* trage, *φωσφορος*, Lichtträger).

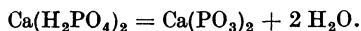
**Vorkommen.** Vgl. den Artikel Calcium phosphoricum.

**Darstellung.** Phosphor wird nur in wenigen Fabriken hergestellt. Früher verwandte man Knochenasche, jetzt die billigeren Mineralphosphate. Nur die erste Darstellung soll hier kurz beschrieben werden, weil die zweite ihr analog ist.

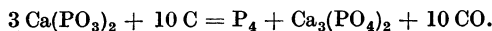
Das in der Knochenasche zu 85 Prozent enthaltene tertiäre Kalziumphosphat wird durch Schwefelsäure in primäres Kalziumphosphat übergeführt:



Dieses primäre Salz wird durch Glühen in Kalziummetaphosphat verwandelt:

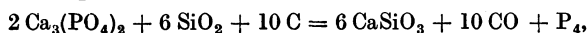


Nun wird Kohle hinzugemischt und destilliert. Die Kohle verbrennt zu Kohlenoxyd, während das Kalziummetaphosphat wieder in gewöhnliches Kalziumphosphat übergeht und Phosphor überdestilliert:



Heute werden die Mineralphosphate mit Schwefelsäure zerlegt, das Kalziumsulfat entfernt, die Lösung, die freie Phosphorsäure und etwas Monokalziumphosphat enthält, zum Sirup eingedampft, mit Holzkohlenpulver gemischt und aus Tonretorten bei Gelbglut destilliert.

Neuerdings wird Phosphor aus tertiärem Kalziumphosphat direkt dargestellt:



wobei die hierfür erforderliche hohe Temperatur durch innere Heizung mittels eines elektrischen Flammenbogens erfolgt. Der Ofen besteht aus einem mit Schamotte ausgefülltem Eisenblockzylinder mit oberem Abzug für die Gase, oberer Öffnung zum Nachfüllen des Gemisches von Phosphat, Sand und Kohle sowie unterer Öffnung zum Ablassen des geschmolzenen Silikates.

Durch das elektrothermische Verfahren wird zunächst ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht, sodann wird die früher erforderliche Schwefelsäure erspart, und schließlich erhält man den Phosphor frei von Arsen, das früher mit der rohen Schwefelsäure eingeschleppt wurde, so daß diese älteren Phosphorpräparate meist gegen 2 Prozent Arsen enthielten.

Die gesamte Phosphorproduktion betrug 1910 gegen 5000 Tonnen mit einem durchschnittlichen Preis von 3,50 Mark für 1 kg.

Zur Reinigung wird der in den Vorlagen unter Wasser aufgesammelte Phosphor nochmals aus eisernen Retorten destilliert, unter Wasser geschmolzen, mit Kaliumdichromatlösung und verdünnter Schwefelsäure entfärbt und in Stangenform gegossen.

**Handelsware.** Gegenwärtig kommt der Phosphor gewöhnlich in mit Wasser angefüllten, verlöteten Blechbüchsen oder in weithalsigen Glasflaschen in den Handel. In der Regel hat er die Gestalt spannenlanger, fingerdicker, glatter Stangen. Häufig sind diese mit einer schwarzen pulverigen Schicht überzogen, die von dem Metall der Transportgefäße herrührt. Bevor ein solcher Phosphor in Gebrauch genommen wird, ist er mit Wasser, das  $\frac{1}{20}$  rohe Salpetersäure enthält, einen Tag über zu mazerieren und hierauf mit destilliertem Wasser abzuspülen.

**Eigenschaften.** Der offizielle Phosphor ist die sog. gelbe, besser farblose Modifikation. Er ist in frischem Zustande weißlich bzw. gelblichweiß oder rötlichgelb, wachsähnlich, durchscheinend, bei mittlerer Temperatur von der Konsistenz des Waxes, biegsam, in der Kälte spröde und dann von kristallinischem Bruche. Das spez. Gewicht ist 1,83 bei 10°. Unter Wasser schmilzt Phosphor bei 44,5° zu einer farblosen Flüssigkeit. Der Luft ausgesetzt, raucht der Phosphor, unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches und unter Selbsterwärmung, die sich bis zur Entzündung des Phosphors steigern kann. Die Ursache dieser Erscheinungen ist eine langsame Oxydation des Phosphors, der eigenartige Geruch wird durch die Bildung von Ozon bedingt.

Phosphor siedet bei 290° und verwandelt sich dabei in einen farblosen Dampf. Indessen ist der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur, sogar wenn er unter Wasser aufbewahrt wird, etwas flüchtig, leicht flüchtig ist er mit Wasserdämpfen, so daß man ihn auf diese Weise zur Reinigung destillieren kann, wobei man zweckmäßig den Luftzutritt durch eingeleitete Kohlensäure abschließt. An der Luft leuchtet der Phosphor im Dunklen. Das Leuchten ist auch sehr schön wahrzunehmen, wenn Phosphor mit Wasserdämpfen übergetrieben wird; Bedingung dabei ist, daß der Phosphor mit Sauerstoff in Berührung kommt. Das Leuchten der Phosphordämpfe wird verhindert durch Anwesenheit von Alkalien, Alkohol, Terpentinöl, Phenol und eine Reihe anderer organischer Stoffe.

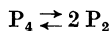
In Wasser ist Phosphor schwer löslich, 1 Liter Wasser löst 3 mg Phosphor. Das Wasser nimmt dabei Phosphorgeruch an sowie die Eigenschaft zu leuchten. Gelöst wird er von fetten und ätherischen Ölen, Äther, Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Es lösen 100 T. ätherisches Öl etwa 4 T., fette Öle etwa 2 T., Äther 1—1,3 T., Weingeist 0,3 T. Phosphor. Schwefelkohlenstoff löst Phosphor sehr reichlich auf.

An der Luft verbrennt der Phosphor, wenn genügend Sauerstoff vorhanden ist, zu Phosphorsäureanhydrid  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; bei Mangel an Sauerstoff entsteht Phosphorigsäureanhydrid  $\text{P}_2\text{O}_3$ .

In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, zerfließt er zu einem Sirup, der aus einer Lösung von Unterphosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ , phosphoriger Säure  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  besteht.

Phosphor vereinigt sich mit den Halogenen, ferner mit Schwefel in verschiedenen Verhältnissen. Salpetersäure und Königswasser lösen ihn in der Wärme auf unter Bildung von Phosphorsäure.

Die Dampfdichte des Phosphordampfes wurde von Troost und Deville bei 500—1000° entsprechend der Formel  $\text{P}_4$  für die Phosphormolekeln gefunden. Nach V. Meyer und H. Biltz erfolgt bei 1500° eine beträchtliche Abnahme der Dampfdichte, woraus auf den Zerfall in einfachere Molekeln zu schließen ist. A. Stock bestimmte die Dampfdichte des Phosphors in einem Quarzmembranmanometer und wies nach, daß die Dissoziation lediglich nach der Gleichung:



erfolgt, indem bei 800° nur 1 Prozent P<sub>4</sub>-Molekeln zerfallen sind, bei 1200° aber schon mehr als die Hälfte.

**Allotrope Modifikationen des Phosphors.** Neben dem officinellen gelben, besser „farblos“ zu nennenden Phosphor gibt es noch zwei andere Modifikationen, den roten und den schwarzen, sog. „Hittorfischen“ Phosphor, letzterer vom Entdecker auch metallischer Phosphor genannt.

Der rote Phosphor, früher amorpher Phosphor genannt, ist mikrokristallinisch.

Er wird aus dem gewöhnlichen Phosphor durch Erhitzen auf 250°—300° unter Luftabschluß erhalten, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und ungiftig. Auch bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich der farblose Phosphor, besonders am Lichte, langsam in roten um, Jod beschleunigt den Prozeß katalytisch. Läßt man roten Phosphor unter Atmosphärendruck bei 530° verdampfen, so bilden sich in überwiegender Zahl dieselben P<sub>4</sub>-Molekeln wie aus dem farblosen Phosphor; da aber bei der Abkühlung der Dämpfe neben dem farblosen auch roter Phosphor erscheint, und zwar bei möglichst niedrig erhitztem Dampf sogar überwiegend, dürften in dem Dampf auch Molekeln des roten Phosphors enthalten sein (vielleicht P<sub>6</sub>). Andererseits wirken nach Stock bei der Bildung von rotem Phosphor aus dem Dampf des farblosen, also aus P<sub>4</sub>-Molekeln, hohe Erhitzung und schnelle Abkühlung günstig, so daß es scheint, als entstanden die Molekeln des roten Phosphors aus den bei hoher Temperatur abgespaltenen P<sub>2</sub>-Molekeln durch eine während des raschen Abkühlens begünstigte Polymerisation zu Gebilden größer als P<sub>4</sub>.

Hiernach wie auch nach der beträchtlichen Umwandlungswärme (3,71 Kal. für 31 g Phosphor) stehen farbloser und roter Phosphor keinesfalls nur im Verhältnis verschiedener Kristallformen zueinander, sondern der Unterschied beruht auf Polymerie, d. h. diesen verschiedenen Formen liegen verschiedene chemische Molekeln desselben Elementes zugrunde.

**Aufbewahrung.** Wegen seiner Giftigkeit und leichten Entzündlichkeit erfolge die Aufbewahrung und das Umgehen mit Phosphor stets unter größter Vorsicht. Er ist so aufzubewahren, daß er stets mit einer Wasserschicht überdeckt ist. Das Aufbewahrungsgefäß sei eine starke Flasche mit weiter Öffnung, die mit einem guten Korke verschlossen wird. Die Flasche stelle man in eine starke Blechbüchse mit gut schließendem Deckel und fülle den Zwischenraum zwischen Flasche und Büchse zum Teil mit feuchtem Sande aus. Der Aufbewahrungsort ist nach der gesetzlichen Vorschrift ein verschließbarer Schrank im Keller, am besten eine in die Mauer eingelassene Nische mit eiserner Tür. Will man Phosphor abwägen, so nehme man mittels einer Papierschere oder einer Pinzette eine Stange Phosphor aus der Flasche, lege sie in eine Schale mit flachem Boden, in die man eine fingerdicke Schicht Wasser von mittlerer Temperatur (15—20°) gegossen hat, lasse sie einige Minuten in diesem Wasser liegen und schneide dann mit dem Messer oder der Schere kleine Stücke ab. Diese Stückchen Phosphor lege man mittels einer Pinzette auf Fließpapier, trockne sie durch mehrmaliges Umwenden darauf ab und wäge sie dann, indem man die abgetrockneten Stückchen wieder mittels der Pinzette auf die Waagschale legt. Größere Mengen Phosphor wägt man in der Art, daß man ein gläsernes Gefäß mit weiter Öffnung zu  $\frac{3}{4}$  mit Wasser füllt, tariert und dann die Phosphorstücke in dieses Gefäß hineinwägt. Die hierbei gebrauchte Pinzette oder Schere wird mit Papier abgewischt, das mit Phosphor in Berührung gekommene Papier in einen Feuerungsraum geworfen, Gefäß, Schale, Waage sorgsam abgewaschen und abgetrocknet. Wird kalter Phosphor zerschnitten, so bröckelt er etwas. Die dabei abfallenden kleinen Phosphorsplitter werden sorgsam mit feuchtem Fließpapier aufgenommen und in einer Feuerung verbrannt. Die durch Phosphor verursachten Brandwunden sind sehr schmerzhaft, tief und wegen möglicher Resorption von Phosphor gefährlich. Eine gut umgeschüttelte Lösung von 0,3 g Silbernitrat in 4,0 g destilliertem Wasser mit einigen Tropfen Terpentinöl, auf die frische Brandwunde gepinselt, lindert einigermaßen den ersten Schmerz und macht die Wunde harmloser. Ferner sollen verdünnte Lösungen von Chlorkalk, Natriumkarbonat und Ammoniak heilsam auf Phosphorbrandwunden sein.

Das Abwägen des Phosphors darf nur an einem abgesonderten Orte, niemals auf dem Rezipientische vorgenommen werden.

Als **Verunreinigungen** des Phosphors kommen in Frage: Eisen, Arsen, Kohle, Schwefel. Andererseits findet man jetzt häufig einen fast chemisch reinen Phosphor im Handel. Schwefel (0,01 Prozent) macht den Phosphor sehr brüchig, während reiner Phosphor bei mittlerer Temperatur zähe ist und sich mit der Schere schneiden läßt. Eisen kann dem Phosphor beigemischt sein oder an seiner Oberfläche als schwarzes Pulver adhären. In diesem Falle wäscht

man den Phosphor mit verdünnter Salpetersäure ab. Verunreinigungen mit Schwefel und Arsen lassen sich nachweisen, wenn man 1,0 g des Phosphors in einem Kölbchen mit 20,0 g Salpetersäure übergießt und durch Digerieren in Phosphorsäure verwandelt. Einen Teil der Lösung prüft man mit Bariumnitratlösung. Eine Trübung zeigt Schwefelsäure und mit hin einen schwefelhaltigen Phosphor an. Einen anderen Teil der Lösung dampft man ein, um die überschüssige Salpetersäure zu verjagen, vermischt mit Salzsäure sowie einer reichlichen Menge Natriumsulfidlösung und läßt einige Stunden an einem warmen Orte stehen. Ein gelber Niederschlag zeigt Arsen an, doch prüfe man, ob die Ausscheidung nicht etwa nur Schwefel ist. Eine dritte Probe der Flüssigkeit wird mit Ammoniakflüssigkeit im Überschuß versetzt, wodurch etwa vorhandenes Eisen als Ferriphosphat gefällt wird. Die Prüfung des Phosphors hat im ganzen keinen Zweck, denn es ist nicht selten, daß eine Phosphorstange rein, die daneben liegende höchst unrein angetroffen wird. Die Verunreinigung mit Arsen trifft man fast immer an. Arsenfreien Phosphor erhält man, wenn man ihn 2mal mit Wasserdampf destilliert.

Als Mittel gegen Phosphorvergiftungen dient Terpentinöl. Der Arzt wünscht in solchen Fällen ein verharztes (ozonisiertes) Terpentinöl. Es ist also zweckmäßig, eine Flasche Terpentinöl für solche Zwecke unter bisweiligem Lüften des Stopfens längere Zeit aufzubewahren.

**Anwendung.** Medizinisch wirksam (und giftig) ist nur die weiße oder gelbe Modifikation des Phosphors. — Er wird jetzt fast nur (meist in ölicher Lösung) gegen Rachitis (englische Krankheit) gebraucht. — Die früher häufigen Selbstmordversuche, die gewöhnlich mit den phosphorhaltigen Zündhölzern unternommen wurden, sind bei uns selten geworden, da es jetzt gesetzlich untersagt ist, die giftigen Phosphormodifikationen zur Anfertigung von Zündwaren zu benutzen. Als bestes Gegenmittel — wenn Magenausspülung nicht möglich — gilt Cuprum sulfuricum (s. d.); eventuell auch nicht rektifiziertes Terpentinöl, ölige Abführmittel sind zu vermeiden.

## Phosphorus solutus — Phosphorlösung.

Gehalt 0,47 bis 0,51 Prozent Phosphor (P, Atom-Gew. 31,04).

Phosphor . . . . .	1 Teil
Flüssiges Paraffin . . . . .	194 Teile
Äther . . . . .	5 Teile.

Das flüssige Paraffin wird 10 Minuten lang auf 150° erhitzt. Sodann wird der von den äußeren Schichten und vom Wasser befreite Phosphor mit dem auf etwa 60° abgekühlten flüssigen Paraffin in einem gut verschlossenen Gefäße so lange geschüttelt, bis er sich vollständig gelöst hat. Hierauf läßt man die Lösung erkalten und setzt den Äther hinzu.

Klare, fast farblose, ölige Flüssigkeit, die nach Phosphor und nach Äther riecht.

**Gehaltsbestimmung.** Etwa 1 g Phosphorlösung wird in einem Kölbchen mit eingeriebenem Glasstopfen genau gewogen, in 20 ccm Äther und 10 ccm Weingeist gelöst und die Lösung 5 Minuten lang mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung geschüttelt. Der Überschuß des Jodes wird dann mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung zurücktitriert. Nach Zusatz von 3 g Natriumchlorid und 0,5 ccm Phenolphthaleinlösung muß die Mischung für je 1 g Phosphorlösung bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Nalilauge bis zum Farbumschlage 7,6 bis 8,2 ccm mehr verbrauchen, als die gleiche, in 20 ccm Äther und 10 ccm Weingeist aufgelöste Menge der Phosphorlösung nach Zusatz von 30 ccm Wasser und 3 g Natriumchlorid erfordert, was einem Gehalte von 0,47 bis 0,51 Prozent Phosphor entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Nalilauge = 0,000 621 g Phosphor, Phenolphthalein als Indikator).

Kühl und vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,2 g. Größte Tagesgabe 0,6 g.**

*Neu aufgenommen.*

Die Herstellung von Phosphorlösungen und insbesondere von konzentrierten und haltbaren Lösungen von Phosphor in Ölen, die als Stammlösungen für Phosphorlebertran dienen sollen, ist ein Gebiet, auf dem schon vielfach gearbeitet worden ist. Da die Chemie und auch die physikalische Chemie des Phosphors noch manche ungelöste Probleme aufweist, ist man bei Versuchen zur Herstellung haltbarer Phosphorlösungen in gewisser Beziehung auf rein empirische Methoden angewiesen. Sicher ist, daß nur der elementare Phosphor die von dem Phosphorlebertran erwartete therapeutische Wirkung besitzt, ebenso sicher ist, daß konzentrierte Phosphorlösungen häufig nur ganz begrenzte Zeit, häufig aber auch für längere Zeiträume haltbar sind. Vielfach üblich waren Lösungen von Phosphor in fetten Ölen, be-

sonders Mandelöl, dem man stabilisierende Zusätze gemacht hatte, solche sind z. B. 3 Prozent absoluter Alkohol, 5 Prozent Äther, ferner Terpene (Zitronenöl). Das Arzneibuch hat an Stelle von fettem Öl flüssiges Paraffin als Lösungsmittel gewählt, und folgt dabei einer von Bohrisch zuerst ausgearbeiteten Vorschrift. Stich hat (Pharm. Ztg. 1927) festgestellt, daß die Phosphorlösung des Arzneibuches eine kolloide Lösung ist, und daß Trübungen und Bodensätze entstehen können. Er schließt daraus, daß die Phosphorlösung kein stabiles, zuverlässiges Präparat darstelle. Demgegenüber konnte Gadamer (Pharm. Ztg. 1927) an Hand eines zwei Jahre alten Präparates feststellen, daß der Phosphorgehalt keine erhebliche Einbuße bei der Lagerung erlitten hatte, daß tatsächlich eine kolloide Lösung vorliegt, und daß bei Luftzutritt eine langsame Oxydation unter Bildung eines sauren Produktes aus Phosphor stattfindet, wobei das Oxydationsprodukt unlöslich ausfällt. Gadamer zieht aus seinen Feststellungen die folgenden Ergebnisse für die Praxis:

„1. Die Vorschrift des D. A. B. 6 liefert ein brauchbares und durchaus unbedenkliches Präparat. Die Forderung, daß Phosphorus solutus ein klares Öl sein muß, ist fallen zu lassen. Eine gewisse Trübung muß zugelassen werden, da ja nach jedesmaligem Öffnen der Flasche Luft Zutritt, die eine mit Trübung verbundene langsame Oxydation hervorruft. Lösungen mit deutlichem Bodensatz sind zu verwerfen.

2. Das frisch bereitete Präparat ist in braunen, trockenen, ganz gefüllten und gut verschlossenen Flaschen kühl und vor Licht geschützt, aufzubewahren.“

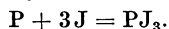
Da die **Herstellungsvorschrift** des Arzneibuches etwas kurz gehalten ist, sei hier die von Bohrisch (Pharm. Ztg. 1927) veröffentlichte ausführlichere Anweisung zur Bereitung der Phosphorlösung wiedergegeben, wobei noch auf folgendes besonders hingewiesen sei. Es dürfen nur vollkommen trockene Stoffe verarbeitet werden. Man bereite sich daher trocknen Äther, indem man ihn in einer Glasstopfenflasche 24 Stunden zuvor mit etwa 5 Prozent wasserfreiem Natriumsulfat versetzt und unter öfterem Umschütteln darüber stehen läßt. Man überzeuge sich, daß der Äther keine Peroxydreaktion gibt, zweckmäßig wird man bei dem Ansetzen mit Natriumsulfat noch einige Gramm Eisenpulver hinzufügen, um Peroxyde zu zerstören. Das Paraffin werde nicht nur 10 Minuten, sondern eine Stunde auf 150° erhitzt, um es völlig zu entwässern. Man lasse es vor Feuchtigkeit geschützt erkalten.

Vorschrift von Bohrisch:

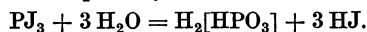
„Von einer Stange möglichst frischen und reinen Phosphors schneidet man unter Wasser dünne Scheiben ab, verwirft die erste Scheibe und befreit die nächsten Scheiben von der äußeren undurchsichtigen Schicht. Auf diese Weise erhält man tadellosen, weißen Phosphor. Diesen nun benutzt man zur Darstellung der Stammlösung. Eine geeignete Scheibe Phosphor, die sich in einem Porzellanschälchen mit Wasser befindet, wird flüchtig mit Fließpapier abgetrocknet, grob gewogen und so viel von ihr abgeschnitten, bis sie annähernd 1 g wiegt. Dieser Phosphor nun wird sorgfältig mit Fließpapier abgetrocknet, in ein Schälchen mit absolutem Äther gebracht, wieder mit Fließpapier abgetrocknet und auf einer kleinen Handwaage, die an einem Stativ aufgehängt ist, bis auf 5 mg genau gewogen! Der abgewogene Phosphor wird sofort in eine genau gewogene Glasstöpselflasche, die mit etwas Äther ausgeschüttelt worden ist, um eine Ätheratmosphäre zu erzeugen, und etwa 20 g Paraffinöl enthält, gebracht und dann so viel völlig wasserfreies und reines Paraffinum liquidum hinzugesetzt, daß mit dem hinzugefügten Äther ein 0,5 prozentiges Phosphoröl mit 5 Prozent Äther entsteht. Um den Phosphor zum Schmelzen zu bringen, ist es zweckmäßig, die fest verschlossene Glasstöpselflasche im Wasserbade auf etwa 60° zu erwärmen, bis zur Lösung des Phosphors zu schütteln und dann langsam erkalten zu lassen. Ein etwaiger Verlust an Äther ist schließlich wieder zu ergänzen. Die Aufbewahrung des so hergestellten Phosphorus solutus erfolgt zweckmäßig in kleinen vollständig gefüllten Flaschen.“

Diese Vorschrift weicht in mancher Hinsicht von der des Arzneibuches ab, vor allem werden nicht 2,5 sondern 5 Prozent Äther zugesetzt. Die von Bohrisch angegebenen Analyseergebnisse zeigen jedenfalls, daß die nach seiner Vorschrift bereitete Phosphorlösung lange Zeit haltbar ist.

**Gehaltsbestimmung.** Sie beruht auf folgenden Reaktionen. Setzt man der Phosphorlösung Jod zu, so entsteht Phosphortrijodid:



Wasser setzt sich mit dem Phosphortrijodid nach der Gleichung um:



Aus einem Atom Phosphor entstehen also 1 Mol phosphorige Säure und 3 Mol Jodwasserstoff. Da die phosphorige Säure eine zweibasische Säure ist, so werden zur Neutralisation ins-

gesamt 5 Mol Kaliumhydroxyd verbraucht. Da bei der Lagerung der Phosphorlösung Phosphoroxydationsprodukte entstehen können, die nach dem Zusatze des Wassers Alkali verbrauchen würden, und da diese Oxydationsstufen für die therapeutische Wirkung des Phosphoröls wertlos sind, so muß ein blinder Versuch eingeschaltet werden, um diejenige Menge Phosphor zu bestimmen, die in elementarer Form vorlag und durch das Jod über Phosphortrijodid in phosphorige Säure übergeführt wurde. Der Zusatz von Natriumchlorid dient dazu, um die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung auf eine für die Titration besonders günstige Höhe zu bringen.

## Physostigminum salicylicum — Physostigminsalicylat.

Eserinum salicylicum.

$(C_{15}H_{21}O_2N_3)C_7H_6O_3$  Mol.-Gew. 413,2.

Farblose oder schwach gelbliche, glänzende Kristalle, die sich in 85 Teilen Wasser und in 12 Teilen Weingeist lösen. Die wässrige Lösung (1 + 99) rötet Lackmuspapier nicht sofort.

Schmelzpunkt annähernd 180°.

Physostigminsalicylat hält sich längere Zeit, auch im Lichte, unverändert, wogegen sich die wässrige und die weingeistige Lösung, selbst im zerstreuten Lichte, innerhalb weniger Stunden rötlich färben.

1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) gibt mit Eisenchloridlösung eine violette Färbung, mit Jodlösung eine Trübung. Die Lösung in Schwefelsäure ist anfangs farblos, färbt sich jedoch allmählich gelb. Werden wenige Milligramm Physostigminsalicylat in einigen Tropfen erwärmter Ammoniakflüssigkeit gelöst, so erhält man eine gelbrote Flüssigkeit. Wird ein Teil dieser Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, so hinterbleibt ein blau oder blaugrau gefärbter, in Weingeist mit blauer Farbe löslicher Rückstand. Beim Überfütigen mit Essigsäure wird diese weingeistige Lösung rot gefärbt und zeigt starke Fluoreszenz. Der Verdampfungsrückstand des anderen Teiles der ammoniakalischen Physostigminsalicylatlösung löst sich in 1 Tröpfchen Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei allmählichem Zusatz von Weingeist in Rot übergeht, jedoch von neuem grün wird, wenn der Weingeist verdunstet.

0,2 g Physostigminsalicylat dürfen durch Trocknen bei 100° höchstens 0,002 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Lösungen, die Physostigminsalicylat enthalten, dürfen nicht erhitzt werden.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,001 g. Größte Tagesgabe 0,003 g.**

*Neu ist der Hinweis darauf, daß die Lösungen nicht erhitzt werden dürfen; sonst ist der Artikel sachlich unverändert geblieben.*

**Geschichtliches.** Das Physostigmin wurde 1864 von Jobst und Hesse entdeckt und später von Hesse näher untersucht. Während dieser Forscher den Namen Physostigmin für das Alkaloid einfuhrte, nannte es Vée, der es zuerst kristallisiert erhielt, Eserin, von Esère = Spaltfuß, mit welchem Namen die Neger die Kalabarbohne bezeichnen. Das Alkaloid wurde von Petit und Polonowsky, sowie von A. Ehrenberg untersucht.

**Vorkommen.** Das Physostigmin ist in den Kalabarbohnen, den Samen von *Physostigma venenosum* Balf. fil., neben einigen anderen Alkaloiden, dem Geneserin  $C_{15}H_{21}N_3O_3$ , dem Eseridin  $C_{15}H_{23}N_3O_3$ , dem Eseramin  $C_{16}H_{25}N_4O_3$ , dem Isophysostigmin  $C_{15}H_{21}N_3O_2$  und dem Physovenin  $C_{15}H_{12}N_8O_3$  enthalten. Ferner findet sich das Alkaloid in den Calinüssen, auch Pseudokalabarbohnen genannt, und in den Samen von *Physostigma cilindrospermum*, die ca. 0,1 Prozent davon enthalten. In den Kalabarbohnen findet es sich zu 0,08—0,1 Prozent, und zwar ausschließlich in den Kotletonen.

**Darstellung.** Die Darstellung des Physostigmins ist wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nur im Fabrikbetriebe lohnend. Man verfährt dabei etwa folgendermaßen:

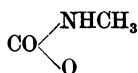
Die zerkleinerten Bohnen werden mit Weingeist extrahiert und die Auszüge bei niedriger Temperatur im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit etwas Wasser verdünnt, von Fett befreit und die so erhaltene wässrige Lösung der Alkaloide filtriert. Zusatz von Natriumbikarbonat setzt dann die Basen in Freiheit, die der Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden. Aus der ätherischen Lösung führt man dann die Alkaloide durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure in wässrige Lösung über, Fett, Harze und sonstige Verunreinigungen bleiben im Äther zurück. Die schwefelsaure Lösung des Physostigmins wird wieder mit Natriumkarbonat gefällt und das Alkaloid mit Äther aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich das Physostigmin in Kristallen ab, die durch Umkristallisieren aus Äther rein erhalten werden können.

**Darstellung des Physostigminsalicylates.** Mischt man ätherische Lösungen von Salizylsäure und von Physostigmin in berechneten Mengen, so kristallisiert nach einiger Zeit das salizylsaure Salz in weißen Nadeln aus. Auch durch Neutralisation der warmen alkoholischen Lösung der Base mit Salizylsäure und Erkaltenlassen erhält man das Salz in nadelförmigen Kristallen.

**Konstitution.** Eine Aufklärung der Konstitution des Physostigmins ist noch nicht restlos gelungen. Doch sind durch die Arbeiten von Salway, Straus, Polonowsky, Stedman, Barger, sowie Späth und Brunner sehr schöne Ergebnisse hinsichtlich des Aufbaus dieser Base erzielt worden.

Das Physostigmin zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder beim Erhitzen für sich im Vakuum in Eserolin  $C_{13}H_{15}N_2O$ , Methylamin und Kohlendioxyd. Methylamin und Kohlendioxyd sind Zerfallsprodukte des ursprünglich vorliegenden Urethanrestes entsprechend der Formel  $NH(CH_3) \cdot CO \cdot O(C_{13}H_{17}N_2)$ . Daß im Physostigmin ein Urethanrest vorhanden ist, konnte ferner bewiesen werden durch die Bildung von Eserolin und Methylurethan beim Behandeln von Physostigmin mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung.

Wird Physostigmin über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt bei  $150-160^\circ$  Entwicklung von Methylisocyanat auf. Behandelt man andererseits Eserolin mit Methylisocyanat in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Natrium, so bildet sich Physostigmin. Danach ist Physostigmin ein substituiertes Urethan, in welchem das Eserolin die alkoholische Komponente darstellt.



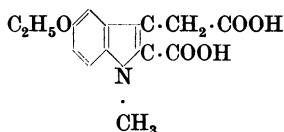
Eserolinrest

Destilliert man Physostigmin über Zinkstaub, so bildet sich  $\alpha$ - und N-Methylindol.

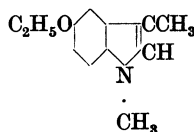
Beim Erhitzen des Jodmethylats des Eserolins im Vakuum tritt Zerfall ein; es bildet sich eine sehr schwache Base, das Physostigmol  $C_{10}H_{11}ON$ .

Die Konstitution des Physostigmols konnte folgendermaßen bewiesen werden.

Bei der Kondensation von *as-p*-Äthoxyphenylmethylhydrazin mit  $\alpha$ -Ketoglutarsäure entsteht 5-Äthoxy-2-Karboxyl-1-Methyl-indol-essigsäure. Diese geht beim Erhitzen unter Verlust von  $2CO_2$  in 5-Äthoxy-1,3-dimethyl-indol, das mit Physostigmoläthyläther identisch ist, über.



5-Äthoxy-2-Karboxyl-1-Methylindol-3-Essigsäure



5-Äthoxy-1,3-dimethylindol

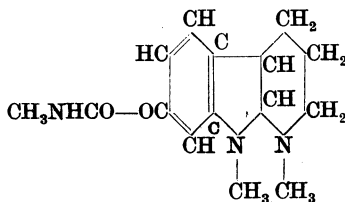
Der Konstitutionsbeweis des Physostigmols gelang auch noch auf folgendem Wege.

Durch Kondensation von 4-Methoxy-Phenylhydrazin mit Propionaldehyd und anschließender Indolschmelze im Vakuum gelangt man direkt zum 3-Methyl-5-Methoxy-indol, das durch Reduktion und Methylierung in eine Verbindung übergeht, die mit dem Hydro-physostigmolmethyläther identisch ist.

Wenn man *as*. 4-Methoxy-phenyl-methylhydrazin mit Propionaldehyd kondensiert und anschließend die Indolschmelze im Vakuum ausführt, kommt man direkt zum Physostigmolmethyläther.

Damit ist bewiesen, daß das Physostigmol ein 1,3-Dimethyl-5-oxy-indol ist. Das Physostigmin enthält ferner 2 tertiäre N-Atome, die an  $CH_3$  gebunden sind und eine leicht reduzierbare Doppelbindung. Außerdem konnten 3 Kerne, ein Benzolkern und 2 heterozyklische Kerne festgestellt werden. Es würde zu weit führen, die Produkte, welche zu dieser Erkenntnis geführt haben, aufzuführen.

Auf Grund dieser Untersuchungen wird für das Physostigmin folgende Formel aufgestellt:





Das Geneserin  $C_{15}H_{21}N_3O_3$  enthält einen Sauerstoff mehr als das Physostigmin. Es kann daraus durch Behandeln mit Wasserstoffsperoxyd erhalten werden, wie es auch gelang, das Geneserin durch Reduktion in Physostigmin überzuführen. Dieses Sauerstoffatom steht am 5-wertigen Stickstoff. Es ist also ein Aminoxyd des Physostigmins. Es bildet Kristalle, die bei  $128-129^\circ$  schmelzen und die polarisierte Lichtebene nach links drehen  $[\alpha]_D^{20} = -175^\circ$ . Das Eseridin  $C_{15}H_{23}N_3O_3$  schmilzt bei  $132^\circ$ , das Eseramin  $C_{16}H_{25}N_4O_3$  bei  $245^\circ$ , das Isophysostigmin  $C_{15}H_{21}N_3O_2$  bei  $202^\circ$  und das Physovenin  $C_{15}H_{12}N_8O_3$  bei  $123^\circ$ .

**Eigenschaften des Physostigmins.** Das Physostigmin bildet in reinem Zustande weiße, rhombische Kristalle, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $105-106^\circ$ . Das Physostigmin besitzt alkalische Reaktion; es ist eine einsäurige Base, deren Salze neutral reagieren. Das Physostigmin und seine Salze sind linksdrehend  $[\alpha]_D^{20} = -75,8^\circ$ .

Das Alkaloid ist sehr leicht zersetzlich, seine wässerigen Lösungen färben sich durch den Einfluß des Lichtes und der Luft bald rot, besonders bei erhöhter Temperatur. Beim Abdampfen derartiger oxydierter Lösungen hinterbleibt eine kirschrote, in Äther unlösliche Substanz, das Rubreserin  $C_{13}H_{16}N_2O_2$ . Derselbe Körper wird in roten Nadelchen kristallisiert erhalten, wenn man durch eine alkalische Physostigminlösung Luft hindurchleitet. Durch weitere Oxydation geht dann das Rubreserin durch ein braunes Zwischenprodukt hindurch in einen blauen Farbstoff, das Physostigminblau  $C_{17}H_{23}N_3O_2$ , über. Diese Zersetzung findet besonders leicht statt, wenn zur Fällung der Base kaustische oder kohlen saure Alkalien und Ammoniak benutzt werden, Natriumbikarbonat wirkt weniger energisch auf das Alkaloid ein.

Mit einer ganzen Reihe von Alkaloidfällungsmitteln gibt das Physostigmin Niederschläge, so mit Quecksilberjodidjodkali eine weiße, mit Phosphorwolframsäure eine schmutzigweiße, mit Phosphormolybdänsäure eine gelbe und mit Jodlösung eine braune Fällung. Von Farbenreaktionen ist außer den vom Arzneibuch angeführten, das Verhalten gegen salzsaure Goldchloridlösung zu erwähnen. Die Lösung von Physostigmin in wenig Salzsäure gibt auf Zusatz eines Tropfens Goldchloridchlorwasserstoffsäure zunächst eine Rotfärbung, erst allmählich beim Erwärmen tritt Reduktion ein.

**Eigenschaften des Physostigminsalizylates.** Das salizylsaure Salz des Physostigmins ist dasjenige von den Salzen der Base, das am besten kristallisiert und das kaum hygroskopisch ist und das auch bei jahrelangem Aufbewahren keine Einbuße in seiner Wirksamkeit erleidet. Die wässerige Lösung reagiert neutral; eine saure Reaktion würde durch überschüssige Salizylsäure bedingt sein, dagegen zeigt die konzentrierte alkoholische Lösung schwach saure Reaktion. Die Lösungen des Salzes färben sich sehr schnell, besonders beim Erwärmen und falls die Gläser, in denen sie aufbewahrt werden, an die Lösung Alkali abgeben.

**Identitätsreaktionen.** Die violette Färbung, die die Lösung des Salzes mit Eisenchlorid gibt, ist die bekannte Salizylsäurereaktion. Die Fällung mit Jodlösung beruht auf der Bildung eines Perjodids der Base.

Beim Eindampfen des Salzes mit Ammoniak findet Bildung von Physostigminblau statt. Sollte der Rückstand teilweise noch rot sein (Rubreserin), so muß man ihn nochmals mit Ammoniak abdampfen, um die Oxydation zu vollenden. Die Fluoreszenz der alkoholischen Lösung des Rückstandes läßt sich besonders gut beobachten, wenn man einen ziemlichen Überschuß an Essigsäure verwendet. (Ebert.)

**Prüfung.** Eine sofort eintretende Braunfärbung des Salzes mit konz. Schwefelsäure würde auf organische Verunreinigungen schließen lassen.

**Anwendung.** Physostigmin wirkt erregend und dann lähmend auf das Großhirn, Atmung und Zirkulation; ferner regt es die Sekretion verschiedener Drüsen, besonders der Speichel- und Schweißdrüsen, an und verursacht, auch bei subkutaner Anwendung, eine starke Vermehrung der normalen Darmbewegung; am Auge bringt es eine Miosis (Pupillenverengung) und eine Herabsetzung des innerhalb des Auges herrschenden (intraokularen) Druckes hervor; an den Muskeln erzeugt es Zuckungen. — Therapeutisch verwendet wird Physostigmin seiner Giftigkeit wegen gegenwärtig nur in geringem Umfange, am meisten noch in der Augenheilkunde und allenfalls bei gewissen Formen der akuten Darmlähmung.

In der Tierheilkunde wird das Physostigmin ziemlich häufig bei Pferden als Laxans und gegen Kolik  $0,05-0,1$  subkutan) angewendet; außerdem auch bei Augenkrankheiten.

## Physostigminum sulfuricum — Physostigminulfat.

Eserinum sulfuricum.

$(C_{15}H_{21}O_2N_3)_2HfSO_4$  Mol.-Gew. 846,5.

Weißes, kristallinisches, an feuchter Luft zerfließendes Pulver, das sehr leicht in Wasser und in Weingeist löslich ist. Die Lösungen verändern Lackmuspapier nicht.

1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) gibt mit Bariumnitratlösung einen weißen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag; 1 ccm dieser Lösung wird durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt.

Hinsichtlich seines sonstigen Verhaltens muß Physostigminulfat den an Physostigminsalizylat gestellten Anforderungen entsprechen.

Lösungen, die Physostigminulfat enthalten, dürfen nicht erhitzt werden.

Vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,003 g. Größte Tagesgabe 0,001 g.**

*Anderungen wie bei Physost. salicyl., außerdem Aufnahme von Maximaldosen.*

**Darstellung.** Zur Gewinnung des Physostigminsulfates neutralisiert man eine alkoholische Lösung der Base genau mit Schwefelsäure, die man unter sorgfältiger Kühlung mit der 5fachen Menge absoluten Alkohols verdünnt hat. Die alkoholische Lösung des Sulfates wird im Vakuum bei gelinder Wärme zur Sirupdicke eingedunstet. Beim Stehen dieses Sirups über Schwefelsäure erstarrt dann die Masse kristallinisch. Ein Eindampfen der Sulfatlösung zur Trockne ist nicht zu empfehlen, da das so erhaltene amorphe Salz noch hygroskopischer ist als das kristallinische.

**Identitätsreaktionen.** Die Fällung, die Bariumnitrat in der Lösung des Salzes hervorruft, ist natürlich die bekannte Schwefelsäurereaktion. Die Prüfung mit Eisenchlorid soll eine Verwechslung mit dem salizylsauren Salz ausschließen.

**Aufbewahrung.** Da das Präparat sehr hygroskopisch ist und sich unter dem Einflusse des Lichtes färbt, bewahrt man es zweckmäßig in kleinen braunen, gut verschlossenen, oder noch besser in zugeschmolzenen Gläschen auf.

**Anwendung.** s. b. Physostigminum salizylicum.

## Pilocarpinum hydrochloricum — Pilocarpinhydrochlorid.

$(C_{11}H_{16}O_2N_2)HCl$  Mol.-Gew. 244,6.

Weißes, an der Luft feucht werdende, schwach bitter schmeckende Kristalle, die sich leicht in Wasser und in Weingeist, schwer in Aether oder Chloroform lösen.

Schmelzpunkt annähernd 200°.

0,01 g Pilocarpinhydrochlorid löst sich in 1 ccm Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure ohne Färbung, in 1 ccm rauchender Salpetersäure dagegen mit schwach grünlischer Färbung. Die wässrige Lösung (1 + 99) rötet Lackmuspapier schwach; in je 1 ccm dieser Lösung rufen Jodlösung, Bromwasser, Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung reichliche Fällungen hervor; durch Ammoniakflüssigkeit und durch Kaliumdichromatlösung wird die Lösung nicht getrübt. Wird die Lösung von 0,01 g Pilocarpinhydrochlorid in 5 ccm Wasser mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, 1 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung, 1 ccm Benzol und 1 Tropfen Kaliumdichromatlösung versetzt, so nimmt beim kräftigen Umschütteln das Benzol eine blauviolette Färbung an.

0,2 g Pilocarpinhydrochlorid dürfen durch Trocknen bei 100° höchstens 0,002 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

In gut verschlossenen Gefäßen und vor Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren.  
**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g. Größte Tagesgabe 0,04 g.**

*Neu sind die Aufbewahrungsvorschriften; sonst außer der Vereinfachung der Prüfungen sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Das Pilocarpin wurde 1874 von Hardy in den Jaborandiblättern aufgefunden. Die Zusammensetzung der Base wurde von Harnack und Meyer 1880 ermittelt. Um die Kenntnis der Pilocarpins haben sich hauptsächlich Petit und Polonowsky, dann Pinner und der englische Forscher Jowett verdient gemacht.

**Vorkommen.** Das Pilocarpin findet sich in den echten Jaborandiblättern, die von verschiedenen Arten der Gattung Pilocarpus stammen. Von diesen enthält *Pilocarpus pennati-*

*folius* Lem. (*P. selloanus* Engl.) durchschnittlich 0,4 Prozent Pilocarpin, *P. Jaborandi* Holm. 0,5—0,84 Prozent, *P. microphyllum* Stapf 0,16—0,84 Prozent und endlich *P. racemosus* Vahl. 0,6—1 Prozent Alkaloid.

In den Jaborandiblättern wird das Pilocarpin von einer nahe verwandten Base, dem Pilocarpidin  $C_{10}H_{14}N_2O_2$ , begleitet. Zwei weitere in der Droge aufgefunden Alkaloide, das Jaborin und das Jaboridin, dürften nur als Zersetzungsprodukte des Pilocarpins bzw. Pilocarpidins aufzufassen sein.

Nach neueren Forschungen ist auch in den unechten Jaborandiblättern, die von anderen Pflanzen, wie *Piper reticulatum*, *Ottonia Jaborandi* und anderen Piperazeen und Rutazeen stammen, Pilocarpin enthalten.

**Darstellung.** Die zerkleinerten Jaborandiblätter werden mit Weingeist, dem 1 Prozent Salzsäure zugesetzt ist, extrahiert und der alkoholische Auszug im Vakuum bei niedriger Temperatur abdestilliert. Der Rückstand wird mit etwas Wasser verdünnt, von dem ausgeschiedenen Harz und Fett getrennt, und die filtrierte wässrige Lösung der Alkaloide mit Ammoniak alkalisch gemacht. Durch Ausschütteln mit Chloroform wird das Alkaloid der wässrigen Lösung entzogen. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Alkaloidgemisch ist mit Harz verunreinigt und stellt einen braunen Sirup dar. Zur Reindarstellung benutzt man die Eigenschaft des Pilocarpins und Pilocarpidins, mit Ätzalkalien Salze zu geben. Man gibt zu dem Basengemisch einen Überschuß von Natronlauge und schüttelt die Lösung mit Chloroform aus, wobei alle anderen Basen gelöst werden. In der wässrigen Lösung befinden sich Pilocarpin und Pilocarpidin, die durch Neutralisieren und Ausschütteln mit Chloroform isoliert werden. Durch Umkristallisieren ihrer Chlorhydrate aus Alkohol oder Wasser können die Basen voneinander getrennt werden und das Pilocarpin rein erhalten werden. (Petit.) Nach Gerrard erschöpft man die zerkleinerten Jaborandiblätter mit Alkohol von 84 Prozent, dem 1 Prozent starken Ammoniaks zugesetzt ist, neutralisiert die Auszüge mit Weinsäure, destilliert den Alkohol ab und nimmt den Destillationsrückstand mit ammoniakalischem Weingeist auf. Die filtrierte Lösung wird wiederum von Alkohol befreit und dem wässrigen Rückstande das Pilocarpin durch Chloroform entzogen. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende freie Base wird dann durch Neutralisation mit Salpetersäure in das Nitrat verwandelt, das durch wiederholte Umkristallisation aus siedendem absoluten Alkohol gereinigt wird.

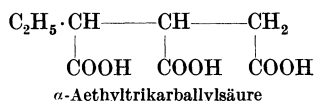
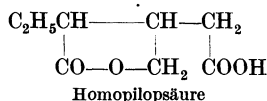
Ähnlich verfährt Merck, der ebenfalls die Nitrats herstellt und diese umkristallisiert.

Es scheidet sich zunächst Pilocarpinnitrat aus, während unreines Pilocarpidinnitrat in der Lösung bleibt. Aus dem Nitrat stellt man dann die freie Base her, die man in das salzsaure Salz überführt.

**Konstitution.** Das Pilocarpin ist eine tertiäre Base, die an einem ihrer Stickstoffatome eine Methylgruppe enthält. Sie gibt nur mit einem Äquivalent einer Säure beständige Salze, ist also eine einsäurige Base.

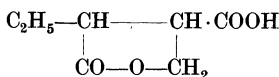
Zur Aufklärung der Konstitution haben hauptsächlich zwei Reaktionen geführt, nämlich die Oxydation des Alkaloids und die Einwirkung von Alkalien auf dessen quarternäre Ammoniumbasen.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht die Homopilopsäure, der nach Jowett die Formel  $C_{28}H_{12}O_4$  zukommt. Diese liefert beim Schmelzen mit Alkali die  $\alpha$ -Äthyltrikarballylsäure. Diese ist aus der Homopilopsäure durch Überführung einer  $CH_2 \cdot OH$ -Gruppe in eine  $COOH$ -Gruppe entstanden.

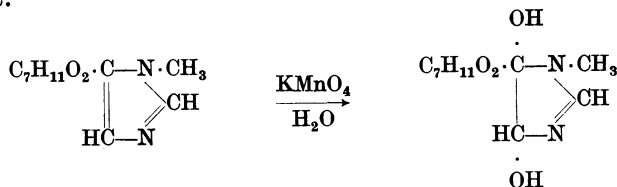


Die Homopilopsäure ist eine Laktonsäure. Sie liefert mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur ein einbasisches Bariumsalz der Zusammensetzung  $(C_8H_{11}O_4)_2Ba$ . Beim Kochen mit Barytwasser entsteht dagegen das Salz einer 2-Oxykarbonsäure  $C_8H_{12}O_5Ba$ .

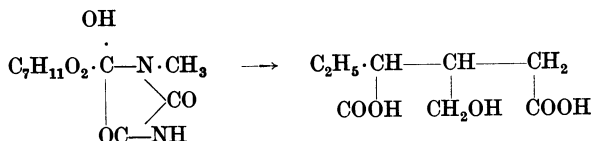
Die Homopilopsäure steht in nahem Zusammenhang mit der Pilopsäure  $C_7H_{10}O_4$ , die sich bei der Oxydation des Isopilocarpins neben Homopilopsäure bildet. Beide Säuren können durch fraktionierte Destillation ihrer Äthylester getrennt werden. Die Pilopsäure ist als ein weitgehendes Oxydationsprodukt der Homopilopsäure aufzufassen und hat die Formel



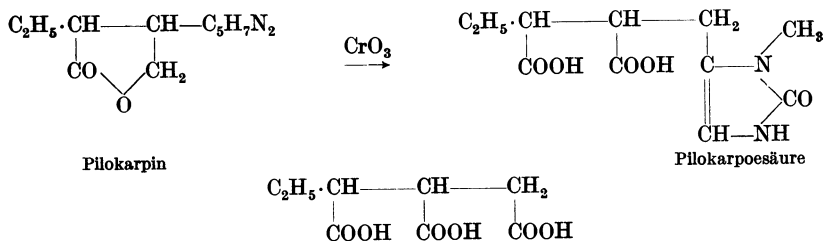
Bei der Oxydation des Pilocarpins mit Kaliumpermanganat und Wasserstoffsperoxyd in der Kälte entsteht neben Ammoniak, Methylamin und Kohlensäure in der Hauptsache Homopilomalsäure. Der Angriff erfolgt zunächst bei der Doppelbindung zwischen Kohlenstoff. Es addieren sich 2 OH-Gruppen unter Lösung der Doppelbindung, und es entsteht folgendes Zwischenprodukt:



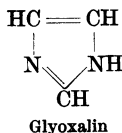
Dieses geht über ein weiteres Zwischenprodukt in die Homopilomalsäure über:



Durch Chromsäure wird der Laktonring in der stickstofffreien Gruppe des Pilocarpins zunächst oxydiert. Es entsteht die Pilocarpoesäure, welche durch Kaliumpermanganat weiter oxydiert wird.



Es werden also bei der Oxydation neben Ammoniak und Methylamin noch zwei Kohlenstoffatome als Kohlensäure abgespalten. Da nun Ammoniak und Methylamin stets in äquivalenten Mengen gefunden werden, muß das eine Stickstoffatom in Form von N·CH<sub>3</sub>, das andere in für sich leicht abspaltbarer Form an Kohlenstoff gebunden sein. Pinner und Schwarz fanden nun unter den Oxydationsprodukten des Pilocarpins Monomethylharnstoff. Die Anwesenheit dieses Körpers weist darauf hin, daß in Pilocarpin ein Glyoxalin oder Imidazolrest vorhanden ist.



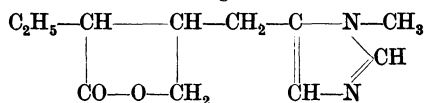
Diese Vermutung ist durch Spaltung der durch Anlagerung von Halogenalkyl an das Alkaloid erhaltenen quarternären Ammoniumbase bestätigt worden. Kocht man nämlich das Jodalkyl des Pilocarpins mit Kalilauge, so entsteht Methylamin, diejenige Aminbase, deren Alkylsalz angewendet wurde, Ameisensäure und Homopilomalsäure.

Das Pilocarpin verhält sich also genau wie die Glyoxaline, deren Alkylhydroxyde eine ganz analoge Spaltung erleiden.

Jowett gelang es weiter, alkylierte Glyoxaline aus dem Pilocarpin zu erhalten, indem er das Alkaloid mit Natronkalk destillierte. Er erhielt 1,4-Methylglyoxalin und 1,4- bzw. 1,5-Dimethylglyoxalin.

Pyman konnte durch Vergleich mit synthetisch hergestelltem Dimethylglyoxalin beweisen, daß das von Jowett isolierte Dimethylglyoxalin die 1,5-Verbindung war. Danach ist das Pilocarpin als 1,5-Glyoxalinderivat aufzufassen und somit war der stickstoffhaltige Teil des Pilocarpins aufgeklärt.

Das Pilocarpin bildet sich also durch Verknüpfung der Homopilopsäure mit dem Glyoxalin, und da der Glyoxalinrest als 1,5-Derivat vorliegt, kommt man für Pilocarpin zu der Formel:



Das Pilocarpin verwandelt sich schon durch Erhitzen seines Chlorhydrats oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Isopilocarpin. Diese Reaktion ist reversibel, denn man kann durch Behandeln von Isopilocarpin mit alkoholischer Kalilauge wieder Pilocarpin erhalten. Es war nun zu entscheiden, ob die Beziehungen zwischen Pilocarpin und Isopilocarpin auf Isomerie oder Stereoisomerie beruhen. Mit dieser Frage haben sich in neuester Zeit eine Anzahl Forscher, wie Polonowski, Langenbeck, Späth und Kunz, sowie Burtler, Pyman und Roylance beschäftigt. Sie kamen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß Stereoisomerie vorliegt.

**Eigenschaften des Pilocarpins.** Die freie Base bildet meist einen farblosen Sirup, der nur schwierig zu nadelförmigen Kristallen erstarrt. Die Kristalle der Base zeigen den Schmelzpunkt  $34^\circ$ . Das Pilocarpin löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Chloroform, etwas schwerer in Benzol, fast gar nicht in Äther; seine Lösung dreht rechts  $(\alpha)_D = +106^\circ$ . Das Pilocarpin reagiert alkalisch und bildet mit Säuren gut kristallisierte Salze, die gegen Lackmus schwach sauer reagieren.

Mit den meisten Alkaloidfällungsmitteln, so mit Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure, sowie mit Wismutjodidjodkali gibt das Pilocarpin noch in starker Verdünnung Niederschläge.

**Eigenschaften des Pilocarpinhydrochlorids.** Den Angaben des Arzneibuches ist zuzufügen, daß die Lösungen des Pilocarpinhydrochlorids rechtsdrehend sind;  $(\alpha)_D = +91,74^\circ$  in wässriger Lösung. Das Salz ist stark hygroskopisch, es muß deshalb zur Bestimmung des Schmelzpunktes vorher sorgfältig getrocknet werden. Schon ein geringer Gehalt an Verunreinigungen drückt den Schmelzpunkt bedeutend herab. Meistens wird man bei reinen Präparaten den Schmelzpunkt  $197-200^\circ$  beobachten. Isopilocarpinhydrochlorid  $(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{HCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$  schmilzt bei  $127^\circ$  (in lufttrockenem Zustande; wasserfrei bei  $159^\circ$ ), Pilocarpidinhydrochlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{HCl}$  bei  $131-132^\circ$ .

**Identitätsreaktionen.** Pilocarpin löst sich farblos in konz. Schwefelsäure; eine etwa auftretende Färbung würde durch fremde organische Stoffe verursacht sein. Die Reaktion mit rauchender Salpetersäure ist sehr wenig charakteristisch, die Färbung selbst dürfte eher als gelblichgrün zu bezeichnen sein. Auf Zusatz von Jodlösung entsteht ein Gemisch von  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{HJ} \cdot \text{J}_2$  und von  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{HJ} \cdot \text{J}_4$ . Mit Bromwasser entsteht ein Perbromid, mit Sublimat ein schwer lösliches Doppelsalz, durch Silbernitratzusatz fällt Chlorsilber aus.

Da das freie Pilocarpin in Wasser sehr leicht löslich ist, so findet beim Zusatz von Ammoniak oder verdünnter Natronlauge keine Fällung statt. Aus konzentrierten Lösungen fällt Natronlauge das Alkaloid in kleinen Öltröpfchen aus, die sich jedoch im Überschuße des Fällungsmittels zum Salz der Pilocarpinsäure lösen. Die Farbenreaktion, die das Salz beim Zusatz von Kaliumbichromat und Wasserstoffsperoxyd gibt, ist die sogenannte Helchsche Reaktion. Nach Helch soll eine Wasserstoffsperoxydlösung mit 3 Prozent  $\text{H}_2\text{O}_2$  verwendet werden. Die Reaktion gelingt noch mit 0,5 mg Pilocarpin, die Färbung ist sehr beständig. Eine ähnliche Färbung gibt nur das Apomorphin, das aber für eine Verwechslung nicht in Frage kommt. Die Fassung dieser Reaktion hat gegenüber der 5. Ausgabe insofern eine Änderung erfahren, als die dort vorgeschriebene verdünnte Wasserstoffsperoxydlösung durch die offizielle 3-prozentige Wasserstoffsperoxydlösung ersetzt worden ist. Dies geschah, weil bei der verdünnten Wasserstoffsperoxydlösung die Reaktion fast negativ verläuft. Stärkere Lösungen von Wasserstoffsperoxyd geben mit Kaliumbichromat allein schon die bekannte Blaufärbung, während aber dabei der Träger der Färbung wohl durch Äther ausgeschüttelt werden kann, geht er, zum Unterschied der durch Pilocarpin bewirkten Färbung, nicht in Benzol über. Eine weitere Farbenreaktion ist von Ekkert beschrieben worden. Mischt man 1 ccm einer 1-prozentigen wässrigen Pilocarpinhydrochloridlösung zuerst mit 1 ccm einer frisch bereiteten Nitroprussidnatriumlösung, danach mit 1 ccm Normal-Natronlauge und säuert nach einigen Minuten die gelbe Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure an, so tritt sofort eine weinrote bis rubinrote Färbung auf. Fügt man zur Hälfte dieser roten Flüssigkeit einige Tropfen  $1/10$ -Normal-Natriumthio-sulfatlösung, so schlägt die Farbe in lebhaft grün um, während die andere Hälfte der Flüssigkeit mit einigen Tropfen Wasserstoffsperoxydlösung sofort schön karminrot wird.

**Prüfung.** Beim Trocknen beachte man, daß das Salz stark hygroskopisch ist, man muß deshalb im geschlossenen Gefäß wägen. Der zulässige Feuchtigkeitsgehalt ist mit 1 Prozent festgelegt worden.

**Aufbewahrung.** Da das Salz leicht Feuchtigkeit anzieht, bewahrt man es am besten gut verschlossen in kleinen Gläschen auf, die man in einen Schwefelsäureexsikkator stellt.

**Anwendung.** Die Wirkungsweise des Pilokarpins ist im wesentlichen die gleiche wie die des Physostigmins, nur ist es viel weniger giftig. — Therapeutisch gebraucht wird es in der Augenheilkunde und manchmal bei Nierenkrankheiten, um durch Anregung der Schweißsekretion die Nieren zu entlasten. Auch bei einigen Erkrankungen des inneren Ohres und bei solchen Patienten, bei denen die Aufsaugung pathologischer Produkte beschleunigt werden soll, ist es in Anwendung gezogen worden. — Bei Atropin (Tollkirschen-) Vergiftungen kann es als Gegenmittel dienen.

In der Tierheilkunde wird Pilokarpin als Abführmittel, gegen Gehirnwassersucht und Gehirn-entzündung der Pferde, überhaupt als Mittel, um die Aufsaugung von Transsudaten zu beschleunigen und bei Augenkrankheiten benutzt; Dosen 0,1—0,4 g bei großen, 0,01—0,1 g bei kleineren Tieren.

## Pilulae — Pillen.

Pillen sind Arzneizubereitungen von Kugel-, selten Ei- oder Walzenform, die vorzugsweise zum inneren Gebrauche dienen. Zu ihrer Herstellung werden die gepulverten Arzneistoffe, nötigenfalls mit geeigneten Bindemitteln, gemischt, zu einer bildsamen Masse angestoßen, die in die erwähnte Form gebracht wird. Sind bestimmte Bindemittel nicht vorgeschrieben, so sind Hefeextrakt und eine Mischung gleicher Teile Glycerin und Wasser oder gepulvertes Süßholz und gereinigter Süßholzsafft zu verwenden; sind Bindemittel in unzureichender Menge verordnet, so sind Hefeextrakt und eine Mischung gleicher Teile Glycerin und Wasser oder gepulvertes Süßholz und gereinigter Süßholzsafft nach Bedarf zu verwenden. Die Bindemittel sind in einer solchen Menge anzuwenden, daß, wenn nichts anderes verordnet ist, die einzelne Pille ein Gewicht von 0,1 g hat. Enthält die Pillenmasse Stoffe, die sich mit organischen Stoffen leicht zersetzen, z. B. Silbernitrat, so sind, wenn nichts anderes verordnet ist, als Bindemittel weißer Ton und Glycerin zu benutzen. Zur Herstellung einer Pillenmasse, die Balsame, ätherische oder fette Öle in erheblicher Menge enthält, darf gelbes Wachs verwendet werden.

Zum Bestreuen der Pillen sind Härklappsporen zu verwenden, wenn nichts anderes vorgeschrieben ist. Zum Lackieren benutzt man eine weingeistige Lösung von Tolu balsam, zum Überziehen mit weißem Leime eine im Wasserbade hergestellte Lösung von 1 Teil weißem Leim in 3 Teilen Wasser, zum Versilbern reines Blattsilber. Bisweilen werden Pillen auch mit Blattgold, Hornstoff, Zucker oder anderen Stoffen überzogen.

Boli sind Pillen größeren Umfanges und Gewichtes zum Gebrauche für Tiere.

*Als Bindemittel wird jetzt an erster Stelle Hefeextrakt zusammen mit einer Mischung von gleichen Teilen Glycerin und Wasser genannt. Sonst sachlich unverändert.*

Die Fassung des Arzneibuchtextes ist gegenüber den früheren Ausgaben nicht wesentlich verändert. Nur in einem Punkte ist eine Erweiterung zu verzeichnen, nämlich in der Zulassung von Hefeextrakt als Bindemittel bei der Pillenbereitung. Die Fachliteratur der letzten Jahre enthält zahlreiche Arbeiten über die Herstellung von Pillen. Natürlich handelt es sich dabei nicht um Änderungen der eigentlichen Technik, sondern vielmehr darum, daß die älteren Vorschriften nicht immer genügend auf die Zerfallbarkeit oder Löslichkeit der Pillen Rücksicht nahmen.

Man findet daher in den Jahrgängen 1925—1927 der Fachzeitschriften eine Reihe von Arbeiten, die sich hauptsächlich mit diesem Sondergebiete befassen, und es ergibt sich aus ihnen, daß von den bisher verwendeten Konstituenzien die folgenden als unzweckmäßig ausscheiden sollten.

Mucilago Gummi arabici liefert Pillen, die beim Lagern hart und unlöslich werden, während Pillen mit Süßholz-Wurzelpulver und -Extrakt, wenn sie mit Wasser angestoßen werden, befriedigend zerfallen. Eibischwurzelpulver liefert Pillen, die anfangs zähe und schlecht bearbeitbar sind, später sehr hart werden. Tragacantha sollte aus den gleichen Gründen ebensowenig verwendet werden. Cera flava liefert Pillen, die der Resorption großen Widerstand entgegensetzen, zumal sie bei Körpertemperatur noch nicht schmelzen. Magnesia usta liefert steinharte, völlig unlösliche Pillen und ist daher keinesfalls zu verwenden. Das Anstoßen von Extraktpillen, wie z. B. solche aus Aloe oder Aloeextrakt mit Seifenspiritus oder auch reinem Weingeist liefert ebenfalls sehr harte und kaum lösliche Pillen.

Nach den Arbeiten von Bedall (Ap. Ztg. 1927), Rapp, Eschenbrenner, Schönniger (Pharm. Ztg. 1926/27) u. a. dürfte es zweckmäßig sein, nach Möglichkeit alle Pillen mit Hefeextrakt, wenn nötig unter Zugabe von Hefepulver und unter Verwendung von Glycerin-Wasser anzustoßen. Hefeextrakt liefert gut lösliche Pillen, da die auch im Hefeextrakt enthaltene Trockenhefe durch Wasseraufnahme im Verdauungskanal quillt und so den Zerfall beschleunigt. Außerdem ist Hefeextrakt ein Stomachikum.

Die allgemeine Anwendbarkeit von Hefeextrakt und Hefepulver mögen folgende der Literatur entnommene Vorschriften beleuchten.

Rp. Acid. arsenicos . . . . .	0,1	Rp. Extract. gentianae . . . . .	1,5
Extr. Faecis . . . . .	15,0	Chinin. sulfuric. . . . .	0,9
Aqua		Ferrum reduct. . . . .	3,0
Glycerin. ana f. pil. 100		Faex med. pulv. . . . .	1,5
Rp. Ferrum reduct. . . . .	5,0	Aqua	
Extr. Faecis . . . . .	15,0	Glycerin. ana f. pil. 50	
Aqua		Rp. Kreosot . . . . .	2,5
Glycerin. ana f. pil. 100		Extr. Faecis . . . . .	14,0
Rp. Natr. jodat. . . . .	2,0	Glycerin. . . . .	2,0
Extr. Faecis . . . . .	15,0	f. pil. 100	
Aqua		Rp. Kreosot . . . . .	2,5
Glycerin. ana f. pil. 100		Extr. Faec. sicc. . . . .	4,0
Rp. Chinin. hydrochlor. . . . .	5,0	Faex med. pulv. . . . .	6,0
Extract. Faecis siccum . . . . .	5,0	Glycerin. . . . .	2,5
Extract. Faecis spissum . . . . .	5,0	f. pil. 100	
f. pil. 100		Rp. Ol. Terebinthinae . . . . .	2,5
Rp. Salol . . . . .	5,0	Extr. Faecis sicc. . . . .	4,0
Extr. Faec. siccum . . . . .	5,0	Faex med. pulv. . . . .	8,0
Extr. Faec. spiss. . . . .	5,0	Glycerin. . . . .	2,5
f. pil. 100		f. pil. 100	
Rp. Extract. Valerianae . . . . .	5,0	Rp. Ol. Santali . . . . .	5,0
Faex med. pulv. . . . .	10,0	Extr. Faecis sicc. . . . .	4,0
Aqua		Faex med. pulv. . . . .	8,0
Glycerin. ana f. pil. 100		f. pil. 100	
		Rp. Balsam. Copaivae . . . . .	5,0
		Extr. Faecis sicc. . . . .	4,0
		Faex med. pulv. . . . .	8,0
		f. pil. 100	

In manchen Fällen ist es wichtig, Pillenmassen ohne Zusatz wässriger Anstoßmittel herzustellen, so z. B. bei der Verarbeitung von Digitalispulver zu Pillen, worauf Rapp (Pharm. Ztg. 1926) und Eschenbrenner (Pharm. Ztg. 1927) besonders hinweisen. Bekanntlich zersetzen sich die Digitalisglykoside bei Gegenwart von Wasser infolge der in den Blättern enthaltenen Enzyme recht rasch. Rapp empfiehlt die Herstellung von Digitalispillen mit wasserfreiem Wollfett und seine wie auch Eschenbrenners Versuche haben ergeben, daß solche Pillen gut wirksam sind. Eschenbrenner schlägt auch für Jodkaliumpillen das gleiche Konstituens vor. Nach seinen Versuchen kann man auch eine bei Körpertemperatur schmelzende Mischung von Paraffinum solidum und liquidum verwenden und man kann vorteilhaft auch hier noch etwas Hefeextrakt zugeben.

Meistens werden die fertigen Pillen mit einem indifferenten Pulver bestreut abgegeben, eine elegantere Form des Überzuges erzielt man jedoch durch das Lackieren, Versilbern, Vergolden, durch den Perlüberzug und durch das Dragieren.

Für das Überziehen der Pillen mit den verschiedensten Stoffen kommen folgende Verfahren in Betracht (nach Pharm. Ztg. 1910):

Das Lackieren. Die sorgfältig gerundeten, von anhängendem Pulver befreiten Pillen werden in einem verschlossenen Porzellengefäße mit einigen Tropfen Lack tüchtig geschüttelt bzw. gerollt, bis sie damit gleichmäßig überzogen sind. Dann läßt man auf einem Porzellanteller, auf dem, um das Ankleben zu verhindern, eine Spur Mandelöl verrieben ist, trocknen.

Zur Herstellung des Pillenlackes löst man 1 T. Tolubalsam in 2 T. Weingeist, läßt absetzen und gießt nach einigen Tagen klar ab.

Pillen, die Phosphor, Kalziumsulfid, Ferrum valerianic., Zinc. valerianic., Galbanum und Asa foetida oder hygroskopische Körper enthalten, sollten mit einem Lacküberzuge versehen werden.

Das Versilbern. Man befeuchtet die zu versilbernden Pillen, die gut getrocknet sein müssen, mit ein wenig Gummilösung, die man am besten vorher mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, und rollt sie dann in einem geschlossenen passenden Gefäße (Holzbüchse) tüchtig mit Blattsilber. Die Pillen werden dann getrocknet, worauf sie in einer zweiten runden Holzbüchse (der Polierkapsel) durch weiteres Rollen von dem anhängenden überflüssigen Silber befreit und poliert werden. Auf dieselbe Weise kann man die Pillen vergolden. Will man arsenjodid- und quecksilberjodidhaltige Pillen oder solche mit Sulfiden mit einem Silberüberzuge versehen, so müssen sie vorher lackiert werden.

Perlüberzug. Das Überziehen der Pillen nach diesem Verfahren erfordert eine gewisse Übung, doch kann es ohne besondere Vorrichtungen ausgeführt werden. Die Pillen werden zunächst mit einem dünnen Überzuge von Tolulack versehen und dann mit einer der nachstehenden Gummilösungen befeuchtet: A. Traganthpulver 1,50, Gummipulver 2,00, Essigsäure 15,0, Wasser 45,00. B. Mucilago, Sirup, Aqua ana, wobei die erstgenannte Lösung erfahrungsgemäß die besten Resultate liefert. Hierauf werden die Pillen, wiederum in einer geschlossenen Büchse, in Talkum gerollt (etwa 2,0 genügen für 24 Pillen zu 0,3 g), dann in ein anderes, vollständig trockenes Rolliergefäß (aus Porzellan) gebracht, in dem der Talkumüberzug durch anhaltendes Rollieren ein glattes, perlartiges Aussehen erhält.

Das Dragieren. Das Überziehen der Pillen mit Zucker ist im kleinen nur schwer durchführbar. Um einigermaßen befriedigende Resultate zu erzielen, ist ein mit Dampfheizung versehener Dragierkessel notwendig. Die Pillen werden zuerst sorgfältig gerundet und getrocknet, dann in einem rundbodigen Kupferkessel mit einer Mischung von fast bis zur Kristallisation konzentriertem Sirup und Stärke unter Erhitzen rotiert, während zugleich ein Strom warmer Luft in den offenen Hals des Kupferkessels geblasen wird. Während des Rotierens entzieht die Hitze dem Sirup allmählich das Wasser, und es bildet sich ein Überzug von Zucker auf jeder Pille; von Zeit zu Zeit wird etwas Sirup hinzugefügt, was so lange wiederholt wird, bis ein hinreichend dicker Überzug zustande gebracht ist. Die fertigen Pillen werden in einem anderen Kupferkessel poliert, der innen mit Leinwand gefüttert und mit einer dünnen Paraffinschicht ausgekleidet ist. Durch die Bestandteile der Pillen wird oft der Zuckerüberzug mißfarbig, weshalb schokoladefarbige oder bunt gefärbte, dragierte Pillen auf dem Markte erscheinen.

Der Gelatineüberzug. Das Überziehen der Pillen kann in der Rezeptur meistens nur ausgeführt werden, wenn es sich nur um wenige Pillen handelt. Man steckt dann eine jede Pille auf eine feine, vorher etwas eingefettete Nadel, taucht sie in die Gelatinelösung (eine im Wasserbade hergestellte Lösung von 1 T. weißem Leim in 3 T. Wasser), dreht die Nadel mit der Pille einige Augenblicke und steckt sie zur Trocknung auf einen Kork. Vor dem Herausziehen der Nadel aus der Pille wird die Nadel in der Mitte etwas erwärmt, die Gelatine an der Einstichstelle schmilzt sofort, und die Bildung eines Loches wird vermieden. Zum Gelatinieren von 100 Pillen sind 2—3 g Gelatinelösung erforderlich. Zum Gelatinieren der Pillen im großen sind verschiedene Apparate konstruiert worden, mit denen zu gleicher Zeit eine größere Anzahl von Pillen eingetaucht werden. Diese Methode ist heute jedoch veraltet und nur mehr das Vakuumverfahren, das sehr anschaulich von Dr. P. Runge in Pharm. Ztg. 1909, Nr. 103, beschrieben wurde, im Gebrauch.

Der Keratin- und Salolüberzug. Zum Keratinieren werden die Pillen zunächst mit einem Fettüberzug versehen (Eintauchen in geschmolzene Kakaobutter), in Graphitpulver gerollt und nun mit Keratin überzogen. Dies geschieht in der Weise, daß man die Pillen mit der für sie geeigneten Keratinlösung (Vorschriften siehe Pharm. Ztg. 1910, Nr. 15) befeuchtet und nun so lange in Bewegung hält (Trommel usw.), bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Das Befeuchten usw. muß so oft wiederholt werden (bis zu zehnmal), bis der Keratinüberzug stark genug geworden ist. Vielfach wird an Stelle von Keratin ein Überzug von Salol empfohlen. Um einen Salolüberzug herzustellen, wird eine kleine Menge Salol geschmolzen und in eine vorher auf 50° erhitzte Porzellanschale gegossen. Die Pillen werden in dem geschmolzenen Salol rolliert, bis sie einen gleichmäßigen Überzug haben, sie werden dann weiter in einem schwach angewärmten Porzellanteller bis zum Erkalten gerollt. Man kann auch die Pille mittels einer Nadel in geschmolzenes Salol tauchen und dann, wie beim Gelatineüberzug beschrieben, verfahren. Der Salolüberzug blättert zuweilen bei unzarter Behandlung der Pillen ab. Derartige Überzüge dürfen selbstredend nur im Einverständnis mit dem Arzt vorgenommen werden.



## Pilulae aloeticae ferratae — Eisenhaltige Aloepillen.

Syn.: Pilulae italicae nigrae.

Getrocknetes Ferrosulfat . . . . .	5 g
Feingepulverte Aloe . . . . .	5 g

werden mit Seifenspiritus zu einer Masse verarbeitet, aus der ohne Anwendung von Streupulver 100 Pillen hergestellt werden.

Den ausgetrockneten Pillen wird durch Rollen in wenig Aloetinktur ein glänzendes, schwarzes Aussehen gegeben.

*Unverändert.*

**Geschichtliches.** Diese Pillenzusammensetzung ist um die Mitte des vorigen Jahrhunderts durch den Augenarzt Graefe zu Ansehen gekommen.

**Darstellung.** Die Schwierigkeiten bei der Herstellung der Eisen-Aloe-Pillen liegt darin, daß es unter Umständen nicht leicht ist, bei Benutzung der gegebenen Vorschrift Pillen zu erhalten, die auf die Dauer rund bleiben.

Aus diesem Grunde beschränke man den Zusatz von Seifenspiritus auf das möglich geringste Maß, stoße also die Masse sehr derb an. Die fertigen Pillen trockne man bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft möglichst vollständig aus und rolliere sie, wenn nötig täglich, bis zum völligen Rundbleiben nach. Das Befeuhten mit Aloetinktur nehme man erst dann vor, wenn die Pillen völlig trocken geworden sind, und trockne sie nach dieser „Lackierung“ erst hinreichend, bevor man sie in die Standgefäße bringt.

Nach einer älteren Vorschrift erhält man rund bleibende Pillen wie folgt:

„Man mischt in einem eisernen Pillenmörser gleiche Teile entwässertes Ferrosulfat und Aloe, setzt den Mörser mit Pistill in ein Loch des geheizten Dampfapparates und fügt, wenn die Masse zu schmelzen beginnt, unter Umrühren allmählich kleine Mengen Wasser hinzu. Bei einiger Aufmerksamkeit trifft man sehr gut den Punkt, wo die noch heiße Masse sich leicht zu Pillen ausrollen läßt. Man wägt alsdann die Masse aus und rollt jede ausgewogene Menge unverzüglich aus. Einige Übung ist bei diesem Verfahren unbedingt erforderlich, dann aber gibt es auch vortreffliche Resultate.“

Beide Methoden liefern Pillen, bei denen die Zerfallbarkeit nicht gut ist, sie werden vielmehr bei der Lagerung steinhart und unlöslich. Aus diesem Grunde gibt Eschenbrenner (Pharm. Ztg. 1927) folgende Vorschrift an:

Getrocknetes Ferrosulfat . . . . .	5,0
Fein gepulverte Aloe . . . . .	5,0
Hefeextrakt . . . . .	5,0
Wasser . . . . .	quantum satis.

Diese Pillen werden allerdings größer ausfallen und sie weichen in der Zusammensetzung von den nach der Arzeneivorschrift hergestellten etwas ab.

**Aufbewahrung.** An einem trockenen, nicht zu warmen Orte, damit sie nicht zusammenbacken. Sind die Pillen nach längerer Aufbewahrung runzlig geworden, so kann man sie pulvern und von neuem zur Pillenmasse verarbeiten.

**Anwendung.** Die eisenhaltigen Aloepillen werden besonders bei den mit Bleichsucht verbundenen Formen der Verstopfung bevorzugt.

## Pilulae asiaticae — Arsenitpillen.

Jede Pille enthält 0,001 g arsenige Säure.

Arsenige Säure . . . . .	0,1 g
Hefeextrakt . . . . .	4,0 g
Fein gepulverter schwarzer Pfeffer . . . . .	3,0 g
Glycerin . . . . .	3,0 g
Wasser . . . . .	1,0 g

werden zu einer Masse verarbeitet, aus der 100 Pillen hergestellt werden.

Arsenitpillen sind zur Abgabe frisch zu bereiten.

**Größte Einzelgabe 5 Stüd. Größte Tagesgabe 15 Stüd.**

*Neu aufgenommen.*

Die Pillen sollen zur Abgabe frisch bereitet werden, um zu verhüten, daß sich bei der Lagerung infolge der Reduktion der arsenigen Säure Arsenwasserstoff bildet.

Die Verwendung von Hefeextrakt und Glycerin gewährleisten weiche, gut lösliche Pillen.

**Anwendung.** Die Arsenikpillen stellen neben der Fowlerschen Lösung die häufigste Anwendungsart der arsenigen Säure dar.

## Pilulae Ferri carbonici Blandii — Blandsche Pillen.

Jede Pille enthält annähernd 0,028 g Eisen.

Getrocknetes Ferrosulfat . . . . .	9,0 g
Fein zerriebenes Kaliumcarbonat . . . . .	7,0 g
Fein gepulverter Zucker . . . . .	3,0 g
Gebrannte Magnesia . . . . .	0,7 g
Hefeextrakt . . . . .	1,3 g
Glycerin . . . . .	4,0 g

werden zu einer Masse verarbeitet, aus der 100 Pillen hergestellt werden.

Blandsche Pillen sind zur Abgabe frisch zu bereiten.

*Unverändert bis auf den Ersatz der Eibischwurzel durch Hefeextrakt.*

Das Arzneibuch hat die von der Praxis öfters bemängelte Vorschrift mit einer kleinen Abänderung beibehalten, hat aber die Zusatzvorschrift erlassen, daß Blandsche Pillen zur Abgabe frisch zu bereiten sind. Dieser Bestimmung wird von der Praxis lebhaft widersprochen. Eschenbrenner veröffentlicht (Pharm. Ztg. 1927) folgende Vorschrift, die nach seiner Angabe weichbleibende, gut zerfallende Pillen liefert und eine möglichst geringe Zersetzung garantiert.

„90,0 Ferr. sulf. werden mit 25,0 Glycerin gemischt und auf 100° erhitzt. Kal. carbonic. 70,0 werden mit Sacch. alb. 40,0 fein zerrieben; hiervon werden 20,0 dem heißen Gemisch zugefügt und verrieben, sodann in kleinen Anteilen der Rest der Kal. carbonic.-Verreibung; nachdem der Rest zugefügt ist, wird gerührt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat und von dem Schaleninhalt 30,0—35,0 verdampft sind, sodann werden ca. 30,0 Zenomasse (Hefeextrakt) zugefügt und 1000 Pillen geformt.“

Zur Bestimmung des Gesamteisens werden 3 Pillen mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure digeriert und in dem Filtrat wird nach quantitativem Auswaschen, wie bei Ferrum carbonicum saccharatum angegeben, der Eisengehalt bestimmt.

**Anwendung.** s. b. Ferrum pulveratum.

## Pilulae Jalapae — Jalapenpillen.

Jalapenseife . . . . .	7,5 g
Fein gepulverte Jalapenwurzel . . . . .	2,5 g

werden mit Weingeist zu einer Masse verarbeitet, aus der 100 Pillen hergestellt werden.

Jalapenpillen sind vor der Aufbewahrung an einem warmen Orte auszutrocknen.

*Unverändert.*

Die Jalapenpillen teilen das Schicksal aller mit Seife bereiteten Pillen, sie sind schwer rund zu halten. Man muß sie deshalb nach der Herstellung täglich runden, bis sie ganz trocken geworden sind und sie dann vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahren. Sobald sie so hart geworden sind, daß sie lagerfähig sind, ist ihre Zerfallbarkeit oder Löslichkeit auf ein Minimum gesunken.

**Anwendung** siehe bei Resina Jalapae.

## Pilulae Kreosoti — Kreosotpillen.

Jede Pille enthält 0,05 g Kreosot.

Kreosot . . . . .	5 g
Gepulvertes Süßholz . . . . .	9 g
Glycerinalbe . . . . .	1 g

werden zu einer Masse verarbeitet, aus der 100 Pillen hergestellt werden.

Kreosotpillen sind mit Ceylonzimpfpulver zu bestreuen.

*An Stelle von Glycerin ist jetzt Glycerinsalbe vorgeschrieben.*

Der Kreosotgehalt der käuflichen Pillen ist auch annähernd nur schwierig zu bestimmen, außerdem sind viele Kreosotpillen des Handels durchaus unzuweckmäßig bereitet. Namentlich die mit Eibischpulver und Gummischleim, sowie die mit gebrannter Magnesia hergestellten werden bald so hart, daß sie den Verdauungstraktus unverändert passieren, also für den Kranken nutzlos sind. — Da nicht leicht festzustellen ist, welche Beschaffenheit das zu den Pillen des Handels verwendete Kreosot hatte, ist die Selbstdarstellung dieser Pillen Pflicht des Apothekers.

Die Zweckmäßigkeit der Arzneibuchvorschrift wird allerdings von der Praxis nicht allgemein anerkannt, und es sind verschiedentlich Vorschriften angegeben worden, die gut herstellbare und leicht lösliche Kreosotpillen liefern sollen. Z. B.:

	Kreosotum	2,5
	Extractum Faecis	14,0
	Glycerinum	2,0
oder		
	Kreosotum	2,5
	Extractum Faecis	4,0
	Faec med. pulv.	6,0
	Glycerinum	2,5

Über die Bestimmung des Kreosots in Kreosotpillen vgl. A. Schlicht, Pharm. Ztg. 1893, 63 u. 330, C. Monheim, Ber. d. pharm. Gesellsch. 1893, 99 und Homeyer, Pharm. Ztg. 1893, 376. Kreosotpillen müssen, wenn man sie in Wasser von 35° legt, binnen  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde vollständig erweicht sein. Man dispensiere sie, falls nicht Preisbedenken vorliegen, in Pillengläsern.

**Anwendung** siehe bei Kreosotum.

## Pix betulina — Birkenteer.

### Oleum Rusci.

Der durch trockene Destillation der Rinde und der Zweige von *Betula verrucosa Ehrhardt* und *Betula pubescens Ehrhardt* gewonnene Teer.

Birkenteer ist eine dicke, rotbraune bis schwarzbraune, in dünner Schicht durchsichtige Flüssigkeit von eigenartigem, durchdringendem Geruche, die sich in absolutem Alkohol völlig, in Chloroform fast völlig, in Äther nur teilweise löst.

Schüttelt man 2 g Birkenteer mit 25 ccm Wasser 5 Minuten lang kräftig durch, so muß das gelbliche Filtrat Lachmuspapier röten und in der Kälte ammoniakalische Silberlösung sofort reduzieren. 10 ccm des Filtrats werden durch 3 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (1 + 9) rötlichbraun, durch 10 Tropfen Kaliumdichromatlösung braun gefärbt und dann bald undurchsichtig getrübt.

*Neu aufgenommen.*

Über die verschiedenen Holzteersorten und ihre Gewinnung siehe die Angaben bei *Pix liquida*. Während bei diesem Produkte gesagt war, daß es in Wasser untersinkt, fehlt eine diesbezügliche Angabe bei Birkenteer, dessen spez. Gewicht manchmal unter 1 bleibt, manchmal aber auch 1 um ein Geringes übersteigt.

**Anwendung.** Birken- und Wacholderteer werden, wie auch die anderen Teerarten, zur Behandlung von Hauterkrankungen benutzt.

## Pix Juniperi — Wacholderteer.

### Oleum Juniperi empyreumaticum. Oleum cadinum.

Der durch trockene Destillation aus dem Holze und den Zweigen von *Juniperus oxycedrus Linné* und anderen *Juniperus*-Arten gewonnene Teer.

Wacholderteer ist eine sirupdicke, rotbraune bis schwarzbraune, in dünner Schicht gelbe Flüssigkeit von eigenartigem, durchdringendem Geruch und scharfem Geschmacke, die sich in Chloroform und in Äther völlig, in Petroläther und in Weingeist nur teilweise löst. Die ätherische Lösung zeigt meist nach kurzer Zeit flocige Auscheidungen.

Bei der Destillation von 100 ccm Wacholderteer müssen mindestens 50 ccm bis 300° übergehen.

Schüttelt man 2 g Wacholderteer mit 25 ccm Wasser 5 Minuten lang kräftig durch, so muß das gelbliche bis gelblichbraune Filtrat Lachmuspapier röten und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte sofort reduzieren. Versetzt man 10 ccm des Filtrats mit 3 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9), so wird es rötlichbraun bis violettbraun gefärbt. Gibt man zu weiteren 10 ccm des Filtrats 10 Tropfen Kaliumdichromatlösung, so färbt es sich gelbbraun bis rötlichbraun und wird bald undurchsichtig trübe.

*Neu aufgenommen.*

Über die verschiedenen Holzteersorten und ihre Gewinnung siehe die Angaben bei Pix liquida.

Für die Reinheitsfeststellung ist die Angabe von Belang, daß bei der Destillation unter 300° mindestens 50 Prozent des Wacholderteers übergehen müssen. Fichtenteer liefert unter 300° nur etwa 15 Prozent Destillat, während für Wacholderteer in der Literatur z. T. noch weit über 50 Prozent liegende Angaben gemacht werden.

**Anwendung** siehe Pix betulina.

## Pix liquida — Holzteer.

**Seyn.:** Resina empyreumatica liquida.

Der durch trockene Destillation des Holzes verschiedener Bäume aus der Familie der Pinaceae, vornehmlich der Pinus silvestris Linné und Larix sibirica Ledebour, gewonnene Teer.

Holzteer ist dickflüssig, braunschwarz, durchscheinend, etwas körnig und von eigentümlichem Geruche. Bei mikroskopischer Betrachtung sind in ihm kleine Kristalle zu erkennen. Holzteer ist in absolutem Alkohol löslich und sinkt in Wasser unter.

Schüttelt man 2 g Holzteer mit 20 ccm Wasser 5 Minuten lang kräftig durch, so ist das erhaltene Teerwasser gelblich, riecht und schmeckt nach Teer und rötet Lachmuspapier. Fügt man zu 10 ccm Teerwasser 20 ccm Wasser und 2 Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so erhält man eine grünbraun gefärbte Flüssigkeit. Eine Mischung von gleichen Raumteilen Teerwasser und Kaliumwasser ist dunkelbraun gefärbt.

*Sachlich unverändert.*

**Allgemeines.** Bei der trockenen Destillation der Brennstoffe erhält man als nicht flüchtigen Rückstand Kohle, als flüchtige Produkte Gase und flüssige Anteile, von denen sich die letzten in der Ruhe in eine wässrige Schicht und in sogenannten Teer sondern.

Die Beschaffenheit des Teeres hängt ab von der Art des Ausgangsmateriales und den beim Erhitzen der Brennstoffe eingehaltenen Bedingungen. Generell unterscheidet man Kohlenteer und Holzteer. In dem ersten sind mehr sauerstofffreie Produkte (Kohlenwasserstoffe), auch Basen (Anilin- und Chinolinbasen) enthalten, während im zweiten sauerstoffhaltige Verbindungen (Säuren, Phenole) in größerem Prozentsatz vorhanden sind, dagegen Anilin- und Chinolinbasen im allgemeinen fehlen.

Man unterscheidet in der Hauptsache die folgenden Sorten Holzteere: Nadelholzteer (von Pinus und Larix), Wacholderholzteer, der ja strenggenommen auch ein Nadelholzteer ist, der aber wohl nur arzneiliche und kaum technische Anwendung findet, Buchenholzteer und Birkenholzteer. Das Arzneibuch versteht unter Holzteer schlechthin, wie sich aus der Definition ergibt, den Nadelholzteer.

Die aus verschiedenen Holzarten erzeugten Teere zeigen untereinander manche Verschiedenheiten.

Der bei der Destillation von Nadelhölzern resultierende Teer enthält mehr Harz, als der von Laubhölzern gewonnene, dagegen ist dieser besonders reich an Phenolen und deren Abkömmlingen (Kreosot).

**Darstellung.** Der Teer wird in besonderen Teerschwelereien oder als Nebenprodukt der Holzkohlenbereitung und der Holzessigfabrikation gewonnen. Die dabei zur Anwendung kommenden Arbeitsmethoden sind zum Teil noch äußerst primitive, aus älteren Zeiten stammende. Abgestorbene Stämme, Wurzeln, Abfälle der Waldhölzer, besonders des Nadelholzes, die nicht verwertet werden können, verwendet man zum Teerschwelen. Dies ist eine Art absteigender Destillation (*Destillatio per descensum*), wobei man in den Grund einer Grube von der Form eines umgekehrten Kegels, deren Wände dicht und glatt ausgeschlagen sind, ein Gefäß stellt, das Gefäß mit einem Rost bedeckt und die Grube dann mit Holzstücken und Scheiten anfüllt. Man deckt über das Holz eine Schicht Rasen und Moos und zündet das Holz durch eine gelassene Öffnung an. Das Feuer verbreitet sich glimmend (schwelend) allmählich nach unten,

und die infolge der Hitze erzeugten brenzlichen Produkte fließen in das unten stehende Gefäß. Von hier aus fließen sie durch eine mit dem Boden des Gefäßes verbundene Röhre in ein außerhalb der Grube an einem tiefliegenden Orte befindliches Faß.

Statt der Gruben werden auch ungefähr 6 m hohe walzenförmige Öfen aus Backsteinen, die nach oben etwas spitz zulaufen, angewendet. Unten am Boden und oben in der gewölbten Decke (Kappe) befinden sich zum Hineinbringen des Holzes Setzlöcher nebst einigen Luftlöchern. Am Boden befindet sich ein Kanal zum Abfließen des Teers. Den Ofen umgibt in einer Entfernung von 0,6 m ein dicker Mantel, der mit Erde oder einem anderen schlechten Wärmeleiter bedeckt ist. Nachdem der Ofen beschickt ist, werden die Setzlöcher zugemauert und das Holz durch die Schürlöcher in Brand gesetzt. Durch Öffnen und Schließen der Zuglöcher wird das Feuer geregelt. Nach den ersten 24 Stunden fließt Holzessig mit Teerwasser ab, dann folgen die harzigen Bestandteile des Holzes als heller Teer, und zuletzt folgt der schwarze Teer. Ein solcher Brand dauert 3 Tage. Die Teerausbeute beträgt ungefähr 15—20 Prozent von dem Gewichte des Holzes.

Die neuzeitliche Holzverkohlungsindustrie bedient sich zur Verkohlung des Holzes eiserner Retorten, die meistens Röhrenform besitzen, und die eine bessere Ausbeutung gestatten. Trotz der rationelleren Arbeitsmethoden scheint allerdings die Holzverkohlungsindustrie nicht allzu günstige Aussichten für ihren Bestand zu haben, da ihre Erzeugnisse zum Teil durch synthetische Produkte, wie die Holzessigsäure durch die Azetylenessigsäure, zum Teil durch ähnliche aus Torf, Braunkohlen usw., durch die Tieftemperaturverkohlung gewonnene Erzeugnisse verdrängt werden.

Durch Abdestillieren des Teers gewinnt man das *Schiffspech* und nebenbei Teeröl, Pechöl.

**Eigenschaften.** Holzteer ist eine braunschwarze, durchscheinende, klebrige Flüssigkeit von eigentümlichem, kräftigem Geruche und Geschmacke. Er sinkt in Wasser unter, ist also spezifisch schwerer als dieses und unterscheidet sich dadurch von dem meist spezifisch leichteren Teer aus Braunkohlen, Torf und bituminösem Schiefer. Der officinelle Holzteer läßt sich mit Fetten, z. B. Schweinefett, zusammenschmelzen und mischen, nicht aber der Buchenholzteer.

Das mit dem Holzteer geschüttelte Wasser (Teerwasser, das nicht mehr officinell ist) ist gelblich (bei Braunkohlenteer oft blauschwarz) und reagiert sauer (bei Kohlenteer in der Regel schwach alkalisch). Durch Eisenchlorid wird in dem mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnten Auszuge eine vorübergehende grünlichbraune Färbung hervorgerufen, die von den vorhandenen Phenolen herrührt. Durch Kalkwasser im Überschuß wird der wässrige Auszug dauernd braunrot, infolge der in Lösung befindlichen Teeranteile und der Anwesenheit der in alkalischer Lösung leicht oxydierbaren Phenole.

Läßt man Holzteer einige Zeit stehen, so sondert er sich in eine untere körnige und eine obere sirupöse Schicht.

Die kristallinische Ausscheidung in Holzteer rührt angeblich von Brenzkatechin her.

Holzteer muß in absolutem Alkohol völlig löslich sein (Kohlenteer ist dies nicht); die frühere Angabe, daß er in Terpentinöl zum Teil löslich ist, ist nicht charakteristisch.

**Anwendung.** Holzteer wird innerlich, auch in Form der *Aqua Picis*, allgemein wenig gebraucht. Äußerlich wird er viel bei verschiedenen chronischen Hautaffektionen benutzt. — Es treten hierbei manchmal lokale Entzündungen auf; auch Zeichen von Allgemeinvergiftung sind beobachtet worden.

## Pix Lithanthracis — Steinkohlenteer.

Der durch trockene Destillation der Steinkohlen bei der Leuchtgasfabrikation gewonnene Teer.

Steinkohlenteer ist eine dickflüssige, braunschwarze bis schwarze, in dünner Schicht bräunlichgelbe, an der Luft allmählich erhärtende Masse von eigentümlichem, naphthaähnlichem Geruche, die sich in Chloroform oder Benzol fast völlig, in absolutem Alkohol oder Äther nur teilweise löst. In Wasser sinkt Steinkohlenteer unter.

Schüttelt man 1 g Steinkohlenteer mit 10 ccm Wasser 5 Minuten lang kräftig durch, so darf das Filtrat Lackmuspapier höchstens schwach bläuen.

*Neu aufgenommen.*

Bei der trockenen Destillation von Kohlen aller Art werden Gase, wässrige Flüssigkeit und Teer als Destillate erhalten, während Koks zurückbleibt. Bis vor wenigen Jahren kannte man nur eine Art der trockenen Destillation der Kohle, die man je nachdem, was man als Hauptprodukt der Fabrikation gewinnen wollte, Leuchtgasfabrikation oder Verkokung nannte. Auf jeden Fall war und ist auch jetzt noch dieses Verfahren durch die Anwendung relativ hoher

Temperaturen ausgezeichnet, während man neuerdings durch Arbeiten bei wesentlich niedrigeren Temperaturen — Tieftemperatur- oder Urteerproduktion — Erzeugnisse wesentlich anderer Zusammensetzung erhält.

Das Arzneibuch versteht jedoch unter Steinkohlenteer dem allgemeinen Gebrauche folgend, das Nebenprodukt der Leuchtgasgewinnung, also jenes Erzeugnis, auf dem die Industrie der Teerfarben und der synthetischen Arzneimittel sich aufbaut.

Von den Holzteeren unterscheidet sich der Steinkohlenteer durch den ganz anders gearbeteten Geruch, durch die Reaktion des Teerwassers, die fast stets schwach alkalisch ist und dadurch, daß er in absolutem Alkohol nur teilweise löslich ist.

**Anwendung.** Steinkohlenteer findet in wesentlichen die gleiche Anwendung wie Holzteer.

## Placenta Seminis Lini — Leinkuchen.

Syn.: Leinsamenmehl.

Die bei der Gewinnung des Leinöls erhaltenen Preßrückstände.

Leinkuchen ist bräunlichgrau. Der mit siedendem Wasser hergestellte Auszug liefert ein schleimiges, fade schmeckendes Filtrat.

Leinkuchen besteht hauptsächlich aus den aleuronreichen, auch noch etwas Öl enthaltenden Endosperm- und Keimlingtrümmern der Leinsamen. Daneben finden sich zahlreiche, vorwiegend flächenförmige Bruchstücke der Samenschale, besonders gekennzeichnet durch die Schicht aus faserförmigen Stabzellen, der oft noch auf der einen Seite runde, auf der anderen rechtwinklig zum Faserverlaufe gestreckte, dünnwandige Parenchymzellen aufliegen, durch die Pigmentschicht mit ihren häufig aus den sehr fein getüpfelten Zellen herausgefallenen, meist viereckigen, braunen Inhaltkörpern sowie durch die Schleimepidermis, deren Kutikula feine Sprünge zeigt.

Leinkuchen darf Teile anderer Samen und feinkörnige Stärke nur in sehr geringer Menge enthalten. Der mit siedendem Wasser hergestellte Auszug darf nicht ranzig schmecken.

1 g Leinkuchen darf nach dem Verbrennen höchstens 0,06 g Rückstand hinterlassen.

Die anatomische Beschreibung wurde unredigiert und erweitert. Besonders wird auf feinkörnige Stärke geprüft. Ranziger Leinkuchen wird ausgeschlossen. Als Höchstgehalt an Asche wurde 6 Prozent zugelassen.

Aus den Leinsamen (s. d.) wird in zahlreichen Fabriken das Öl gepreßt; die hierbei verbleibenden Rückstände in Form harter, runder Kuchen bilden die Droge des Arzneibuches. Man zerstoße die Kuchen in kleine Stücke, trockne sie bei gelinder Wärme und verwandle sie in grobes Pulver, das man in nicht zu großer Menge in Gefäßen aus Blech aufbewahrt.

**Prüfung.** Das Arzneibuch verlangt, daß in dem Pulver feinkörnige Stärke nur in sehr geringer Menge vorhanden sein darf. Das Stärkemehl könnte, wenn das auch nicht sehr wahrscheinlich ist, wirklich als Verfälschung untergemengt worden sein oder aus anderen, fremden Samen (*Loliumfrüchte!*) stammen. Geringe Spuren von Stärke kommen aber

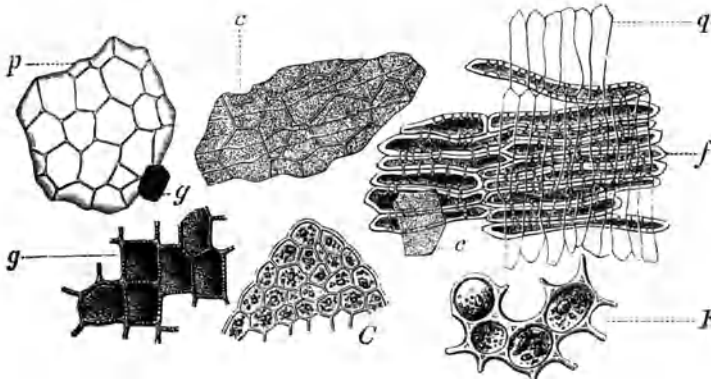


Abb. 34. Elemente des Leinkuchens. 160mal vergr. *p* Parenchym mit anhängendem Inhalt einer Farbstoffzelle (*g*), *c* Kutikula der Epidermis mit Sprunglinien (\*), *f* Faserschicht mit darüber hinweglaufenden Querzellen (*qu*) und anhängender Epidermiszelle (*c*), *g* Farbstoffzellen, *C* Spitze eines Keimblattes, *E* Endosperm mit Öltröpfchen in den Zellen. (Moeller.)

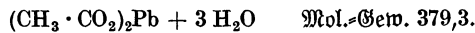
auch in jedem Leinsamen nach den Untersuchungen von Schürhoff vor. — Zweitens sollen in dem Pulver Teile anderer Samen nur in unwesentlicher Menge enthalten sein. Es ist das eine ganz allgemeine Forderung; es läßt sich aber nach Analogie des früheren Arzneibuches annehmen, daß besonders auf Rapskuchen hingewiesen werden sollte, der häufig mit dem Leinkuchen zu-

sammengepreßt wird. Die Elemente der Samenschale des Raps sind von denen des Leins sehr auffallend verschieden und leicht zu trennen. Wenn schon das Arzneibuch die Verwendung des Mikroskops vorschreibt (vgl. Abb. 34), dürfte die von Hager vorgeschlagene Methode, etwas Pulver mit Wasser im Reagenzglas zu schütteln, absetzen zu lassen und den Absatz makroskopisch auf braune Partikelchen (Rapspulver) zu prüfen, für den Praktiker gewöhnlich völlig genügen. Es wird angenommen, daß ein größerer Gehalt an Rapssamen dem Leinsamenkuchen reizende Wirkung erteilt. Die Aschenbestimmung soll vor allem erdige Verunreinigungen ausschließen.

**Anwendung.** Zu Kataplasmen.

## Plumbum aceticum — Bleiazetat.

Syn.: Bleizucker. Saccharum Saturni.



Farblose, durchscheinende, allmählich verwitternde Kristalle oder weiße, kristallinische Stücke, die schwach nach Essigsäure riechen und sich in etwa 2,3 Teilen Wasser lösen.

Die kalt gesättigte wässrige Lösung schmeckt süßlich und zusammenziehend und bläut Lackmuspapier. Natriumsulfidlösung ruft in der Lösung einen schwarzen, verdünnte Schwefelsäure einen weißen und Kaliumjodidlösung einen gelben Niederschlag hervor; durch Eisenchloridlösung entsteht ein rötlichgelbes Gemisch, das sich beim Stehen in einen weißen Niederschlag und eine dunkelrote Flüssigkeit trennt.

1 g Bleiazetat muß mit 5 ccm frisch ausgekochtem Wasser eine klare oder höchstens schwach opalisierende Lösung geben. Diese Lösung muß nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure ein Filtrat liefern, das beim Überfüttern mit Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt wird (Kupfer- salze) und keinen rotgelben Niederschlag gibt (Eisen- salze).

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzeldosis 0,1 g. Größte Tagesgabe 0,3 g.**

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Der Bleizucker war schon den alten Alchimisten bekannt; Basilius Valentinus (im 14. Jahrhundert), Isaak Hollandus, Raymundus Lullus erwähnen ihn. Wegen des süßlichen Geschmackes nennt ihn schon B. Valentinus Bleizucker.

**Handelsware.** Im Handel unterscheidet man einen rohen, einen weißen und einen reinen Bleizucker. Der weiße (*Plumbum aceticum album* oder No. I) enthält höchstens Spuren von essigsauerm Kalzium und einige wenige gelblich gefärbte Kristalle. Dieses Salz war früher als *Plumbum aceticum crudum* officinell. Das *Plumbum aceticum purissimum* ist das *Plumbum aceticum* des Arzneibuches.

**Darstellung.** Der Bleizucker wird in besonderen Fabriken im großen durch Lösen von fein gemahlenem Bleioxyd in mäßig warmer Essigsäure von etwa 50 Prozent dargestellt und aus der heißen Flüssigkeit durch Kristallisation gewonnen.

Das früher officinelle rohe Bleiazetat kann leicht durch Umkristallisieren gereinigt werden. Um hierbei der Bildung von basischem Bleiazetat und Bleikarbonat durch das Ammoniak und das Kohlendioxyd der Luft entgegenzuwirken und klare Kristalle zu gewinnen, versetzt man die Lösung des Bleisalzes mit einem geringen Überschuß Essigsäure, ebenso auch die Mutterlaugen, die durch Eindampfen Essigsäure verloren haben. Man löst den Bleizucker in einer Porzellanschale in gleichviel heißem destillierten Wasser, das mit  $\frac{1}{50}$  verdünnter Essigsäure versetzt ist, filtriert noch heiß und setzt die Lösung, mit Fließpapier bedeckt, an einen nicht zu kühlen Ort. Die Mutterlauge dampft man auf die Hälfte ein und überläßt sie, nachdem man ihr noch etwas verdünnte Essigsäure zugesetzt hat, nochmals der Kristallisation. Die letzten Mutterlaugen werden zur Trockne verdampft und zur Darstellung von Bleiessig benutzt.

**Eigenschaften.** Das Bleiazetat kristallisiert aus der schwach essigsäuren Lösung bei langsamer Verdunstung in tafelförmigen monoklinen Kristallen, aus der heißgesättigten Lösung in nadelförmigen Kristallen. Sie haben die Zusammensetzung  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , das spez. Gewicht ist = 2,49. — Die Kristalle sind ursprünglich klar, durchsichtig, glänzend, verwittern aber an der Luft und bedecken sich oberflächlich allmählich mit einer Schicht von basischem Bleikarbonat. Diese Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf das Salz wird durch die Flüchtigkeit der Essigsäure erleichtert.

Die Kristalle lösen sich in etwa 2,3 T. Wasser von 20°, in etwa 0,5 T. Wasser von 100°, kaum in Äther, in 28 T. Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur; doch tritt in der alkoholischen Lösung teilweise eine Zersetzung des Salzes ein.

Die wässrige Lösung ist wegen des Gehaltes des angewendeten Wassers an Kohlensäure in der Regel etwas opalisierend, sie reagiert schwach sauer und schmeckt anfänglich süß, später adstringierend-metallisch. Die Kristalle verwittern an trockener Luft; sie geben ihr Kristallwasser schon bei 40°, auch über Schwefelsäure, im Vakuum oder bei Einwirkung von absolutem Alkohol vollständig ab. Auf 75° erhitzt schmelzen sie in ihrem Kristallwasser.

Die wässrigen Lösungen des kristallisierten Bleiazetates haben nach Salomon bei 20°:

Gehalt:	5 Proz.	10 Proz.	20 Proz.	30 Proz.	40 Proz.	50 Proz.
Spez. Gewicht:	1,031	1,062	1,124	1,184	1,244	1,303

Die wässrige Lösung gibt die Reaktionen des Blei-Ions  $Pb^{++}$ :

Mit Schwefelsäure weißes, in Natronlauge oder basisch weinsaurem Ammonium lösliches Bleisulfat  $PbSO_4$ ,

mit Natriumsulfid lösung schwarzes, in verdünnter Salpetersäure lösliches Bleisulfid  $PbS$ ,

mit Kaliumjodid gelbes, in heißem Wasser lösliches Bleijodid  $PbJ_2$ ,

mit Kaliumchromat gelbes, in Natronlauge lösliches, in Essigsäure unlösliches Bleichromat  $PbCrO_4$ ,

Magnesiumdraht oder Zink scheiden aus der Lösung metallisches Blei aus (Bleibaum).

Als Identitätsprobe auf Essigsäure dient die Rotfärbung der wässrigen Lösung durch Eisenchloridlösung: Bildung des roten, komplexen Ferriazetats.

**Prüfung.** Stellt man sich eine wässrige Lösung mit ausgekochtem, also kohlenstoff-freiem Wasser her und ist diese mehr als opalisierend getrübt, so enthält das Präparat basische Karbonate oder andere schwer lösliche Verunreinigungen. Fällt man aus dieser Lösung das Blei als Bleisulfat aus, so darf durch Ammoniak weder Kupfer (Blaufärbung), noch Eisen (braunroter Niederschlag oder solche Färbung) nachgewiesen werden können. Diese Prüfungen stimmen mit denen von Lithargyrum überein.

**Aufbewahrung.** Da Bleiazetat an der Luft verwittert, sogar Spuren Essigsäure verliert und besonders durch den in der atmosphärischen Luft nie fehlenden Ammoniakdampf, auch durch Schwefelwasserstoff und Kohlensäure leicht verändert wird, so muß es in dicht verschlossenen Gläsern und, weil es zu den Metallgiften gehört, vorsichtig aufbewahrt werden.

**Anwendung.** Bleiazetat wurde früher sehr viel als Hämostyptikum nicht nur, gewissermaßen lokal, bei Affektionen des Magens und Darmes, sondern auch gegen Blutungen entfernter Organe (Lungen-, Uterusblutungen) und noch gegen viele andere Affektionen gegeben. Von allen diesen Indikationen ist jetzt nicht mehr viel übrig geblieben, so daß Bleiazetat innerlich nur sehr selten gegeben wird. Aus äußerlich wird meist der Liquor Plumbi subacetici benutzt; auch zu Instillationen in den Bindehautsack oder zu desinfizierenden Einspritzungen wird Plumbum aceticum kaum mehr gebraucht.

In der Tierheilkunde wird Bleiazetat etwas häufiger, besonders äußerlich bei Klauen- und Hufkrankheiten und als Adstringens bei Entzündungen angewendet.

## Podophyllum — Podophyllin.

Syn.: Resina Podophylli.

Ein Gemenge verschiedener Stoffe, das aus dem weingeistigen Extrakte der unterirdischen Teile von Podophyllum peltatum Linné durch Wasser abgeschieden wird.

Podophyllin ist ein gelbes, amorphes Pulver oder eine lockere, zerreibliche, amorphe Masse von gelblich- oder bräunlichgrauer Farbe.

Podophyllin löst sich in 100 Teilen Ammoniakflüssigkeit zu einer gelbbraunen, mit Wasser klar mischbaren Flüssigkeit, aus der sich beim Übersättigen mit Salzsäure braune Flocken abscheiden. In 10 Teilen Weingeist löst es sich zu einer braunen Flüssigkeit, in der durch Wasser eine Fällung entsteht; von Äther und von Schwefelkohlenstoff wird es nur teilweise gelöst. Bei 100° nimmt Podophyllin allmählich eine dunklere Färbung an, ohne jedoch zu schmelzen. Mit Wasser geschüttelt, liefert es ein fast farbloses, bitter schmeckendes Filtrat, das Lackmuspapier nicht verändert und durch Eisenchloridlösung braun gefärbt wird. Bleiessig ruft in dem wässrigen Auszug des Podophyllins eine gelbe Färbung sowie Opaleszenz hervor; allmählich findet eine Abscheidung rotgelber Flocken statt.

1 g Podophyllin darf nach dem Verbrennen höchstens 0,005 g Rückstand hinterlassen.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,1 g. Größte Tagesgabe 0,3 g.**

*Sachlich unverändert.*



**Geschichtliches.** Die Stammpflanze war von alters her den Ureinwohnern Nordamerikas als wirksames Heilmittel bekannt. Das Podophyllin wurde 1820 in das Arzneibuch der Vereinigten Staaten aufgenommen und kam dann später auch in europäischen Gebrauch.

**Vorkommen.** Das Podophyllin ist in dem Rhizom von *Podophyllum peltatum* Linné (Familie der *Berberidaceae*) enthalten. Diese Pflanze, die in feuchten Wäldern Nordamerikas einheimisch ist, besitzt einen horizontalen, kriechenden, zylindrischen, bis 2 m langen Wurzelstock. Im Handel kommt er in 5—10 cm langen, 3—6 mm starken, stellenweise verdickten Stückchen vor, die unten mit etwa 0,8 mm dicken Wurzeln, Wurzelresten oder deren Narben versehen sind. Außen sind sie rot- oder gelbbraun, innen weiß oder bräunlichgelb, von hartmehlig oder hornartiger Beschaffenheit. Das Rhizom ist geruchlos, von anfangs süßlichem, später bitterem Geschmack.

**Darstellung.** Das grob gepulverte Podophyllrhizom wird mit Weingeist von etwa 85 Prozent erschöpft, die weingeistigen Auszüge werden bei niederer Temperatur, am besten im Vakuum, abdestilliert und das hinterbleibende Extrakt wird mit warmem Wasser vermischt. Das hierdurch abgeschiedene Harz löst man in Weingeist und gießt die filtrierte Lösung unter Umrühren in das mehrfache Volumen schwach angesäuerten, destillierten Wassers, wodurch das Podophyllin als feinkörniges Pulver gefällt wird, das man auf Beuteln sammelt, mit kaltem Wasser auswäscht und leicht abpreßt. Das darauffolgende Trocknen geschieht erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann an einem lauwarmen Orte, und man erhält so das Präparat in Form leicht zerreiblicher Bröckchen von heller Farbe, die bei einer Temperatur von 100° noch fest sind; erst einige Grade höher erweichen sie und schmelzen. Im feuchten Zustande backt das Podophyllin bei wenig erhöhter Temperatur leicht zu einem braunen Harz zusammen. Die Ausbeute beträgt 3—6 Prozent.

**Eigenschaften.** Das Podophyllharz stellt eine gelbliche oder grünlichgelbe oder bräunlichgelbe, leicht zerreibliche, lockere, amorphe Masse dar. Es ist fast unlöslich in Wasser, teilweise löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löst es sich in Weingeist mit brauner Farbe. Alkalien und Ammoniakflüssigkeit lösen es zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit auf, wobei zugleich eine Zersetzung stattfindet. Schüttelt man Podophyllin mit Wasser längere Zeit durch, so ruft Eisenchlorid im Filtrate eine braune Färbung hervor; diese wird durch Quercetin oder einen diesem sehr ähnlichen Körper, der einen Bestandteil des Podophyllharzes ausmacht, verursacht. Auf die Schleimhäute wirkt es reizend; der Staub kann heftige Bindehautentzündungen hervorbringen. Das Podophyllin ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von verschiedenen, harzartigen Substanzen. Durch Äther können ihm die wirksamen Bestandteile entzogen werden; und man kann ein reineres Präparat gewinnen, wenn man das gewöhnliche Podophyllin mit Äther erschöpft, den nach dem Abdestillieren bleibenden Rückstand in Weingeist löst und mit Wasser fällt. Ein derartig gereinigtes Präparat kommt als „Podophyllinum purissimum“ in den Handel und bildet hellgelbe Bröckchen. Ein Teil, in 2 T. Weingeist gelöst und mit 10 T. Äther versetzt, muß eine klare, gelbliche Lösung geben; es darf weder eine Trübung noch eine harzige Abscheidung entstehen.

**Bestandteile.** Podwysotszky hat den hauptsächlich wirksamen Bestandteil der Podophyllwurzel in reiner Form isoliert und nennt ihn Podophyllotoxin. Zur Darstellung dieses Körpers extrahiert man das käufliche Podophyllin mit Chloroform, destilliert die klare Chloroformlösung ab und wäscht den Rückstand zur Entfernung von Fett mit Petroleumäther. Man stellt hierauf eine konzentrierte Chloroformlösung her, fällt daraus durch geringe Mengen Petroleumäther Farbstoff und Verunreinigungen und gießt endlich die hellgelbe, dicke Flüssigkeit in die 100fache Menge Petroleumäther. Das Podophyllotoxin scheidet sich als weißes Pulver ab, wird auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Es ist kaum löslich in Wasser, leicht in Weingeist, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroleumäther. Einen scharfen Schmelzpunkt hat das Podophyllotoxin nicht, unter allmählichem Erweichen tritt zwischen 115—120° Schmelzen ein. Es ist ein giftiger Körper, dessen elementare Zusammensetzung noch nicht bekannt ist. Durch Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit Kalk erhielt Podwysotszky eine kristallisierende, ebenfalls wirksame Substanz, die er Pikropodophyllin nannte, und zwei amorphe Säuren, die Podophyllinsäure und die Pikropodophyllinsäure; ferner das kristallinische Podophylloquercetin, endlich ein fettes Öl von grüner Farbe.

**Prüfung.** An Wasser darf das Präparat nichts Lösliches abgeben. Schüttelt man eine zerriebene Probe längere Zeit mit Wasser und filtriert, so darf das Filtrat nur gelblich gefärbt sein und mit Bleiessig anfangs nur eine gelbe Färbung, jedoch keinen Niederschlag geben, anderenfalls ist das Harz nicht genügend ausgewaschen und enthält noch Extraktivstoffe der

Podophyllwurzel. Der Aschengehalt des Podophyllins darf nicht über 0,5 Prozent betragen. Im übrigen werden die von dem Arzneibuch angegebenen Identitätsreaktionen ausgeführt.

**Anwendung.** Die wirksamen Bestandteile des Podophyllins sind das Podophyllotoxin und das Pikropodophyllin (Säureanhydride); die Wirkungsweise ist ähnlich wie die der Koloquinthen, also drastisch, wenn auch wohl nicht ganz so stark wie bei diesen. — Die Wirkung tritt erst nach längerer Zeit ein. — In kleinen Dosen wird es von manchen bei chronischer Verstopfung bevorzugt.

## Potio Riverii — Rivière'scher Trank.

Syn.: Saturatio citrica.

Zitronensäure . . . . .	4 Teile
Natriumkarbonat. . . . .	9 Teile
Wasser . . . . .	190 Teile.

Die Zitronensäure wird in einer Flasche in dem Wasser gelöst, dann wird das Natriumkarbonat in kleinen Kristallen hinzugefügt und durch mäßiges Umschwenken langsam gelöst; hierauf wird die Flasche verschlossen.

Rivière'scher Trank ist zur Abgabe frisch zu bereiten.

Unverändert.

**Geschichtliches.** Der Erfinder der Saturation aus Kaliumkarbonat (Wermutsalz) und Zitronensaft scheint Lazarus la Rivière (lateinisch Riverius), Arzt und Professor zu Montpellier († 1655) gewesen zu sein.

Früher bereitete man den Rivière'schen Trank in der Weise, daß man zu einer bestimmten Menge Kaliumkarbonat Zitronensaft setzte, so daß die Mischung einschließlich der gelösten Kohlensäure ziemlich neutral war. Das Arzneibuch hat eine Bereitungsweise vorgeschrieben, die davon abweicht, aber bequemer auszuführen ist. Einerseits läßt es Natriumkarbonat statt Kaliumkarbonat verwenden, obgleich das Kaliumzitat von ganz anderer Wirkung ist als das Natriumzitat, andererseits zeigt die Mischung schwach alkalische Reaktion. Auch die Verwendung von Zitronensäure an Stelle von Zitronensaft dürfte nicht als therapeutisch gleichwertig zu betrachten sein. Das Präparat des Arzneibuches ist eine Flüssigkeit, die Natriumzitat, etwas Natriumbikarbonat und etwas freie Kohlensäure gelöst enthält.

Da ein Kolieren oder Filtrieren des Rivière'schen Trankes unstatthaft ist, denn dieser würde die freie Kohlensäure dadurch bis auf geringe Mengen verlieren, so müssen die zur Bereitung nötigen Stoffe rein und klar löslich sein, vor allen Dingen sind Natriumkarbonat und Zitronensäure in klaren kleinen Kristallen oder Kristallbruchstücken (also nicht in Pulverform) zu verwenden. Man verfähre genau nach der Vorschrift und suche nicht die frei werdende Kohlensäure durch frühzeitiges Verkorken der Flasche zurückzuhalten. Die Flüssigkeit wird nach allmählichem Zusatz des Natriumkarbonates hin und wieder in sanfte rotierende Bewegung versetzt, bis Lösung erfolgt ist. Die Kohlensäure, die hierbei entweicht, ist kein Verlust, denn die Flüssigkeit soll nur so viel Kohlensäure zurückhalten, als sie bei mittlerer Temperatur zu lösen vermag.

Die Flaschen, die den Rivière'schen Trank aufnehmen sollen, müssen von genügender Wandstärke sein, damit der etwa um einige Grade wärmer werdende Trank durch den Druck der frei werdenden Kohlensäure das Gefäß nicht zersprengt.

Zur Herstellung verschiedener Mengen der *Potio Riverii* gehören:

<b>Potio Riverii</b> . . . . .	50,0	60,0	75,0	80,0	90,0	100,0	120,0	150,0	175,0	200,0
<i>Acid. citric.</i> . . . . .	1,0	1,2	1,5	1,6	1,8	2,0	2,4	3,0	3,5	4,0
<i>Aqua dest.</i> . . . . .	47,5	57,0	71,25	76,0	85,5	95,0	114,0	142,5	166,25	190,0
<i>Natr. carb. crist.</i> . . . . .	2,25	2,7	3,37	3,6	4,05	4,5	5,4	6,75	7,87	9,0

## Pulpa Tamarindorum cruda — Tamarindenmus.

Syn.: Fructus Tamarindorum.

Das Fruchtfleisch von *Tamarindus indica* Linné.

Tamarindenmus ist eine schwarzbraune, etwas zähe, weiche Masse, der in geringer Menge Samen, die pergamentartige Hartschicht der Fruchtfächer, die Gefäßbündel der Frucht und Trümmer ihrer äußeren Hüllschicht beigemischt sind.

Tamarindenmus schmeckt rein und stark sauer.

Werden 20 g gut durchmischtes Tamarindenmus mit 190 ccm Wasser übergossen und durch Schütteln völlig ausgezogen, so müssen beim Abdampfen von 50 g des Filtrats mindestens 2,5 g trockenes Extrakt zurückbleiben.

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Eine Bekanntschaft der Ägypter, Griechen und Römer mit der Tamarinde ist nicht nachzuweisen, dagegen scheint die Verwendung der Frucht in Indien sehr alt zu sein. Die nordindischen Schriftsteller des Mittelalters nannten sie indische Dattel, *Tamr hindi*, Sauerdattel usw. In Deutschland ist sie seit dem 15. Jahrhundert nachzuweisen. Sie wurde damals *Siliva arabica* genannt.

**Abstammung.** *Tamarindus indica* L., Familie der *Leguminosae*, Unterfamilie der *Caesalpinioideae-Amherstieae*, bildet einen mächtigen, bis 25 m hohen Baum mit 20jochig gefiederten Blättern und rot geaderten, weißen, zuletzt gelblichen Blüten von eigenartigem Bau. Heimisch wahrscheinlich im tropischen Afrika, wo er seine Südgrenze bei 24° südlicher Breite und seine Nordgrenze bei 12° nördlicher Breite erreicht. Von hier muß er sehr frühzeitig nach Ostindien gekommen sein, wo er in intensive Kultur genommen wurde. Er wird jetzt in allen Tropenländern angebaut.

Die Frucht ist eine bis 20 cm lange, bis 3 cm breite, bräunliche, nicht aufspringende Hülse, die 3—12 schon äußerlich durch Anschwellungen kenntliche, wenig regelmäßige, bis 17 mm große und 8 mm dicke, glänzend braune Samen mit hornartigen, weißlichen Kotyledonen enthält. Die äußere Fruchtschale (Exokarp) ist ziemlich bröcklig und besteht vorzugsweise aus Steinzellen, die innerste Schicht (das Endokarp), welche die Samen umschließende Scheidewände bildet, ist hauptsächlich von langen Fasern aufgebaut. Zwischen beiden verlaufen Verzweigungen der randständigen Gefäßbündel, die dem Exokarp angehören. Die Verzweigungen sind in einem sauren Fruchtbrei, *Pulpa*, eingebettet, der die Droge bildet und der dem Mesokarp, der mittleren Partie der Frucht, angehört. In der unreifen Frucht besteht das Mesokarp aus dünnwandigen Zellen mit einem bräunlichen Inhalt, deren Wände bei der Fruchtreife mehr oder weniger verschleimen (Abb. 35).

**Gewinnung.** Man entfernt in ziemlich roher Weise von den reifen Hülsen die Fruchtschale, die stärkeren Gefäßbündel und Samen und knetet das Mus, oft unter Zusatz von Seewasser, zu einer zähen Masse, die in Ballen oder Säcke verpackt in den Handel gelangt.

Für die indische Sorte, die officinelle, sind besonders Kalkutta, Madras und Bombay Haupthandelsplätze. Das westindische Tamarindenmus ist hellbraun, schleimiger, weniger zusammenhängend und nicht so sauer. Es wird in Fässern exportiert und in England verbraucht. In Arabien und Afrika formt man aus dem Mus Kuchen, die man an der Sonne trocknet, die aber nicht in den Handel gelangen.

**Beschreibung.** Das Tamarindenmus besteht aus der eigentlichen Pulpa, einem Teile der Gefäßbündel der Fruchtwand, Bruchstücken der Samenfächer und einzelnen Samen. Unter dem Mikroskop erkennt man zartwandige, große Zellen, die kleine bräunliche Körnchen oder kugelige Stärkekörnchen enthalten, und deren Wand durch Jod schwach gebläut wird; ferner sind spießige Kristalle von Weinstein nachzuweisen.

**Bestandteile.** Nach Brunner (1891) im Durchschnitt von 21 Mustern: Samen 10,47 Prozent, Zellulose 15,61 Prozent, Wasser 24,86 Prozent, Extrakt 48,34 Prozent, Schleimstoffe 1,95 Prozent, Zucker 18,36 Prozent, 4,87 Prozent Weinstein, 6,63 Prozent Weinsäure, 1,76 Prozent Zitronensäure (nach Neumann auch 0,969 Prozent Äpfelsäure), 3,56 Prozent Asche der löslichen Bestandteile, 1,19 Prozent Asche der unlöslichen Bestandteile. Zuweilen findet sich infolge von Gärung Essigsäure, Ameisensäure usw.

**Prüfung.** Schimmeliges, dumpfig riechendes Mus ist zu verwerfen, ebenso in Gärung übergegangenes, das man an dem sauren Geruch erkennt. Es soll mit Kupfer verunreinigtes Tamarindenmus vorgekommen sein, welche Verunreinigung man erkennt, wenn man einen blanken Eisenstab in das mit Wasser aufgeweichte Mus stellt.

**Anwendung.** Nur zur Herstellung von gereinigtem Tamarindenmus.

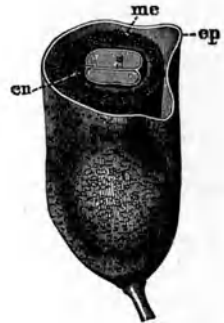


Abb. 35. Tamarindenfrucht, in der Mitte quer durchgeschnitten.  
ep Exokarp (Fruchtschale),  
me Mesokarp (Fruchtmus),  
en Endokarp (Samenfach),  
s Samen.

## Pulpa Tamarindorum depurata

### Gereinigtes Tamarindenmus.

Tamarindenmus wird mit heißem Wasser gleichmäßig erweicht, durch ein zur Herstellung grober Pulver bestimmtes Sieb gerieben und in einem Porzellangefäß auf dem Wasserbade bis zur Konsistenz eines dicken Extrakts eingedampft. Darauf werden je 5 Teile des noch warmen Muses mit 1 Teil mittelfein gepulvertem Zucker vermischt.

Gereinigtes Tamarindenmus muß schwarzbraun sein; es muß sauer, darf aber nicht brenzlich schmecken.

Wird 1 g gereinigtes Tamarindenmus verascht, der Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, die Salpetersäure verdampft, der Rückstand geglüht, und unter Erwärmen in 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit 3,5 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt, so darf das mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuerte und mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllte Filtrat mit 3 Tropfen Natriumsulfidlösung keine Fällung geben. Eine etwa auftretende Färbung darf nicht dunkler sein als die einer Mischung von 1 ccm Kupfersulfatlösung, die in 1000 ccm 0,5 g Kupfersulfat enthält, 1 ccm verdünnter Essigsäure, 8 ccm Wasser und 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (unzulässige Menge Kupfer). Die Beobachtung ist in 2 gleich weiten Probierrohren vorzunehmen.

Schüttelt man 2 g gereinigtes Tamarindenmus mit 50 g heißem Wasser und läßt darauf erkalten, so müssen zur Sättigung von 25 ccm des Filtrats mindestens 12 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 9 Prozent Säure, berechnet auf Weinsäure, entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge = 0,007502 g Weinsäure, Lackmuspapier als Indikator).

1 g gereinigtes Tamarindenmus darf durch Trodnen bei 100° höchstens 0,4 g an Gewicht verlieren.

*Sachlich unverändert. Die Prüfungsvorschrift auf Schwermetalle wurde genauer gefaßt, auf Kupfer wird kolorimetrisch geprüft.*

Die vom Arzneibuch zur Herstellung des gereinigten Tamarindenmuses gegebene Vorschrift ist so einfach und deutlich, daß es kaum nötig ist, ihr zur Ergänzung etwas hinzuzufügen: das Erweichen geschieht zweckmäßig in einer großen Schüssel, indem man das rohe Mus während des allmählichen Übergießens mit heißem Wasser mittels eines hölzernen Pistills bearbeitet. Während das Mus durch die Maschen des Siebes geht, bleiben auf dem Siebe die Bruchstücke der Fruchtschale, die Gefäßbündel und die Samen zurück. Bei der Darstellung ist die Verwendung metallener Gefäße zu vermeiden.

Nach dem Vorschlage von E. Dieterich soll man die durch das Sieb geriebene Masse in einen Beutel bringen, die Flüssigkeit abtropfen lassen und dann so weit auspressen, daß der Inhalt des Beutels einen Brei bildet. Die ausgepreßte Flüssigkeit dampft man dann unter beständigem Umrühren zur Extraktkonsistenz ein, vermischt mit dem Brei und versetzt dann 3 T. dieser Pulpe mit 1 T. Zuckerpulver. Bei diesem Verfahren wird ein langes und zu starkes Erhitzen des Präparates vermieden und der Entstehung eines bitteren Geschmackes vorgebeugt.

**Prüfung.** Die Prüfung des Präparates hat sich auf 3 Punkte zu erstrecken:

1. Auf Feststellung des Wassergehaltes, der nicht über 40 Prozent betragen soll.
2. Auf Feststellung der Säuremenge. Es ist bei Anstellung des Versuches darauf zu achten, daß beim Schütteln das Mus gehörig verteilt wird. Der vom Arzneibuch verlangte Säuregehalt beträgt, auf Weinsäure berechnet, mindestens 9 Prozent. Dieterich fand 10,12—11,25 Prozent. Die Forderung des Arzneibuches wird danach, Verwendung guten Materials vorausgesetzt, leicht zu erfüllen sein.
3. Auf die Prüfung der Asche auf die Abwesenheit von Kupfer, das bei Verwendung kupferner Gerätschaften zur Darstellung hineinkommen würde.

**Bestandteile.** Dieterich fand 3,2—4,55 Prozent Zellulose, 2,0—2,5 Prozent Asche, 4,03—6,13 Prozent Extraktiv- und Farbstoff, Zucker 36,3—39,6 Prozent (wovon 18,1—26,0 Prozent auf die Droge entfallen).

**Aufbewahrung.** Das in Porzellan- oder Steingutöpfe gefüllte Mus wird nach völligem Erkalten mit Papier tektiert und an einem kühlen, trockenen Ort aufbewahrt. Zu sehr von der Luft abgeschlossen und namentlich an einem feuchten Ort aufbewahrtes Mus neigt zum Schimmeln. Es ist vorteilhaft, das Mus jedesmal nach dem Einfassen auf der Oberfläche glatt zu streichen, damit im Falle des Schimmeln die obere Schicht leicht abgenommen werden kann.

**Anwendung.** Wirksam im Tamarindenmus sind die Salze der Fruchtsäuren. Das gereinigte Tamarindenmus ist ein Bestandteil des *Electuarium Sennae*. Es findet auch hin und wieder allein als mildes Laxans Verwendung, meist mit Wasser verrieben in Form eines Getränkes. Die im Handel

befindlichen, als Tamarindenkonserven, Tamar indien usw. bezeichneten Spezialitäten bestehen aus Tamarindenmus, das mit einem Zusatz von Mehl, meist auch Jalape und Sennespulver zu einer Pillenmasse angestoßen, zu kleinen Kuchen geformt, getrocknet und mit Schokolade überzogen ist.

## Pulveres mixti — Gemischte Pulver.

Gemischte Pulver sind mit oder ohne Zusatz von indifferenten Stoffen hergestellte, gleichmäßige Mischungen von Arzneimitteln, die durch Stoßen, Reiben oder Mahlen grob, mittelfein oder fein gepulvert sind.

### *Sachlich unverändert.*

Eine gleichmäßige Mischung verschiedener Arzneimittel, in der die einzelnen Bestandteile mit dem bloßen Auge nicht mehr unterschieden werden können, hat zur Voraussetzung, daß der Feinheitsgrad der gemischten Pulver annähernd der gleiche ist.

Im Arzneibuch sind für feine, mittelfeine und grobe Pulver Siebe von bestimmter Maschenweite vorgeschrieben, und zwar für: grob gepulverte Arzneimittel ein Sieb von annähernd 0,75 mm Maschenweite (Nr. 4), mittelfein gepulverte Arzneimittel ein Sieb von annähernd 0,30 mm Maschenweite (Nr. 5), fein gepulverte Arzneimittel ein Sieb von annähernd 0,15 mm Maschenweite (Nr. 6).

Die groben Pulver kommen hauptsächlich für Tierarzneien in Betracht, für die übrigen Zubereitungen und Verordnungen die feinen.

Bei der Herstellung gemischter Pulver, die zumeist durch Verreiben in Pulvermörsern bewirkt wird, ist zu beachten, daß zuerst die spezifisch schwersten Pulver untereinander gemischt und die leichten zuletzt hinzugefügt werden. Ist von einem oder mehreren Bestandteilen nur eine kleine Menge mit einer wesentlich größeren anderer Zusätze zu mischen, so wird erst die kleine Menge mit der etwa gleich großen der übrigen Zusätze innigst verrieben und der Rest dann unter ständigem Verreiben langsam zugefügt. Zur Herstellung wirklich gleichmäßiger Mischungen ist häufig eine recht beträchtliche Zeit erforderlich. Die Gleichmäßigkeit wird durch mehrmaliges Durchsieben wesentlich gefördert, bei Pulvermischungen, die besonders leichte Bestandteile, wie z. B. Magnesia usta enthalten, ist das Durchsieben nach dem Mischen unerläßlich. Große Gleichmäßigkeit wird auch in sog. Schüttelschachteln erreicht; das sind Blechdosen, in denen sich mehrere Metallkugeln befinden, die beim Schütteln die Mischung bewirken.

Im Großbetriebe bedient man sich zur Herstellung von Pulvermischungen besonderer Mischmaschinen, die auf den Prinzipien des Schüttelns und Siebens beruhen.

## Pulvis aerophorus — Brausepulver.

Mittelfein gepulvertes Natriumbicarbonat . . . 2,0 g  
Mittelfein gepulverte Weinsäure . . . . . 1,5 g.

Die Bestandteile werden getrennt abgegeben, das Natriumbicarbonat in gefärbter, die Weinsäure in weißer Papierapfel.

*Sachlich unverändert, doch ist in der Bezeichnung der Zusatz „anglicus“ fortgelassen worden.*

Die Abgabe der Brausepulverbestandteile in gesonderten Paketen kam vor etwa 60 Jahren in England auf und verbreitete sich von da bald in alle Kulturstaaten.

Die Säure wird in die weißen Kapseln, das Natriumbicarbonat in rote oder blaue Kapseln abgefüllt. Das umgekehrte Verfahren verbietet sich deshalb, weil die blauen und roten Papiere nicht unempfindlich gegen Säuren sind und daher beim Abfüllen der Säure in die farbigen Kapseln diese fleckig werden würden.

## Pulvis aerophorus laxans — Abführendes Brausepulver.

Syn.: Seidlitzpulver.

Mittelfein gepulvertes Kaliumnatriumtartrat . . . 7,5 g  
Mittelfein gepulvertes Natriumbicarbonat . . . . 2,5 g  
Mittelfein gepulverte Weinsäure . . . . . 2,0 g.

Das Kaliumnatriumtartrat und das Natriumbicarbonat werden gemischt. Dieses Salzgemisch wird in gefärbter, die Weinsäure getrennt davon, in weißer Papierapfel abgegeben.

*Sachlich unverändert.*

Aus den unter *Pulvis aerophorus* angegebenen Gründen wird auch hier die alkalische Mischung in gefärbten, die Säure in weißen Kapseln abgegeben. Zur Dispensation mehrerer Dosen werden gebraucht:

Pulv. aeroph. lax.	Dos.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XV.	XX.
<i>Tartar. natronat.</i>	g	7,5	15,0	22,5	30	37,5	45	52,5	60	67,5	75	112,5	150
<i>Natr. bicarbon.</i>	g	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	37,5	50
<i>Acid. tartaric.</i>	g	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40

## Pulvis aerophorus mixtus — Gemischtes Brausepulver.

Syn.: Pulvis effervescens.

Zu bereiten aus

Mittelfein gepulvertem Natriumbicarbonat.	13 Teilen
Mittelfein gepulverter Weinsäure . . . . .	12 Teilen
Mittelfein gepulvertem Zucker . . . . .	25 Teilen.

Die Weinsäure und der Zucker sind vor dem Mischen gut zu trocknen.

Brausepulver ist ein trockenes Pulver, das sich in Wasser unter starkem Aufbrausen löst.

*Sachlich unverändert, geändert ist lediglich die Bezeichnung aus Pulvis aerophorus in Pulvis aerophorus mixtus.*

In dieser Mischung ist die Weinsäure in unbedeutendem Überschuß enthalten, denn 13 T. Natriumbicarbonat erfordern rechnermäßig 11,14 T. Weinsäure zur Sättigung. Die Lösung dieses Pulvers wird daher neben Zucker fast neutrales Natriumtartrat enthalten.

Werden die Bestandteile in nicht gehörig trockenem Zustande zusammengemischt, so erfolgt beim Aufbewahren allmählich die Bildung von weinsaurem Natrium und die Abscheidung von Kohlensäure, das Pulver wird klümpig, nimmt einen salzigen Geschmack an und wird dann beim Übergießen mit Wasser nur schwach aufbrausen. Aus diesem Grunde sollen die Bestandteile zuvor, ein jeder für sich, gehörig getrocknet und dann erst gemischt werden. Das Trocknen von Zucker und Weinsäure kann im Trockenschrank bei etwa 100° geschehen. Das Natriumbicarbonat hingegen darf nicht hoch erhitzt werden, da es sich dabei zersetzen würde. Man darf es aber auch nicht längere Zeit in dünner Schicht ausgebreitet liegenlassen, da auch hierbei Umsetzungen unter Kohlensäureverlust erfolgen. Man lasse es einen Tag lang bei etwa 30° an einem trockenen Orte liegen. Nach dem Trocknen zerreibt man Zucker und Weinsäure mehrmals. Hat man das Natriumbicarbonat zu stark getrocknet, so entsteht ein hygroskopisches Produkt. Dadurch erklärt sich die Beobachtung, daß ein aus völlig getrockneten Substanzen gemischtes Brausepulver schneller Feuchtigkeit anzieht und verdirbt, als ein aus lufttrocknen Substanzen gemischtes Pulver. In der Praxis hat es sich bewährt, die Substanzen lufttrocken in einem lauwarmen Mörser zu mischen. Ein solches Pulver kann man in Pappschachteln dispensieren, dagegen muß das aus schärfer getrockneten Substanzen bereitete Pulver in Glasgefäßen mit weiter Öffnung (Pulvergläsern) gut verkorkt abgegeben werden. Eine längere Aufbewahrung ist nicht ratsam.

Für die Darstellung kleiner Quantitäten *ex tempore* diene folgendes Schema:

Pulv. aeroph. mixtus	10,0	12,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	60,0
<i>Natr. bicarb.</i>	2,63	3,16	3,95	5,26	6,58	7,90	9,21	10,52	11,84	13,16	15,80
<i>Acid. tartar.</i>	2,37	2,84	3,55	4,74	5,92	7,10	8,29	9,48	10,66	11,84	14,20
<i>Sacchar.</i>	5,00	6,00	7,50	10,00	12,50	15,00	17,50	20,00	22,50	25,00	30,00

## Pulvis dentrificicus — Zahnpulver.

Zu bereiten aus

Gefälltem Kalziumkarbonat für den äußeren Gebrauch . .	100 Teilen
Pfefferminzöl . . . . .	1,25 Teilen.

Zahnpulver ist weiß und riecht nach Pfefferminzöl.

*Neu aufgenommen.*

Das Pfefferminzöl werde zunächst mit einem kleinen Teil des Kalziumkarbonats innig gemengt. Dann fügt man den Rest des Kalziumkarbonats hinzu und schlägt durch ein Sieb.

## Pulvis dentifricius cum Sapone

### Seifen-Zahnpulver.

Zu bereiten aus

Gefälltem Kalziumkarbonat für den äußeren Gebrauch . . .	90 Teilen
Medizinischer Seife . . . . .	10 Teilen
Pfefferminzöl . . . . .	1,25 Teilen.

Seifen-Zahnpulver ist weiß und riecht nach Pfefferminzöl.

*Neu aufgenommen.*

## Pulvis gummosus — Zusammengesetztes Gummipulver.

Zu bereiten aus

Fein gepulbertem arabischem Gummi . . . . .	5 Teilen
Fein gepulbertem Süßholz . . . . .	3 Teilen
Mittelfein gepulbertem Zucker . . . . .	2 Teilen.

Zusammengesetztes Gummipulver ist gelblichweiß.

*Sachlich unverändert.*

**Anwendung.** Pulvis gummosus wird außer als Pillenkonstituens auch für sich als schleimiges, einhüllendes Mittel verordnet.

## Pulvis Ipecacuanhae opiatum — Doversches Pulver.

### Pulvis Doveri P. I.

Gehalt 10 Prozent Opiumpulver.

Zu bereiten aus

Opiumpulver . . . . .	1 Teil
Fein gepulverter Brechwurzel . . . . .	1 Teil
Fein gepulbertem Milchsüßholz . . . . .	8 Teilen.

Doversches Pulver ist hellbraun und riecht kräftig nach Opium.

**Vorsichtig aufzubewahren.** Größte Einzelgabe 1,5 g. Größte Tagesgabe 5,0 g.

*Unverändert.*

Früher wurde Kaliumsulfat als Verdünnungsmittel des Opiums und der Ipecacuanha verwendet, seit der Pharm. Germ. II wird dieses Salz durch Milchsüßholz ersetzt.

Den Namen Doversches Pulver hat diese Mischung von dem englischen Arzte Thomas Dover, der um 1700 lebte.

**Anwendung.** Die Ipekacuanhawurzel besitzt — wie alle „Brechmittel“ — die Eigenschaft, in kleinen Dosen die Expektorationskraft, das Auswerfen von Bronchialsekret anzuregen. Im Doverschen Pulver ist demnach ein Husten anregender mit einem Husten stillenden Bestandteil (Opium) vereinigt; trotz dieses scheinbaren Widersinnes hat sich doch die Kombination der beiden Mittel praktisch gegen Husten gut bewährt. — Außer als Hustenmittel wird Doversches Pulver noch als Mittel gegen Darmkatarrh verwendet. —

In der Tierheilkunde wird Doversches Pulver ebenfalls als Expektorans und Antidiarrhoikum (für Hunde und Katzen) gebraucht.

## Pulvis Liquiritiae compositus — Brustpulver.

Syn.: Kurellasches Brustpulver.

Zu bereiten aus

Mittelfein gepulbertem Zucker . . . . .	10 Teilen
Fein gepulberten Sennesblättern . . . . .	3 Teilen
Fein gepulbertem Süßholz . . . . .	3 Teilen
Mittelfein gepulbertem Fenchel . . . . .	2 Teilen
Gereinigttem Schwefel . . . . .	2 Teilen.

Brustpulver ist grünlichgelb.

*Unverändert.*

**Anwendung.** Kurellasches Pulver wirkt durch die Sennesblätter und den Schwefel mild abführend; es wird hauptsächlich in der Kinderpraxis verwendet.

## Pulvis Magnesiaë cum Rheo — Kinderpulver.

Syn.: Pulvis infantium.

Zu bereiten aus

Fein gepulbertem basischen Magnesiumcarbonat . . .	10 Teilen
Fenchel-Ölzucker . . . . .	7 Teilen
Fein gepulbertem Rhabarber . . . . .	3 Teilen.

Kinderpulver ist anfangs gelblich, später rötlichweiß und riecht nach Fenchelöl.

*Unverändert.*

Zur Darstellung bereitet man zunächst den Fenchel-Ölzucker, mischt diesen hierauf mit dem Rhabarberpulver zusammen und mengt das basische Magnesiumcarbonat hinzu. Eine innige Mischung der drei Substanzen erzielt man, indem man das Gemisch durch ein mittel-feines Pulversieb schlägt.

Frisch bereitet ist das Kinderpulver gelblich; im Verlaufe der Aufbewahrung zieht es etwas Feuchtigkeit an. Infolgedessen wirkt das basische Magnesiumcarbonat auf die in dem Rhabarber enthaltene Chrysophansäure ein, und das Kinderpulver erhält einen rötlichen Farbenton. Diesen roten Farbenton kann man auch sofort erzielen, wenn man das Rhabarberpulver mit einem kleinen Teile des basischen Magnesiumcarbonates unter Zusatz kleiner Mengen Wasser zusammenreibt.

**Anwendung.** An der milden abführenden Wirkung sind das basische Magnesiumcarbonat (s. Magnesium sulfuricum) und der Rhabarber beteiligt. Für die Kinderpraxis.

## Pulvis salicylicus cum Talco — Salizylstreupulver.

Syn.: Pulvis inspersorius. Pulvis antihydroticus. Fußschweißpulver.

Zu bereiten aus

Fein gepulverter Salizylsäure . . . . .	3 Teilen
Weizenstärke . . . . .	10 Teilen
Talk . . . . .	87 Teilen.

Salizylstreupulver ist weiß, nimmt aber zuweilen einen Stich ins Rötliche an.

*Sachlich unverändert.*

Man reibt zunächst die Salizylsäure mit dem Talkpulver fein, mischt hierauf die Weizenstärke hinzu und schlägt das Gemisch durch ein Pulversieb.

Im Verlaufe der Aufbewahrung nimmt die Mischung häufig rötliche Färbung an. Diese rührt von einem geringen Eisengehalte der Materialien her.

**Anwendung.** Dient nur als Streupulver gegen Fußschweiß.

## Pyrogallolum — Pyrogallol.

Syn.: Acidum pyrogallicum. Pyrogallussäure.

$C_6H_3(OH)_3$  [1, 2, 3] Mol.-Gew. 126,05.

Leichte, weiße, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmacke. Pyrogallol löst sich in 1,7 Teilen Wasser, in 1,5 Teilen Weingeist und in 1,5 Teilen Ather. Die wässrige Lösung ist farblos, rötet Lackmuspapier nur schwach und färbt sich an der Luft allmählich braun. Pyrogallol su limiert bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung.

Schmelzpunkt 131° bis 132°.

Schüttelt man Pyrogallol mit Kaltwasser, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst violett, alsbald aber tritt Braunfärbung und Schwärzung unter flockiger Trübung ein. Die frische bereitete wässrige Lösung (1 + 99) wird durch 1 ccm einer wässrigen, durch Schütteln unter Luftzutritt hergestellten Ferrosulfatlösung (1 + 9) indigoblau, durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung braunrot gefärbt; aus Silbernitratlösung scheidet sie Silber aus.

0,2 g Pyrogallol dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

*Bis auf eine Modifikation der Identitätsreaktion mit Ferrosulfat unverändert.*

**Geschichtliches.** Pyrogallol wurde 1786 von Scheele beim Erhitzen von Gallussäure erhalten, zunächst aber für reine Gallussäure angesehen. Gmelin und Braconnot zeigten die Verschiedenheit



beider Stoffe, Pélouze wies nach, daß die Gallussäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Pyrogallol gespalten wird. Ursprünglich nannte man Pyrogallol „Pyrogallussäure“.

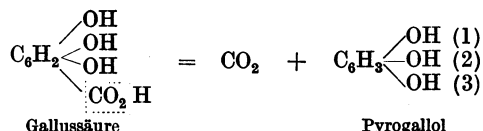
**Vorkommen.** Im Buchenholzteerkreosot als Dimethyläther.

**Bildung.** Bei der trockenen Destillation von Gallussäure und von Buchenholz.

**Darstellung.** 1. Gallussäure wird mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Wasser in einem Autoklaven (Papinschen Topf) etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 200—210° erhitzt. Zwischen den Kessel und dem Deckel des Autoklaven wird ein Pappiring gelegt, damit die freiwerdende Kohlensäure entweichen kann. Die kaum gefärbte Lösung von Pyrogallussäure, die auf diese Weise entsteht, wird mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich Pyrogallol als eine fast farblose, kristallinische Masse ab, die zur Reinigung sublimiert oder im Vakuum destilliert wird.

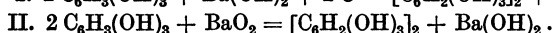
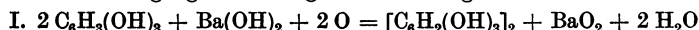
2. Man erhitzt die bei 100° getrocknete Gallussäure in einer tubulierten Retorte im Ölbad auf 210—220° und sublimiert unter Einleiten von Kohlensäure.

Der Vorgang in beiden Fällen ist folgender: Gallussäure zerfällt beim Erhitzen in Pyrogallol und Kohlendioxyd:



Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen: Bei vorsichtigem Erhitzen kann Pyrogallol ohne Rückstand sublimiert werden; beim raschen Erhitzen hinterbleibt eine braune amorphe Substanz, die Melangallussäure genannt wird. Pyrogallol ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol schwer löslich. Die wässrige Lösung ist farblos und schmeckt bitter. Sie färbt sich beim Stehen an der Luft durch Oxydation allmählich gelb, braun und schließlich dunkel; besonders leicht in alkalischer Lösung. (Verwendung bei der Gasanalyse und als photographischer Entwickler). Harries gewann durch Autoxydation mittels Bariumhydroxyd und Luft ein Hexaoxydiphenyl  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_6]$ .

Er stellte den Vorgang durch folgende Gleichungen dar:



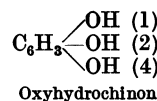
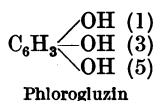
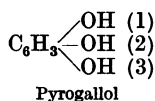
Gleichung I gibt den primären Vorgang wieder, Gleichung II die Einwirkung des gebildeten Bariumsuperoxyds auf Pyrogallol.

Das Bestreben des Pyrogallols, Sauerstoff aufzunehmen, ist so groß, daß es ihn sogar chemischen Verbindungen entzieht. Es ist ein kräftiges Reduktionsmittel und schlägt aus den Lösungen der Gold-, Quecksilber- und anderer Salze die betreffenden Metalle nieder.

Mit oxydfreier Ferrosulfatlösung gibt Pyrogallol nur eine weiße Trübung; ist das Ferrosalz oxydhaltig, so entsteht eine indigoblaue Färbung; durch 2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung entsteht im ersten Augenblick eine amethystblaue Färbung, die sehr schnell in Rotbraun umschlägt. Diese rotbraune Flüssigkeit wird tiefblau, wenn man 1 ccm sehr verdünnter Natronlauge hinzufügt. Ein geringer Überschuß von Mineralsäure stellt wieder die rotbraune Färbung her. Durch Ferriazetat entsteht intensive Blaufärbung, die durch Mineralsäure in Rotbraun übergeht.

Salpetrige Säure bräunt, wenn sie in geringer Menge vorhanden ist, die wässrige Pyrogallollösung sofort; daher kann Pyrogallol zum Nachweis der salpetrigen Säure dienen.

**Chemie.** Pyrogallol ist ein dreiwertiges Phenol und isomer mit Phlorogluzin und Oxyhydrochinon:



Es ist nicht ohne Interesse, darauf hinzuweisen, wie die Oxydierbarkeit der Phenole mit der Anhäufung der Hydroxylgruppen zunimmt. Man vergleiche die Eigenschaften des Phenols, Resorzins, Hydrochinons und Pyrogallols.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken: Ob ein Pyrogallol rein ist, lehrt zunächst das äußere Aussehen. Reines und trocknes Pyrogallol hält sich auch an der Luft ziemlich lange farblos. Bei Zutritt von Feuchtigkeit und ammoniakalischer Luft nimmt es Färbung

an. Die Schmelzpunkte der verschiedenen Handelsmarken gehen etwas auseinander infolge von Feuchtigkeit. Trocknet man bei 95—100° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz, so wird man wohl immer den Schmelzpunkt bei 132° finden.

Wesentlich ist von den Forderungen des Arzneibuches, daß das Pyrogallol in 1,7 T. Wasser löslich sein soll. Präparate, die erheblich mehr Wasser zur Lösung bedürfen, enthalten Gallussäure. Auf empfindliches Lackmuspapier reagiert eine wässrige Pyrogallollösung deutlich, aber doch nur schwach sauer.

Die Färbung beim Schütteln mit Kalkwasser beruht auf Oxydation des Pyrogallols. Auch die flockige Ausscheidung besteht aus Oxydationsprodukten. Fügt man zu einer Lösung von Silbernitrat etwas Pyrogallollösung, so entsteht eine rasch verschwindende Trübung, indem sich zunächst Pyrogallolsilber bildet. Die Flüssigkeit bleibt einige Augenblicke klar, trübt sich jedoch allmählich unter Abscheidung von grauem, pulverförmigem, metallischem Silber. Bei Gegenwart von Ammoniak dagegen erfolgt momentan Abscheidung von schwarzbraunem metallischem Silber.

**Aufbewahrung.** Mit Rücksicht auf die leichte Oxydierbarkeit werde Pyrogallol in sehr gut verstopften Gefäßen vor Tageslicht geschützt aufbewahrt. Die alkalische Reaktion der Glaswandung würde eine Braunfärbung noch begünstigen. Daraus, daß das Arzneibuch eine vorsichtige Aufbewahrung nicht vorgeschrieben hat, schließe man nicht auf die Ungefährlichkeit des Präparates. Pyrogallol ist giftig.

**Entfernung von Pyrogallolflecken.** Ein gutes Lösungsmittel dafür bildet Ammoniumsulfat. Man zerreibe etwas von dem angefeuchteten Kristallpulver auf den Stellen und spüle sie dann ab.

**Anwendung.** Pyrogallol wird nur äußerlich, und zwar gegen verschiedene parasitäre Hautaffektionen, vor allem bei Psoriasis, und gegen Lupus angewendet. — Es wird von der erkrankten Haut leicht resorbiert und kann dann zu Erkrankungen (besonders der Nieren) Anlaß geben.

## Radix Althaeae — Eibischwurzel.

Die durch Schälcn von der Rorkschicht und einem Teile der Rinde befreiten, getrockneten, im frischen Zustand fleischigen Hauptwurzelzweige und Nebentwurzeln von *Althaea officinalis* Linné.

Eibischwurzel ist gelblichweiß, einfach, ziemlich gerade, bis 30 cm lang und bis 2 cm dick, gewöhnlich längsfurchig, oft etwas gedreht und zeigt zahlreiche, bräunliche Narben von Wurzelfasern sowie stellenweise von der Oberfläcbe sich ablösende Fragmente. Sie stäubt beim Zerbrechen. Das Holz bricht kurz und körnig, die Rinde zähe und langfaserig.

Eibischwurzel riecht schwach, eigenartig und schmeckt schleimig.

Der Querschnitt zeigt die weißliche, schmale Rinde von dem großen, ebenfalls weißlichen Holzkörper durch die wellig verlaufende, hellbräunliche Kambiumzone getrennt. Unter der Lupe erscheint die Rinde, besonders nach dem Aufweichen in Wasser, ringförmig geschichtet, der Holzkörper un deutlich strahlig. Beim Befeuchten mit Ammoniakflüssigkeit färbt sich die Schnittfläche gelb.

Die Rinde enthält zahlreiche, auf dem Querschnitt in tangentialen Reihen angeordnete Faserbündel. Im Holzkörper liegen Gruppen von wenigen Gefäßen, die bisweilen auch von Fasern begleitet werden. Die langen, schmalen, mäßig verdickten, farblosen, wenig oder nicht verholzten Fasern haben zuweilen gegabelte Enden. Schleimzellen finden sich zerstreut in der Rinde und im Holzkörper. Die Parenchymzellen sind dicht gefüllt mit Stärke oder enthalten Kalziumozalatdrüsen. Die meist einfachen Stärkekörner sind 3 bis 25  $\mu$  lang, oval, gestreckt oder nierenförmig gebogen, bisweilen mit einem Längsspalt versehen.

Eibischwurzelpulver ist gelblichweiß und gekennzeichnet durch die zahlreich vorhandenen Stärkekörner, die Fasern, die Schleimzellen und die aus ihren Trümmern im Aufschpräparat entstehenden Schleimkügelcn, durch spärliche Bruchstücke von Gefäßen, besonders solchen mit Nektarleitern und durch Kalziumozalatdrüsen.

Eibischwurzel darf nicht mißfarbig sein und nicht dumpfig riechen. Der Schleim, den Eibischwurzel mit der zehnfachen Menge kaltem Wasser gibt, darf nur schwach gelblich sein und Lackmuspapier kaum verändern.

Eibischwurzelpulver darf Rorkteilchen nicht enthalten.

Schüttelt man 1 g Eibischwurzel mit 5 cm verdünnter Essigsäure, so darf das Filtrat durch Ammoniumozalatlösung höchstens schwach getrübt werden (gefällte Eibischwurzel).

1 g Eibischwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,07 g Rückstand hinterlassen.

In der Pulverbeschreibung werden die im Wasserpräparat entstehenden Schleimkügelchen aufgeführt. Neu ist die Angabe, daß Korkteilchen im Pulver nicht vorhanden sein dürfen; ferner ist neu die Prüfung auf gekalkte Wurzel und die Aschenbestimmung.

**Geschichtliches.** Der Name *Althaea*, *άλθαία* hängt zusammen mit *άλθουαι*, ich gesunde, während Eibisch aus der schon bei Dioskurides vorkommenden Bezeichnung *Hibiscus* entstanden ist. Der Eibisch ist eines der ältesten Arzneimittel, in Deutschland wurde seine Kultur durch Karl den Großen angeordnet.

**Abstammung.** Siehe bei *Folia Althaeae*. Man kultiviert den Eibisch zur Gewinnung der Wurzeln in Deutschland bei Schweinfurt, Nürnberg, Jenalöbnitz und bei Ulm, ferner in Ungarn, Frankreich und Belgien. Als beste Sorte gilt die bayrische. Im November und Dezember findet die Ernte der Wurzeln 2jähriger Pflanzen statt.

**Beschreibung.** Die Beschreibung des Arzneibuchs ist so ausführlich und erschöpfend, daß ihr hier nichts hinzugefügt zu werden braucht. Sie wird durch die Abb. 36 und 37 erläutert.

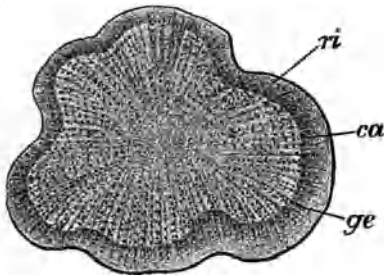


Abb. 36. Radix Althaeae, Querschnitt. *ri* Rinde, *ca* Kambiumring, *ge* Holzkörper mit den deutlich hervortretenden Gefäßen. Vergr.  $\frac{1}{1}$ . (Gilg.)

**Pulver.** Das weiße oder gelblichweiße, feine Pulver (Sieb VI) besteht zum großen Teil aus freiliegenden Stärkekörnchen, fein vermahlene, farblosen, dünnwandigen Parenchymtrümmern, farblosen Schleimzellbruchstücken, sehr kleinen Bruchstücken der farblosen bis gelblichen Bastfasern, aus den Zellen ausgefallenen Schleimballenbruchstücken, winzigen farblosen Protoplasmakörnchen, Gefäßbruchstückchen, spärlichen Kristalltrümmern. Dazwischen liegen in großer Menge kleinere oder größere Gewebefetzen. Diese bestehen allermeist aus farblosen, selten gelblichen bis bräunlichen, dünnwandigen, mehr oder weniger kugligen oder ovalen, seltener rechteckigen, in der Größe stark wechselnden Parenchymzellen, die dicht mit Stärkekörnern erfüllt sind; die Stärkekörner sind meist nur 5–15  $\mu$  groß bzw. lang, selten etwas länger, einfach kugelig oder ei- bis keulenförmig, manchmal fast linealisch und zeigen einen zentralen oder schwach exzentrischen Kernpunkt oder häufig einen deutlichen mehr oder weniger langen, manchmal hufeisenförmigen Spalt. In den Parenchymfetzen beobachtet man nicht selten Markstrahlzüge, ferner vereinzelte Drusen und häufig kugelige bis elliptische oder selten noch mehr gestreckte Schleimzellen, die wenig oder ansehnlich größer sind als die Parenchymzellen; sie sind stärkefrei und besitzen im unverquollenen Zustand eine deutliche, dünne, farblose, primäre und eine sehr dicke, verschleimte, farblose bis gelbliche, sekundäre Wandung; so daß nur eine sehr geringes Lumen vorhanden ist; die Sekundärwandung quillt im Wasser sehr

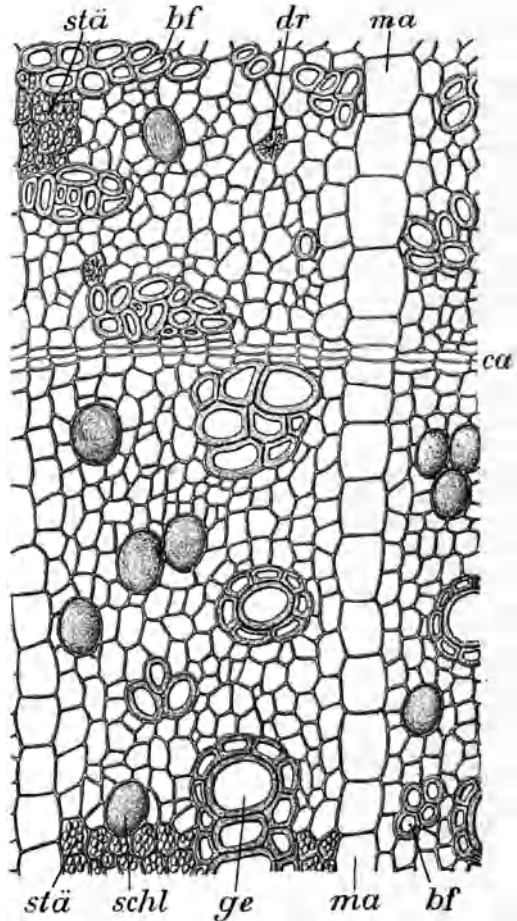


Abb. 37. Radix Althaeae, Querschnitt. *ma* Markstrahlen, *bf* Bastfaser- resp. Librifaserbündel, *dr* Kalziumoxalatdrusen, *ca* Kambiumring, *schl* Schleimzellen, *ge* Gefäße, *stä* Stärkekörnchen einiger Parenchymzellen gezeichnet, sonst weggelassen. Vergr.  $\frac{250}{1}$ . (Gilg.)

rasch zu großen, hyalinen, oft schwach geschichteten, leicht zerfließenden Kugeln auf. Häufig sind im Pulver ferner farblose Fasern oder allermeist deren Bruchstücke; die Fasern sind sehr lang, ziemlich schmal (15—30  $\mu$  dick), meist scharf zugespitzt, seltener etwas knorrig, meist ziemlich dünnwandig, seltener dickwandig und zeigen ziemlich häufige, zarte, schief gestellte Tüpfel. Nicht selten beobachtet man auch vereinzelt oder zu mehreren zusammenhängende Gefäßbruchstücke mit ziemlich dicken, gelblichen bis gelben, porösen oder treppen- oder netzförmig verdickten Wänden. Selten oder nur ganz gelegentlich werden beobachtet: Bruchstücke des in Reihen liegenden, sehr dünnwandigen Kambiums (gewöhnlich den Parenchymfetzen anliegend) und Partien des Siebgewebes, aus sehr dünnwandigen, langgestreckten, in Reihen liegenden Zellen bestehend.

Besonders charakteristisch für das Pulver sind die großen Mengen freiliegender, kleinkörniger Stücke, das stärkeführende und häufig Schleimzellen aufweisende, dünnwandige Parenchym, die sehr reichlichen Mengen von Fasern.

Steinzellen und Einzelkristalle fehlen in dem Pulver vollständig. Korkelemente (von ungeschälter oder schlecht geschälter Droge), zu große Mengen von (häufig gelb gefärbten) Fasern, gelblich bis gelb gefärbte Parenchym (aus stark verholzter oder schlecht getrockneter Droge) dürfen nicht vorhanden sein, ebensowenig natürlich fremde Stärkesorten.

Man untersucht das Pulver in Glycerinwasser, in Alkohol (Studium der unveränderten Schleimzellen und Schleimballen), in Chloralhydratlösung (nach Verschwinden der Stärke besserer Überblick über die Gewebefetzen), in einer konzentrierten, wässrigen Bismarckbraunlösung (Färbung der stark aufgequollenen Schleimkügelchen resp. Schleimkomplexe), in einer Chlorzinkjodlösung (alle Elemente mit Ausnahme der Gefäße, also auch die Fasern, färben sich, da sie unverholzt sind, blau).

**Bestandteile.** Die Eibischwurzel enthält 37 Prozent Amylum, 35 Prozent Schleim, 2 Prozent Asparagin (von Bacon in der Eibischwurzel entdeckt und Althaein genannt), 10 Prozent Zucker, Gerbstoff, Fett, 4,88 Prozent Asche, die besonders reich an Phosphaten ist. Der Schleim färbt sich mit Jod und Schwefelsäure nicht blau, sondern nur schwach gelb, er liefert mit Salpetersäure Schleimsäure und ist in Kupferoxydammoniak nicht löslich. Im Pulver fand E. Dieterich 9,95 Prozent Wasser, 4,8 Prozent Asche; Kaliumkarbonat in der Asche 7,08 Prozent, auf die Substanz berechnet 0,34 Prozent.

**Verwechslungen und Verfälschungen.** Als solche kommen vielleicht die Wurzeln einiger anderer Althaeaarten, wie *Althaea narbonnensis* Cavanilles und *Althaea rosea* Cavanilles, in Betracht, die aber holziger und auf dem Querschnitt meist gelb sind. Zuweilen ist die Wurzel, die meist geschnitten bezogen wird, mit Kalk oder Kreide überzogen, um ihr ein schönes weißes Aussehen zu geben. Natürlich ist solche Ware zu verwerfen. Man erkennt diese „Verbesserung“, wenn man die Wurzel nach der Vorschrift des Arzneibuches mit Essigsäure schüttelt und das Filtrat mit Ammoniumoxalatlösung prüft.

**Aufbewahrung.** Beim Trocknen der Wurzel zur Pulverung darf nur gelinde Wärme angewendet werden, da sie sonst leicht gelb wird. Überhaupt ist das Trocknen sehr sorgfältig vorzunehmen, da die Wurzel leicht schimmelig und sauer wird. — Die von den Großhändlern verkaufte geschnittene Wurzel, die sich durch ihr glattes Aussehen auszeichnet, ist frisch geschnitten und dann getrocknet, wogegen die trocken geschnittene Wurzel viel faseriger ist, dafür aber in kürzerer Zeit einen besseren Auszug, als die frisch geschnittene, gibt. Es sei daran erinnert, daß das Decoctum Althaeae kalt zu bereiten ist. Es gibt daher mit Jodlösung keine Blaufärbung, da Stärke nicht gelöst wurde, mit Ammoniakflüssigkeit färbt es sich gelb.

**Anwendung.** Eibischwurzel dient wegen ihres Schleimgehaltes in Mazerationen und in Form von Sirupus Althaeae als Hustenmittel und in Pulverform als Pillenkonstituens. Das Infus wird auch gern als Vehikel für andere Arzneistoffe und äußerlich zu Mundspülungen, Gurgelwässern usw. verwendet, ähnlich wie früher der Kamillentee.

## Radix Angelicae — Angelikawurzel.

**Syn.:** Engelwurzel (Engelsüßwurzel ist das Rhizom von *Polypodium vulgare* L.).

Die getrockneten Wurzelstöcke und Wurzeln von *Archangelica officinalis Hoffmann*. Der Wurzelstock ist gewöhnlich der Länge nach durchschnitten; die Wurzeln sind bisweilen zu einem Kopfe verflochten.

Der kurze, bis 5 cm dicke, durch Blattreste kurz beschöpfte Wurzelstock ist fein geringelt. Die zahlreichen, bis 1 cm dicken und bis 30 cm langen Wurzeln sind längsfurchtig, querhöckerig und von der gleichen braungrauen bis rötlichen Farbe wie der Wurzelstock.

Angelikawurzel ist leicht schneidbar und bricht, scharf getrocknet, glatt.

Angelikawurzel riecht stark würzig und schmeckt scharf würzig und bitter.

Die schmutzigweiße Rinde, deren Breite höchstens den Durchmesser des hellgelbgrauen, grobstrahlig gestreiften Holzkörpers erreicht, ist von einer kräftigen, dünnwandigen Korkschicht bedeckt, durch große Luftlücken in den äußeren Teilen fast schwammig, im wesentlichen aus stärkeführendem Parenchym aufgebaut und enthält zahlreiche, schon mit bloßem Auge sichtbare, strahlig angeordnete, schizogene Sekretgänge, deren Durchmesser, bis 200  $\mu$  groß, meist den der Gefäße übertrifft. Ihr Sekret ist bräunlich-gelb. Der Holzkörper, dem Sekretgänge fehlen, enthält in stärkeführendem Parenchym zahlreiche, bis 70  $\mu$  weite, verholzte Gefäße und, wie die Rinde, als mechanisches Gewebe Gruppen nicht verholzter Erbsenfaser. Die Stärkekörner sind nur 2 bis 4  $\mu$  groß und häufig zu vielen zusammengesetzt. Der Wurzelstock unterscheidet sich von den Wurzeln nur durch das große, innerhalb des Holzringes liegende, stärkeführende Mart.

Angelikawurzelpulver ist braun und gekennzeichnet durch stärkehaltiges, dünnwandiges Parenchym, Stärke, Bruchstücke von Treppen- und Kegelgefäßen, Korkfetzen, Erbsenfaserstränge und winzige Sekretkügelchen.

Angelikawurzelpulver darf Stärke über 5  $\mu$  Durchmesser und verholzte mechanische Elemente nicht enthalten.

1 g Angelikawurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,14 g Rückstand hinterlassen.

Die anatomische Beschreibung wurde wesentlich erweitert. Die Pulverbeschreibung und Pulverprüfung sowie die Aschenbestimmung wurde neu aufgenommen.

Eine Bestimmung des ätherischen Öls wurde nicht aufgenommen.

Die anatomische Beschreibung wurde wesentlich erweitert. Die Pulverbeschreibung und Pulverprüfung sowie die Aschenbestimmung wurde neu aufgenommen. Eine Bestimmung des ätherischen Öls wurde nicht aufgenommen.

**Geschichtliches.** Die Angelika wird im Norden seit uralten Zeiten medizinisch, als Speise und als Gewürz verwendet. Die früher eifrig betriebene Kultur scheint im Norden aufgehört zu haben. — In Deutschland ist ihre Anwendung und Kultur vor dem 16. Jahrhundert nicht nachzuweisen. Besonderen Ruf hatte die von den Karthäusern in Freiburg i. B. gezogene Wurzel.

**Abstammung.** *Archangelica officinalis* Hoffmann (*Angelica officinalis* Moench, *Archangelica sativa* Bess., *Angelica archangelica* L.), Familie der Umbelliferae-Feucedaneae, Abt. der Angelicinae ist ein 2-jähriges, bis 2 m hohes Kraut, mit stielrundem, gerilltem, hohlem, nach oben ästigem Stengel. Blätter kahl, unterseits blaugrün, die unteren, sehr großen 2—3-fach, die oberen einfach fiederteilig, die Abschnitte stachelspitzig gesägt, die Scheiden groß, bauchig. Hülle 1 blättrig oder fehlend, Hüllchen aus wenigen borstenartigen Blättchen bestehend. Blüten weiß. Frucht auf jeder Fruchthälfte 20striemig. Samen lose, nicht an der Fruchtschale haftend. Vom nordöstlichen Deutschland nördlich bis Island, östlich bis Kamtschatka und Unalaska in

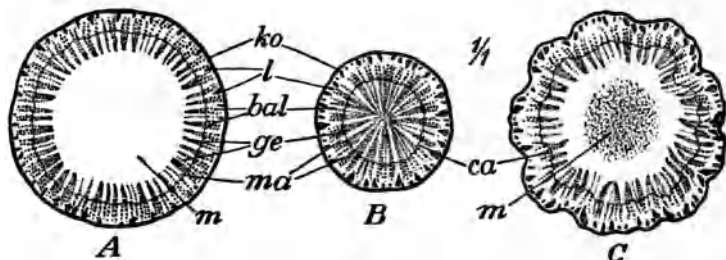


Abb. 38. Radix Angelicae, Lupenbild. A Querschnitt durch ein frisches Rhizom, B Querschnitt durch eine frische Wurzel, C durch ein trockenes Rhizom; ko Kork, l Luftlücken, bal Sekretgänge, ge Gefäßreihen, ma Markstrahlen, m Mark, ca Kambium. (Gilg.)

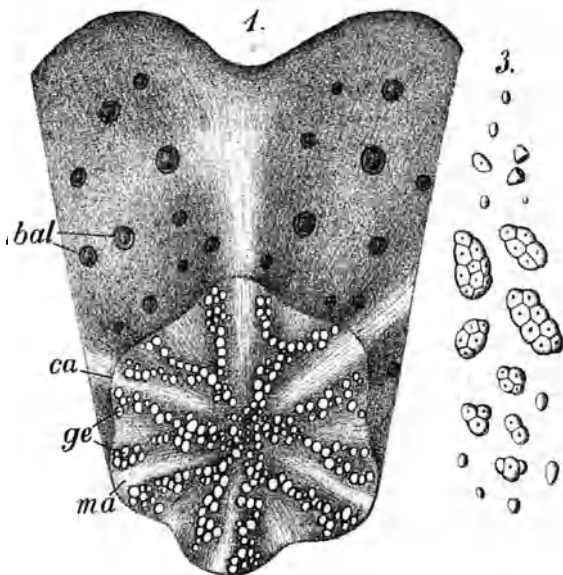


Abb. 39. Radix Angelicae. 1 Querschnitt durch eine frische Wurzel. Vergr.  $^{200}/_1$ . bal Sekretgänge, ca Kambiumring, ge Gefäße, ma Markstrahlen. 3 Stärkekörner, meist zusammengesetzt. Vergr.  $^{300}/_1$ . (Gilg.)

verschiedenen Formen (*Archangelica litoralis* und *Archangelica norvegica*) verbreitet. In Deutschland bei Kölleda, Schneeberg, Schweinfurt, Jenalöbnitz, im Erz- und Riesengebirge kultiviert.

**Beschreibung.** Bei der nordischen Angelika bleibt die Wurzel einfach, erreicht aber eine erhebliche Dicke; bei der deutschen, von kultivierten Pflanzen stammenden Ware bleibt die Hauptwurzel im Wachstum zurück, oder, wo sie vorhanden ist, verzweigt sie sich reichlich. Meist besteht die Droge aus dem kurzen Rhizom, an dessen oberem Ende noch junge Blätter, Knospen und Blattreste sitzen, sowie zahlreichen Nebenwurzeln. Die Nebenwurzeln sind von den Händlern oft zu einem Zopf zusammengeflochten. Unter der Lupe (Abb. 38) erscheint der Querschnitt deutlich radial gestreift; man erkennt den ansehnlichen, gelb oder grau gefärbten Holzkörper und in der Rinde die Sekretbehälter mit gelbrötlichem Inhalte.

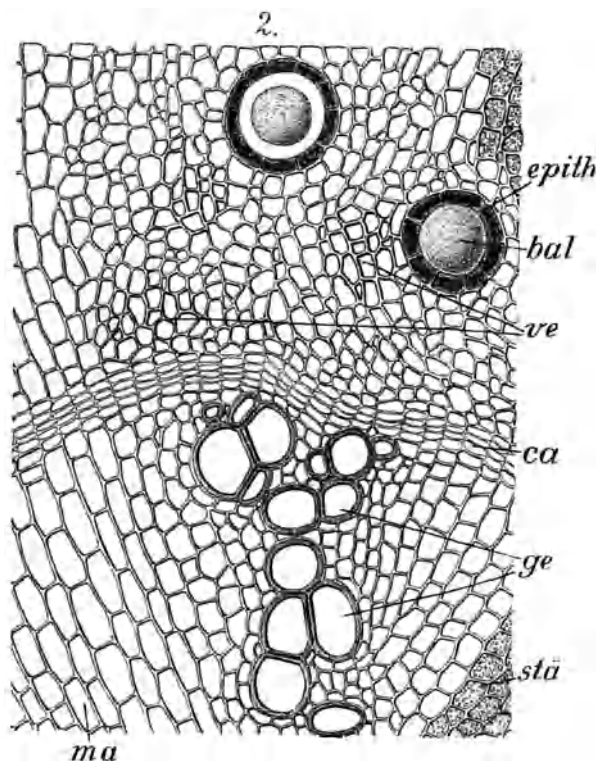


Abb. 40. Radix Angelicae. Querschnitt durch eine Wurzel. *bal* Sekretgänge, *epith* Epithel dieser, *ve* Gruppen von mehr oder weniger stark verdickten Ersatzfasern in der sekundären Rinde, *ca* Kambiumring, *ge* Gefäße, *stä* Stärkeinhalt einiger Zellen gezeichnet, sonst weglassen. Vergr. 100/. (Gilg.)

oberen Partien der Hauptwurzel, ein sehr umfangreiches dagegen in der Rhizom. Die Wurzeln sind in ihrer primären Anlage nach den Untersuchungen von Holfert (Arch. Pharm. 1889) diarch.

**Pulver.** Die Hauptmenge des Pulvers bilden Parenchymfetzen, aus dünnwandigen, stärkeführenden Zellen bestehend, sowie freiliegende Stärke; bezeichnend sind ferner einzeln liegende oder zu Strängen vereinigte Ersatzfasern, Gefäßbruchstücke (treppenförmig oder netzförmig verdickt), Korkfetzen.

**Bestandteile.** Die trockene Wurzel gibt bei der Destillation 0,35—1,0 Prozent, die frische 0,2—0,4 Prozent ätherisches Öl. (Siehe den Artikel Oleum Angelicae.) Ferner sind in der Droge enthalten 6 Prozent Harz,  $\frac{1}{3}$  Prozent Angelikasäure  $C_4H_7COOH$ , Hydrokarotin  $C_{18}H_{30}O$  (Buchners „Angelizin“), Rohrzucker, sowie Baldriansäure und Essigsäure usw. Der Aschengehalt beträgt gewöhnlich nicht über 8 Prozent.

Als Verwechslungen wären zu nennen:

Radix Levistici mit Sekretbehältern, die viel enger und etwa so weit wie die Gefäße sind (s. d.). — Radix Angelicae silvestris, die kleiner, dünner, holziger und von weniger angenehmem und gewürzhaftem Geruche ist.

Unter dem Mikroskop erkennt man innerhalb des dünnen Periderms, das sich aus Schichten dünnwandiger Korkzellen und etwas kollenchymatisch verdickter Phellogenzellen zusammensetzt, die oft mit Luftlücken versehene Rinde (Abb. 39 und 40).

Sie wird durch die ziemlich breiten, aus radial gestreckten Zellen bestehenden Markstrahlen in die einzelnen keilartigen Rindenstränge getrennt, die im wesentlichen aus Rindenparenchym und spärlicheren Siebteilchen bestehen. In den Rindensträngen liegen die bis  $200 \mu$  im Durchmesser haltenden, meist in radialen Reihen angeordneten, schizogenen Sekretbehälter. Sie sind inwendig mit zartem Epithel ausgekleidet und oft von einer Schicht etwas dickwandiger Parenchymzellen umgeben. Ihr Inhalt besteht aus ätherischem Öl und Harz. Das ziemlich deutliche Kambium trennt die Rinde vom Holzkörper. Der letztere wird von den meist in Gruppen beieinander liegenden,  $60\text{--}70 \mu$  weiten, mit spaltenförmigen Tüpfeln versehenen Gefäßen und den Holzfasern (Ersatzfasern) gebildet. (Abb. 40). Ein Mark findet sich nur in den

**Aufbewahrung.** Die Angelikawurzel ist hygroskopisch und in hohem Maße dem Insektenfraße (durch kleine Käfer [*Anobium*]) ausgesetzt. Sie ist daher bei gelinder Wärme gut auszutrocknen und in dicht verschlossenen Gefäßen von Blech aufzubewahren. Feines Pulver bewahrt man in geringer Menge in Glasflaschen mit Korkstopfen auf.

**Anwendung.** Angelikawurzel findet hauptsächlich in der Tierheilkunde Anwendung. Früher diente sie als Tonikum und Stomachikum auch in der Humanmedizin. Große Mengen werden in der Likörfabrikation verbraucht.

## Radix Colombo — Kolombowurzel.

Die in frischem Zustand in Querscheiben zerschnittenen, getrockneten, verdickten Teile der Wurzeln von *Jatrorrhiza palmata* (Lamarck) Miers.

Die Scheiben sind spröde, rundlich oder oval, 3 bis 8 cm breit, 0,5 bis 2 cm dick, am Rande graubräunlich oder gelbbraun, runzelig, auf der Schnittfläche graugelb, in der Nähe des Randes zitronengelb. Der mittlere Teil der Scheiben ist auf beiden Seiten eingesunken, der Randwulst durch die dunkle Kambiumlinie in 2 Abschnitte geteilt. Nur in der Nähe des Kambiums sind die Scheiben strahlig. Kolombowurzel säubt beim Zerbrechen; der Bruch ist kurz, mehlig.

Kolombowurzel riecht schwach und schmeckt bitter und etwas schleimig.

Der dünnwandige Kork ist vielschichtig. In der Nähe der Korkschicht liegen meist zahlreiche, ungleich verdickte, getüpfelte, verholzte, gelbe, sich mit 70prozentiger Schwefelsäure leuchtend grün färbende Steinzellen, die zum Teil Einzelkristalle, aber auch kristallinische Klumpen oder Kristallhaufen von Kalziumoxalat enthalten. Prismen- und nadelartige, selten zu Drüsen vereinigte Kalziumoxalatkristalle kommen auch in dem übrigen Teile der Rinde und im Holzkörper vor. In diesem, der wie die Rinde der Hauptmasse nach aus Parenchym besteht, bilden turzgliedrige, von hochgetüpfelten Tracheiden, neßig verdickten GEFÄßFAERN und spärlichen Fasern umgebene Netzgefäße unregelmäßige, von Parenchym unterbrochene Radialreihen. Das Parenchym enthält zahlreiche, meist einfache, kugelige, eiförmige oder keulenförmige, konzentrisch oder exzentrisch geschichtete, gewöhnlich 25 bis 50  $\mu$ , selten über 80  $\mu$  große Stärkekörner, die häufig einen mehrstrahligen Spalt besitzen; daneben kommen Kleinkörner von gewöhnlich nur 10 bis 15  $\mu$  Größe vor.

Kolombowurzelpulver ist gelb und gekennzeichnet durch seinen großen Reichtum an Stärkekörnern der oben beschriebenen Form, durch dünnwandiges Parenchym und wenig dünnwandigen Kork, wenige verholzte Gefäße, Steinzellen und Fasern und durch die sich mit 70prozentiger Schwefelsäure leuchtend grün färbenden Steinzellen.

Bei der Mikrosublimation erhält man neben dunkelbraunen Massen nur ganz schwach gelblich gefärbte Sublimationströpfchen, aus denen sich nach einiger Zeit sehr zahlreiche, kleine, fast farblose Kristalle abscheiden.

1 g Kolombowurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,09 g Rückstand hinterlassen.

Bei der anatomischen Beschreibung wurde die Grünfärbung mit 70prozentiger Schwefelsäure aufgeführt. Die verschiedenen Kalziumoxalatformen der Rinde und des Holzkörpers werden beschrieben. Neu aufgenommen ist die Mikrosublimation, die Pulverbeschreibung und die Bestimmung des Aschengehaltes.

**Geschichtliches.** Der Name der Droge hat mit der Stadt Colombo auf Ceylon nichts zu tun, sondern rührt von dem Worte *Kalumb* her, womit die Eingeborenen in der Heimat der Pflanze die Droge bezeichnen. Sie scheint vor dem Ende des 17. Jahrhunderts in Europa nicht bekannt geworden zu sein.

**Abstammung.** *Jatrorrhiza palmata* (Lamarck) Miers (syn.: *Cocculus palmatus* D. C., *Menispermum palmatum* Lam., *Jatrorrhiza calumba* Miers), Familie der *Menispermaceae*, Abt. der *Tinosporeae*, ist ein 2häusiger, windender Strauch mit bis 30 cm im Durchmesser haltenden, langgestielten Laubblättern, die einen herzförmigen Grund und 5—7lappige Spreiten haben. Die Blüten sind blaßgrün und an der männlichen Pflanze zu über 30 cm langen Blütenständen angeordnet. Einheimisch in den Wäldern der afrikanischen Ostküste etwa von 12—19° südlicher Breite. Auf den Inseln Ibo und Mozambique wird die Pflanze auch kultiviert, sonst wird die Droge von wildwachsenden Exemplaren gesammelt.

Sie kommt in Ballen von 50 Kilo direkt nach Hamburg und London oder über Bombay und andere indische Häfen in den Handel.

**Beschreibung.** Die Pflanze trägt an dem unteren, etwas verdickten Ende der Achse Wurzeln, die in ihrem oberen Teile bis auf 30 cm Länge angeschwollen sind. Querscheiben dieses oberen, angeschwollenen Teiles bilden die Droge. Sie können bis 8 cm Durchmesser erreichen.

Seltener sind Längsviertel der verdickten Wurzeln. Die Außenseite der Scheiben ist grob längsrundlich und von brauner Farbe; beide Querseiten sind infolge des Austrocknens eingesunken und lassen nicht selten die grobfaserigen Gefäßbündel hervortreten; ihre Farbe ist ein schmutziges Gelb.

Auf einem geglätteten Stück erkennt man mit der Lupe die  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{8}$  des Durchmessers betragende gelbe Rinde, die außen von einer papierdünnen braunen Schicht bedeckt und nach innen durch die dünne, ebenfalls braungefärbte Kambiumschicht vom Holze getrennt ist. In den an das Kambium grenzenden Partien der Rinde und des Holzes er-

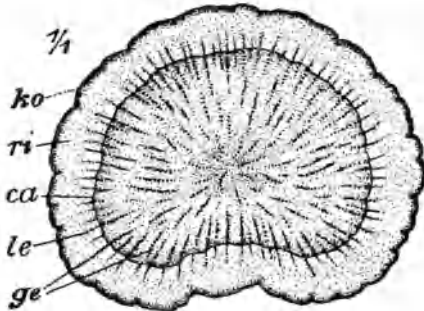


Abb. 41. Radix Colombo. Querschnitt durch die Wurzel ( $\frac{1}{4}$ ). *ko* Kork, *ri* Rinde, *ca* Kambiumring, *le* Siebröhrenpartien, *ge* Gefäße. (Gilg.)

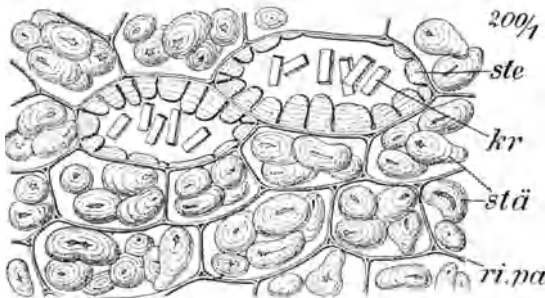


Abb. 42. Radix Colombo. Partie aus dem Parenchym der primären Rinde (*ri.pa*) mit Steinzellen (*ste*), letztere mit Einzelkristallen (*kr*). Parenchymzellen dicht mit verschieden gestalteten Stärkekörnern (*stä*) gefüllt. Vergr.  $200 \times$ . (Gilg.)

kennt man dünne, dunkle, radiale Strahlen, die sich in Rinde und Holz erstrecken (Abb. 41). — Das Arzneibuch gibt eine so ausführliche Schilderung des mikroskopischen Baues, daß sie hier nur durch Beigabe der Abb. 42 und 43 ergänzt zu werden braucht.

**Pulver.** Für das gelbe, geruchlose Pulver sind besonders charakteristisch: reichliche Parenchymetzen mit dem auffallenden Stärkeinhalt, frei liegende Stärke, Steinzellen mit den Kristallen und ungleichmäßig verdickter Wandung von intensiv gelber Farbe, Gefäße und Bruchstücke solcher, von dunkelgelber Farbe, auffallend durch ihre kurzen Glieder und breiten Tüpfel, spärliche Fasern, gelegentlich noch den Gefäßen anhängend. Außerdem kann zum Beweise der Identität

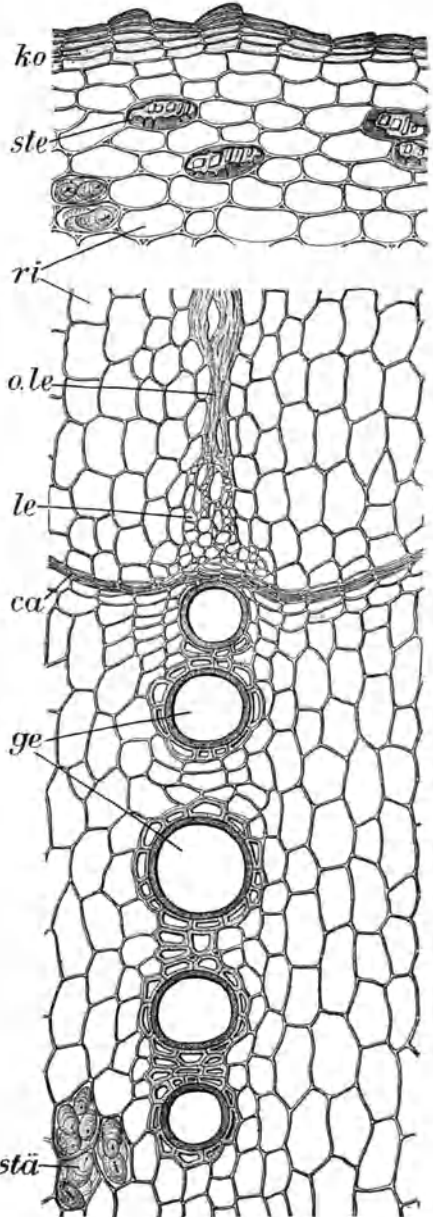


Abb. 43. Radix Colombo, Querschnitt. *ko* Kork, *ste* Steinzellen mit Einzelkristallen, *ri* Rinde (ein großer Teil der Rinde ist nicht gezeichnet), *o.le* obliteriertes Siebgewebe, sog. Keratenchym, *le* funktionfähiges Siebgewebe, *ca* Kambium, *ge* Gefäße, *stä* stärkeführende Parenchymzellen (in den übrigen Parenchymzellen ist die Stärke nicht gezeichnet). Vergr.  $60 \times$ . (Gilg.)



die intensiv grüne Färbung dienen, welche die Steinzellen, in etwas geringerem Grade auch die Gefäße, mit 70 Proz. Schwefelsäure annehmen. Dies ist eine Verholzungsreaktion, die gerade bei Rad. Colombo besonders schön in Erscheinung tritt.

Bei der Mikrosublimation entstehen aus gelben und braunen Tropfen bestehende Sublimata, von denen die heller gefärbten nach einiger Zeit kleine, fast farblose Kriställchen enthalten.

**Bestandteile.** Die Droge enthält 3 Alkaloide, Jatrorrhizin, Kolumbamin und Palmatin, die dem Berberin nahe verwandt sind. Alle drei sind quaternäre Ammoniumbasen, Jatrorrhizin  $C_{20}H_{26}NO_5$  weist 2 OH- und 3 Oxymethylgruppen auf, Kolumbamin  $C_{21}H_{22}NO_5OH$  ist Jatrorrhizinmethyläther. Palmatin hat die Formel  $C_{21}H_{24}NO_5OH$ , es enthält 4 Methoxylgruppen. Die Verbindungen der drei Alkaloide haben gelbe Farbe. Der Gesamtalkaloidgehalt beträgt etwa 2—3 Prozent. Ferner sind in Radix Colombo enthalten:

Kolumbin  $C_{21}H_{24}O_7$ , ein in Wasser schwer löslicher, kristallinischer Bitterstoff; in der Rinde zu 0,98 Prozent, im Holz zu 1,38 Prozent enthalten. F. P. 182°. Aus Kolumbin entsteht durch Hydrolyse Kolumbosäure  $C_{14}H_{16}O_5$ , ein strohgelbes, sauer reagierendes, in Wasser unlösliches, bitter schmeckendes Pulver, das in der Droge jedoch nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, vorgebildet ist.

Endlich fand man noch einen zweiten Bitterstoff, Chasmantherin, F. P. 246°, der nicht genauer charakterisiert erscheint. Die Droge enthält weiter geringe Mengen eines ätherischen Öles, viel Stärke sowie reichlich Kaliumnitrat. Aschengehalt bis 9 Prozent.

**Verwechslungen und Verfälschungen.** Die sogenannte amerikanische Kolombowurzel von *Frasera carolinensis* Walt. (*Gentianaceae*) ist fahlgelb, auf dem Querschnitt fehlt die Streifung und sie ist ganz frei von Stärke, enthält aber dafür Gerbsäure, die der Kolombowurzel fehlt.

Radix Bryoniae ist weiß oder hellbraun, in konzentrische Schichten und radiale Spalten zerklüftet.

Kolomboholz von *Coccoloba fenestratum* Colebrooke ist an der charakteristischen Holzstruktur leicht zu erkennen.

**Anwendung.** Die Kolombowurzel wird wegen ihres Gehaltes an Bitterstoff und Stärke gleichzeitig als Amarum und Mucilaginosum und kommt zur Verwendung gegen chronische Darmkatarrhe und Durchfälle.

## Radix Gentianae — Enzianwurzel.

Syn.: Rad. Gentianae rubra.

Die schnell getrockneten Wurzeln und mehrköpfigen Wurzelstöcke von Gentiana-Arten, hauptsächlich von *Gentiana lutea* Linné, daneben auch von *Gentiana pannonica* Scopoli, *Gentiana purpurea* Linné und *Gentiana punctata* Linné.

Enzianwurzel der erstgenannten Art ist gelbbraun, 20 bis 60 cm lang, oben 2 bis 4 cm dick; Enzianwurzel der anderen Arten ist von hellerer Farbe und ist dünner. Der Wurzelstock ist bisweilen durch Blatt- und Stengelreste beschnitten und geringelt, die wenig verzweigten Wurzeln sind längsfurchig. Beide sind bisweilen der Länge nach gespalten, brechen leicht und glatt, nicht faserig und nicht mehlig. Die Querbruchfläche ist fast gleichmäßig gelblich bis hellbraun. Enzianwurzel ist hart; in Wasser quellen die Stücke stark und werden zähe und biegsam.

Enzianwurzel riecht eigenartig und schmeckt anfangs süß, dann stark und anhaltend bitter.

Auf dem Querschnitt sind Wurzeln und Wurzelstöcke, die nahezu den gleichen Bau zeigen, in der Nähe des dunkleren Kambiums un deutlich strahlig. Der Rork besteht aus einer wenige Zellen breiten Schicht. Die höchstens 2 bis 3 mm dicke Rinde weist oft im äußeren Teile Lücken auf. Der hauptsächlich aus Parenchym bestehende Holzkörper enthält neben vereinzelt oder zu weniggliedrigen Gruppen vereinigt Nessel- und Treppengefäßen auch Siebröhrenbündel. Die Gewebe der Enzianwurzel sind frei von Fasern; dagegen finden sich Fasern innerhalb der Blütenproknarben. Das Parenchym, dessen Wände stark quellbar sind, enthält neben gelblichen, in Wasser fast völlig löslichen Massen ölartige Tröpfchen und vereinzelte Kaliumoxalatkrystalle in Form winziger Nadeln, kleiner Tafelchen oder Prismen, selten etwas größerer Oktaeder. Stärke ist selten zu beobachten.

Enzianwurzelpulver ist braungelb und gekennzeichnet durch die gleichmäßigen Parenchymzellen, die Bruchstücke der Gefäße, spärliche Rorkzellen und sehr selten durch Fasern sowie durch die Kaliumoxalatkrystalle.

Enzianwurzelpulver darf feinkörnige Stärke nur in sehr geringer Menge, über  $20 \mu$  große Stärkekörner überhaupt nicht enthalten; Steinzellen müssen fehlen (Kofosnußschalen, Rumex-Wurzeln, oberirdische Teile der Stammpflanze usw.).

Bei der Mikrosublimation muß ein farbloses Sublimat entstehen, das sich in einem Tröpfchen Kalilauge nicht mit roter Färbung lösen darf (Rumex-Wurzeln).

Wird 1 g grob gepulverte Enzianwurzel zweimal je 1 Stunde lang mit je 25 ccm verdünntem Weingeist durch Erwärmen am Rückflußfühler ausgezogen, so müssen die vereinigten Filtrate nach dem Abdampfen und Trocknen bei  $100^\circ$  mindestens 0,33 g Rückstand hinterlassen (fermentierte Wurzeln).

1 g Enzianwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,05 g Rückstand hinterlassen.

Die Wurzeln werden jetzt zutreffender als längsfurchig bezeichnet. Hervorgehoben wird, daß Enzianwurzel hart ist. Gegenüber dem anfangs süßen Geschmack wird jetzt besonders betont, daß der bittere Geschmack sehr lange anhält. In der anatomischen Beschreibung wurden Angaben über den Kork gebracht und das Vorkommen von Fasern innerhalb der Blütenprofnarben erwähnt. Die Kalziumoxalatformen wurden genauer gekennzeichnet. Die Pulverbeschreibung wurde ergänzt; ferner wurde eine Reinheitsprüfung des Pulvers aufgenommen. Neu sind ferner die Mikrosublimation, die Extraktbestimmung zur Prüfung auf fermentierte Wurzeln und endlich die Aschenbestimmung.

**Geschichtliches.** Die Enzianwurzel wurde schon von den Alten medizinisch verwendet. In früherer Zeit stand ihre Verwendung als Wurm- und Fiebermittel im Vordergrund; daneben wurde sie, wie jetzt die Laminariastifte, zur Erweiterung von Wunden als Quellmittel benutzt.

**Abstammung.** Sämtliche vom Arzneibuch als Stammpflanzen aufgeführten Arten gehören in der Gattung *Gentiana* zur Abteilung *Coelanthae* mit kurzer Kronröhre und fast radförmigem Saum oder mit keulenförmiger Kronröhre und glockigem Saum (Familie der *Gentianaceae*).

*Gentiana lutea* L., der gelbe Enzian, mit bis 1,5 m hohem, einfachem Stengel. Die unteren Blätter handbreit und

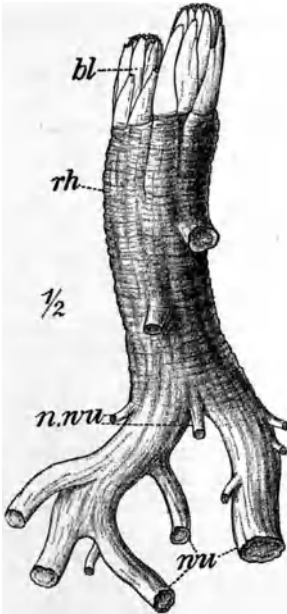


Abb. 44. *Radix Gentianae*. *b* Reste des Blattschopfs, *rh* Rhizomteil, *wu* Hauptwurzeln, *n.wu* Nebenwurzeln ( $\frac{1}{2}$ ). (Gillg.)

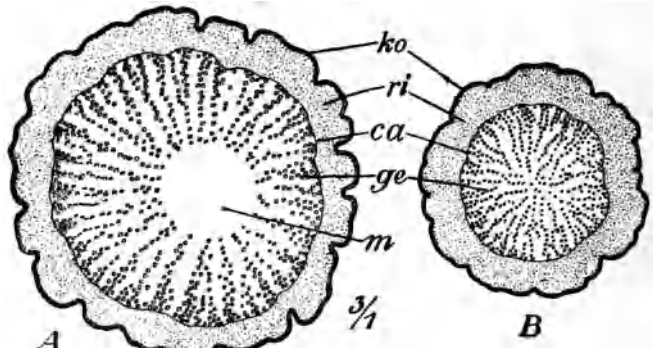


Abb. 45. *Radix Gentianae*, Lupenbild ( $\frac{1}{4}$ ). *A* Querschnitt durch einen Wurzelstock, *B* durch eine Wurzel, *ko* Kork, *ri* Rinde, *ca* Kambiumring, *ge* Gefäße des Holzkörpers, *m* Mark. (Gillg.)

über doppelt so lang, elliptisch, ganzrandig, in einen breiten Kiel verschmälert, die Spreite von 5 oder 7 am Grunde und an der Spitze zusammenlaufenden Längsrippen durchzogen. Nach oben werden die Blätter sitzend und gehen allmählich in die Hochblätter des Blütenstandes über. Die großen gelben Blüten sitzen, Scheinquirle bildend, in den Hochblattachseln und am Stammscheitel, so daß der Blütenstand endständig und unterbrochen erscheint. Die Blüten sind 5- oder 6zählig; die bis fast zum Grunde freien, länglich-lanzettlichen, einfarbig gelben oder mit 3 Reihen brauner Punkte gezeichneten Zipfel spreizen fast radförmig aus. Die häutigen Kelche spalten einseitig auf, so daß sie die Korolle scheidenscheidend umgeben. Heimisch auf den mittleren Höhen der Gebirge von Portugal bis zu den südlichen Donauländern, nördlich bis Thüringen gehend.

*Gentiana pannonica* Scop. Von der vorigen im wesentlichen durch die 6—7zähligen, dunkelpurpurnen, schwarzpunctierten Blüten und den gleichmäßig gezähnten, glockigen Kelch,

sowie die röhrig zusammenhängenden Staubbeutel unterschieden. Heimisch in den Karpathen, den Alpen und dem Böhmerwald.

*Gentiana purpurea* L. Weniger kräftig als *G. lutea*. Blüten meist 6zählig, Krone glockig, außen purpurrot, innen gelblich. Laubblätter meist 5nervig. Heimisch in den Karpathen, den Alpen und in Norwegen.

*Gentiana punctata* L. Kelch glockig, Blüten 6- oder 7zählig mit gelber, schwarzpunktierter Krone. Heimisch in den Karpathen, den Alpen und Sudeten.

**Beschreibung.** Das in frischem Zustande bis 4 cm dicke Rhizom treibt jährlich wenige in gekreuzter Stellung übereinander befindliche Laubblätter und nach 10—25 Jahren den Blüten-schaft. Ein 10 cm langes Rhizom kann über 25 Jahre alt sein. Die Droge besteht aus dem einfachen oder wenig verzweigten Rhizom und den ansehnlichen Nebenwurzeln, die die Hauptmasse ausmachen (Abb. 44). Die Wurzeln sind an der trockenen Droge unregelmäßig längsrundlich, die Rhizome quergeringelt und an den, an ihren Enden sitzenden Knospen und Stengelresten leicht zu erkennen. Die Droge ist außen rotbraun, innen gelblichbraun (vorsichtig getrocknete Wurzel ist innen fast weiß, wird aber nach längerer Zeit ebenfalls rot. Um die Rötung schneller herbeizuführen, schichten die Sammler die Wurzeln in Haufen, die sie festtreten und sich selbst überlassen; durch die dann eintretende Gärung wird die Rötung beschleunigt, gleichzeitig aber auch der Extraktgehalt verringert. Aus diesem Grunde schreibt das Arzneibuch vor, daß die Droge rasch getrocknet sein soll). Der Gewichtsverlust beim Trocknen beträgt etwa 70 Prozent. — Charakteristisch für die Droge ist der Umstand, daß sich das gesamte Gewebe mit Ausnahme von Kork und Gefäßen, bei Zusatz von Chlorzinkjod bläut, also aus reiner Zellulose besteht und ferner, daß die Wände der Parenchymzellen trotz Einweichens mehr oder weniger wellig verbogen bleiben.

Mechanische Zellen finden sich nicht in der Droge, dagegen finden sich Fasern innerhalb der Blütenproßnarben.

Stärke kommt nur gelegentlich und äußerst spärlich in winzigen Körnern vor.

Kristalle finden sich in der Form sehr kleiner, in der Größe untereinander sehr wechselnder, nadelförmiger Körper in den Parenchymzellen vor. Sie sind häufig schwer zu erkennen und am besten mit Hilfe des Polarisationsapparates aufzufinden.

Im übrigen ist die Beschreibung des Arzneibuchs so ausführlich und erschöpfend, daß sie hier nur durch die beigegebenen Abb. 45 und 46 ergänzt werden soll.

**Pulver.** Das bräunlich-gelbe oder braungelbe, feine Pulver (Sieb VI) besteht in der Hauptmenge aus fein vermahlenden Bruchstückchen der farblosen, ziemlich dickwandigen, manchmal deutlich getüpfelten Wände der Parenchymzellen, gelblichen bis bräunlichen Korkkrümmern, farblosen Bruchstückchen der Treppen- oder Netzgefäße oder häufig den Bruchstückchen ihrer Verdickungsleisten, massenhaften farblosen bis gelblichen Protoplasmakörnchen bzw. -klümpchen, sowie sehr kleinen (meist nur mit dem Polarisationsapparat nachweisbaren) Kalziumoxalat-

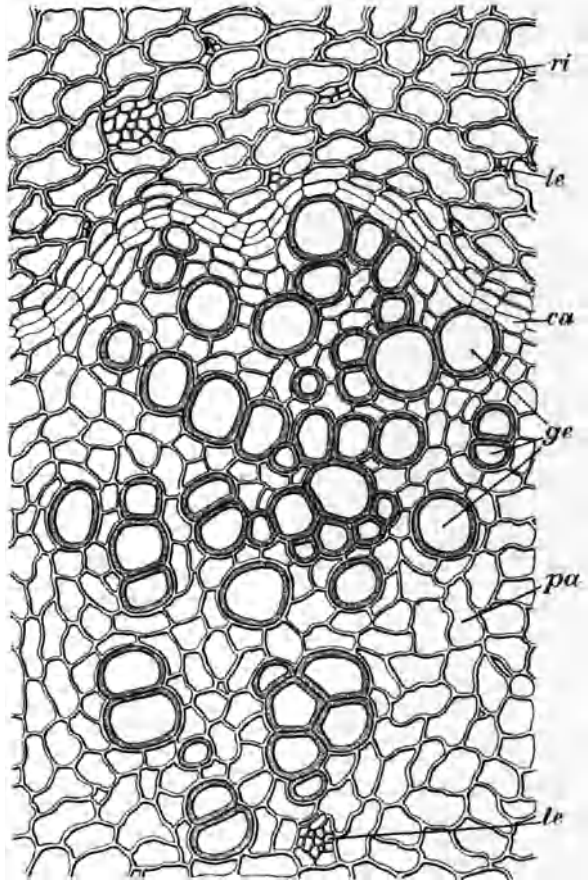


Abb. 46. Radix Gentianae, Querschnitt. *ri* Rindenparenchym, *le* Siebgruppen, *ca* Kambiumring, *ge* Gefäße, *pa* Holzparenchym, *le* Siebgruppen im Holzkörper. Vergr.  $\frac{175}{1}$ . (Gilg.)

kristallen. Verhältnismäßig spärlich sind ansehnliche Gewebefetzen mit gut erhaltenen Zellelementen. Weitaus die meisten von diesen bestehen aus mehr oder weniger kugeligen, seltener elliptischen oder rechteckigen, gestreckten Parenchymzellen mit ziemlich dicker, geschrumpfter, aber in Wasser rasch wieder ihre normale Gestalt annehmender und schwach quellender, hier und da getüpfelter Wandung und dichtem, körnigem, spärlich fettes Öl führendem, gelblichem bis fast gelbem Protoplasmahalt, in dem mit dem Polarisationsapparat massenhaft sehr kleine, aber in der Größe sehr stark wechselnde, nadelförmige Kriställchen nachgewiesen werden können; Stärke (transitorische Stärke!) kommt gelegentlich in sehr geringen Mengen in der Form winziger Körnchen vor, fehlt aber meist vollständig. Andere Elemente trifft man noch mehr oder weniger wohl erhalten in Pulver nur spärlich an: Korkbruchstücke, in der meist zu beobachtenden Flächenansicht aus gelblichen, gelbbraunen bis braunschwarzen, dünnwandigen, polygonalen Zellen bestehend; englumige oder weitleumige, farblose bis gelblich-bräunliche Gefäßbruchstücke mit meist treppenförmiger oder netzförmiger Wandverdickung; sehr dünnwandige Zellen mit charakteristischer Reihenlagerung aus dem Kambium und dem Siebgewebe.

Charakteristisch für das Pulver sind besonders die Trümmer und Fetzen des ziemlich dickwandigen Parenchyms mit seinem dichten, körnigen, fettes Öl und reichliche Kriställchen führenden Protoplasmahalt, sowie die bei Betrachtung unter dem Polarisationsapparat massenhaft zu beobachtenden nadelförmigen Kriställchen. Alle übrigen Elemente (Kork, Gefäße usw.) sind erst nach einem kürzeren oder längeren Suchen aufzufinden.

Stärke (außer gelegentlich in Spuren und winzigen Körnchen), Steinzellen, Fasern dürfen in der Droge nicht vorkommen (damit sind alle in Betracht kommenden Fälschungen sofort ausgeschlossen!).

Man untersucht das Pulver in Glycerinwasser, in Chloralhydratlösung, in Wasser nach Zusatz von reichlicher Jodkaliumlösung (Nachweis des Fehlens oder äußerst spärlichen Vorkommens winziger Stärkekörnchen!), in Alkanninlösung (die Tröpfchen des fetten Öls aus den Parenchymzellen werden gefärbt!) und in Chlorzinkjodlösung (alle Elemente des Pulvers, mit Ausnahme der sehr spärlichen Gefäßbruchstücke und Korkelemente, werden blau gefärbt, da sie unverholzt sind!).

**Bestandteile.** Den bitteren Geschmack verdankt die Enzianwurzel dem Gehalt an Glykosiden, deren wichtigstes Gentiopikrin (Enzianbitter)  $C_{18}H_{20}O_9$  ist. Es bildet farblose, stark bitter schmeckende Nadeln, die sich leicht in Wasser und verdünntem kaltem Alkohol, schwer in heißem absolutem Alkohol, in Äther gar nicht lösen. Es kristallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  und weist dann den F. P. 121—122° auf. Wasserfrei aus Alkohol kristallisiert schmilzt es bei 191°. Es ist linksdrehend. Konzentrierte Schwefelsäure gibt damit in der Kälte eine farblose Lösung, die beim Erhitzen karminrot wird und auf Wasserzusatz graue Flocken abscheidet. Bei der Hydrolyse zerfällt es in je 1 Mol. Glukose und Gentiogenin  $C_{10}H_{10}O_4$ . In der frischen Wurzel ist Gentiopikrin zu mehreren Prozenten enthalten, beim Trocknen, besonders bei der Fermentation verschwindet es zum größten Teil infolge der spaltend wirkenden, in der Wurzel enthaltenen Fermente. Bei vorsichtigem Trocknen an der Luft bleibt es jedoch erhalten. Das ebenfalls bitter schmeckende Gentiamarin ist in der frischen Wurzel nicht enthalten, sondern entsteht erst im Laufe der Aufarbeitung. Aus der frischen Droge wurde ferner noch Gentiin  $C_{25}H_{28}O_{14}$ , F. P. 274° isoliert, das mit Eisenchlorid eine schwärzlichgrüne Färbung gibt. Es zerfällt bei der Hydrolyse in Glukose, Xylose und ein dem Gentsin isomeres Genin.

Als weiterer Bestandteil der Radix Gentianae ist das Gentsin (Gentianin, Gentiansäure), Trioxyxanthonmonomethyläther zu nennen. Blaßgelbe, geschmacklose Nadeln der Formel  $C_{14}H_{10}O_5$ , F. P. 267°, in Wasser fast gar nicht, in Äther sehr schwer, etwas leichter in absolutem Alkohol, in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Zu  $\frac{1}{10}$  Prozent in der Droge enthalten. Ferner enthält sie 6 Prozent fettes Öl, Schleim und im frischen Zustande Rohrzucker, sowie eine andere Zuckerart, Gentianose, die als Reservestoff dient. Gentianose  $C_{18}H_{32}O_{16}$  ist rechtsdrehend, wird durch Hefe vergoren, reduziert aber Fehlingsche Lösung nicht. Bei der Hydrolyse entstehen Fruchtzucker (Lävulose) und Gentiobiase  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , die ebenfalls rechts dreht, bitter schmeckt und beim Kochen mit Säuren in Glukose übergeht. An Fermenten wurden u. a. Invertin und Emulsin in der Droge gefunden.

Der Aschengehalt soll 5 Prozent nicht übersteigen.

Die Wurzeln der übrigen vom Arzneibuch aufgeführten Gentiana-Arten weichen von der oben beschriebenen Wurzel der *Gentiana lutea* anatomisch gar nicht oder doch nur unbedeutend ab:

*Gentiana pannonica* Scop. hat eine kürzere, dünnere und etwas dunkler gefärbte Wurzel wie *lutea*, die weniger deutlich geringelt, im Querschnitt dichter und mit deutlichen Gefäßgruppen versehen ist.

*Gentiana purpurea* L. hat eine viel schwächere Wurzel, die oft 20—30 Achsen trägt. Sie ist innen dunkelbraun.

*Gentiana punctata* L. ist außen mehr dunkelgraubraun, innen mehr gelb.

**Verwechslungen und Verfälschungen.** Die Wurzel von *Gentiana asclepiadea* L., die wohl einmal mitgesammelt wird, ist mehr holzig, dünn und hat einen deutlich strahligen Holzkörper. Der Wurzelstock verläuft meist horizontal.

Enzianwurzel gehört neuerdings zu den am meisten und am dreitesten gefälschten Drogen. Schon bei der Einsammlung werden die Wurzeln anderer Pflanzen, besonders *Rumex*-Arten, mitgesammelt, und obgleich diese Wurzeln als Ganzdroge ganz anders aussehen als Enzianwurzeln, wird aus dem Gemisch das Enzianpulver hergestellt. Außerdem sind Substanzen als Zusätze oder Substitute in Enzianpulver gefunden worden, die gar nichts damit zu tun haben, z. B. Koniferennadeln (Nadelwaldstreu), Nußschalen, endlich sind irgendwelche anderen officinellen Wurzel drogen als Verwechslungen oder Zusätze im Enzianpulver beobachtet worden, wie Radix Belladonnae, Radix Bryoniae und Tubera Aconiti. Die gelegentlich vorkommenden Verwechslungen mit *Veratrum album* begegneten bisher nur Sammlern, die die Wurzel für eigenen Gebrauch (zur Schnapsbereitung) suchten. Wurzeln von *Rumex*, *Belladonna*, *Bryonia*, *Aconitum*, *Veratrum* verraten sich im Pulver durch 20  $\mu$  an Größe überschreitende, sehr reichliche Stärkekörner, Rumex-Wurzeln, Nußschalen durch zahlreiche Steinzellen, Koniferennadeln durch Spaltöffnungen in dickwandigen Epidermiszellen. Die häufigste Verfälschung ist Rumex. Sie wird auch mit Hilfe der Mikrosublimation nachgewiesen; die bei reiner Enzianwurzel farblosen Mikrosublimat werden bei Gegenwart von Rumex gelb und lösen sich in einem Tröpfchen Kalilauge mit roter Farbe statt farblos. Die Droge soll nicht fermentiert, sondern rasch getrocknet sein, weil beim Fermentationsprozeß nicht nur ihr Gehalt an indifferentem Zucker, sondern auch an wirksamem Glykosid sinkt. Man weist die ordnungsmäßige Beschaffenheit durch Extraktbestimmung nach. 1 g gepulverte Droge wird zweimal mit je 25 ccm verdünntem Weingeist je 1 Stunde unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade ausgezogen, die vereinigten Filtrate müssen nach dem Abdampfen und Trocknen bei 100° mindestens 0,33 g (= 33 Prozent) Trockenrückstand ergeben.

**Aufbewahrung.** Da die Droge etwas hygroskopisch ist, hat man sie in dichten Kästen an einem trockenen Orte aufzubewahren.

**Anwendung.** Enzianwurzel findet Anwendung als bitteres Magenmittel in Form von Pulvern Infusen und Pillenkonstituenten. Man bereitet daraus Extr. Gentianae und Tinct. Gentianae und verwendet sie zur Darstellung verschiedener Tinkturen, wie Tinct. Aloes comp., Tinct. amara und Tinct. Chinae comp. Enzian ist ferner ein viel gebrauchter Bestandteil in Magenlikören.

## Radix Ipecacuanhae — Brechwurzel.

Gehalt mindestens 1,99 Prozent Alkaloide, berechnet auf Emetin ( $C_{30}H_{44}O_4N_2$ , Mol.-Gew. 496,4).

Die getrockneten verdickten Wurzeln von *Uragoga ipecacuanha* (*Willdenow*) *Baillon*.

Brechwurzel ist hin und her gebogen, an den Enden verzüngt, gewöhnlich unverzweigt, bis 20 cm lang, aber meist in 5 bis 7 cm lange Stücke zerbrochen, nicht über 5 mm dick, durch Rißtiefe der Rinde, die sie mehr oder weniger umfassen, geringelt, fein längsgefurcht, graubraun. Die innen weißliche bis hellgraubraune Rinde ist ebenso dick oder dicker als der hellgelbe, harte, zähe, marklose Holzkörper. Sie löst sich leicht vom Holzkörper ab und bricht glatt.

Brechwurzel riecht schwach eigenartig und schmeckt widerlich und schwach bitter.

Die Rinde ist von einer braunen, aus dünnwandigen Zellen gebildeten Korfschicht bedeckt. Sie besteht neben den Siebröhren nur aus Parenchym, dessen Zellen nach innen an Größe abnehmen und teils Bündel von Raphiden, teils Stärke führen. Die Stärkekörner sind rundlich, einfach oder aus höchstens 7 Körnchen zusammengesetzt. Die Einzelkörner sind höchstens 24  $\mu$  groß, gewöhnlich jedoch wesentlich kleiner. Dickwandige Zellen kommen in der Rinde nicht vor. Der Holzkörper besteht aus stärkeführenden Ersatzfasern mit schräggestellten spaltenförmigen Tüpfeln, gefäßartigen Tracheiden mit runden, den Enden genäherten Löchern in der Seitenwand, gewöhnlichen Tracheiden, Fasern und stärkeführendem Holzparenchyme. Ausgeprägte Markstrahlen fehlen. Die Einzelstärkekörner des Holzkörpers haben nicht über 7  $\mu$ , die zusammengesetzten nicht über 10  $\mu$  Durchmesser.

Brechwurzelpulver ist hellgraugelb und gekennzeichnet durch Stärkekörner, Kalziummagnatraphiden, Stücker des Korfs, stärkeführende Ersatzfasern, mit Holzstüpfeln und an den abgestuften

Enden meist mit einem kreisrunden Loch versehen, gefäßartige Tracheiden, gewöhnliche Tracheiden und vereinzelt vorkommende Fasern.

Brechwurzel darf schlanke, glatte, mit Mark versehene Stücke (Wurzelstöcke der Stammpflanze) sowie heller oder auch dunkel gefärbte, nicht wulstig geringelte Wurzeln (fremde Beimengungen) nicht enthalten.

Brechwurzelpulver muß frei sein von Steinzellen (Wurzelstöcke), weiten, echten Gefäßen, Einzellkörnern von Stärke über  $25 \mu$  Durchmesser, Kalziumoxalatdrüsen und Farbstoffzellen (fremde Beimengungen).

1 g Brechwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,05 g Rückstand hinterlassen.

Gehaltsbestimmung. 2,5 g fein gepulverte Brechwurzel übergießt man in einem Arznei-



Abb. 47. *Uragoga ipecacuanha*. Ganze blühende Pflanze. (Baillon.)

In der anatomischen Beschreibung wurden die Maße für die Stärkekörner der Rinde und des Holzes einzeln angegeben, weil sich hierdurch ein besonderer Unterschied gegenüber der Karthagena-Ipekakuanha ergibt. Die Beschreibung des Pulvers wurde vervollständigt, die Prüfung des Pulvers auf Wurzelstöcke und fremde Beimengungen aufgenommen und eine Aschenbestimmung eingeführt. Neu aufgenommen ist der Nachweis des Emetins in der titrierten Lösung durch Oxydation mittels Kaliumchlorat.

**Geschichtliches.** Die früheste Nachricht über Ipekakuanha stammt aus dem Ende des 16. Jahrh., wo ein portugiesischer Mönch „Ipgecaya“ erwähnt. 1672 kam sie nach Paris in den Besitz des Apothekers Claquenelle, von wo aus sie besonders durch den Arzt Helvetius in die Heilkunde eingeführt wurde. In Deutschland ist sie seit dem Anfange des 18. Jahrh. bekannt.

**Abstammung.** *Uragoga ipecacuanha* (Willdenow) Baillon (Syn. *Psychotria ipecacuanha* Mueller Argovensis, *Cephaelis ipecacuanha* Willdenow, *Callicocca ipecacuanha* Brotero), Familie der Rubiaceae, Unterf. der Coffeoidae, ist eine bis 40 cm hohe, halbstrauchige Pflanze mit knotig-gegliedertem, kriechendem Stämmchen, das unterwärts oft holzig, nach oben krautig

Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine halbe Stunde lang stehen. Nach Zusatz von 2 cem Wasser schüttelt man die Mischung noch so lange, bis sich die ätherische Schicht vollständig geklärt hat, gießt 20 g der klaren Lösung (= 2 g Brechwurzel) durch ein Wattebäuschchen in ein Kölbchen, destilliert den Ather ab und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Athergeruchs. Nachdem man den Rückstand in 1 cem Weingeist gelöst hat, gibt man 5 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und 5 cem Wasser in das Kölbchen, fügt 2 Tropfen Methylrotlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlage. Hierzu dürfen höchstens 3,40 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 1,60 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 1,99 Prozent Alkaloiden entspricht (1 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,02482 g Alkaloide, berechnet auf Emetin, Methylrot als Indikator).

Gibt man zu 5 cem der titrierten Flüssigkeit einige kleine Kristalle Kaliumchlorat und erwärmt vorsichtig, so färbt sich die Mischung orangegelb.

#### Vorsichtig aufzubewahren.

Es wurde wieder nur die Rio-Ipekakuanha zugelassen, obwohl vom Großhandel wiederholt darauf hingewiesen wurde, daß die Karthagena-Ipekakuanha keinen nennenswerten Unterschied im Alkaloidgehalt zeigt.

ist. Die Blätter sind eiförmig, kurzgestielt, am Rande und oberseits borstig behaart. Die paarig verschmolzenen Nebenblätter sind oberwärts fransig gespalten. Blütenstand kopfig, meist einzeln endständig, von 2 dekussierten, weichhaarigen Paaren von Hochblättern umhüllt, mit bis 20 weißen sitzenden Blüten. (Diese Art des Blütenstandes ist für die Gattung *Uragoga* charakteristisch.) Die Steinfrüchte sind fleischig, schwarz violett (Abb. 47). Heimisch in Brasilien, hauptsächlich zwischen 8 und 22° s. Br., besonders in den Provinzen Pará, Maranhao, Pernambuco, Bahia, Espiritu Santo, Minas geraes, Matto grosso, Rio de Janeiro und Sao Paulo. Die beliebteste Sorte wird in Matto grosso von 14—16° s. Br. gesammelt. Die Droge wird meist von wildwachsenden Pflanzen gewonnen, indem die gesellig wachsenden Pflanzen mit den Wurzeln ausgezogen werden, wobei die Sammler Sorge tragen, ein Stückchen der Wurzel im Boden zu lassen, das Adventivknospen treibt, aus denen sich nach 3—4 Jahren die Pflanze dann erneuert hat. Die Pflanze wird in ihrer Heimat auch vielfach kultiviert. Die Droge wird vorsichtig an der Sonne getrocknet, wobei man sie sogar während der Nacht vor dem Tau schützt. Ist sie trocken, so schüttelt man auf einem Sieb die anhängende Erde von ihr ab und packt sie in Seronen (s. *Cort. Chinae*). Die Wurzel kommt dann auf einem oft mehrere Monate währenden Wege nach Rio de Janeiro, von wo sie verschifft wird, meist nach London oder direkt nach Hamburg.

Die Produktion in Matto grosso betrug in früheren Jahren bis zu 300000 Arrobas à 14,7 Kilo. Sei es, daß die Droge in den ursprünglichen Erzeugungsgebieten seltener geworden ist, sei es, daß die Sammler in der Kautschukgewinnung lohnendere Beschäftigung fanden, jedenfalls ist die Produktion zurückgegangen, die Produktionsgebiete haben sich verschoben und die auf den Markt gelangende Ware enthält immer dünnere und schlechtere Wurzeln. Seit 1866 sind in Indien Kulturversuche mit der Pflanze gemacht worden, die von Erfolg gekrönt waren, so daß regelmäßig nicht unbeträchtliche Mengen ostindischer Ipekakuanha als Johore-Ipekakuanha nach Europa gelangen.

**Beschreibung.** Da die Pflanze kein eigentliches Rhizom besitzt, so entspringen die Nebenwurzeln, die die Droge bilden, aus der Basis des Stammes, teilweise auch, wenn der Stamm sich zur Erde gebogen hat, aus seinen Knoten. Eine Anzahl der Nebenwurzeln fängt an, in einiger Entfernung von der Ursprungsstelle sich zu verdicken, reichlich Stärke zu speichern und sich dann wieder zu verdünnen. Die ursprünglich zahlreich vorhandenen Anlagen der Wurzelzweige stellen, wenn die Wurzel anfängt sich zu verdicken, ihr Wachstum ein, und an diesen Stellen wächst das Parenchym der Rinde zu förmlichen Wülsten heran, die in ihrer großen Anzahl der Droge das geringelte Aussehen verleihen (Abb. 48, a und b). In den Furchen zwischen den

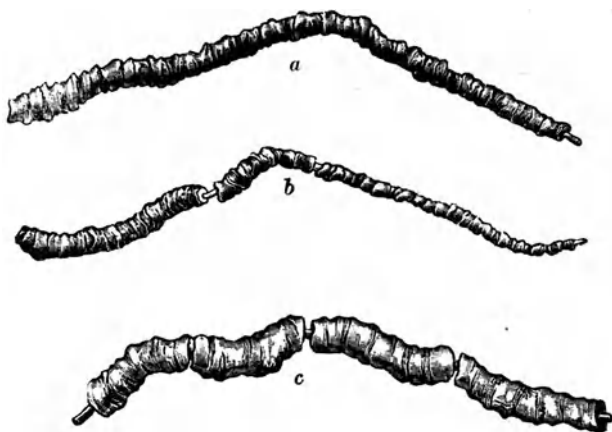


Abb. 48. Radix Ipecacuanhae. a, b Rio-Ipekakuanha, c Karthagena-Ipekakuanha.

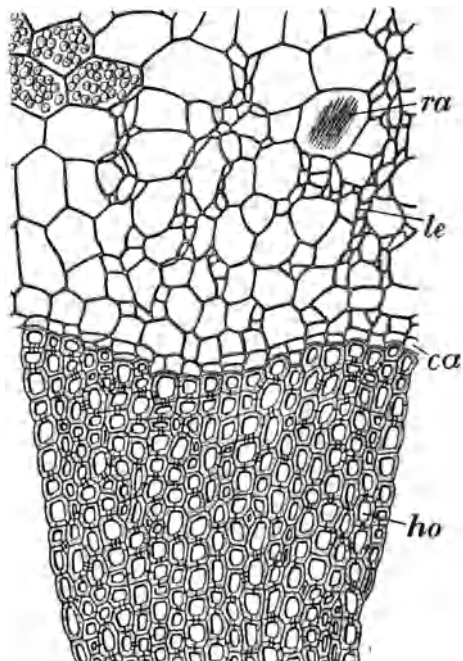


Abb. 49. Radix Ipecacuanhae. Querschnitt durch den inneren Teil der sekundären Rinde und den äußeren Teil des Holzkörpers. ra Raphidzellen, le Siebstränge, ca Kambiumring, ho Holzkörper. Vergr. 175/1. (Gilg.)

stellen, wenn die Wurzel anfängt sich zu verdicken, ihr Wachstum ein, und an diesen Stellen wächst das Parenchym der Rinde zu förmlichen Wülsten heran, die in ihrer großen Anzahl der Droge das geringelte Aussehen verleihen (Abb. 48, a und b). In den Furchen zwischen den

Wülsten reißt die Rinde leicht ein. Der Holzkörper der Wurzel ist nicht zylindrisch glatt, sondern durch die kurzen Seitenwurzeln uneben. Die Farbe ist meist grau oder graubraun. Auf dem Querschnitt sieht man die starke weißliche oder graue Rinde und den meist nur  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{5}$  des Durchmessers ausmachenden Holzkörper, in dem feine radiale Linien sichtbar sind. Der Bruch ist glatt oder körnig. In Indien kultivierte Wurzel zeigte die Wülste und Einschnürungen weniger deutlich. Der Geschmack ist widerlich bitter, der Geruch charakteristisch dumpfig. Es ist bekannt, daß manche Personen gegen den Geruch der Ipekakuanha eine unüberwindliche Idiosynkrasie haben, die sich bis zu asthmatischen Anfällen steigern kann. Es wird dagegen das Fluidextrakt der Quebrachorinde empfohlen.

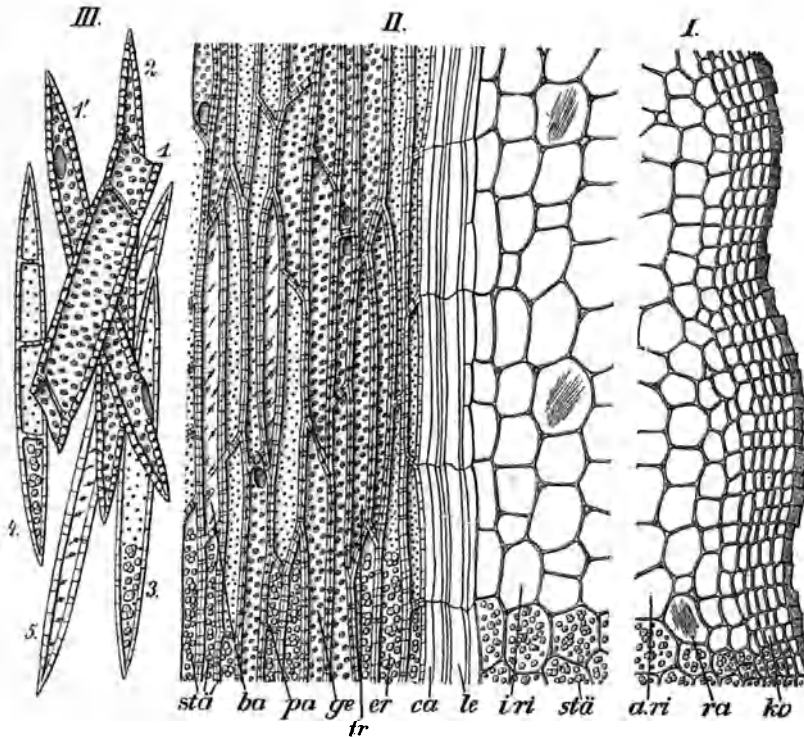


Abb. 50. Radix Ipecacuanhae. Längsschnitt. I Schnitt durch die äußersten Partien der Rinde: *ko* Kork, *ra* Raphiden, *a.ri* Rindenparenchym. II Schnitt durch die Grenzpartie zwischen sekundärer Rinde und Holzkörper: *stä* Stärkeinhalt einiger Parenchymzellen gezeichnet, sonst weggelassen, *i.ri* Parenchym der sekundären Rinde, *le* Siebgewebe, *ca* Kambium, *er* Ersatzfasern, *tr* Tracheiden, *ge* Gefäße, *pa* Holzparenchym, *ba* Libriformfaser, *stä* Stärkeinhalt einiger Ersatzfasern gezeichnet, sonst weggelassen. III Mazeriertes Gewebe des Holzkörpers: 1 Gefäße mit nur wenig schief gestellten Querwänden, 2 Tracheide, 3 Ersatzfaser, 4 Holzparenchym, 5 Libriformfaser. Vergr.  $\frac{100}{1}$ . (Gilg.)

Da die Beschreibung des Arzneibuchs in jeder Hinsicht ausreichend ist, so soll sie hier nur durch die beigegebenen Abb. 49, 50 und 51 erläutert werden.

**Pulver.** Das grauweiße oder hellgraugelbliche, feine Pulver (Sieb VI) besteht in der Hauptmenge aus freiliegender, kleinkörniger Stärke und farblosen Trümmern dünnwandiger Parenchymzellen, etwas spärlicher aus farblosen Protoplasmakörnchen, Bruchstückchen der farblosen, ansehnlich dickwandigen, dicht rundlich oder spaltenförmig getüpfelten Holzfasern, Trümmern der bräunlichen bis braunen, dünnwandigen Korkzellen, sowie den Raphiden bzw. ihren Bruchstücken, die deutlich allerdings erst nach Betrachtung mit dem Polarisationsapparat hervortreten. Dazwischen treten jedoch auch häufig kleinere oder größere Gewebefetzen mit mehr oder weniger wohl erhaltenen Zellelementen auf. Diese stammen allermeist aus dem Rindenparenchym; ihre ziemlich kleinen, farblosen, kugelig bis polygonalen Zellen besitzen dünne, spärlich und zart getüpfelte Wände und enthalten z. T. Raphidenbündel (Nadeln meist 40 bis 60  $\mu$  lang), allermeist jedoch in großer Menge Stärkekörner. Die Stärkekörner sind entweder einfach, meist nur 4–10, selten bis 12  $\mu$  groß, kugelig, oder aber meist zu zweien oder dreien, sehr selten bis zu 8 zusammengesetzt; die zusammen-



gesetzten Körner sind von kugelig bis ovaler Form und 10—15  $\mu$  groß resp. lang, sehr selten größer, die Einzelkörner sind häufig ungleich groß, 4—8  $\mu$ , selten etwas größer, mehr oder weniger kugelig bis eiförmig, mit einer oder mehreren platten Flächen, und sind meist etwas kleiner als die einfachen Körner; eine Schichtung ist nicht zu erkennen, doch tritt ein zentraler Kernpunkt oder eine oft strahlige Kernhöhlung stets deutlich hervor. Häufig sind im Pulver ferner in mehr oder weniger vielgliedrigen Verbänden auftretende, farblose, gelbliche bis fast gelbe Holzelemente bzw. deren Bruchstücke; die zahlreichen, inhaltslosen Gefäße und Tracheiden unterscheiden sich in der Form und Weite nicht oder kaum voneinander; sie sind langgestreckt, zugespitzt, nur 15—25  $\mu$  breit, dickwandig und zeigen sehr zahlreiche, kleine, undeutlich behöftete Tüpfel; ebenfalls zahlreich sind die langgestreckten, spitz auslaufenden, ziemlich dünn- bis dickwandigen, reichlich mit kleinen runden Tüpfeln versehenen, dicht mit Stärkekörnern erfüllten Ersatzfasern; nur sehr spärlich trifft man in den Holzbruchstücken sehr schmale (10—20  $\mu$  breite), lange und sehr spitze, stark verdickte, spärlich schiefe getüpfelte, inhaltslose Libriformfasern, sowie Holzparenchym, langgestreckte, ziemlich dickwandige, spitze, faserartige Zellen, die durch Querwände in mehrere kurze Zellen zerlegt worden sind und deren Wandung dicht mit kleinen, rundlichen Tüpfeln versehen ist. Nicht sehr häufig werden im Pulver beobachtet Fetzen des Korkgewebes, kleine dünnwandige, dicht zusammenhängende, in der meist zu beobachtenden Flächenansicht unregelmäßig polygonale, gelbliche, bräunliche bis braune Zellen.

Charakteristisch für das Pulver sind besonders die in großer Menge freiliegenden, eigenartigen Stärkekörner, die Raphiden und stärkeführenden Parenchymfetzen, sowie die Bruchstücke des auffallend zusammengesetzten Holzkörpers (alle Elemente faserartig, keine auffallenden, weitlumigen Gefäße, die mit Stärke erfüllten Ersatzfasern!).

Steinzellen und typische Fasern (besonders in ansehnlicher Menge), großkörnige oder verquollene Stärke (überhaupt Stärke von abweichendem Bau), oder aber stärkefreie Parenchymfetzen, Drusen, Einzelkristalle, typisches Markstrahlengewebe, weitlumige, normale Gefäße, Ring- und Spiralgefäße dürfen nicht vorhanden sein.

Holzfreie Pulver dürfen nicht verwendet werden. Besonders mehr oder weniger gestreckte, oft etwas spitz auslaufende Steinzellen mit dicken Wänden deuten darauf hin, daß Rhizomstücke der Droge mit vermahlen wurden. Solche Steinzellen dürfen deshalb höchstens in Spuren vorhanden sein.

Das Pulver wird untersucht in Glycerinwasser, in Wasser nach Zusatz von Jodjodkaliumlösung (Stärke in den Ersatzfasern, Mengenverhältnis der Stärke und stärkeführenden Parenchymfetzen zu den Holzelementen!), sowie in Chloralhydratlösung (evtl. das Präparat mehrmals unter dem Deckgläschen stark erwärmen, damit die Holzelemente deutlich studiert werden können!).

**Bestandteile.** Der Alkaloidgehalt der Droge, die ein Alkaloidgemisch enthält, beträgt 2,07—2,9 Prozent, kann sogar bis 4 Prozent und darüber steigen. Das Alkaloidgemisch besteht in der Hauptsache aus Emetin, Zephaelin und Psychotrin. Das letzte, physiologisch inaktive Alkaloid kommt nur in geringer Menge vor. Von den beiden ersten enthält Rio- bzw. Johore-Handelsware im Durchschnitt etwa 1,5 Prozent Emetin und 0,5 Prozent Zephaelin, Karthagenaware dagegen annähernd gleiche Mengen. Da beide Alkaloide als Emetika und Expektorantien etwa gleich wirksam sind (Zephaelin sogar stärker als Emetin), so könnte Karthagen-Ipekakuanha ebenfalls als officinelle Droge zugelassen sein. Gegen Amöbendysenterie, bei der man allerdings nicht die Droge, sondern Alkaloidlösungen subkutan anwendet, ist nur Emetin wirksam. Über die Chemie von Emetin und Zephaelin, deren Konstitution noch nicht endgültig feststeht, siehe den Artikel Emetinum hydrochloricum Bd. I. Fast die gesamte Menge der Alkaloide ist in der Rinde enthalten, das Holz enthält nur geringe Mengen (0,2—0,3 Prozent). Außer den genannten drei Alkaloiden sind noch mehrere andere isoliert worden, so Ipekamin und Hydroipekamin (Hesse), ferner fand Arndt (1888) eine flüchtige Base, die als Cholin erkannt wurde. Die von Pfaff und Willigk studierte Ipekakuanhasäure  $C_{14}H_9O_7$  wurde als eine Gerbsäure aufgefaßt; sie ist von stark bitterem Geschmack,

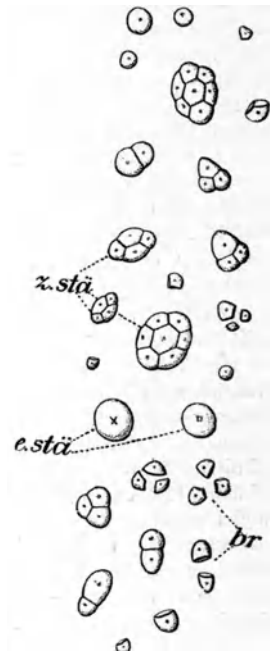


Abb. 51. Stärkekörner der Radix Ipecacuanhae. z.stä. Zusammengesetzte Körner, br Bruchstücke der zusammengesetzten Körner, e.stä. Einzelkörner. Vergr. 400 $\times$ . (Gilg.)

löst sich leicht in Wasser, gut in Alkohol, schwer in Äther. Reich zeigte, daß sie ein Glykosid ist. Auch sie ist nach neueren Untersuchungen kein einheitlicher Körper. Endlich enthält die Wurzel Stärke, einen reduzierenden Zucker, 5 Prozent Rohrzucker und liefert 1,98—3,22 Prozent Asche, die 31,98 Prozent Kieselsäure, 3,53 Prozent Eisenoxyd und Tonerde, 15,98 Prozent Kalk, 4,57 Prozent Magnesia, 6,19 Prozent Phosphorsäure, 13,80 Prozent Alkalien, 4,84 Prozent Schwefelsäure, 1,56 Prozent Chlor, 15,25 Prozent Kohlensäure und Spuren von Mangan enthält.

**Gehaltsbestimmung.** Die Gehaltsbestimmung ist gegenüber dem Verfahren des D. A. B. 5 nicht nur vereinfacht, sondern auch insofern abgeändert worden, als nicht mehr mit Chloroform-Äther, sondern nur noch mit Äther extrahiert wird. Das hat zur Folge, daß nur die als wirksam angesehenen Alkaloide Emetin und Zephaelin in Lösung gehen, während Psychotrin, das im reinen Äther unlöslich ist, zurückbleiben soll. Da bei Verwendung von Natronlauge bzw. Natriumkarbonat die Gefahr besteht, daß die Phenolcharakter aufweisenden Alkaloide nicht völlig in den Äther übergehen, wird mit Ammoniak alkalisiert. Da der Äther auch in der Droge enthaltenes Fett aufnimmt, so wird die alkoholische Lösung des Ätherrückstandes durch die wässrige Säure leicht emulsionsartig getrübt, ein Umstand, der das Erkennen des Umschlages jedoch nicht beeinträchtigt. Trotzdem bei der Bestimmung sowohl Emetin als auch Zephaelin bestimmt werden, läßt das Arzneibuch nur auf Emetin berechnen. Legt man dem Zephaelin die Formel  $C_{28}H_{40}N_2O_4$  zugrunde und nimmt man an, daß das Alkaloidgemisch aus 3 T. Emetin und 1 T. Zephaelin besteht, so würde 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure 0,02447 g eines solchen Alkaloidgemisches entsprechen, eine Zahl, die sich nicht allzu bedeutsam von der Arzneibuchzahl unterscheidet.

**Andere Sorten. Verwechslungen und Verfälschungen.** Neben der officinellen, als „Rio Ipecacuanha“ bezeichneten Droge ist seit etwa 40 Jahren sog. „Karthagena Ipekakuanha“ im Handel (früher als *Savanilla Ip.* bezeichnet), von der sich 2 Sorten, eine mehr rötliche mit ziemlich deutlichen Markstrahlen im Holz, und eine der Riosorte außerordentlich ähnliche, von *Uragoga acuminata* Karsten abgeleitete, unterscheiden lassen. Abgesehen von der mehr rötlichen Farbe der ersten Sorte sind beide von der Rio-Ipekakuanha äußerlich durch eine durchschnittlich etwas größere Dicke der Stücke und etwas weniger stark hervortretende Wülste unterschieden (Abb. 48, c). Die Stärkekörner sind bis 18  $\mu$  groß. Durch die Beschreibung des Arzneibuchs ist diese Sorte ausgeschlossen. — Ferner ist eine ziemlich große Anzahl von Wurzeln, besonders von Rubiazeen und Violazeen abstammend, als Verwechslungen bzw. Verfälschungen der Ipekakuanha im Handel aufgetaucht. Die meisten finden in ihrer Heimat unter gleichen oder ähnlichen Namen wie die Ipekakuanha Verwendung, woher es sich erklärt, daß sie mit gesammelt werden. Die meisten sehen der Ipekakuanha so unähnlich, daß eine Verwechslung bei einiger Aufmerksamkeit ausgeschlossen erscheint. Auch im Pulver sind sie leicht nachzuweisen, wenn man festhält, daß die echte Ipekakuanha keine Steinzellen und nur spärliche Librifasern und echte (normale) Gefäße enthält. Vor allen Dingen ist auch darauf zu sehen, daß die vom Arzneibuch verlangten Reaktionen auf Emetin deutlich eintreten.

Wir nennen folgende Sorten:

*Psychotria emetica* Mutis (*Rubiaceae*), heimisch in Kolumbien und Peru, liefert Rad. nigra seu striata seu peruviana glycyphloea, auch manchmal als Karthagena-Ipekakuanha bezeichnet. Die Wurzel ist viel dicker als die echte (bis 1 cm), sie enthält im Holz keine echten Gefäße und Markstrahlen, keine Stärke, sondern Zucker, und kein Emetin. Kommt unter der echten Droge neuerdings vor.

*Richardsonia scabra* St. Hilaire (*Rubiaceae*), ein von Brasilien bis Mexiko vorkommendes Unkraut, liefert Rad. Ipecac. amylacea seu farinosa. Wurzel nur 2 mm dick, mit Nebenwurzeln versehen, enthält Stärke (die Stärkekörner bis 23  $\mu$  groß, geschichtet), aber kein Emetin. Im Holz echte Gefäße. Ebenfalls neuerdings unter der echten Droge gefunden.

*Jonidium ipecacuanha* Vent. (*Violaceae*), in Brasilien, liefert Rad. Ipecacuanh. alba seu lignosa seu flava. Die Wurzel fast ohne Wülste. Im Holz enge Gefäße und Markstrahlen. Enthält Kalziumoxalatdrüsen, keine Stärke und kein Emetin, sondern Inulin.

Eine andere Art der Gattung *Uragoga*, meist *Cephaelis tomentosa* Willd. genannt (*Rubiaceae*), liefert Trinidad-Ipekakuanha: ohne Wülste, längs gerunzelt, Holzkörper dick, Rinde dünn; enthält etwa  $\frac{1}{10}$  Prozent Emetin, ferner Stärke und Glukose.

*Naregamia alata* W. et A. (*Meliaceae*), in Indien und Japan, liefert Ipecacuanha alba oder von Goa. Wurzel nicht wulstig, Holzkörper stark, Fasern und Farbstoffzellen. Enthält Naregamin, ein dem Emetin ähnliches Alkaloid. — Eine 1891 und 1892 als kultivierte indische Ipekakuanha vorgekommene Sorte war das Rhizom einer Monokotyle (*Helonias* oder

*Chamaelirium*). Ferner sind *Asclepias*- und *Dorstenia*-Wurzeln als Ipekakuanha in den Handel gekommen.

**Pulverung.** Das Pulver der Ipekakuanha wird von den Apothekern selten selbst dargestellt, vielmehr als ein staubfeines Pulver aus Drogenhandlungen bezogen. Natürlich ist das gekaufte Pulver mikroskopisch und chemisch zu prüfen.

Es ist für die Untersuchung des Pulvers von Wichtigkeit, daß es nur die genannten Elemente und keine Steinzellen enthält. Die Versuchung liegt ja nahe, bei der Herstellung des Pulvers Stengel der Pflanze, die zuweilen die Hauptmasse der Droge ausmachen, mit zu vermahlen. Diese haben fast immer einen Kreis von Steinzellen in der Rinde. Indessen sollte man aus dem Auffinden ganz vereinzelter Steinzellen noch keinen Grund herleiten, ein Pulver zurückzuweisen, da auch bei großer Aufmerksamkeit hier und da ein noch an der Wurzel befindliches Stengelstück unter das Pulver gelangen kann. Die neuerdings mehrfach nach Hamburg gekommene Wurzel von *Jonidium ipecacuanha* Vent. (*Ipecacuanha alba lignosa*) und einem anderen *Jonidium* enthält ebenfalls Steinzellen. Beide enthalten keine Stärke, sondern Inulin.

Für den Nachweis solcher vereinzelter sklerotischen Elemente soll man nach Hartwich 4 g des Pulvers, nachdem die Stärke genau studiert ist, in 200 ccm 4prozentiger Salzsäure so lange kochen, bis alle Stärke gelöst ist. Dann läßt man in einem Spitzglase absetzen und untersucht den Bodensatz unter dem Mikroskop. Alle verholzten Elemente (also solche Steinzellen der Rinde, aber auch die Elemente des Holzes der Droge) werden mit Phlorogluzin und konzentrierter Salzsäure schön rot, so daß sie sofort aufgefunden werden.

Des weiteren wird man sorgsam darauf zu achten haben, daß in dem so vorbereiteten Pulver von den Elementen des Holzes nur die vom Arzneibuch genauer beschriebenen auffallenden Tracheen der echten Ipekakuanha aufgefunden werden.

Der Nachweis der Fälschungen ist sehr erschwert, wenn die Droge nicht vollständig gepulvert ist, sondern das zähe Holz beseitigt ist, was nach dem D. A. B. unzulässig ist. Ein solches Pulver ist auch deshalb zu beanstanden, weil es viel mehr Alkaloide enthält, als normal ist, und nur durch artfremde Beimengungen eingestellt werden kann.

Ein besonderes Trocknen der Ipekakuanha, um sie zu pulvern, ist gerade nicht notwendig, wenn sie vorher an einem trockenen Orte gelegen hat. Wird sie im offenen Mörser gestoßen, so hat der Arbeiter Mund, Nase und Augen vor dem Staube zu schützen und das Pulvern selbst mehr durch Reiben zu bewerkstelligen. Der innere, fast unwirksame Holzkern, im Gewichte ungefähr des vierten Teiles der Wurzel, bleibt zuletzt übrig, ist aber mit zu stoßen. Pharm. Germ. I. ließ ihn wegwerfen.

**Kontundierte Wurzel.** Zu den Infusen wird eine kontundierte Ipekakuanha, *Radix Ipecacuanha minutim concisa* s. *contusa*, vorrätig gehalten. Sie ist von der Größe der Senfkörner und wird durch Kontundieren in einem metallenen Mörser und recht häufig wiederholtes Abschlagen durch ein passendes Sieb dargestellt, damit sie nicht mit zu vielem Pulver untermischt werde. Der Holzrest wird für sich sehr fein zerschnitten und dann dem zuvor Durchgeschlagenen beigemischt.

Die kontundierte und gepulverte Ipekakuanha wird neben anderen starkwirkenden Mitteln in nicht zu großen, gut verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt. Bei sorgloser Aufbewahrung verliert sie merklich an Wirkung.

**Anwendung.** Ipekakuanhawurzel ist in kleinen Dosen ein Hustenmittel und zugleich ein die Darmbewegung anregendes Mittel, in größeren Dosen ein Brechmittel. Das in ihr enthaltene Alkaloid Emetin ist ein Spezifikum gegen Amöbendysenterie, wenn es subkutan injiziert wird, wobei es keine emetische Wirkung entfaltet.

## Radix Levistici — Siebftödelwurzel.

Die getrockneten Wurzelstöcke und Wurzeln von *Levisticum officinale* Koch.

Der kurze, hellgraubraune, geringelte, bis 4 cm dicke, vor dem Trocknen meist der Länge nach gespaltene Wurzelstock trägt zuweilen an der Spitze Blattreste. Die gleichfarbigen, meist verzweigten, bis mehrere Dezimeter langen und bis 5 mm dicken Wurzeln sind meist stark längsrunzelig, im oberen Teile geringelt.

Siebftödelwurzel riecht eigenartig würzig und schmeckt anfangs süßlich, dann scharf würzig und etwas bitter.

Die außen weißliche, innen gelbbraune Rinde ist bedeutend dicker als das gelbe Holz; sie ist von einer dünnen Korfschicht bedeckt, durch radial gestreckte, große Luftlöcher in den äußeren Teilen

fast schwammig, im wesentlichen aus stärkeführendem Parenchym aufgebaut und enthält zahlreiche, strahlig angeordnete, schizogene Sekretgänge, deren Durchmesser, gewöhnlich 50 bis 100  $\mu$ , meist ebenso weit oder wenig weiter als der der weitesten Gefäße ist. Das Sekret ist braun oder rotgelb. Der Holzkörper, dem Sekretgänge fehlen, enthält im stärkeführenden Parenchyme zahlreiche, gewöhnlich 40 bis 80  $\mu$ , ausnahmsweise bis 160  $\mu$  weite, verholzte Gefäße und, wie die Rinde, als mechanisches Gewebe Gruppen nicht verholzter Erbsenfasern. Die Stärkekörner sind 6 bis 16  $\mu$ , bisweilen bis 20  $\mu$  groß und manchmal zu vielen zusammengesetzt. Der Wurzelstock unterscheidet sich von den Wurzeln nur durch das innerhalb des Holzringes liegende, stärkeführende Mark.

1 g Liebstöckelwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,085 g Rückstand hinterlassen.

Bei der morphologischen Beschreibung der Droge wurde die Angabe, daß der Wurzelstock nicht gekammert ist, fortgelassen, da es sich hier nicht um eine Beschreibung der Droge, sondern eine Prüfung auf Verwechslung mit *Cicuta virosa* handelt; auch besteht heute wohl kaum noch die Gefahr einer Verwechslung mit der genannten Droge. Die anatomische Beschreibung wurde wesentlich erweitert und erstreckt sich jetzt auf alle Elemente des Wurzelstocks und der Wurzeln. Die Größenangaben wurden teils revidiert, teils (bei der Stärke und den Sekretgängen) neu aufgenommen. Die Sekretgänge werden ausdrücklich als schizogen angeführt. Neu ist die Aschenbestimmung.

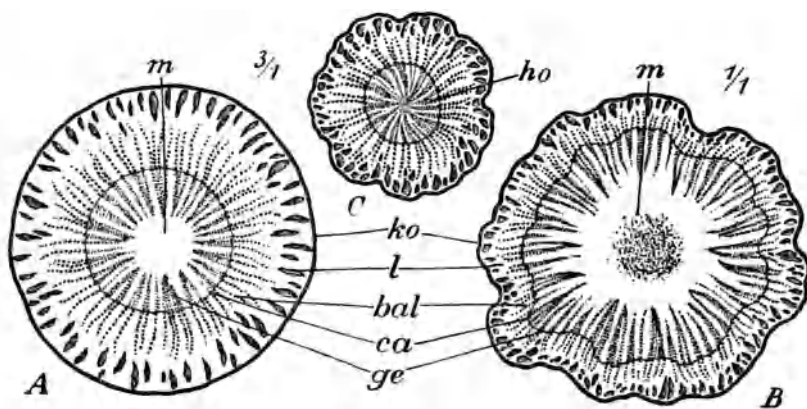


Abb. 52. Radix Levistici, Lupenbild. *A* Querschnitt durch ein frisches Rhizom, *B* Querschnitt durch ein getrocknetes Rhizom, *C* ein solcher durch eine Wurzel; *ko* Kork, *l* Luftlücken, *bal* Sekretgänge, *ca* Kambiumring, *ge* Gefäßreihen, *m* Mark, *ho* markloser Holzkörper. (Gill.)

**Geschichtliches.** Plinius bringt den Namen *Ligusticum* mit Ligurien in Verbindung. Ursprünglich scheint man mit dem Namen nicht unsere Pflanze bezeichnet zu haben. Der Name ging dann durch Libusticum in Levisticum über. Ebenso ist unser Liebstöckel und im Mittelalter Lubestechel daraus entstanden. Früher und im Mittelalter war die Pflanze besonders als Küchengewürz beliebt.

**Abstammung.** *Levisticum officinale* Koch (Syn. *Angelica levisticum* Baillon, *Ligusticum levisticum* L.), Familie der Umbelliferae-Apioideae-Peucedaneae-Angelicinae, ist eine kräftige Pflanze mit bis 2 m hohem, kahlem, rundem, gestreiftem und hohlem Stengel, der nur oberwärts ästig ist. Die unteren Blätter sind doppelt-, die oberen einfach-fiederteilig, mit glänzenden, breit verkehrt-eiförmigen, keilig verschmälerten, eingeschnitten gesägten Blättchen. Dolden vielstrahlig, Hülle und Hüllchen aus vielen zurückgeschlagenen Blättchen bestehend. Blüten blaßgelb mit undeutlichem Kelch und rundlichen Kronblättern mit eingebogenem Endläppchen. Alle Rippen der Frucht geflügelt, die Flügel der Seitenrippen doppeltbreit. In jedem Tälchen eine Ölstrieme. Als wildwachsende Pflanze unbekannt, aber wohl sicher aus Südeuropa stammend, häufig in Bauerngärten kultiviert, für den Arzneigebrauch in großem Maßstabe bei Kölleda angepflanzt.

**Beschreibung.** Die Droge besteht aus einem mäßig langen Achsenteil, der an der Spitze dicht übereinander stehende Blattbasen und Knospenblätter trägt. Nach unten geht die Achse in die mäßig verzweigte Hauptwurzel über. Für den Handel werden die Nebenwurzeln abgetrennt und wie die besonders aromatischen Achsenstücke und Hauptwurzeln der Länge nach gespalten. Die Wurzeln sind im oberen Teile querrunzelig, weiter unten längsfurchig; die Oberfläche trägt regelmäßig gestellte Querhöcker, die Austrittsstellen verkümmelter Wurzeln. Von außen bräunlichgelb bis graubraun, ist die Rinde auf dem Querschnitt außen hell, fast weiß, weiter nach innen

gelbbraun, der Holzkörper gelb. Mit bloßem Auge erkennt man die rotgelben Balsamgänge. Der Querschnitt ist deutlich strahlig (Abb. 52). Im übrigen ist der Beschreibung des Arzneibuchs nichts Wesentliches hinzuzufügen. Eine Pulverbeschreibung ist vom Arzneibuch nicht aufgenommen, weil das Pulver wenig gebräuchlich ist. Außerdem geben die genauen anatomischen Angaben auch eine geeignete Grundlage für die Untersuchung des Pulvers. Es zeigt in den histologischen Elementen zwar eine erhebliche Ähnlichkeit mit dem von Radix Angelicae, ist aber von diesem durch die meist einfachen Stärkeköerner und durch die Größe der Einzel- bzw. Teilkörner (bis 20  $\mu$ ) unterschieden.

**Bestandteile** sind: Wenig untersuchtes ätherisches Öl (0,6—1,0 Prozent), Harz, Gummi, Zucker, Äpfelsäure, wahrscheinlich auch Angelikasäure. Ob das Harz Umbelliferon enthält, ist umstritten.

**Aufbewahrung.** Die Liebstöckelwurzel wird ganz und geschnitten in Weißblechgefäßen aufbewahrt, weil sie leicht dem Wurmfraße ausgesetzt und auch hygroskopisch ist.

**Anwendung.** Die Droge wirkt harntreibend und ist ein Bestandteil der Species diureticae.

## Radix Liquiritiae — Süßholz.

Syn.: Radix Glycyrrhizae.

Die geschälten, getrockneten Wurzeln und Ausläufer von *Glycyrrhiza glabra* Linné.

Die Wurzeln sind meist unverzweigt, bis über 1 m lang, bis 4 cm dick, spindelförmig, am oberen Ende oft keulig verdickt. Die Ausläufer sind den Wurzeln ähnlich, jedoch walzenförmig. Beide sind hellgelb, mit feinen, von der Oberfläche sich ablösenden Fasern versehen, zähe, auf dem Bruche langfasrig und grobsplittig. Der Querschnitt zeigt eine hellgelbe, bis 4 mm dicke Rinde und ein gelbes Holz. Das Holz ist vielfach längs den deutlich sichtbaren Markstrahlen gespalten. Die Ausläufer haben ein deutliches Mark, das den Wurzeln fehlt.

Süßholz riecht schwach, eigenartig und schmeckt süß.

In der Rinde und im Holzkörper sind zahlreiche von Kristallzellreihen begleitete Gruppen langer, geschichteter, fast bis zum Verschwinden des Lumens verdickter Fasern vorhanden; die äußeren Schichten ihrer Wände sind gelb, mehr oder weniger stark verholzt, die inneren Schichten sind farblos und unverholzt. In der Rinde finden sich zusammengedrückte Siebstränge, im Holze sehr weite, vereinzelt oder in Gruppen von 2 bis 4 stehende, meist kurzgliedrige, gelbe Tüpfel- und Netzleitgefäße. Die Markstrahlen des Holzes sind 3 bis 8 Zellen breit. Außer in den Kristallzellreihen kommen fünf- bis sechseckige, oft längliche Einzelkristalle von Kalziumoxalat in Rinde und Holz zerstreut vor. In den Parenchymzellen findet sich Stärke in meist einfachen, runden, ovalen bis stabchenförmigen Körnern von 2 bis 20  $\mu$  Durchmesser.

Süßholzpulver ist hellgelb und gefennzeichnet durch die von Kristallzellreihen begleiteten gelben Fasern, die stark gelb gefärbten Bruchstücke der Gefäße, die Stärkeköerner und die Kalziumoxalatkristalle. Es wird durch 80prozentige Schwefelsäure orangegelb gefärbt.

Süßholzpulver darf braune Korkfetzen nicht enthalten.

1 g Süßholz darf nach dem Verbrennen höchstens 0,065 g Rückstand hinterlassen.

Bei der anatomischen Beschreibung werden die Fasern genauer beschrieben, besonders auch ihre Verholzung. In der Pulverbeschreibung wird die gelbe Färbung der Fasern und der Bruchstücke der Gefäße hervorgehoben, die für Süßholz sehr charakteristisch ist. Die orangegelbe Färbung des Pulvers wird jetzt mit 80 prozentiger Schwefelsäure statt mit konzentrierter vorgenommen, da durch konzentrierte Schwefelsäure leicht Verkohlung eintreten kann. Neu ist die Prüfung des Pulvers auf Kork (ungeschälte Rinde!) sowie die Bestimmung der Asche.

**Geschichtliches.** Der Name *Glycyrrhiza* ( $\gamma\lambda\upsilon\kappa\upsilon\varsigma$ , süß,  $\rho\acute{\iota}\zeta\eta$ , die Wurzel), mit dem die schon dem Theophrast bekannte Droge im Altertum bezeichnet wurde, ist im späteren Latein in *Liquiritia* umgewandelt, Mittelform z. B. *Gliquiricia*; bei den Italienern ist das Wort dann durch *Liquerizia* in *Regalizia*, bei den Franzosen durch *Recolice* in *Régliste*, bei den Deutschen durch *Liquiritium*, *Lykorys*, *Lakrissa* in *Lakriz* übergegangen. Die medizinische Verwendung ist seit dem Altertum stets erheblich gewesen. Die vom Arzneibuch vorgeschriebene russische Sorte scheint schon dem Theophrast bekannt gewesen zu sein, später wurde die spanische und vielfach auch die in Deutschland kultivierte (z. B. bei Bamberg) fast ausschließlich benutzt. Die russische Sorte ist seit Anfang dieses Jahrhunderts wieder in den Arzneischatz aufgenommen.

**Abstammung.** Die Pharm. Germ. II. hatte noch 2 Sorten der Süßholzwurzel aufgenommen: spanisches Süßholz, *Radix Liquiritiae*, von *Glycyrrhiza glabra*, und geschältes, russisches Süßholz, *Radix Liquiritiae mundata*, von *Glycyrrhiza glabra* (*Glycyrrhiza glandulifera*). Seit der 3. Ausgabe des Deutschen Arzneibuchs ist von diesen Sorten nur die letzte

beibehalten worden. Die Stammpflanze wird jetzt einfach als *Glycyrrhiza glabra* L. bezeichnet. Es ist absolut nicht sicher, ob alles russische Süßholz von der nur sehr schwach charakterisierten var. *glandulifera* Regel et Herder abstammt.

*Glycyrrhiza glabra* L. (*Liquiritia officinalis* Moench), Familie der Leguminosae-Papilionatae, Gruppe der Galegeae. Eine in den oberirdischen Teilen krautartige Pflanze mit ausdauernder Wurzel, zahlreiche, fingerdicke, weithin horizontal im Boden kriechende Ausläufer (Stolonen) entsendend, die schuppige Niederblätter tragen, aus deren Achsel senkrechte, bis 2 m hohe Schößlinge austreiben, die unten mit häutigen Schuppen, weiter oben mit Laubblättern versehen sind. Dieselben sind unpaarig 5—8fach gefiedert, die einzelnen Fiedern oval elliptisch, stumpf, stachelspitzig und unterseits oft

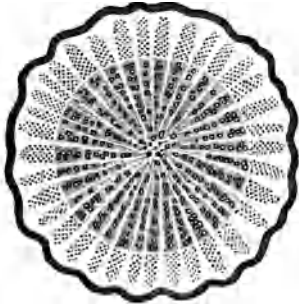


Abb. 53. Radix Liquiritiae. Querschnitt durch eine ungeschälte Wurzel, schwach vergrößert.

klebrig. Nebenblätter fehlen. Blütentrauben kürzer als das zugehörige Laubblatt. Kelch 2lippig mit 2spitziger Ober- und 3spitziger Unterlippe. Schiffchen meist spitz, aus getrennten Blättern bestehend. Hülsen 4samig, kahl, nicht dornig (daher *glabra*), flach. — Die Pflanze bildet verschiedene Varietäten, die für uns von einigem Interesse sind:

a) *typica* Regel et Herder, heimisch in Südeuropa, im Kaukasus und in Nordpersien, mit blauer Blüte. Diese Hauptform liefert hauptsächlich das spanische Süßholz.

b) *violacea* Boiss., in den Euphratländern, mit violetter Blüte.

c) *glandulifera* Regel et Herder mit mehr oder minder reichlich drüsiger Behaarung des Stengels, der Blätter und Hülsen. In Südeuropa, Westasien bis Afghanistan und Südsibirien, auch häufig kultiviert. Liefert hauptsächlich die officinelle Droge.

d) *pallida* Boiss., mit rötlich weißen Blüten, nur der Kelch drüsiger behaart.

*Glycyrrhiza echinata* L. mit stacheliger Hülse und nebenblattführenden Blättern mit sitzendem Endblättchen, heimisch im südöstlichen Mittelmeergebiet, in Ungarn und Südrubland. Wird zuweilen auch als Stammpflanze des russischen Süßholzes angegeben, schmeckt aber nicht oder nur wenig süß.

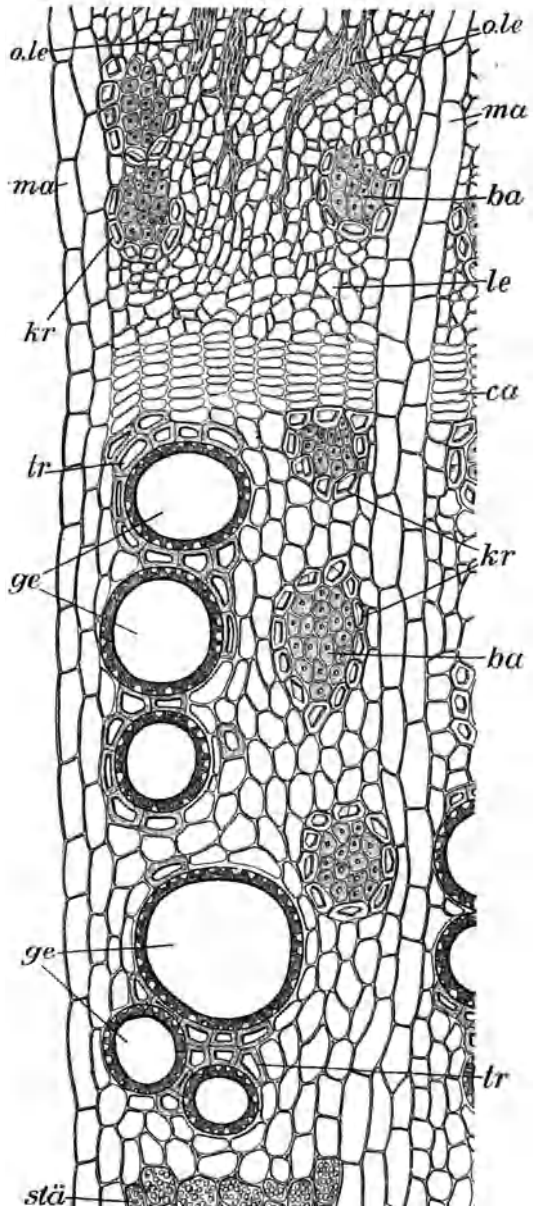


Abb. 54. Radix Liquiritiae. Querschnitt. *a.le* obliteriertes Siebgewebe (Keratenchym), *ma* Markstrahlen, *ba* Faserbündel, *kr* Kristallzellreihen, *le* funktionsfähiges Siebgewebe, *ca* Kambium, *ge* Gefäße, *tr* Tracheiden in der Nähe der Gefäße, *stü* Stärkeinhalt einiger Zellen gezeichnet. Vergr.  $177\frac{1}{2}$ . (Gilg.)

Stüßholz wird in Spanien, Italien, Südfrankreich, England, Mähren, Deutschland (Bamberg, Schweinfurt), Rußland angebaut, indem man Ausläufer einpflanzt und im 3. Jahre erntet. Für den Handel von Bedeutung sind die Sorten von Spanien (Tortosa, Alicante, Cordoba, Barcelona), Kleinasien (Smyrna, wo aber nur wildwachsendes gesammelt wird), Syrien, Rußland. Von diesen Sorten ist nur das geschälte russische die officinelle Ware (außerdem kommt auch syrisches geschält vor.) Das russische wird meist auf den Inseln des Wolgadeltas und bei Batum kultiviert und nach Moskau und Petersburg gebracht. Am Ural wird wildwachsendes gegraben und nach Nischni-Nowgorod gebracht. Es kommt in mit Lindenbastmatten umhüllten Ballen von 80 bis 100 Kilo in den Handel, nachdem es geschält und (die dicken Stücke) gespalten ist.

**Beschreibung.** *Glycyrrhiza glabra* bildet außer den Wurzeln zahlreiche Ausläufer, die mehrere Meter weit unter dem Boden hinkriechen, sich verzweigen und hier und da kleine Knösp-

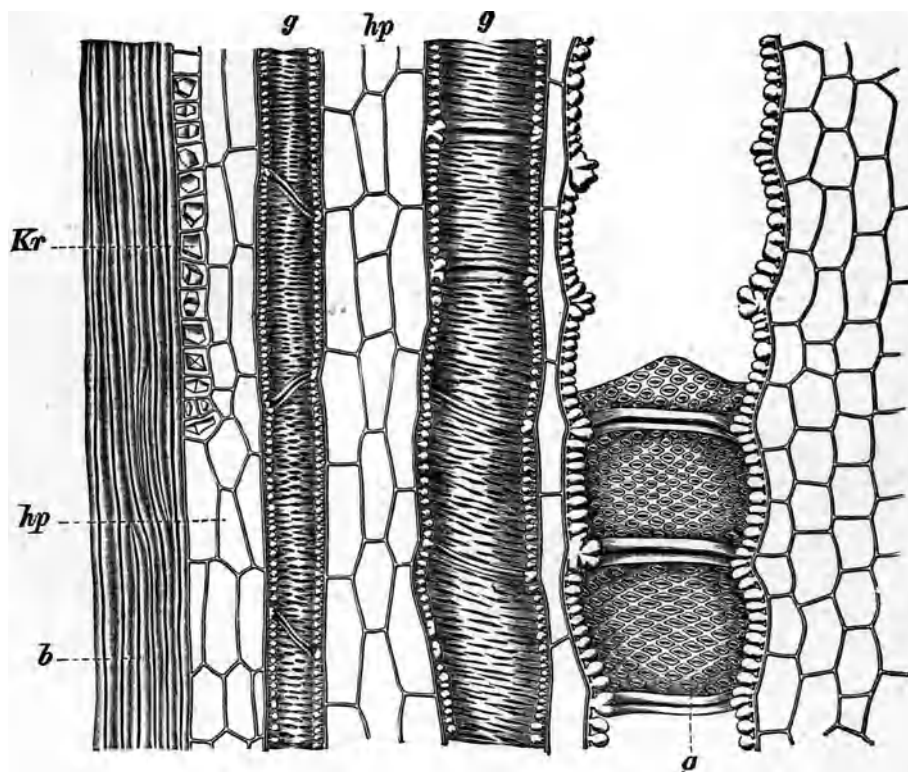


Abb. 55. Radix Liquiritiae. Längsschnitt durch den Holzkörper. *g* Gefäße mit Spaltentüpfeln, *hp* Holzparenchym, *b* Fasern, *Kr* Kristallzellreihen. (Tschirch.)

chen tragen. Die russische Droge besteht etwa gleichmäßig aus Wurzeln und solchen Ausläufern, während die anderen Sorten meist ausschließlich aus Ausläufern bestehen. Der bis gegen 10 cm dicke Wurzelkopf zeigt oft die Ansätze mehrerer Stengel. Wo der Kork noch erhalten ist, zeigt er graubraune Farbe. Unter der Lupe (Abb. 53) sieht man an solchen Stücken innerhalb der dunklen Peridermschicht die auch bei dicken Stücken nicht über 4 mm dicke Rinde, in der hellere Markstrahlen und dunklere Rindenstränge abwechseln. Das Kambium ist wenig deutlich. Das Holz ist wie die Rinde deutlich strahlig und läßt die weiten Gefäße erkennen. Die Wurzeln sind marklos, bei den Ausläufern ist dagegen ein meist 5eckiges oder unregelmäßig geformtes Mark vorhanden. Ferner ist ihr Holz dichter als das der Wurzel und die Außenseite weniger warzig. — Im übrigen braucht der sehr ausführlichen Beschreibung des Arzneibuchs nichts hinzugefügt zu werden. Sie sei nur durch die Abb. 54 und 55 erläutert.

**Pulver.** Das hellgelbe, feine Pulver (Sieb VI) besteht zum größten Teil aus freiliegender, kleinkörniger Stärke, zahlreichen farblosen Protoplasma-körnchen, Einzelkristallen oder Kristalltrümmern, sowie feinst vermahlene Stückchen der farblosen, deutlich getüpfelten Parenchym-

zellwände, der gelblichen, grünlich-gelblichen bis gelben, deutlich behöft getüpfelten, dickwandigen Gefäße, der fast bis zum Verschwinden des Lumens verdickten, schmalen, farblosen Fasern, denen nicht selten Bruchstückchen der mehr oder weniger vollständig zertrümmerten Kristallzellreihen anhängen. Dazwischen findet man reichlich kleinere oder größere Gewebefetzen mit wohl erhaltenen Zellen. Sie stammen zum großen Teil aus dem Parenchym und bestehen meist aus kugeligen bis ovalen, deutliche Interzellularen zeigenden, seltener aus polygonalen bis mehr oder weniger gestreckten, in der Größe stark wechselnden, dünnwandigen, deutlich getüpfelten, farblosen, spärlich Einzelkristalle, sehr reichlich dagegen kleinkörnige Stärke führenden Zellen. Die Stärkekörner sind allermeist einfach, mehr oder weniger kugelig, gewöhnlich 3—8  $\mu$  groß, seltener eiförmig bis unregelmäßig keulenförmig und dann 5—12  $\mu$  lang, selten zu zweien oder dreien zusammengesetzt, ungeschichtet, meist mit zentralem Kernpunkt oder strichförmigen oder sternförmigem Kernspalt. Häufig werden ferner Bruchstücke der gelblichen, grünlich-gelblichen bis gelben (meist stark zertrümmerten) Gefäße beobachtet; sie sind meist weitulmig (60—120  $\mu$  weit), dickwandig, kurzgliedrig (tonnenförmig), dicht rundlich behöft getüpfelt oder unregelmäßig netzartig verdickt, seltener nur 20—40  $\mu$  weit und unregelmäßig spaltenförmig verdickt. Seltener oder selten werden beobachtet Züge von dünnwandigen, stärkeführenden, mehr oder weniger quadratischen Markstrahlzellen (auffallend, da sie häufig mit Gefäßen oder Fasern gemeinsam auftreten und im rechten Winkel zu diesen verlaufen!), sowie der ziemlich dickwandigen, farblosen Siebröhren, an denen die Siebplatten oft deutlich zu erkennen sind.

Charakteristisch für das Pulver sind besonders die großen Mengen kleinkörniger Stärke, die stärkeführenden Parenchymfetzen, die meist mit Kristallzellreihen kombiniert auftretenden, reichlichen, sehr dickwandigen und ungetüpfelten Fasern, sowie die Gefäßbruchstücke mit ihrer charakteristischen Wandstruktur.

Korkketzen (von braunschwarzer, rotbrauner, bräunlicher bis gelbbrauner Farbe), sowie gelblich-bräunliches oder bräunliches bis braunes Parenchym oder Trümmerchen aus diesen beiden Geweben (aus schlecht geschälter Droge oder spanischem Süßholz), grobkörnige (oder überhaupt in der Form abweichende) Stärke, Steinzellen, Drusen dürfen in dem Pulver nicht vorhanden sein.

Das Pulver wird untersucht in Wasser oder Wasserglyzerin, in Wasser nach Zusatz von Jodjodkaliumlösung (Menge der Stärke), sowie in Chloralhydratlösung.

**Bestandteile.** Außer reichlichen Mengen Stärke und etwas fettem Öl enthält die Droge als Hauptbestandteil 6—8 Prozent Glyzyrrhizin (Glyzyrrhizinsäure)  $C_{44}H_{64}O_{10}$ . Es bildet farblose Blättchen oder Prismen oder ein gelblich-weißes Pulver, F. P. 205°. Glyzyrrhizin ist optisch inaktiv, in Äther und absolutem Alkohol unlöslich, in verdünntem heißen Weingeist und im heißen Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten gallertartig. Die früher geäußerte Ansicht, daß Glyzyrrhizin das saure Ammoniumsalz der Glyzyrrhizinsäure sei, hat sich als irrig erwiesen. Glyzyrrhizin ist vielmehr stickstofffrei und zeigt den Charakter einer dreibasischen Säure. Bei der Hydrolyse mit kochender verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glukuronsäure (2 Mol.) und Glyzyrrhetin  $C_{31}H_{45}O_3(OH)_2 \cdot COOH$  (Glyzyrrhetin-säure) (F. P. 210°), das in Wasser kaum, leicht in Alkohol löslich ist und nicht süß schmeckt. Sowohl Glyzyrrhizin als auch seine tertiären bzw. sauren Alkalisalze schmecken intensiv süß.

Das im Handel befindliche Glyzyrrhizinum ammoniacale ist nicht das reine Ammoniumsalz der Glyzyrrhizinsäure, sondern eine braunschwarze Masse von meist pflasterartiger Konsistenz, die außer dem genannten Salze noch Glyzyrrhizinbitter, Glyzyrrhizinharz und Verunreinigungen enthält.

Über die Bestimmung des Glyzyrrhizingehaltes s. den Artikel Succus Liquiritiae.

Ferner enthält die Droge Zucker und zwar Saccharose und Glukose präfomiert, während der ebenfalls aufgefundenen Mannit vielleicht erst beim Trocknen aus dem Glyzyrrhizin entsteht, Asparagin 2—4 Prozent, Farbstoffe, Harz 1,65 Prozent, Proteinstoffe 3,26 Prozent, Mineralsubstanzen 2,08 Prozent. Asche höchstens 6,5 Prozent; sie enthält viel Kalk, Kali, Natron, Magnesia, Eisenoxyd usw. Extraktgehalt nach Unger: russ. geschältes Süßholz 31,250—37,752 Prozent, selbst gestoßenes, feines Pulver: 40,68 Prozent, mittelfeines Pulver aus ungeschälter Wurzel: 36,85 Prozent. Das Arzneibuch läßt keine Bestimmung des Extraktrockenrückstandes vornehmen; auch von einer Glyzyrrhizinbestimmung wurde Abstand genommen.

**Aufbewahrung.** Das geschälte Süßholz wird geschnitten, grob und höchst fein gepulvert aufbewahrt. Wegen der faserigen, holzigen Teile der Wurzel ist die Darstellung des feinen Pulvers etwas schwierig. Durch wiederholtes Abschlagen durch ein feines Haarsieb lassen sich die



holzigen Fäserchen absondern. Ein staubfeines Pulver erhält man in dem von Mohr empfohlenen Kastenapparat. Das im Handel vorkommende Süßholzpulver hat man schon mit hellem Ocker, Schüttgelb, Mehl, Farinzucker usw. verfälscht gefunden. Solche Verfälschungen lassen sich leicht nachweisen, wenn man das Pulver einäschert oder unter dem Mikroskop prüft.

Feines Süßholzpulver läßt unter dem Mikroskop reichlich Stärkekörner, Bruchstücke von Oxalatkristallen, Gefäßen und Fasern erkennen. Die letzten zeigen sehr deutliche Schichtenbildung.

**Anwendung.** Süßholzwurzel ist ein Hustenmittel und findet auch zur Geschmacksverbesserung Anwendung in Pulvis gummosus und Spec. Lignorum. Dem ersten Zwecke dient sie in Species pectorales und Pulvis Liquiritiae comp., sowie in den Präparaten Extr. Liquiritiae und Sirupus Liquiritiae. Sehr große Mengen der Droge werden zur Fabrikation des Succus liquiritiae crudus in den Produktionsgebieten selbst (Italien, Sizilien) verbraucht.

## Radix Ononidis — Hauhechelwurzel.

Syn.: Radix Restae bovis.

Die getrockneten Wurzelstöcke und Wurzeln von *Ononis spinosa* Linné.

Der kurze, gewöhnlich mehrköpfige Wurzelstock geht nach unten in eine lange, höchstens 2 cm dicke, wenig verzweigte, graubraune bis schwarzbraune Hauptwurzel über. Diese ist holzig, äußerst zäh, gedreht und verbogen, oft der Länge nach zerlüftet, mit geraden oder gekrümmten Längsleisten versehen, nicht selten platt. Auf dem meist sehr unregelmäßigen Querschnitt zeigt sie gewöhnlich erzentiſchen Bau, eine etwa 1 mm dicke, fest anhaftende Rinde und einen gelblichen Holzkörper, der Jahresringe erkennen läßt und durch weiße, sehr verschieden breite Markstrahlen zierlich sächerig-strahlig gezeichnet ist. Beim Beseuchten mit Ammoniakflüssigkeit wird das Holz stark gelb gefärbt. Hauhechelwurzel bricht faserig.

Hauhechelwurzel riecht schwach, an Süßholz erinnernd, und schmeckt krausend, etwas herb und süßlich.

Die Rinde enthält dickwandige Fasern und in gefamerten, mit verholzten Membranen versehenen Zellen Einzelkristalle von Kalziumogalat. Die Holzstränge zeigen neben reichlichem Parenchym nur wenig Gefäße; sie bestehen hauptsächlich aus Fasern und enthalten Kristallzellreihen mit Einzelkristallen von Kalziumogalat. Das Parenchym, besonders das der Markstrahlen, enthält Stärke.

Hauhechelwurzel darf etwa federfelddicke, stielrunde Stücke nicht enthalten (Stengelteile).

Bei der Mikrosublimation erhält man sehr feine, meist gebogene oder gewundene Kriställchen oder feinkörnige Anflüge von farblosem Onokol; sie lösen sich in einem Tröpfchen Weingeist sofort auf. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das Onokol in prismatischen Kristallen wieder aus, die sich in einem Tröpfchen Schwefelsäure mit roter Farbe lösen.

1 g Hauhechelwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,07 g Rückstand hinterlassen.

Neu ist die Angabe, daß die Zellwände der Kristallzellen verholzt sind. Ferner wurde neu aufgenommen die Mikrosublimation mit der charakteristischen Schwefelsäureprobe des Onokols, sowie eine Aschebestimmung.

**Geschichtliches.** Die Hauhechelwurzel scheint nicht vor dem 16. Jahrh. medizinisch verwendet zu sein. Den deutschen Namen „Hauhechel“ erklären die alten Botaniker (Fuchs u. a.) aus Hechel = Hachel = Stachel, vgl. z. B. durchhecheln, und weil man die Pflanze ihrer tiefgehenden Wurzeln wegen tief aus dem Grunde heraushauen mußte.

**Abstammung.** *Ononis spinosa* L. (Familie der *Leguminosae-Papilionatae-Trifolieae*). Halbstrauch mit 30—50 cm langen, zuletzt holzig werdenden Stengeln, die derart 2zeilig behaart sind, daß auf der dem Blatt abgekehrten Seite je eine Haarleiste von Knoten zu Knoten läuft. Mit kurzen, in einen Dorn auslaufenden Achselsprossen, die aus ihren Blattachsen wieder kurze Dornzweige treiben. Die 3zähligen oder auf das Endblättchen reduzierten Blätter führen schief-eiförmige, gezähnte Nebenblätter. Blüten rosenschwarz, einzeln oder zu zweien in den Blattachsen. Frucht eine eiförmige, aufgedunsene Hülse. Durch den größeren Teil Europas an trockenen Wegen und Waldrändern verbreitet.

**Beschreibung.** An der Rinde ist sehr charakteristisch die aus abgestorbenem Gewebe bestehende Schuppenborke. An beliebigen, oft sehr tief gelegenen Stellen der Rinde hat sich ein Phellogen gebildet, wodurch die äußeren Partien der Rinde zum Absterben gebracht wurden (Abb. 57) (*phell*). Die Markstrahlen (*ma*) sind oft 20—30 Zellagen breit. Einige ihrer Zellen, die durch verholzte Wände in 2, 3 oder mehr meist übereinanderliegende Kammern geteilt sind, enthalten in jeder Kammer einen Einzelkristall (*kr*). In den Siebsträngen finden sich zu größten

Teil obliteriertes Siebgewebe (*o. le*) und kleine Gruppen sehr stark verdickter, länger, unverholzter Fasern, welche auch oft vereinzelt vorkommen können. Der Holzkörper ist im Gegensatz zu der schmalen Rinde sehr stark entwickelt und zeigt Jahresringe. Er führt spärlich meist vereinzelt liegende, weitleumige Tüpfelgefäße (*ge*), welche von Holzparenchym umgeben sind (*hp*). Einen großen Teil des Holzkörpers nehmen Fasern ein, welche in vielgliedrigen Gruppen zusammenliegen und deren Wandung bis zum Verschwinden des Lumens verdickt, aber nur in den äußeren Verdickungsschichten verholzt ist (*ba*). In ihrer Nähe kommen auch Kristallzellreihen mit Einzelkristallen (*kr*) vor. Die innerhalb des Kambiums liegenden Teile der Markstrahlen sind verholzt, ihre Zellen getüpfelt. Alle Parenchymelemente sind mit Stärke erfüllt.

Die Droge ist an mechanischen Elementen sehr reich: langen, bis zum Verschwinden des Lumens verdickten Bastfasern bzw. Libriform-

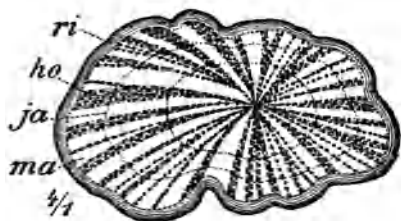


Abb. 56. Radix Ononidis. Lupenbild eines Querschnitts durch eine ältere Wurzel. *ri* Rinde, *ho* Holz, *ja* Jahresringe, *ma* Markstrahlen ( $\frac{1}{4}$ ). (Gilg.)

fasern, die meist in vielgliedrigen, oft von Parenchymzellen durchsetzten Bündeln zusammenliegen.

Die Stärkekörner sind sehr klein, meist einfach, kugelig, seltener zu wenigen zusammengesetzt, die Einzelkörnerchen rundlich-kantig, meist 4–10  $\mu$  im Durchmesser, mit kleiner zentraler Kernhöhle.

Kristalle kommen nur als Einzelkristalle in den eigenartigen Kristallzellen der Rinde, sowie in den Kristallkammerreihen des Holzkörpers vor.

**Merkmale des Pulvers.** Das braune Pulver ist durch folgende Elemente gekennzeichnet: Die Hauptmasse bilden die schmalen, oft stark verbogenen, fast vollständig verdickten, ungetüpfelten Faserbruchstücke, ferner Fetzen des gelblichbraunen bis schwarzbraunen Korks und der Borke, Parenchymfetzen mit Stärke oder die freiliegende Stärke in großen Mengen, Bruchstücke der behöft-getüpfelten Gefäße, Stücke der Kristallzellreihen oder ausgefallene Kristalle.

Bei der Mikrosublimation liefert eine kleine Menge des Pulvers farblose, meist amorphe Sublimate von Onokol, die sich aus einem Tröpfchen Weingeist umkristallisieren lassen. Sie lösen sich in einem Tröpfchen Schwefelsäure mit roter Farbe auf.

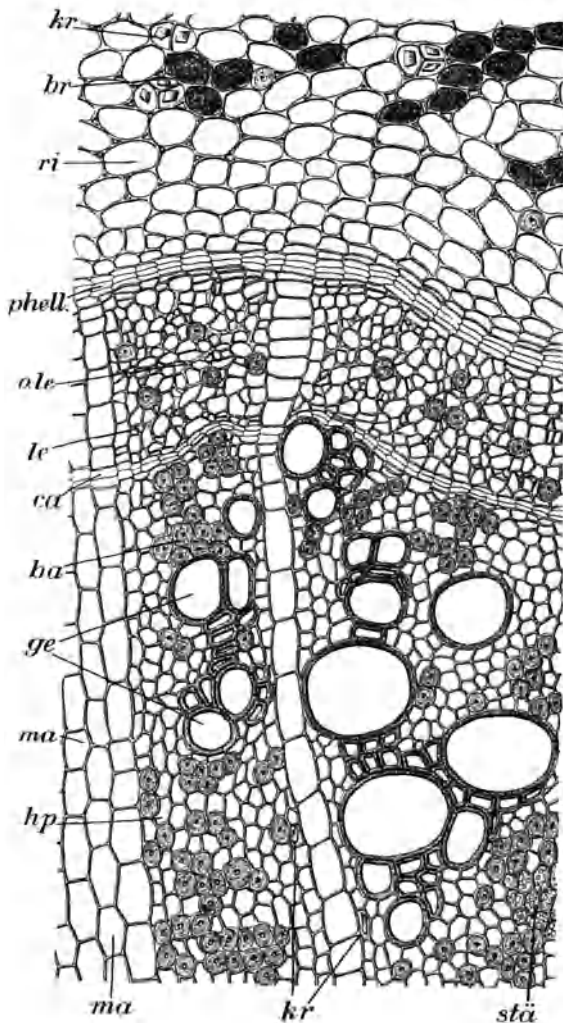


Abb. 57. Radix Ononidis, Querschnitt. *kr* Kristallzellen der Rinde *br* Zellen mit tiefbraunem Inhalt, *ri* Rindenparenchym, *phell* sekundäre Phellogenschicht, die Rinde durchziehend und Borkebildung verursachend, *ole* obliteriertes Siebgewebe, *le* funktionelles Siebgewebe, *ca* Kambium, *ba* Libriformfaserbündel, *ge* Gefäße, *ma* primäre Markstrahlen, *hp* Holzparenchym, *kr* Kristalle, *stü* Stärkekorn einiger Zellen gezeichnet. — In der Mitte des Bildes verläuft ein sekundärer Markstrahl. — Vergr.  $\frac{200}{1}$ , (Gilg.)

**Prüfung.** Als Verwechselungen kommen *Ononis repens L.* und *arvensis L.* kaum in Betracht, da ihre Wurzeln viel dünner sind, ihre Einsammlung daher nicht lohnend ist. Ferner wurden in den Schnittformen nicht selten die oberirdischen Stengel der Stammpflanze gefunden. Sie sind nur 5—7 mm dick, stielrund, stets zentrisch gebaut und besitzen ein großes Mark oder auch eine Markhöhle. Im Pulver ist diese unzulässige Beimengung an den großen, rundlichen, stark verholzten, grob getüpfelten Markzellen nachweisbar. Neuerdings wurden auch Verfälschungen mit den *Medicago*-Arten beobachtet.

Da der Borke in ihren Rissen, überhaupt der Wurzel in ihren Furchen Bodenpartikelchen meist fest anhaften, ist der Aschen- bzw. Kieselsäuregehalt der Droge und ihres Pulvers meist etwas höher, als er der Wurzel selbst eigentümlich ist. Gleichwohl braucht ein höherer Aschengehalt des Pulvers als 7 Prozent nicht zugelassen zu werden.

**Bestandteile.** Als Bestandteile der Hauhechelwurzel werden 4 Glykoside beschrieben, von denen das amorphe Ononid dem Glyzyrrhizin ähnlich sein soll. Es ist noch wenig untersucht. Das bei 270° schmelzende Onon,  $C_{29}H_{32}O_{12}$ , zerfällt durch Kochen mit Schwefelsäure in Zucker und eine nicht näher untersuchte Substanz. Ononin, F. P. 235°,  $C_{25}H_{26}O_{11}$  (nach andern  $C_{30}H_{34}O_{13}$ ), zerfällt bei der durch Säuren bewirkten Hydrolyse in Glukose und Formonetin ( $C_{19}H_{14}O_5$ ), bei der Hydrolyse mit Barytwasser dagegen je nach der Dauer der Einwirkung in Ameisensäure und Onospin, ein sekundäres Glykosid, oder durch dessen weiteren Abbau in Ameisensäure, Glukose und Ononetin  $C_{18}H_{16}O_5$ , die Formeln werden übrigens nicht einheitlich angegeben. Als viertes Glykosid wird Pseudoonin,  $C_{24}H_{24}O_{12}$ , F. P. 206—210° genannt. Der von Hlasiwetz Onozerin genannte phytosterinähnliche Stoff  $C_{28}H_{42}(OH)_2$ , F. P. 232°, ist ein sekundärer Alkohol und führt jetzt die Bezeichnung Onokol. Ferner enthält die Droge 2 Prozent Rohrzucker, Gummi, Stärke, Eiweiß, Harz, Spuren ätherischen Öls, fettes Öl und nicht über 7 Prozent Aschenbestandteile.

**Anwendung.** Hauhechelwurzel gilt als harntreibend und ist deshalb Bestandteil der Species diureticae.

## Radix Pimpinellae — Bibernellwurzel.

Die getrockneten Wurzelstöcke und Wurzeln von *Pimpinella saxifraga Linné* und *Pimpinella magna Linné*.

Der derbe, mehrköpfige, gelblichgraue, fein geringelte und grobwarzige Wurzelstock trägt häufig Reste der hohlen, oberirdischen Ähren. Nach unten geht er in die viel längere, bis 20 cm lange und bis 15 mm dicke, hellgraugelbe, wenig oder nicht verzweigte Hauptwurzel über, die nur am oberen Teile fein geringelt, sonst grob-längsrundlich und spärlich mit Warzen besetzt ist. Das gelbe, unter der Lupe fein strahlenförmig gestreift erscheinende Holz der Wurzel erreicht höchstens die Dicke der weißen, nach außen großlüdigen Rinde, die zahlreiche, ziemlich enge, mit der Lupe eben erkennbare, schizogene Sekretgänge führt.

Bibernellwurzel riecht eigenartig würzig und schmeckt anfangs würzig, dann scharf und brennend.

Der Querschnitt zeigt eine dünnwandige Korkschicht, darunter kollenchymatisches verdicktes Phelloderm und parenchymatisches Rindengewebe, das Ersafsfasern enthält. Der Durchmesser der einen braunen Inhalt führenden Sekretgänge überschreitet den der Gefäße meist nicht, er beträgt bei *Pimpinella saxifraga* bis 40  $\mu$ , bei *Pimpinella magna* bis 60  $\mu$ . Im Holzkörper des Wurzelstocks finden sich reichlich Stränge von Ersafsfasern, die dickwandig und deutlich getüpfelt sind, und zuweilen echte Fasern. Im Wurzelstock ist ein großer Markkörper vorhanden, in den Wurzeln fehlt das Mark. Alle Parenchymzellen im Wurzelstock und in der Wurzel enthalten kleinörnige Stärke.

Bibernellwurzelpulver ist gelblichgrün und gekennzeichnet durch zahlreiche dickwandige Fasern und Ersafsfasern, Gefäßbruchstücke, Kork, Stärke.

Bei der Mikrosublimation entstehen Kristallnadelchen oder winzige Körnchen von Pimpinellin neben kleinen Tröpfchen. Bringt man auf das Sublimat 1 Tropfen Petroläther und läßt ihn verdunsten, so scheidet sich das Pimpinellin in gut ausgebildeten Kristallen neben Öltröpfchen wieder aus. 1 g Bibernellwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,065 g Rückstand hinterlassen.

*Die anatomische Beschreibung wurde durch Angaben über die Korkschicht, das Phelloderm, die Ersatzfasern und das Mark des Wurzelstockes erweitert. Neu aufgenommen wurde die Beschreibung des Pulvers, die Mikrosublimation und die Aschenbestimmung.*

**Geschichtliches.** Der lateinische Name *Pimpinella* ist aus dem deutschen, noch nicht erklärten Bibernell entstanden. Die Droge ist anscheinend vor dem Mittelalter nicht in Gebrauch gekommen, hat dann aber, z. B. als Heilmittel gegen Pest, sehr großen Ruf gehabt.

**Abstammung.** *Pimpinella saxifraga* L., Familie der *Umbelliferae-Apioideae-Ammineae-Carinae*. Ausdauernd, kaum 50 cm hoch, Stengel stielrund, fein gerillt. Die grundständigen Blätter meist mit sitzenden, rundlichen, kerbig gesägten, etwas am Blattstiel herablaufenden Fiedern. Oberwärts sind die Abschnitte der Blätter schmaler, lanzettlich bis linealisch, die obersten Blätter auf die Scheiden reduziert. Früchte mit undeutlichen Rippen, in jedem Tälchen mit mehreren Ölstriemen. Hülle und Hüllchen fehlend.

Heimisch in ganz Europa auf Triften, sonnigen Hügeln usw.

Kommt in 2 Varietäten vor:

a) *hircina* Leers. Abschnitte der Grundblätter ebenfalls fiederteilig. Ziemlich selten.

b) *nigra* Willd. Pflanze oben grau behaart. Wurzel auf der Schnittfläche bald blau werdend. Sehr häufig.

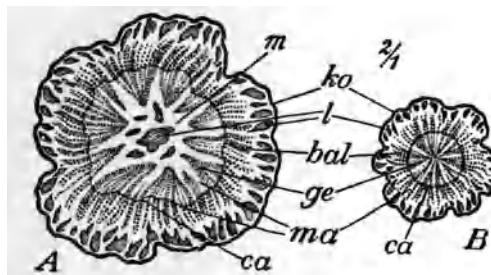


Abb. 58. *Radix Pimpinellae*. A Querschnitt durch den Wurzelstock, B durch die Wurzel, ko Kork, l Luftlücken im Grundgewebe, bal Sekretgänge, ge Gefäßreihen, ma Markstrahlen, m Mark, ca Kambiumring. (Gilg.)

*Pimpinella magna* L. Bis 1 m hoch, mit kahlem, kantig gefurchem Stengel. Fiedern der grundständigen Blätter kurzgestielt. Im ganzen kräftiger wie die vorige. Heimisch in fast ganz Europa auf Wiesen, in Gebüsch usw.

**Beschreibung.** Die Droge wird ausschließlich von wildwachsenden Pflanzen gesammelt. Sie besteht aus dem meist reich verzweigten Rhizom, das oben Reste der abgeschnittenen hohlen Stengel und Knospen zeigt und nach unten in die wenig oder gar nicht verzweigte Wurzel übergeht. Die hellgraugelbliche Oberfläche ist mehr oder weniger tief und breit längsrundlich, das Rhizom ziemlich dicht und fein geringelt, die Wurzel besonders gegen die Spitze hin nur höckerig. Auf dem Querschnitt ist bei *Pimpinella magna* der Durchmesser des Holzes und der Rinde gleich breit, während bei *P. saxifraga* das Holz stärker ist. — Die mikroskopische Beschreibung der Droge im Arzneibuch ist genügend. Die feinkörnige Stärke ist in allen Parenchymzellen vorhanden, d. h. natürlich außer im eigentümlichen Parenchym auch in den Markstrahlen und den Ersatzfasern. Die Wandung der Sekretbehälter wird von Epithelzellen gebildet.

Der Geruch der Droge ist eigentümlich aromatisch, der Geschmack brennend. Der stärkeren Rinde wegen verdient *Pimpinella magna* den Vorzug.

**Merkmale des Pulvers.** Das Pulver läßt sich mikroskopisch oft nur schwer von dem Engelwurz- und Liebstöckelpulver unterscheiden. Das Pulver, das aus den Wurzeln von *Pimp. magna* (besonders aus älteren) hergestellt wurde, zeigt zahlreiche, dickwandige Fasern, die sonst den Wurzelpulvern der officinellen Umbelliferen nicht zukommen. Gute Kriterien zur Unter-

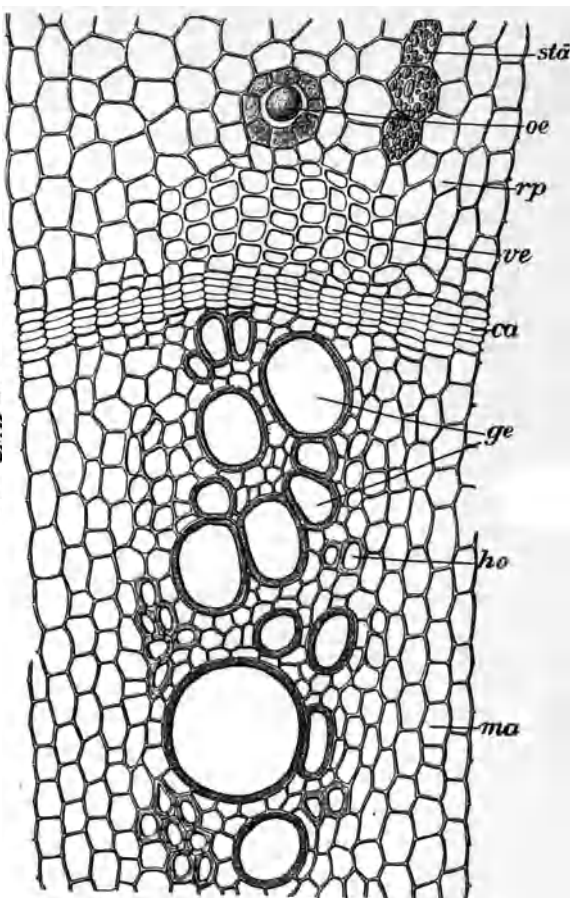


Abb. 59. *Radix Pimpinellae (magnae)*, Querschnitt. sta Stärkeinhalt einiger Zellen gezeichnet, sonst weggelassen, oe schizogene Sekretbehälter, rp Rindenparenchym, ve Partie ziemlich stark verdickter Ersatzfasern, ca Kambiumring, ge Gefäße, ho stark verdickte Ersatzfasern, die in unregelmäßigen Gruppen (manchmal viel größeren als hier gezeichnet!) auftreten, ma Markstrahlen. Vergr.  $\frac{200}{1}$ . (Gilg.)

scheidung von anderen Pulvern geben jedoch die Farbe und besonders der sehr charakteristische Geruch des Pimpinellpulvers ab.

Zu seiner Identifizierung kann ferner die Mikrosublimation mit Erfolg herangezogen werden. Es entstehen dabei Sublimat, die sowohl Tröpfchen, als auch Kristallnadelchen oder winzige Körnchen von Pimpinellin enthalten. Sie sind in einem Tropfen Petroläther löslich, bei dessen Verdunstung sich die Öltropfen und das Pimpinellin wieder ausscheiden, dieses in deutlichen Kristallen.

**Bestandteile.** Die Droge von *Pimpinella saxifraga* enthält 0,025 Prozent ätherisches Öl vom spez. Gewicht 0,959 (Schimmel & Co.), die von *P. magna* 0,38 Prozent Öl von blauer Farbe (Bley), Harz, Zucker, angeblich auch Benzoesäure. Buchheim gewann aus dem weingeistigen Extrakt 0,5 Prozent eines in Wasser unlöslichen, in Äther schwer und in Alkohol leicht löslichen kristallisierten Körper von brennendem Geschmack, den er Pimpinellin nannte. Es scheint Laktoncharakter zu besitzen, Formel  $C_{13}H_{10}O_5$ , F. P. 119°. Das Pimpinellin löst sich gut in Petroläther; daher macht das Arzneibuch auch Gebrauch vom Petroläther zum Umkristallisieren. Man kann nach Tunmann das Pimpinellin auch aus gut getrocknetem Pulver unter dem Deckglas ausziehen und enthält dann direkt die Pimpinellinkristalle beim Verdunsten des Petroläthers.

**Verwechslung.** Bibernellwurzel wird mit der Wurzel von *Heracleum sphondylium* L. (*Radix Pimpinellae spuriae*) verwechselt. Ferner werden als Verwechslungen die Wurzeln von *Pastinaca sativa* L., *Carum carvi* L., *Poterium sanguisorba* L. (die früher auch Bibernell hieß), *Peucedanum oreoselinum* Moench genannt, die letzte vor allem kenntlich durch den beim Überstreichen der Schnitte mit konzentrierter Schwefelsäure sich entwickelnden Baldriansäuregeruch.

In letzter Zeit stellte Liermann fest, daß von 15 Proben des Großhandels sich nur zwei als echt erwiesen; zwölf dieser Proben waren von *Heracleum sphondylium*. Daher dürfte eine Gegenüberstellung der Eigenschaften beider Drogen nach Liermanns Angaben von besonderem Wert sein.

### 1. Sinnenprüfung.

#### *Rad. Pimpinellae.*

Eigenartiger, süßlicher, aromatischer Geruch.

Geschmack aromatisch, schwach ölig-harzig, hinterher stark im Halse kratzend.

#### *Rad. Heraclei sphondylii.*

Geruch möhrenartig, sehr ähnlich dem der Wurzel der wilden Form von *Daucus carota*. Geschmack ähnlich einer wilden gelben Rübe, teilweise scharf, hinterher bitter.

### 2. Morphologie.

Eine einfache, seltener verzweigte Pfahlwurzel geht unmerklich in ein kurzes, häufig mehrköpfiges Rhizom über. Farbe braun, getrocknet graubraun (bei *P. saxifraga* auch schmutzig gelb und schwarz).

Die Stengelreste hohl, rund, fein gerillt, bei *P. magna* gefurcht, kahl (bei *P. saxifraga* ab und zu mit kurzen, feinen, abwärts gerichteten Härchen besetzt).

Ein kurzes, dickes, blaß ockergelbes Rhizom läuft in eine Pfahlwurzel aus. Diese fault am Ende des zweiten Jahres ab. Das dauernde Rhizom entsendet zahlreiche neue, z. T. sehr lange, unverzweigte Wurzeln.

Je nach dem Alter ein bis mehrere große, hohle, kantige, gefurchte, von großen einzelligen Haaren steifrauhe Stengelreste.

### 3. Lupenbild.

#### Jüngeres Stadium.

Eine weißliche, lückige, stets durch zahlreiche bis zum Korke durchgeführte Radialreihen von Sekretbehältern gestreifte Rinde.

Eine schneeweiße, mit nur namentlich im äußeren Teile äußerst wenigen, zerstreut auftretenden, großen braunroten Sekretbehältern. Hier und da in der Nähe des Kambiums ein bis zwei, ziemlich weitgestellte Tangentialreihen dieser Ölräume. Rinde nie strahlig.

Ein gelblicher, stets feinporöser Holzkörper, dessen Durchmesser bei *P. saxifraga* gleich, bei *P. magna* kleiner als der der Rinde ist.

Ein kleiner grobporöser Holzkörper, dessen Durchmesser den dritten Teil und darunter des Gesamtdurchmessers beträgt.

#### Älteres Stadium.

Die zerklüftete Rinde mit mehr oder weniger zahlreichen großen, in tangentialen, hier und

da auch schwach radialen Reihen angeordneten Sekretbehältern. Ab und zu gelbe Punkte (kleine Bündel echter Fasern). Der Holzkörper ziemlich groß, meist aus gelben Massen bestehend (Sklerenchymfasern) mit dazwischen liegenden, nicht besonders großporigen Gefäßen.

Alle drei Wurzeln je nach der Erntezeit in der Ruheperiode dichter und weißer mit schön gelbem Holzkörper und deutlichen Sekretbehältern, in der Wachstumsperiode schwammiger, mit leicht grauer Rinde und graugelbem Holze, die Sekretbehälter etwas verwischt, aber stets die Rinde von *Heracleum* weit schwammiger, bedeutend weißer, vom Holzkern leicht abzulösen, was bei *Pimpinella* nie der Fall ist. Letztere glattbrechend, wachsartig zu schneiden; *Heracleum* dagegen mit äußerst sprödem Holzkörper, dessen einzelne Bestandteile beim Bruch oder Schnitt leicht herausgerissen werden.

#### 4. Anatomie.

##### *Pimpinella*.

Die Sekretbehälter perizyklischen Ursprungs im Phelloderm oft sehr groß (siehe auch Berg, anatom. Atlas, Berlin 1865), unmittelbar an den Kork grenzend (bei magna). Die Markstrahlen der Rinde nie aus tangential gestreckten Zellen, die Zellen stets isodiametrisch, die Markstrahlen immer in der Mittelrinde endigend, breit (bei *saxifraga*), durch Vermehrung der Zellen und tangentiale Streckung derselben, sich in der Mittelrinde noch stark verbreiternd; daher die Rindenstrahlen spitzbogenförmig zusammenneigend; bei magna sich weniger verbreiternd.

Die Sekretbehälter in den Rindenstrahlen zahlreich, immer in genau radialen, stets bis zum Phelloderm durchgeführten Reihen.

##### Keine Bastfasern.

Im Holzkörper begleiten die Gefäße hier und da Stränge verholzten Prosenchym. Letzteres mehr oder weniger zahlreich, teils die Reihen der Gefäße begleitend, teils unterbrechend. Auch die Markstrahlen des Holzes nicht deutlich radial gestreckt.

Weite der Sekretbehälter 50—100  $\mu$ , der größeren Gefäße 40—75  $\mu$ . Die großen perizyklischen Sekretbehälter mitunter 110—130  $\mu$  weit (tangential).

##### *Heracleum sphondylium*.

Der im Phelloderm wahrzunehmende Kranz von Sekretbehältern perizyklischen Ursprungs, stets aus kleinen Seketräumen bestehend. Die Rinde von zahlreichen schmalen, stets aus stary radial gestreckten Zellen bestehenden Markstrahlen, welche bis zum Phelloderm durchgeführt sind, durchzogen. Da die Markstrahlen sich hier nicht verbreitern, nie spitzbogenartig gegen das Phelloderm zusammenneigende Rindenstrahlen, sondern die Rindenstrahlen gegen das Phelloderm zu stets verbreitert.

Sekretbehälter viel weniger zahlreich, größer, nie in dichtgedrängten Radialreihen angeordnet, in jüngeren Stadien häufig tangential gruppiert.

Die sezernierenden Zellen von einer konzentrischen Reihe kleinerer, stärker verdickter Zellen umgeben.

Nicht auf jedem Schnitt aber sicher beim Schneiden an verschiedenen, besonders älteren Stellen in den Rindenstrahlen kleine, wenigzellige Gruppen echter verholzter Bastfasern, deren Wände sehr stark verdickt sind.

Der Holzkörper auffallend durch die relativ wenigen Gefäßstrahlen mit verhältnismäßig großen Gefäßen. Besonders auf Schnitten größeren Durchmessers Gruppen stark verdickter, verholzter Holzfasern, welche auch in 2 konzentrischen Kreisen (jahresringartig) angetroffen wurden.

Weite der Sekretbehälter 80—130  $\mu$ , auch 165  $\mu$ .

Weite der größeren Gefäße 70—95  $\mu$ , (Schnitt durch frisches Material von 5,5 mm Durchmesser).

**Aufbewahrung.** Die Bibernellwurzel wird geschnitten in Blechgefäßen aufbewahrt.

**Anwendung.** Bibernellinfus wurde früher als Stomachikum und Diuretikum sowie gegen Angina und Katarrhe angewendet; jetzt ist die Anwendung vielfach in Vergessenheit geraten.

**Radix Ratanhiae — Ratanhiawurzel.**

Syn.: Peruanische, rote, Payta-Ratanhia.

Die getrockneten Wurzeln von *Krameria triandra* Ruiz et Pavon.

Die Wurzel ist ziemlich lang, bis 3 cm dick, stielrund, gerade oder etwas hin und her gebogen, meist auf längere Strecken hin fast gleichmäßig dick, wenig verzweigt, holzig, starr und hart. Ihre Oberfläche ist an den älteren Teilen dunkelbraunrot, etwas runzelig, oft schuppig, quer- und längsrissig, nicht warzig, an den jüngeren Teilen heller braunrot, fast glatt. Die meist etwa 1 bis 1,5 mm dicke Rinde läßt sich von dem rötlichbraunen bis gelblichen Holze leicht loslösen, bricht kurzfasrig und gibt auf Papier einen braunen Strich.

Ratanhiawurzel ist geruchlos, ihre Rinde schmeckt stark zusammenziehend, ihr Holz ist fast geschmacklos.

Der Kork besteht aus zahlreichen Lagen dünnwandiger, einen rotbraunen Farbstoff enthaltender Zellen. Die Rinde wird von zahlreichen, einreihigen Markstrahlen durchzogen und enthält besonders in ihren inneren Teilen strahlig angeordnete Gruppen von meistmäßig verdichteten Fasern und zerstreute, Kalziumoxalat in Form von Säulen oder von Kristallrand führende Zellen. Der keine Jahresringe zeigende Holzkörper besteht vorwiegend aus stark verdichteten Fasern und ziemlich weiten Gefäßen, enthält aber nur wenig dünnwandiges Parenchym, das die Gefäße mit den einreihigen Markstrahlen oder die Markstrahlen miteinander verbindet. Das Parenchym der Rinde und des Holzkörpers ist vorwiegend mit einfachen, rundlichen, bis 30  $\mu$  großen, seltener zu wenigen zusammengefügten Stärkekörnern gefüllt.

Ratanhiawurzelpulver ist hellrot bis rot und gekennzeichnet durch die zahlreichen Bruchstücke der dickwandigen, reichlich mit schiefen Spaltentüpfeln versehenen Fasern des Holzkörpers und der weniger verdichteten, weniger getüpfelten Fasern der Rinde, zahlreiche Gefäßbruchstücke mit kleinen Hofstüpfeln, dunkelbraune Korkfetzen, stärkehaltiges Parenchym und Kristalltrümmer.

Der weingeistige Auszug der Ratanhiawurzel (1 + 10) muß mit überschüssiger weingeistiger Bleiazetatlösung einen roten Niederschlag geben; die davon abfiltrierte Flüssigkeit muß deutlich rot gefärbt sein (andere *Krameria*-Arten). Der kalt bereitete wässrige Auszug der Ratanhiawurzel muß durch einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9) stark grün gefärbt werden (gehaltarme Sorten).

1 g Ratanhiawurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,05 g Rückstand hinterlassen.

Die morphologische und anatomische Beschreibung wurde nur wenig geändert. Die Beschreibung des Pulvers wurde neu aufgenommen. Ferner wird auf eisengrünende Gerbsäure, allerdings nur qualitativ geprüft. Neu aufgenommen ist auch die Aschebestimmung.

**Geschichtliches.** Der Name *Ratanhia* stammt aus der Quichuasprache. In Europa ist die Wurzel der *Krameria triandra* 1796 durch Ruiz bekannt geworden. In Deutschland ist sie seit 1818 eingeführt.

**Abstammung.** *Krameria triandra* Ruiz et Pavon, Familie der *Leguminosae-Caesalpinioideae-Kramerieae*, ist ein sparrig-ästiger, bis 30 cm hoher Strauch mit kurzen Stämmen, an deren Grund niederliegende Zweige entspringen. Blätter einfach, sitzend, ganzrandig, dick, ohne Nebenblätter, silbergrau behaart. Korolle 2blättrig, Staubgefäße 3. Heimisch an den Abhängen der brasilianischen und peruanischen Anden in einer Höhe von 1000—2600 m. Die Droge wird aus Callao, Islay und Payta ausgeführt.

**Beschreibung.** Die Beschreibung des Arzneibuchs ist in jeder Hinsicht ausreichend und soll hier nur durch die Abb. 60 und 61 kommentiert werden.

**Bestandteile und Prüfung.** Wittstein (1854) fand in der Rinde 20 Prozent Ratanhiagerbsäure (Mafat [1892] 42,5 Prozent, Dunwody [1890] in der ganzen Droge 8,4 Prozent), eine amorphe, glänzende, dunkelrote Masse, die Fehlingsche Lösung reduziert und von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt wird. Sie ist glykosidischer Natur und zerfällt mit verdünnten Säuren in Zucker und Ratanhiarot  $C_{26}H_{22}O_{11}$ . Dieses gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Phlorogluzin und Protokatechusäure. Es soll dem Kastanienrot und dem Tormentillrot nahe verwandt sein. Außerdem fand Wittstein Gummi und Zucker, aber keine Gallensäure. Die Droge enthält mindestens 9 Prozent wässriges Extrakt. Sie darf nicht über 5 Prozent Aschenbestandteile enthalten.

Nach der Pharm.Germ. II sollte 1,0 g der Wurzel mit 1,0 Ferr. pulv. und 300,0 g Wasser einen rotbraunen Auszug geben. Nach Gehe & Co. ist dieser Auszug aus echter Payta-Ratanhia nicht rotbraun, sondern violett.

Mit gesättigter alkoholischer Bleiazetatlösung soll die Tinktur einen roten Niederschlag

und ein deutlich rotes Filtrat geben. Die nicht officinellen Ratanhiasorten ergeben bei dieser Behandlung einen mehr oder weniger violettgrauen Niederschlag und ein farbloses Filtrat.

**Andere Sorten.** Savanilla-, kolumbische oder Ratanhia der Antillen von *Krameria ixina* var. *granatensis* Triana. am Magdalenenstrom, in Mexiko, Westindien, Venezuela, Kolumbia und Nordost-Brasilien. Farbe mehr violett, Rinde der Wurzel dicker, Die alkoholische Tinktur wird mit Bleizucker violettgrau gefällt, das Filtrat ist farblos.

Para-, Ceara- oder brasilianische Ratanhia von *Krameria argentea* Martius. Färbung dunkler wie bei der vorigen Sorte, sonst ähnlich. Der mit Bleizucker erhaltene Niederschlag ist weniger violett, wie bei der Savanilla-R.

Texas-Ratanhia von *Krameria secundiflora* D. C. Die Rinde ist nicht selten breiter als das Holz. In der Rinde überwiegen die Kristallschläuche die Bastfasern.

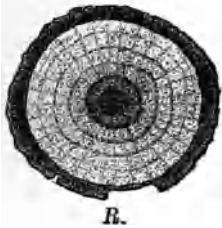


Abb. 60. Radix Ratanhiae, Querschnitt, sehr schwach vergrößert.

Mit Ferr. pulv. (s. o.) färbt sie sich dunkel-purpurn, während der Auszug aus der Parasorte schmutzigbraun und aus der Savanilla violett ist.

Guayaquil-Ratanhia, wahrscheinlich von keiner *Krameria* stammend, mit dünner, warziger Rinde. Eine vor einiger Zeit als Koka-Koka aus Peru in den Handel gekommene Wurzel wurde für eine Ratanhia gehalten. Der Bleizuckerniederschlag ist grau-violett. Mit Ferr. pulv. blauschwarze Flüssigkeit.

Ein in Südamerika bereitetes Extractum Ratanhiae stammt möglicherweise von *Ferreirea spectabilis* Allemao. Es enthält Ratanhin, methyliertes Tyrosin  $C_9H_{10}(CH_3)NO_3$ .

**Wertbestimmung.** Eine Wertbestimmung der Droge ist nach dem in der Gerbereitechnik gebräuchlichen, aber umständlichen Hauptpulververfahren durchführbar. Gute Resultate gibt auch die Gerbstoffbestimmung nach der Blutmethode. Die in ihrer Wirkung auf Blut mit einer Tanninlösung von bekanntem Gerbstoffgehalt zu vergleichende Lösung wird durch zweimaliges, je zwölfstündiges Ausziehen von 1 g Wurzelpulver mit je 40 ccm kaltem Wasser, Lösen von 0,9 g Kochsalz im Filtrat und Ausfüllen auf 100 ccm gewonnen. Es darf ein Gehalt von

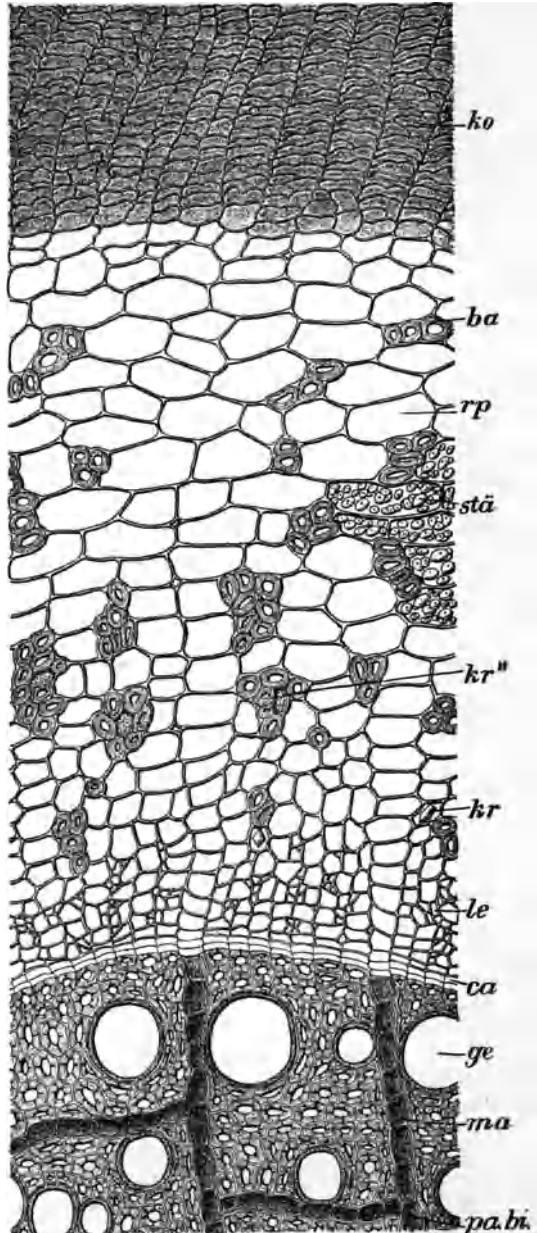


Abb. 61. Radix Ratanhiae, Querschnitt. ko Kork, rp Parenchym der Rinde, ba Bastfaserbündel, stä Stärkeinhalt einiger Zellen gezeichnet, kr größere Einzelkristalle, kr' Kristallsandzellen, le Siebpartien, ca Kambium, ge Gefäße, ma Markstrahlen, pa.bi Parenchymbinden, hier und da tangential im Holzkörper verlaufend. Vergr. 300/1. (Gilg.)



etwa 8—10 Prozent Gerbstoff erwartet werden. Beide Methoden sind nicht ins Arzneibuch aufgenommen worden. Da aber gerade bei Drogen, welche leicht in „Rote“ (Ratanhiarot) übergehende Gerbstoffe enthalten, der Gerbstoffgehalt der Pulver durch Rotbildung rasch bis auf Null heruntergehen kann, und da die Rote von den Pharmakologen für therapeutisch wertlos erklärt werden, hat das Arzneibuch eine Prüfung vorgeschrieben, die anzeigen soll, ob das Pulver noch eine gewisse Menge der ursprünglich vorhandenen Gerbstoffe enthält: Ein mit kaltem Wasser bereiteter Auszug des Pulvers (1 + 9) muß mit verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9) eine starke Grünfärbung annehmen.

**Aufbewahrung.** Die Ratanhiawurzel wird sehr klein geschnitten und feingepulvert vorrätig gehalten. Beim Pulvern läßt man eine möglichst große Remanenz, die aus den holzigen Teilen besteht und gelegentlich zur Extraktbereitung verwendet wird. Vom Pulver hält man nur kleine Mengen vorrätig, und zwar in Glasflaschen. Es kommt nur selten in der Rezeptur vor.

**Anwendung.** Radix Ratanhiae wird wegen ihres Gerbstoffgehaltes in Form von Tinktur und Abkochung als Adstringens und Tonikum angewendet, und zwar sowohl innerlich als auch äußerlich zu Pinselungen und Waschungen. In der Tierheilkunde dient sie hauptsächlich als internes Adstringens.

## Rad. Saponariae — Seifenwurzel.

Syn.: Radix Saponariae rubra. Rote Seifenwurzel.

Die getrockneten Wurzeln von *Saponaria officinalis* Linné.

Die Wurzel ist meist einjährig, 1,5 bis 5 mm dick, ziemlich lang, stielrund, allmählich verjüngt, selten verästelt, aber mit Nebenwurzeln besetzt, längsrundlich, außen braunrot, spröde und von ebenem Bruch; mit schmäler, weißer Rinde und derbem, zitronengelbem Holzkörper. Die Stengelreste sind knotig, stielrund, außen gelbbraun.

Seifenwurzel besitzt einen bitterlich süßen, dann anhaltend tragenden Geschmack.

Die wässrige Abkochung der Seifenwurzel schäumt beim Schütteln stark.

Die Wurzel hat außen eine starke, braune Schicht dünnwandiger Kortzellen. Die primäre Rinde besteht aus großen, dünnwandigen, locker gelagerten Parenchymzellen, die reichlich Drüsen von Kalziumoxalat führen. Die sekundäre Rinde ist radial gestreift, zeigt aber keine deutlichen Markstrahlen; Siebteile und Parenchym wechseln ab, in letzterem finden sich reichlich Drüsen von Kalziumoxalat. Der zitronengelbe Holzkörper läßt Markstrahlen nicht erkennen, er besteht zum großen Teile aus parenchymatischen Zellen, die häufig um die Gefäße herum mehr oder weniger prosenchymatisch werden können. Im Holzparenchyme führen viele Zellen Kristallrand oder Drüsen von Kalziumoxalat. Die Gefäße liegen im Zentrum unregelmäßig zerstreut, gegen die Peripherie des Holzkörpers zeigen sie eine mehr oder weniger strahlige Anordnung. Die Stengelstücke sind meist hohl, haben einen an Holzfasern reichen, strahligen Holzkörper und in der Rinde einen breiten Bastfaserring, dessen Zellen ein verhältnismäßig weites Lumen besitzen. Vorwiegend in den Parenchymzellen der Rinde finden sich Schollen von Saponin, die in Weingeist, Äther oder Chloroform unlöslich sind und sich durch Jodlösung gelbbraun färben; in Wasser sind sie löslich. Der Querschnitt färbt sich in Jodlösung gelbbraun. In Phlorogluzin-Salzsäure färben sich die Gefäße der Wurzel sowie die Gefäße und verholzten Fasern des Stengels rot.

Stengelstücke ohne breiten Bastfaserring in der Rinde (*Solanum dulcamara*) und Wurzelstücke mit grauem, bräunlichem oder gelblichem Korke (andere Caryophyllaceae) dürfen nicht vorhanden sein.

*Neu aufgenommen.*

Das Arzneibuch beschränkt sich auf den qualitativen Nachweis des Saponins durch das Schäumen der wässrigen Abkochung beim Schütteln. Die anatomische Beschreibung ist sehr eingehend; die Prüfung der Droge bezieht sich auf Beimengungen von *Stipites Dulcamarae* und Wurzelstücke anderer Karyophyllaceen.

**Geschichtliches.** Die Pflanze wurde seit alten Zeiten arzneilich verwendet; vielleicht ist sie identisch mit dem Struthion des Dioskurides; im Mittelalter hieß sie Speichelwurz oder Seifenkraut. Aus diesen Namen ergibt sich einerseits, daß die sekretionsbefördernde Wirkung und andererseits der Gebrauch als Seifenersatz bekannt war. „Die Ordensleut, als Barfüßer, wäschen ihre Kappen damit, haben nicht Gelt Seifen zu kauffen“, berichtet Boeck (1595). Die Wurzel blieb ziemlich fortwährend in therapeutischem Gebrauch. Im Jahre 1808 wurde von Schrader zuerst ein allerdings sehr unreines Saponin, der „kratzende Extraktivstoff“, aus der Droge dargestellt. Die Droge war schon in die Pharm. germ. I aufgenommen. Nachdem man in neuerer Zeit die therapeutische Wichtigkeit der Saponindrogen erkannt hatte, erschien es zweckmäßig, gegenüber den vielen ausländischen Saponindrogen auch eine einheimische ins Arzneibuch aufzunehmen.

**Abstammung.** *Saponaria officinalis* L., zur Familie der Caryophyllaceae, Unterfamilie der Silenoideae, Gruppe der Dianthae gehörend, ist eine vorstäubende Abend- und Nachtfalterblume. Sie ist eine ausdauernde Pflanze mit kriechendem Wurzelstock, an dem sich Ausläufer bilden.

Die Pflanze erreicht eine Höhe von 40 bis 80 cm. Sie ist in Deutschland an Ufern, Hecken und Wegrändern stellenweise häufig. Sie wird kultiviert in Österreich, Ungarn und der Schweinfurter Gegend. Die Kronblätter sind fleischfarben oder hellpurpurn, die Blüten länglich lanzett-



Abb. 62. Radix Saponariae.

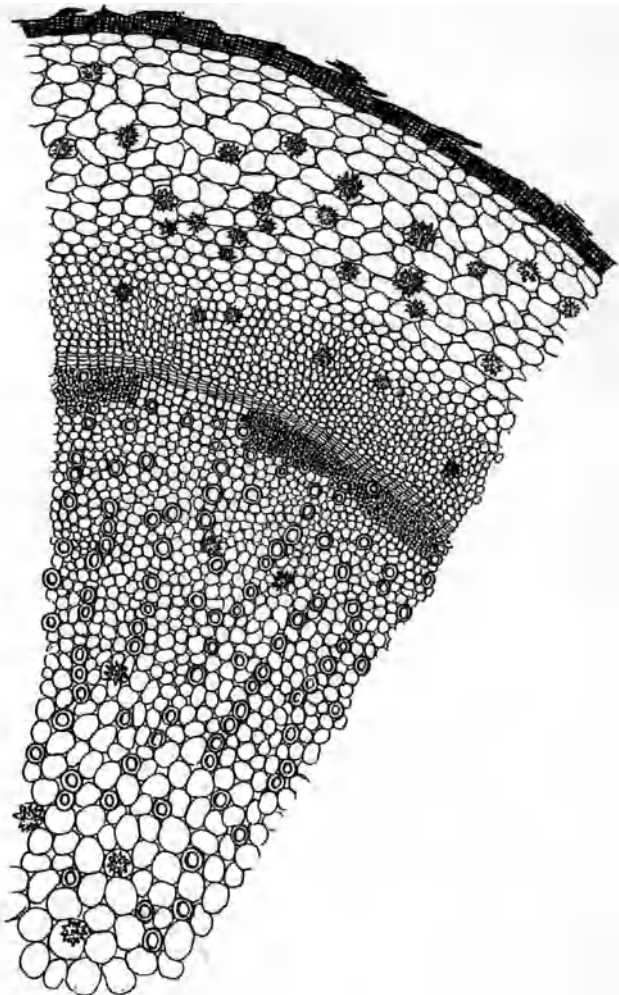


Abb. 63. Radix Saponariae. Querschnitt stark vergrößert.

lich, dreinervig; der Kelch meist behaart, zuweilen kahl. Die Blütezeit dauert vom Juni bis zum Herbst.

**Beschreibung.** Zu den genauen Angaben des Arzneibuches wäre noch hinzuzufügen, daß die Wurzeln, die im Herbst des ersten oder im Frühjahr des zweiten Jahres gesammelt werden, in Bündeln von 100—400 g in den Handel kommen; die Wurzeln sind in diesen Bündeln sorgfältig nebeneinander gelegt. Ausläufer kommen in der Droge mehr oder minder häufig vor; sie sind knotig gegliedert, stielrund oder etwas vierkantig, außen braunrot. Die mikroskopische Beschreibung des Arzneibuches ist in jeder Beziehung ausreichend. Es hätte vielleicht noch ausdrücklich auf das Fehlen von Stärke hingewiesen werden können, obwohl das Arzneibuch dies schon durch die gelbbraune Färbung des Querschnittes durch Jodlösung festlegt.

Die im Zentrum der Wurzel gelegenen Gefäße sind spiralig verdickt und meist sehr eng, während bei den weiteren, äußeren Gefäßen Hoftüpfelung vorherrscht. Die Weite der Gefäße schwankt von 15—50  $\mu$ , bei der Mehrzahl hält sie sich zwischen 30 und 40  $\mu$ . Die Kalziumoxalatdrusen haben eine mittlere Größe von 50  $\mu$ .

Durch die Forderung, daß Stengelstücke ohne breiten Bastfaserring in der Rinde nicht vorhanden sein dürfen, werden auch die Ausläuferstücke vom Arzneibuch ausgeschlossen, jedenfalls soweit bei diesen der verholzte Bastfaserring und das außerhalb liegende Gewebe bereits abgeworfen sind.

Bemerkenswert dürfte endlich noch sein, daß die verhältnismäßig zarten Wandungen der Korkzellen verholzt sind.

**Bestandteile.** Seifenwurzel enthält das Glykosid Saporubin, welches von Kobert Saponaria-Sapotoin genannt wurde, und zwar zu etwa 4 Prozent. Es besitzt angeblich die Formel  $(C_{18}H_{25}O_{10})_4$ . Außerdem kommt noch ein anderes Glykosid, die Saporubinsäure, in der Droge vor. Das Pulver der Droge reizt zum Niesen. Die Abkochung schäumt beim Schütteln stark.

Von Barger wurde in den Blättern der Stammpflanze noch das Saponarin aufgefunden, welches auch bei mehreren anderen Pflanzen vorkommt; es färbt sich mit Jodjodkalium blau bis violett — kann also lösliche Stärke vortäuschen — und findet sich meist in der Epidermis der Laubblätter.

**Verfälschungen und Verwechslungen.** In Frankreich wurde die Verwechslung mit *Stipites Dulcamarae* beobachtet, daher läßt das Arzneibuch hierauf prüfen. Da ferner die Wurzeln anderer Caryophyllaceae ebenfalls Saponine enthalten, wurde auch hierfür eine Prüfung aufgenommen. Da als *Radix Saponariae* bisher vorzüglich die weiße Seifenwurzel, *Radix Saponariae levantica vera*, von *Gypsophila struthium* L. und *G. paniculata* L. gehandelt wurde, so ist beim Einkauf darauf zu achten, daß nicht *R. Saponariae alba*, sondern *R. Saponariae rubra* bestellt wird. Eine Verwechslung der beiden Drogen ist ausgeschlossen, da die weiße Seifenwurzel mehrere Zentimeter dick ist!

**Anwendung.** Die Seifenwurzel wird vor allen Dingen wegen ihres Saponingehaltes als Expectorans verwandt.

## Radix Sarsaparillae — Sarjaparille.

Die unter dem Namen Honduras-Sarjaparille eingeführten, von den knorrigen Wurzelstöcken befreiten, getrockneten Wurzeln der mittelamerikanischen *Smilax utilis* *Hemsley* und anderer verwandter Arten.

Die Wurzel ist sehr lang, walzenförmig, meist unverzweigt, 3 bis 5 mm dick, graubräunlich bis rötlichgelb, prall, mit nur flachen Längsfurchen und wenigen Wurzelfasern versehen, biegsam, beim Zerbrechen staubend. Auf dem Querschnitt bemerkt man eine weiße oder zuweilen rötliche, ungefähr 1 mm dicke Rinde und einen gelblichen oder graugelblichen, ein weißes Mark umschließenden Zentralzylinder. Mit Jodlösung färbt sich die Rinde und das Mark blau-schwarz, die anderen Elemente gelbbraunlich. Mit Phlorogluzin-Salzsäure färben sich die letzteren rot.

Sarjaparille schmeckt etwas schleimig, hinterher schwach kratzend.

Unter der nur stellenweise vorhandenen Epidermis liegt eine zwei- bis vier-schichtige Hypodermis, deren Zellwände besonders nach außen zu verdickt und getüpfelt sind. Die Zellen des Rindenparenchyms sind dünnwandig. Der Zentralzylinder, der von der Rinde durch eine braune, aus faserartig gestreckten, auf dem Querschnitt nahezu quadratischen, rundherum fast gleichmäßig verdickten, jedoch noch mit beträchtlichem Lumen versehenen, verholzten Zellen bestehende Endodermis getrennt wird, ist vielstrahlig und mit auf dem Querschnitt ovalen Siebbündeln, weiten Gefäßen und Fasern versehen. Das Parenchym der Rinde und des Markes enthält Stärke in einfachen und zusammenge-setzten, meistens von 2 bis 4 Teilkörnern gebildeten Körnern. Die Einzelkörner haben bis 18  $\mu$  Durchmesser. Einzelne Zellen enthalten Bündel von Kalziumoxalatnadeln.

Sarjaparillepulver ist hellbräunlich und gekennzeichnet durch große Mengen stärkehaltigen Parenchyms und freiliegender Stärke von der oben beschriebenen Form und Größe, sehr zahlreiche, verholzte, dickwandige, mehr oder weniger bräunliche, faserartige Elemente, zahlreiche, verholzte Bruchstücke weiter Gefäße und Kalziumoxalatnadeln.

In geschnittener Sarjaparille dürfen Stücke mit ähnlichem anatomischen Baue, aber quollener oder verkleisteter Stärke, oder U-förmig verdickten Endodermiszellen, oder einer Endodermis mit Durchlaßzellen (andere Handelsorten, andere Liliiflorae), ferner Stücke mit auf dem Querschnitt zerstreuten Gefäßbündeln (Sarjaparille aus Angola), Stücke mit einem Rambuliumringe,

Stücke, die von Kork bedeckt sind, oder die Milchröhren oder Sekretbehälter enthalten, nicht vorkommen (Hemidesmus, Philodendron u. a.).

Sarsaparillepulver darf verquollene Stärke, Einzelkristalle, verholztes Parenchym, Kork, Steinzellen, Sekretbehälter, Sekretmassen, Farbstoffschollen nicht enthalten.

1 g Sarsaparille darf nach dem Verbrennen höchstens 0,08 g Rückstand hinterlassen.

Als Stammpflanze wird jetzt in erster Linie *Smilax utilis* Hemsley angesehen, aber auch andere verwandte Arten werden zugelassen. Der Name *Smilax utilis* Hemsley kann jedoch nicht beibehalten werden, da unter dem gleichen Namen Wright schon 1895 eine andere *Smilax*-Art von den Salomon-Inseln beschrieben hatte, während Hemsley die Stammpflanze der Honduras Sarsaparille erst 1899 benannte. Die Stammpflanze ist daher als *Smilax saluberrima* Gilg zu bezeichnen. Die Färbung des Querschnittes mit Jodlösung und Phlorogluzin-Salzsäure bei makroskopischer Betrachtung wurde angegeben. Neu aufgenommen wurde ferner die Pulveruntersuchung, die Pulver-

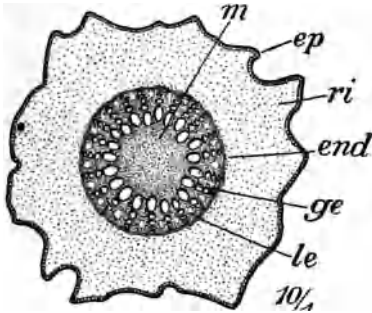


Abb. 64. Radix Sarsaparillae (Honduras), Querschnitt, Lupenbild ( $\times 10$ ). ep Epidermis und Hypodermis, ri Rinde, end Endodermis, ge Gefäße, le Siebgruppen, m Mark. (Gilg.)

prüfung und die Aschenbestimmung. Die Prüfung der geschnittenen Droge wurde wesentlich erweitert.

**Geschichtliches.** Der Name „Sarsaparilla“ ist spanisch: *zarza* = eine stachelige Schlingpflanze, *parra* oder Diminutiv *parrilla* = als Laube gezogener Weinstock, beides ursprünglich Bezeichnung für die in Europa heimische *Smilax aspera* L. — Wahrscheinlich war die Droge schon bei den Eingeborenen im Gebrauch, als die Spanier sie kennen lernten. Die anscheinend älteste Nachricht über sie gibt Monardes etwa von 1536; er erwähnt bereits die Sorte von Honduras als besonders gut. Ihr Gebrauch hat sich sehr rasch verbreitet: 1563 ist sie in der Taxe der Stadt Annaberg aufgeführt. Bis Mitte des vorigen Jahrhunderts stand sie in außerordentlichem Ansehen, jetzt ist sie fast als obsolet zu betrachten. Interessant ist, daß für die Sarsaparillesorten durch Schleiden (1847) zum erstenmal die Wichtigkeit der mikroskopischen Untersuchung dargetan wurde. Er zeigte, daß die Zellen der Endodermis bei den einzelnen Sorten verschiedene Querschnittsform und Verdickung besitzen.

**Abstammung.** Man wußte bis vor kurzem fast von keiner in den Handel gelangten Sorte, von welcher *Smilax*-Art sie abstammt. Das hatte hauptsächlich seinen Grund darin, daß die Sarsaparille

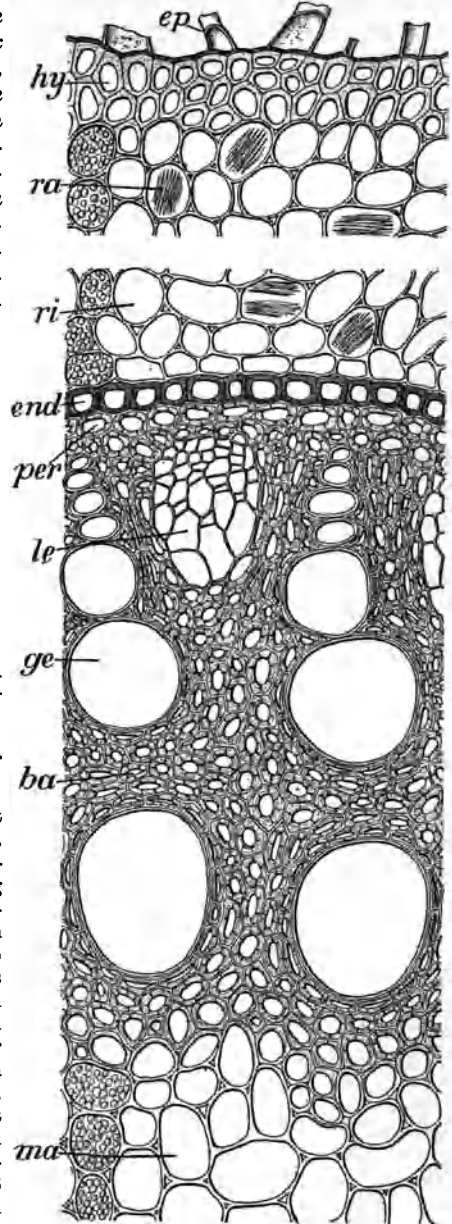


Abb. 65. Radix Sarsaparillae (Honduras), Querschnitt. ep Epidermisreste, hy Hypodermis, ra Raphidenzellen, ri Rindenparenchym, davon einzelne Zellen mit ihrem Stärkeinhalt gezeichnet, end Endodermis, per Perikambiumring, le Siebtelle, ge Gefäße, ba bastfaserartig entwickeltes Grundgewebe, ma Mark, einzelne Zellen mit Stärke erfüllt gezeichnet. Vergr.  $\times 100$ . (Gilg.)

liefernden Arten an höchst unzugänglichen Flußufern und in Sümpfen vorkommen, die den Europäern selten erreichbar sind. Die Gattung *Smilax*, Familie der *Liliaceae*, Unterfamilie der *Smilacoidae*, enthält kletternde Sträucher mit knotigem, meist stachligem Stengel. Die Blätter sind 2 reihig, rundlich, eiförmig bis pfeilförmig, am Grunde des Blattstiels mit Ranken. Blüten klein, meist zahlreich in achselständigen Dolden, diözisch.

**Beschreibung.** Die unterirdischen Teile dieser *Smilax*-arten bestehen aus einem dicken Rhizom, das ein wickelartig ausgebildetes Sympodium darstellt, dessen knotige Internodien nach oben zahlreiche Stämme, nach unten und von den Seiten noch zahlreichere, fleischige, bis 2 m lange Wurzeln entsenden. Diese letzteren, denen bei manchen Sorten der Wurzelstock beigemischt ist (dessen Entfernung das Arzneibuch aber verlangt), bilden die Droge. Die gesammelten Wurzeln werden getrocknet, häufig auch geräuchert.

Sie werden dann in verschiedener Weise in Bündel gepackt, indem man sie entweder am Wurzelstock beläßt und um ihn herumlegt, oder indem man den Wurzelstock entfernt, die Wurzeln wiederholt umbiegt und mit solchen umschnürt, oder endlich indem man die Wurzeln in große, bis 10 kg schwere Bündel zusammenlegt, mit Lianen umschnürt und oben und unten glatt abschneidet. Die so zubereiteten Bündel werden in größerer Anzahl zusammen in Häute eingenäht und bilden dann die sogenannten Serronen (vgl. Cort. Chinae). Natürlich werden durch diese Art der Verpackung betrügerische Manipulationen sehr erleichtert, indem man z. B. in das Innere eines außen aus guter Ware bestehenden Bündels schlechte Wurzeln hinein-

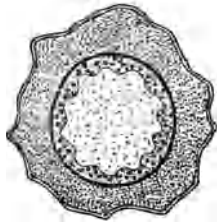


Abb. 66. Querschnitt der Lissabon-Sarsaparille.

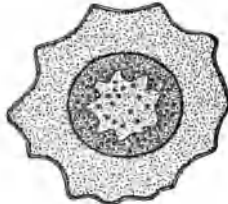


Abb. 67. Querschnitt der Jamaika-Sarsaparille.

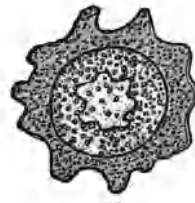


Abb. 68. Querschnitt der Veracruz-Sarsaparille.

bringt. Es sind deshalb die Bündel sofort zu öffnen und genau durchzusehen. Übrigens werden die größeren Bündel jetzt meist von den Großhändlern zu kleineren von gleichmäßiger Beschaffenheit umgepackt.

Auf dem Querschnitt zeigt die Sarsaparille zwei gelbliche oder rötlichbraune Ringe; der eine wird von den äußersten Schichten der Rinde gebildet, der andere ist die Endodermis außen an dem radialen Gefäßbündel, das das Mark umschließt, während der Zwischenraum zwischen beiden Ringen vom Gewebe der Rinde eingenommen wird (Abb. 64). Dieses Gewebe soll nach der Vorschrift des Arzneibuches breiter als der Leitbündelring, rein weiß oder zuweilen rötlich und stärkereich sein. — Der Beschreibung des Arzneibuches ist im übrigen nichts hinzuzufügen. Sie wird durch Abb. 65 erläutert.

**Handelssorten.** A. Stärkereiche, fette Sorten.

1. Sarsaparille von Honduras. Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Sorte. Kommt aus dem Staate Honduras über Truxillo und aus der britischen Kolonie Honduras über Belize, ferner von den Südküsten Guatemalas und Nicaraguas über Realejo in den Handel. Die Hauptmasse stammt aus dem Gebiet der Flüsse Sarstoon, Polochic und Montagua. Sie kommt meist mit dem Wurzelstock in den Handel. Die Sorte zeigt mehlig oder hornartig derbe, nicht tief gefurchte, gewaschene Wurzeln von gelblich grauer bis dunkelbrauner Farbe. Der Holzring ist etwas schmaler als der Durchmesser des Markes, die Rinde bedeutend breiter als der Holzring. Die Zellen der inneren Endodermis zeigen im wesentlichen quadratischen Umriß und ringsum gleichmäßige Verdickung der Wand (vgl. Abb. 65). Von ihr verlangt das Arzneibuch, daß die Stärke nicht verkleistert sei, d. h. daß sie sorgfältig, nicht über freiem Feuer, getrocknet wurde. Da diese Droge seit Jahren in einer durchaus gleichbleibenden Qualität in den Handel gelangt, ist anzunehmen, daß nur eine Stammpflanze vorliegt. Diese ist *Smilax suluberrima* Gilg.

2. Sarsaparille von Guatemala. Etwa seit 1852 im Handel. Dicker wie die vorige, rotgelb, stärker längsrundelig. Zellen der Endodermis etwas tangential gedehnt und auf der Innenseite stärker verdickt.

3. Sarsaparille von Brasilien, Para, Lissabon oder Rio negro. Aus dem Stromgebiet des Amazonas. Farbe durch anhängende Erde und Räucherung dunkelgrau. Zellen der Endodermis radial gestreckt, nach innen stärker verdickt (Abb. 66). Die sog. Caracas-Sarsaparille soll von dieser Sorte nicht verschieden sein.

B. Stärkearme, magere Sorten.

4. Sarsaparille von Jamaika. Wurde von Mexiko, Honduras, Neu-Granada und Para nach Jamaika gebracht. Die jetzt so bezeichnete Sorte wächst in den Kordillern von Chiriqui, im Südosten von Costa Rica. Kommt ohne Rhizom in den Handel und besteht aus reich befaserten, braunroten, furchigen Wurzeln, die im Bau mit der Hondurassorte übereinstimmen. (Abb. 67). Vielleicht von *Smilax officinalis* Kunth abstammend. In neuerer Zeit baut man Sarsaparille auf Jamaika an, die eine fette Wurzel liefert. — Die Jamaikasorte wird in England bevorzugt; Hooker nimmt an, daß sie von *S. ornata* Lemaire abstammt.

5. Ostmexikanische, Verakruz-, Tampiko-Sarsaparille, aus den ostmexikanischen Küstenländern über Tampiko, Tuxpan und Verakruz ausgeführt. Tief gefurcht, strohig, rot oder graubraun. Die zerbrechliche Rinde fehlt häufig auf ganzen Strecken. Kommt mit dem Rhizom in den Handel. (Abb. 68). Zellen der Endodermis radial gestreckt und zentripetal verdickt. In der stark geschrumpften Rinde ist das Stärkemehl verkleistert. Als Stammpflanze gilt *Smilax medica* Schlechtend. et Cham.

6. Sarsaparille von Guayaquil, aus dem Tal von Alausi, mit Rhizomen und Stengelresten vermengt. Rinde gefurcht, arm an Stärkemehl. Rinde auf dem Querschnitt gelb.

Als Verfälschungen der Sarsaparille werden genannt: das Rhizom von *Aralia nudicaulis* L. und die Wurzel von *Hemidesmus indicus* R. Br. Eine 1893 über New York nach England importierte Sorte bestand aus dem Rhizom eines Farnkrauts, vielleicht einer *Pteris*; eine 1894 nach Hamburg gekommene Jamaika-Sarsaparille war die Wurzel einer Arazee, vielleicht eines *Philodendron*.

**Bestandteile.** Die Sarsaparille ist geruchlos, sie schmeckt erst schleimig, dann kratzend. Sie enthält 3 Sapotoxine: 1. Parillin (Smilazin)  $C_{26}H_{44}O_{10} + 2\frac{1}{2}H_2O$ , kristallinisch, in kaltem Wasser fast unlöslich. 2. Sarsaparill-Saponin (Smilasaponin)  $5 (C_{20}H_{32}O_{10} + 2\frac{1}{2}H_2O)$ , amorph, in Wasser löslich. 3. Sarsasaponin  $12 (C_{22}H_{36}O_{10} + 2 H_2O)$ ; in Nadeln kristallisierend, in Wasser sehr leicht löslich. Am unwirksamsten ist Parillin, stark giftig Sarsasaponin; sie veranlassen Speichelfluß, Ekel, Erbrechen und Durchfall. Ferner enthält die Droge 0,03 Prozent flüchtiges Öl, 2,5 Prozent bitteres, scharfes Harz, 52,0 Prozent Stärke, 8,5 Prozent extraktive Stoffe, 26,0 Prozent Holzfasern. Der Aschengehalt darf 8 Prozent nicht übersteigen. Nach manchen Angaben wäre die harzreiche und stärkearme Verakruzsorte als die wirksamste zu betrachten.

**Anwendung.** Sarsaparille wurde besonders früher vielfach als Diuretikum und Diaphoretikum bei Hautkrankheiten, insbesondere Syphilis, angewendet. Sie war zeitweise geradezu als Allheilmittel berühmt. Heute wird sie nur noch wenig gebraucht.

## Radix Senegae — Senegawurzel.

Die getrockneten Wurzelstöcke und Wurzeln von *Polygala senega* Linné.

Der kurze, dicke Wurzelstock trägt zahlreiche Narben oberirdischer Stengel. Die bis 20 cm lange, selten über 8 mm dicke, graugelbe Hauptwurzel ist unverzweigt oder bildet wenige kräftige Wurzeläste. Die Hauptwurzeln und ihre Äste sind gewöhnlich stark und unregelmäßig gedreht und gekrümmt. Auf der Innenseite der Krümmungen zeigen sie oft einen mehr oder weniger scharf ausgeprägten Kiel, auf der Außenseite Querrüßte und hier nach dem Entfernen der Rinde eine Abflachung oder einen Einschnitt in dem gelblichweißen Holze. Der Querbruch des Holzes ist uneben, der der Rinde hornartig, etwas durchscheinend.

Senegawurzel riecht schwach, eigenartig und schmeckt scharf kratzend.

Die Wurzeln sind von einem schmalen Kork aus dünnwandigen Zellen bedeckt. Der Kiel wird durch den einseitig stark entwickelten Siebteil der Rinde gebildet. Vor den Abflachungen oder Einschnitten des Holzkörpers, in denen sich strahlige Reihen von dünnwandigen Parenchymzellen finden, hat das Kambium keinen Siebteil, sondern nur spärlich Parenchym entwickelt. Die Zellen der keine Fasern enthaltenden Rinde führen Öltropfen, aber keine Stärke und keine Kalziumoxalatkrystalle, die auch dem Holzkörper fehlen. Die Hauptmasse des Holzes wird von Tracheiden mit kleinen Hoftüpfeln und von kurzgliedrigen, mit spaltenförmigen, behöfteten Tüpfeln versehenen Gefäßen gebildet.

Senegawurzelpulver ist gelblich und gekennzeichnet durch große Mengen stärkefreien, meist derbwandigen Parenchyms, zahlreiche Bruchstücke der Tracheiden und der Gefäße und kleinere Mengen bräunlicher Korkefetzen.

Die wässrige Abkochung der Senegawurzel schäumt beim Schütteln stark.

Senegawurzelpulver darf Bruchstücke von Fasern, Stärkekörner und Kalziumoxalatkrystalle nicht enthalten (andere Wurzeln).

1 g Senegawurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,05 g Rückstand hinterlassen.

Neu ist die Beschreibung des Pulvers, die Saponinreaktion, die Prüfung des Pulvers und die Aschenbestimmung.

**Geschichtliches.** Die Droge hat ihren Namen vom Indianerstamm der *Seneca*. Sie wurde in Europa zu Anfang des 18. Jahrhunderts bekannt, ist aber in deutschen Apotheken kaum vor dem Anfang des vorigen Jahrhunderts zu finden.

**Abstammung.** *Polygala senega* L., Familie der *Polygalaceae*, ist ein ausdauerndes Kraut, das aus dem vielköpfigen Wurzelstock bis 30 cm lange Stengel treibt, die mit grünlich-weißer, weißer oder rötlicher Blütentraube enden. Die wechselständigen, keine Rosette bildenden Blätter sind unten am Stengel schuppenförmig oval, gehen allmählich in die Form der größeren, lanzettlichen, ganzrandigen Stengelblätter über, um nach der Blütenregion allmählich wieder an Größe abzunehmen. Einheimisch in Nordamerika zwischen dem nördlichen Texas, dem atlantischen Ozean und den großen Seen bis über den Saskatchewanstrom hinaus.



Abb. 69. Radix Senegae. a Wurzelkopf, b der Kiel der Wurzeln.

**Beschreibung.** Die Wurzel ist gelb bis braun, mit einem dicken, durch die Narben der abgestorbenen Stengel höckerigen Kopfe, bisweilen schon dicht unter ihm einige stärkere, absteigende oder fast horizontal verlaufende Äste tragend, hin- und hergebogen, in trockenem Zustande auf der einen (der konvexen) Seite des Bogens wulstig aufgetrieben und mit Einschnürungen versehen, auf der anderen (konkaven) Seite mit einem scharf hervortretenden Kiel (Abb. 69). Da die Lage des Kieles mit den einzelnen, von der Wurzel beschriebenen Bogen wechseln muß, so bildet er eine sehr steile Spirale oder er verläuft fast gerade, und es sieht so aus, als wäre die Wurzel um den Kiel herum-



Abb. 70. Querschnitte durch Radix Senegae. r Rinde, h Holzkörper.

gewunden. Einzelne Stücke sind oft auch ungebogen und zeigen weder wulstige Auftreibungen noch den Kiel. Beim Einweichen in Wasser verschwindet der Kiel fast völlig.

Auf dem Durchschnitte durch eine Wurzel erkennt man mit bloßem Auge innerhalb der Rinde den Holzkörper von sehr auffallender Beschaffenheit. Er ist nur in seltenen Fällen rund (stets dagegen bei den erwähnten kiellosen Wurzeln), sondern zeigt meist auf der dem Kiele entgegengesetzten Seite einen mehr oder weniger großen Ausschnitt. Dieser Ausschnitt kann so erheblich sein, daß nur die Hälfte oder weniger als die Hälfte des Holzkörpers ausgebildet ist. (Abb. 70).

Unter dem Mikroskop (Abb. 71 und 72) erkennt man innerhalb einer schwachen Korkschicht die Rinde. Diese enthält nur auf der dem obenerwähnten Ausschnitt des Holzkörpers entgegengesetzten Seite (dem Kiel) ein Siebgewebe, das aus Parenchym und in dasselbe eingebetteten Siebbündeln, die sich aus Siebröhren, Geleitzellen und Kambiform zusammensetzen, besteht. Der übrige Teil der Rinde besteht aus Parenchym mit sogleich zu besprechenden Ausnahmen. Innerhalb der Rinde verläuft, der äußeren Peripherie der Wurzel ganz oder ungefähr konzentrisch, das Kambium. Es geht also über den Ausschnitt des Holzkörpers weg. Der Ausschnitt wird von Parenchym erfüllt. Zuweilen zeigt sich der Holzkörper zerklüftet oder läßt im Innern Inseln frei, in beiden Fällen sind dann die Lücken von Parenchym gefüllt. Ebenso finden sich innerhalb des Ausschnittes im Parenchym oft Partien, die aus Holzgewebe bestehen

und denen dann außerhalb des Kambiums, also in der Rinde, Partien normal ausgebildeter Rinde, also mit Siebröhren usw., entsprechen.

Diesen sehr eigentümlichen Bau der Senegawurzel hat man verschiedentlich zu erklären gesucht. Das primäre Gefäßbündel der Wurzel ist diarch. Das schon frühzeitig eintretende Dickenwachstum ist selten regelmäßig, gewöhnlich ist es einseitig, nach der Seite des Kieles zu gefördert. Daneben hören mehr oder weniger umfangreiche Partien des Kambiums auf, nach innen normales Holz- und nach außen normales Siebgewebe zu bilden; es bildet sich dafür nach innen und außen anormales Holz- bzw. Rindenparenchym. Wie aus dem oben bei der Beschreibung Gesagten hervorgeht, kommt es einerseits vor, daß der normale Teil des Kambiums doch zeitweise auf kürzere Strecken ebenfalls anormales Parenchym bildet, und daß andererseits in dem Ausschnitte das Kambium zeitweise auf kürzere Strecken normal funktioniert, wodurch die Inselchen normalen Holz- bzw. sek. Rindengewebes zustande kommen. Der Kiel entsteht dadurch, daß schon an und für sich das Wachstum auf der dem Ausschnitt gegenüberliegenden Seite besonders gefördert wird, und daß das hier fast allein vorhandene Siebgewebe dem Schrumpfen beim Eintrocknen größeren Widerstand entgegengesetzt als das Parenchym der gegenüberliegenden Seite. Die Markstrahlen sind im Holzkörper nicht deutlich, da sie fast durchweg aus

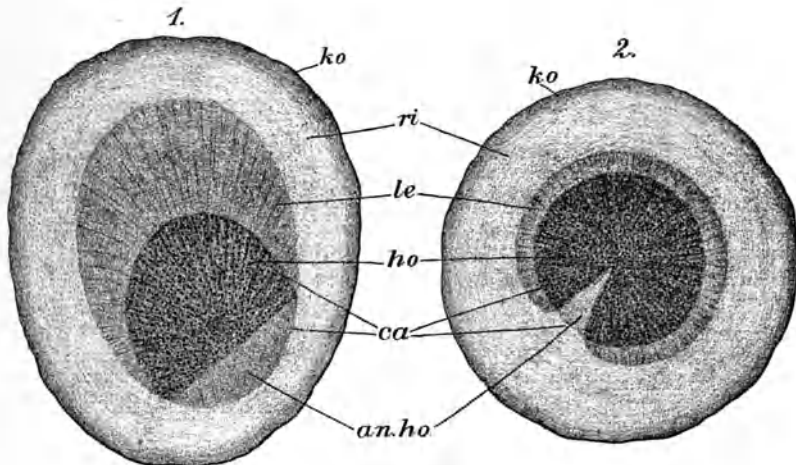


Abb. 71. *Radix Senegae*, Querschnitt. Zwei verschiedene Stadien des anormalen Dickenwachstums. (Der Kiel ist infolge des Einlegens der Präparate in Wasser verschwunden!) *ko* Kork, *ri* primäre Rinde, *le* Siebtell, *ho* Holzkörper, *ca* Kambium, *an.ho* anormaler Holzkörper. Vergr.  $\frac{10}{1}$ . (Gilg.)

Zellen bestehen, die in der Richtung der Achse gestreckt sind und mit ihren Enden prosenchymatisch ineinander greifen. Das Holz zeigt manchmal undeutliche Jahresringe. Arthur Meyer nimmt an, daß die Krümmungen und damit der eigentümliche Bau der Senegawurzel durch Kontraktionen entstehen, die bezwecken, den Wurzelkopf nach dem Absterben der Stengel in die Erde hineinzuziehen oder doch unmittelbar über ihr zu befestigen.

**Handelssorten.** Man unterscheidet im Handel etwa seit 50 Jahren eine westliche oder südliche und eine nördliche Senega. Man bezeichnet gegenwärtig mit den ersteren Namen die bevorzugte Sorte, die in den Staaten südlich von Ohio, Indiania, Illinois, Missouri, Arkansas, Tennessee, Nord-Karolina, Virginia und Kentucky gesammelt wird. Früher ging unter dem Namen südliche Senega eine blasse, ziemlich wertlose Wurzel, die von *Polygala alba* Nuttall abstammen soll, einer Art, die durch Übergänge mit *P. senega* und *P. Beyrichii* Torrey et Gray verbunden zu sein scheint. Die Wurzel zeigt normalen Bau und ihr Ätherauszug starke blaue Fluoreszenz. Da die Fundorte dieser südlichen Sorte gegenwärtig fast erschöpft sind, so kommt die Hauptmasse aus nördlicher gelegenen Gegenden, nämlich den Staaten Jowa, Nebraska, Wisconsin, Minnesota, Dakota und den nordwestlichen Provinzen von Kanada. Man sammelt sie von einer als *latifolia* Torrey et Gray bezeichneten Varietät.

**Bestandteile.** Die Senega riecht eigentümlich „ranzig“, besonders alte Wurzeln etwas nach Gaultheriaöl; der Geschmack ist kratzend. Das Holz ist fast geruch- und geschmacklos.

Die Droge enthält als wirksame Bestandteile ein neutrales Glykosid, das Senegin  $C_{18}H_{28}O_{10}$ , und ein saures, die Polygalasäure. Beide stehen chemisch dem Quillajasapotoxin und der



Quillajasäure recht nahe (vgl. *Cort. Quillaiæ*), haben auch ähnliche physiologische Wirkung, doch wirkt das Senegin 10mal so schwach wie das entsprechende Sapotoxin.

Ferner fand Flückiger 8,68 Prozent braunes Öl, das zum guten Teil aus freien Fettsäuren besteht, Reuter 6,7 Prozent fettes Öl und 0,9 Prozent Harz, durchschnittlich 0,3 Prozent Methylsalizylsäure und Baldriansäure (ebenfalls als Methylester) und 7 Prozent Traubenzucker. Der Aschengehalt soll nicht über 5 Prozent betragen.

**Prüfung.** Als Verwechslungen, Verunreinigungen oder Fälschungen der Senega sind bisher beobachtet worden die Wurzeln von *Panax quinquefolium* L., *Cypripedium pubescens* Willd. und *parviflorum* Salisb., *Chlorocodon Whitei* Hook. fil., *Ruscus aculeatus* L., *Vincetoxicum officinale*, *Triosteum perfoliatum* L., *Aristolochia serpentaria* L., *Hydrastis canadensis*, *Jonidium ipecacuanha* und einiger anderer *Polygala*-Arten. Die meistens dieser Wurzeln weichen in der Gestalt oder Farbe von Senegawurzel völlig ab und können daher in der Ganzdroge nicht über-

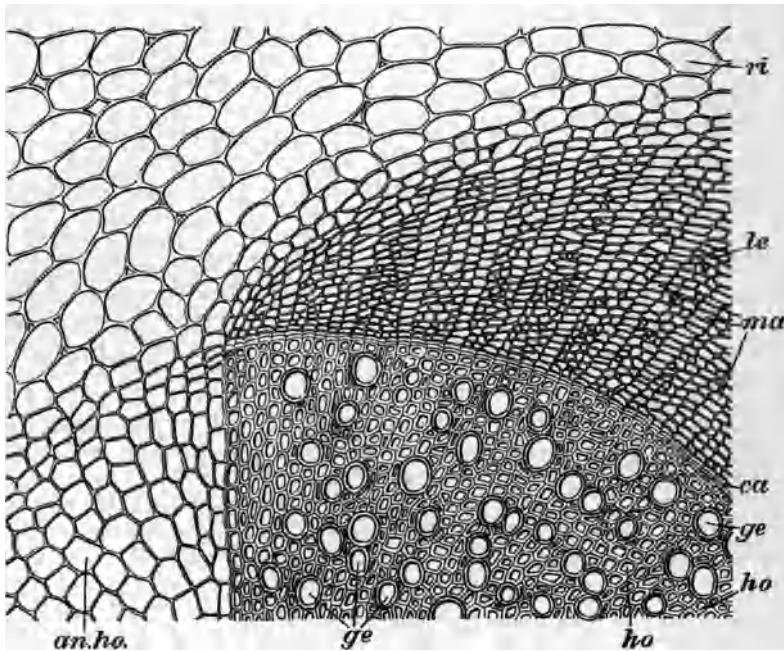


Abb. 72. Radix Senegae. Querschnitt durch das Grenzgebiet zwischen normalem und anormalem Holzkörper. *ri* Primäre Rinde, *le* Siebteil, *ma* Markstrahlen, *ca* Kambium, *ge* Gefäße, *ho* Tracheiden, *an.ho* anormaler (aus Parenchym bestehender) Holzkörper. Vergr. ca.  $150\times$ . (Gilg.)

sehen werden. Durch Stärkegehalt nachweisbar sind *Panax*, *Cypripedium*, *Vincetoxicum*, *Triosteum*, *Aristolochia*, *Hydrastis* und *Jonidium*, d. h. die Mehrzahl der falschen Wurzeln, und zwar erfolgt der Nachweis im Pulver im Glycerinjodpräparat, für die zur Herstellung des Decoct. Senegae beliebte Schnittform empfehlen wir, eine kleine Durchschnittprobe in einer Porzellanschale mit verdünnter Lugolscher Lösung zu übergießen, nach kurzer Zeit die Lösung durch Wasser zu ersetzen und unter den Drogenstückchen nach schwarz gewordenen Stückchen zu suchen. *Ruscus*-Wurzeln bringen Oxalatrapihen, ziemlich dickwandige Fasern und die sehr eigenartigen, dickwandigen Parenchymzellen ihrer Rinde in das Pulver, ihr Nachweis als Beimengung geschnittener Ware ist unbequem. Oxalatrapihen enthält übrigens auch *Cypripedium*, Oxalatdrusen enthalten *Panax*, *Vincetoxicum*, *Triosteum* und *Jonidium*. Die Wurzeln anderer *Polygala*-Arten sind nicht oder schwer nachweisbar. Für das Pulver kann man daher nur die Forderung aufstellen, daß es Stärke, Oxalatkristalle, dickwandige Fasern und Steinzellen nicht enthalten darf.

**Anwendung.** Senega dient infolge ihres Saponingehaltes als Expektorans, und zwar vornehmlich in Dekoktform.

## Radix Valerianae — Baldrian.

Die mit den Wurzelstöcken und Ausläufern gesammelten und getrockneten Wurzeln von *Valeriana officinalis* Linné.

Der Hauptwurzelstock ist aufrecht, bis 5 cm lang, 2 bis 3 cm dick, verkehrt-eiförmig, undeutlich geringelt und meist halbiert. Die Nebenzurzelstöcke sind kleiner. Die Wurzelstöcke tragen oben vielfach dicke, hohle, längstreifige Stengelreste, zeigen Andeutung einer Kammerung des Markes und sind ringsum dicht mit zahlreichen, langen, ungefähr 2 bis 3 mm dicken, stielrunden, längstreifigen, brüchigen Wurzeln besetzt. Vom Hauptwurzelstock und von den Nebenzurzelstöcken gehen Ausläufer aus. Wurzelstöcke und Wurzeln sind graubraun bis bräunlichgelb.

Baldrian riecht stark, eigenartig und schmeckt süßlich-würzig und zugleich etwas bitter.

Die Wurzelstöcke und Ausläufer zeigen einen das Mark umschließenden Kranz von Leitbündeln. Im Marke finden sich Steinzellen vor. Die Wurzeln haben infolge geringen Kambialwachstums noch die primäre Rinde und ein oft noch deutlich radial gebautes Gefäßbündel und sind teils mit großem Marke und kleinen Gefäßteilen ohne mechanische Elemente, teils mit kleinem Marke und dertem, Fasern führendem Holzzylinder versehen. In den dünnwandigen, verforten Zellen der einreihigen Hypodermis findet sich das ätherische Öl. In den Parenchymzellen der Wurzelstöcke und Wurzeln ist Stärke in rundlichen, einfachen oder zusammengefügten, bis 20  $\mu$  großen, mit deutlichem, mehrstrahligem Spalte versehenen Körnern vorhanden.

Baldrianpulver ist graubräunlich und gefennzeichnet außer durch die reichlich vorhandene Stärke, durch die Bruchstücke von Parenchym, Porph, Gefäßen mit quergestellten Spaltentipfeln oder ringförmiger Verdickung und Fasern, ferner durch Wurzelhaare tragende Stüchchen der Epidermis, solche der Hypodermis und der Endodermis sowie durch vereinzelte Steinzellen.

Baldrianpulver darf glatte, dickwandige Fasern nur in geringer Menge, stärkfreies Parenchymgewebe (fremde Wurzeln, oberirdische Teile) und Kalziumoxalatdrusen (*Vincetoxicum*) nicht enthalten.

1 g Baldrian darf nach dem Verbrennen höchstens 0,15 g Rückstand hinterlassen.

Während es nach der Fassung des alten Arzneibuchs „der mit Wurzeln besetzte Wurzelstock“ scheinen konnte, als sei der Wurzelstock officinell und Träger der wirksamen Substanz, obgleich diese tatsächlich nur in der Hypodermis der Wurzeln vorhanden ist, trägt die neue Fassung „die mit dem Wurzelstock gesammelten Wurzeln“ den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung. Die anatomische Beschreibung wurde vor allem dadurch ergänzt, daß die beiden verschiedenen Wurzeltypen, Haftwurzeln und Speicherwurzeln, genau gekennzeichnet wurden. Als sehr charakteristisch für die Stärkekörner wurde die Angabe des mehrstrahligen Spaltes aufgenommen. Die Pulverbeschreibung wurde durch Angaben über die Wandverdickung der Gefäße ergänzt. Neu ist die Prüfung des Pulvers und die Aschenbestimmung.

**Geschichtliches.** Der lateinische Namen *Valeriana* ist wahrscheinlich aus dem deutschen „Baldrian“ entstanden, welchen letzteren man mit dem nordischen Frühlingsgott Baldur in Zusammenhang zu bringen versucht, freilich ohne ersichtlichen Grund. Die nordischen Bezeichnungen *Velandurt*, *Velandrot* usw. sollen von dem sagenhaften Schmied Wieland den Namen haben. Bei der h. Hildegard u. a. heißt die Pflanze *Denemarcha* und noch jetzt in der deutschen Schweiz *Danmarg*; man will darin den Namen *Dänemark* und damit ebenfalls eine Beziehung zu altnordischem Aberglauben erblicken; vermutlich steckt aber darin der bekannte Pflanzennamen „Merk“, den *Sium latifolium*, dessen Wurzeln zuweilen dem Baldrian beigemischt sind, noch jetzt führt.

**Abstammung.** *Valeriana officinalis* L., Familie der *Valerianaceae*, ist eine ausdauernde Pflanze mit aufrechtem, gefurchtem Stengel, der, bis 1½ m hoch, entfernt stehende Blattpaare und am oberen Ende eine reichblütige, doldig erscheinende Rispe trägt. Die Krone ist vorn ausgesackt, 5spaltig. Staubblätter 3. Die Frucht trägt einen unterwärts trichterigmembranösen, 5—15strahligen Pappus. Die grundständigen Blätter tragen auf langem, rinnig 3kantigem Stiele eine unpaarig fiederteilige Spreite mit vielen eiförmigen, eingeschnitten gezähnten Fiedern. Die kleineren, oberwärts sitzenden Stengelblätter führen meist schmal linealische, ganzrandige Fiedern. Heimisch in mehreren Varietäten durch ganz Europa und das gemäßigte Asien bis Japan. Kultiviert bei Gebesee, Kölleda, Ringleben, Aschersleben, Ballenstedt, Jenalöbnitz, Schweinfurt.

Die Vermehrung für die Kultur geschieht leicht mittels der jungen Pflanzen, die an den Ausläufern sitzen. Es werden sehr häufig aber auch junge, wildwachsende Pflanzen ausgestochen und kultiviert. Endlich zieht man neuerdings auch Sämlingspflanzen in Saatbeeten heran. Besonders geschätzt für den Handel ist die Harzer Ware, früher meist von wildwachsenden,

jetzt meist von kultivierten Pflanzen. Auch in England und Nordamerika wird die Pflanze kultiviert.

**Beschreibung.** Die Droge von kultivierten Pflanzen besteht aus einem bis 5 cm langen und 3 cm dicken Rhizom, das auf dem Gipfel die Endknospe des Rhizoms, seitlich mehrere kurze Rhizomzweige trägt und unten mit zahlreichen Wurzeln besetzt ist (Abb. 73 und 74). Die Rhi-

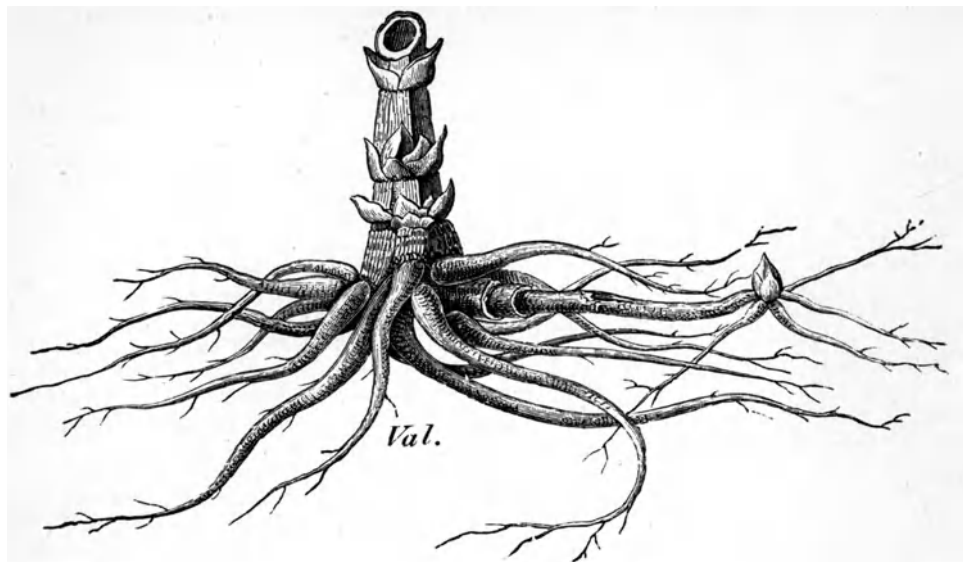


Abb. 73. Rhizom von *Valeriana officinalis* mit Wurzeln und Ausläufern.

zome stoßen jährlich ein bestimmtes Stück ihres Hinterendes ab. Die Nebenwurzeln stehen je eine rechts und links von der Mediane eines jeden Blattes, doch wird diese Symmetrie durch überzählige Wurzeln gestört. — Im übrigen ist der Beschreibung des Arzneibuchs nichts hinzuzufügen. Sie sei durch Abb. 75 ergänzt.

**Pulver.** Das graubräunliche bis braungraue, feine Pulver (Sieb VI) besteht zum größten Teil aus freiliegender, feinkörniger Stärke, farblosen, gelblichen bis bräunlichen Protoplasmakörnchen oder -klümpchen und farblosen dünnwandigen Trümmerchen von Parenchymzellwänden. Dazwischen finden sich reichlich kleinere oder größere Gewebefetzen mit wohl erhaltenen Zellen. Jene stammen hauptsächlich aus dem Parenchym der Droge; ihre Zellen sind dünnwandig oder seltener kräftigwandig, ziemlich klein, mehr oder weniger kugelig, polygonal bis ansehnlich gestreckt rechteckig, ungetüpfelt oder schwach getüpfelt, und enthalten in einem gelblich-bräunlichen bis bräunlichen, dichten, körnigen Protoplasma meist reichlich Stärkekörner; nur ziemlich selten sind sie stärkefrei und mit klumpig körnigem Protoplasma erfüllt. Die Stärkekörner sind entweder einfach, kugelig, klein, meist 8—12  $\mu$  groß, seltener größerer oder kleiner, oder aber zu zweien, dreien oder vierten zusammengesetzt; die Körner oder Körnchen sind ungeschichtet und zeigen meist eine deutliche, kleine Kernhöhle. Alle übrigen Elemente der Droge findet man im Pulver nur verhältnismäßig spärlich oder sogar selten: ansehnlich weitlumige oder schmale Gefäßbruchstücke mit kräftigen, farblosen Wänden, die unregelmäßig gelagerte oder in regelmäßigen Reihen liegende breite Spaltentüpfel zeigen, seltener enge Ringe oder Spiralfasern; dünnwandige polygonale oder rechteckige, dicht zusammenschließende Zellen aus der subepidermalen Sekretschicht mit ätherischem Öl in Form gelbbrauner bis brauner Tropfen oder

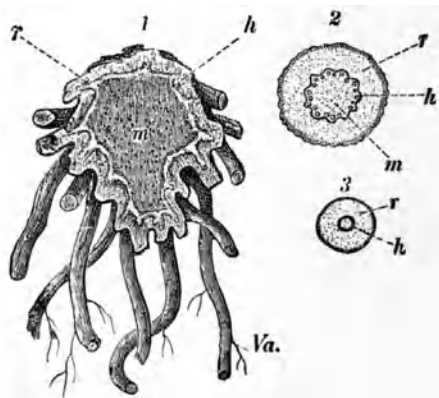


Abb. 74. *Radix Valerianae*. 1 Längsschnitt durch das Rhizom, 2 Querschnitt eines Ausläufers, 3 Querschnitt einer Wurzel, letztere 3fach vergrößert, r Rinde, h Holzkörper, m Mark.

verharzter Klumpen (ätherisches Öl findet sich nicht selten auch in den unter der Sekretschicht liegenden Parenchymzellen!); von gelbbrauner Farbe auch die gelegentlich in Parenchymfetzen zu beobachtenden, dünnwandigen, langgestreckten, schmalen Endodermiszellen; mehr oder weniger dickwandige, farblose, spärlich schräg getüpfelte Fasern; dick- oder meist ziemlich dünnwandige, isodiametrische oder mehr oder weniger gestreckte, deutlich grob getüpfelte, inhaltslose, farblose Steinzellen; polygonale, dicht gelagerte, dünnwandige, inhaltslose, bräunliche bis braune, manchmal in kurze

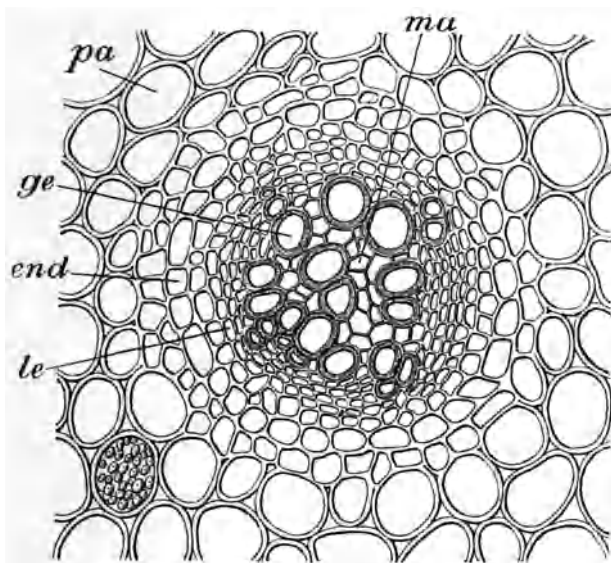
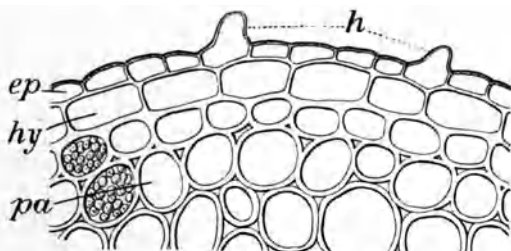


Abb. 75. Radix Valerianae, Querschnitt, im oberen Stück der Abbildung durch die äußerste Rinde, im unteren durch den schon wenig in die Dicke gewachsenen Zentralstrang, *ep* Epidermis mit papillenartigen Ausstülpungen (*h*), *hy* die das ätherische Öl führende Hypodermis, *pa* Rindenparenchym, *end* Endodermis, *ge* Gefäße, *le* Siebgewebe, *ma* Mark. Vergr.  $150\times$ . (Gllg.)

später braun und dicklich; es reagiert sauer. Spez. Gew. 0,93—0,96. Es dreht im 100-mm-Rohr — 8° bis — 13°. Säurezahl 20—50. Esterzahl 80—100. Verseifungszahl 100—150. Es enthält l-Kamphen, l-Pinen und ein linksdrehendes Sesquiterpen, l-Borneol als Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, und zwar ungefähr 9,5 Prozent Baldriansäureester und je 1 Prozent der übrigen Ester. Ferner enthält es wahrscheinlich Terpeneol und einen Alkohol  $C_{10}H_{20}O_2$ .

Das Arzneibuch läßt 15 Prozent Asche zu, während der natürliche Aschengehalt der sauberen Wurzel unter 5 Prozent liegt. Es kommt aber auch Baldrian mit bis zu 30 Prozent Asche in den Handel. Da beim Schneiden der Wurzeln der Sand größtenteils abfällt und das unwirksame Rhizom meistens auch nicht zur *concreta*-Ware verwandt wird, so hinterbleiben hier ziemliche Mengen von unwirksamen Substanzen, die natürlich als Ausgangspunkte für galenische Präparate absolut minderwertig sind.

**Prüfung.** Verwechslungen mit den Wurzeln anderer *Valeriana*-Arten, wie *V. phu* L. und *V. dioica* L., kommen, seitdem die Droge fast nur noch von kultivierten Exemplaren gewonnen

Wurzelhaare auslaufende Epidermiszellen.

Charakteristisch für das Pulver sind die großen Mengen von feinkörniger, freiliegender Stärke, die stärkeführenden Parenchymfetzen mit ihrem meist bräunlichen, dichten Protoplasma, weniger die ziemlich spärlich zu beobachtenden Gefäßbruchstücke, Sekretzellen, Epidermisfetzen, Fasern und Steinzellen.

Kristalle, reichliche Mengen von Steinzellen und Fasern, Bodenpartikelchen (kristallähnliche Gesteinstrümmen) dürfen in dem Pulver nicht vorhanden sein.

Das Pulver wird untersucht in Glycerinwasser, in Chloralhydratlösung, sowie in  $\frac{1}{2}$  Wasser und  $\frac{1}{2}$  alkoholischer Alkanninlösung (Färbung des ätherischen Öls!).

**Bestandteile.** Die wichtigsten Bestandteile sind Baldriansäure, sowie das in den Zellen der Hypodermis und dem darunter gelegenen Parenchym enthaltene ätherische Öl, das zu 0,5—1,0 Prozent in der Droge enthalten ist. An steinigen, trockenen Orten gewachsene Wurzel soll besonders öltreich sein. (Der japanische Baldrian, *Valeriana officinalis* var. *angustifolia*, „Kesso“ oder „Kano-ko-ssu“, ist viel öltreicher, er enthält bis 8 Prozent, cf. Arch. Pharm. 1890, S. 228, 483.) Nach Schimmel & Co. enthält thüringische Ware 0,5 bis 0,9 Prozent, holländische 1,0 Prozent. Das Öl ist frisch gelb und dünnflüssig,

wird, kaum mehr vor. Jedoch wird der deutschen officinellen Droge neuerdings durch den wesentlich billigeren japanischen Baldrian erhebliche Konkurrenz gemacht; vor allem wird das Baldrianöl des Handels fast ausschließlich aus der japanischen Baldrianwurzel gewonnen (siehe dort!). Die unzulässige Verwendung der japanischen Droge an Stelle der officinellen wird durch den Nachweis des Kessylazetats erbracht (vgl. Peyer: Pharm. Ztg. 1926, Nr. 41). Zu den durch Unachtsamkeit beim Sammeln wildwachsender Wurzeln möglichen Verwechslungen gehören neben letztgenannter Valeriana-Art die Wurzel von *Vincetoxicum officinale* Moench (Asclepiadaceae), sowie das Rhizom von *Veratrum album*, ferner die Wurzeln oder Rhizome von *Geum urbanum* L. (Rosaceae), *Betonica officinalis* L. (Labiatae), *Succisa pratensis* Moench (Dipsacaceae), *Eupatorium cannabinum* L., *Arnica montana* L. (Compositae), *Helleborus*-Arten (Ranunculaceae) und *Sium latifolium* (Umbelliferae). Ganz neuerdings haben wir ein sehr dunkel gefärbtes, viele Stengel- und Blattfragmente unbekannter Abstammung, aber keine Spur echter Droge enthaltendes „Baldrianpulver“ beobachtet. Mikroskopisch ist folgendes: *Geum urbanum* hat Oxalatdrüsen, *Veratrum* Raphiden, U-förmig verdickte Endodermis und bis 25  $\mu$  große Stärkekörner, *Arnica*, *Eupatorium* und *Succisa* sind, die letzte wenigstens im Rhizom, stärkefrei, *Sium*, *Arnica*, *Eupatorium* besitzen schizogene Sekreträume. *Vincetoxicum* hat eine derbwandige, mit sehr feinkörniger Stärke erfüllte Wurzelrinde und enthält ebenfalls zahlreiche Drüsen. Größere Mengen Fasern, Steinzellen, Kristalle, Drüsen. Epithel von Sekretgängen, größere Stärke als 16  $\mu$ , besonders auch Bodenpartikelchen (kristallähnliche Gesteinstrümmel) dürfen im Pulver nicht vorhanden sein. Wichtig ist die Aschenbestimmung im Pulver, da die Wurzeln trotz Waschung oft viel Bodenpartikelchen festhalten, die, von Schnittformen abgesiebt, ins Pulver getan werden. Haben wir selbst doch Pulver mit nahezu 40 Prozent Asche beobachtet. Der Aschengehalt sollte 8 bis 10 Prozent eigentlich nicht überschreiten, doch hat das Arzneibuch in Anbetracht der schwierigen Reinigung der Ganzdroge bis 15 Prozent Asche zugelassen.

**Einsammlung. Pulverung, Aufbewahrung.** Im September wird die Baldrianwurzel gegraben, schnell abgewaschen und an der Luft getrocknet. Das Trocknen muß jedoch an solchen Orten geschehen, zu denen die Katzen keinen Zugang haben. Mit Begierde gehen nämlich diese Tiere dem Baldriangeruche nach, wälzen sich auf den Wurzeln herum und verunreinigen sie. Die lufttrockene Baldrianwurzel wird geschnitten in Blechgefäßen und als Pulver in Flaschen aufbewahrt. Die zu pulvernde Wurzel wird mit einer steifen Haarbürste von Sand und Staub gereinigt und an einem Orte, dessen Temperatur 30° C nicht überschreitet, getrocknet. Bei Nichtbeachtung dieser Vorsicht wird man immer ein sandiges Pulver erhalten. Die Wurzel ist auch vor Sonnen- und Tageslicht zu schützen.

**Anwendung.** Baldrian wird seit alters her teils als anregendes, teils als beruhigendes Mittel (bei hysterischen Aufregungszuständen, allgemeiner Nervosität, Menstruationsbeschwerden und noch v. a.) angewendet. — Wieviel von den therapeutischen Erfolgen auf die durch den Geruch unterstützte Suggestion, wie viel auf die einzelnen Bestandteile (ätherisches Öl, Säure) zu beziehen ist, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden.

## Resina Jalapae — Jalapenharz.

Grob gepulverte Jalapenwurzel . . . . . 1 Teil  
Weingeist . . . . . 6 Teile.

Die Jalapenwurzel wird mit 4 Teilen Weingeist 24 Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln bei 35° bis 40° ausgezogen und die Flüssigkeit dann abgepreßt. Der Rückstand wird in gleicher Weise mit 2 Teilen Weingeist behandelt.

Die gemischten und filtrierten Auszüge werden durch Eindampfen im Wasserbade von dem Weingeist befreit; das zurückgebliebene Harz wird mit Wasser von mindestens 80° gewaschen, bis sich dieses nicht mehr färbt. Das Harz wird dann im Wasserbad unter Umrühren getrocknet, bis es nach dem Erkalten zerreiblich ist.

Jalapenharz ist braun, an den glänzenden Bruchrändern durchscheinend, leicht zerreiblich und ist in Weingeist leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Jalapenharz riecht eigenartig und schmeckt fade, später kratzend.

Säurezahl höchstens 28.

Wird 1 g gepulvertes Jalapenharz mit 10 g Äther etwa 6 Stunden lang in einer verschlossenen Flasche häufig geschüttelt, die Lösung filtriert und Rückstand nebst Filter mit 5 ccm Äther nachgewaschen, so dürfen die vereinigten Filtrate beim Eindunsten und Trocknen höchstens 0,1 g Rückstand hinterlassen (Drizabaharz, Kolophonium, andere Harze). Löst man diesen Rückstand

in einigen Kubikzentimetern Weingeist und tränkt mit der Lösung einen Streifen Filtrierpapier, so darf dieser nach dem Trocknen durch 1 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (1 + 9) nicht blau gefärbt werden (Guajakharz). Eine Anreibung von 1 g Jalapenharz mit 10 g Wasser von 80° muß ein farbloses Filtrat geben (unvorschriftsmäßige Herstellung, Aloe). Kocht man die Anreibung mit Wasser, so darf sie nach dem Abkühlen durch Jodlösung nicht blau gefärbt werden (Stärke).

1 g Jalapenharz darf nach dem Verbrennen höchstens 0,01 g Rückstand hinterlassen.

Bestimmung der Säurezahl. Wird 1 g Jalapenharz unter Umschütteln in 25 ccm Weingeist gelöst und mit 1 ccm weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge versetzt, so muß die Flüssigkeit Lackmuspapier bläuen.

#### **Vorsichtig aufzubewahren.**

Die Temperatur des zum Auswaschen verwendeten Wassers bei der Herstellung des Preparates wurde auf ein mindestens 80° festgesetzt, ebenfalls bei der Prüfung des Harzes auf wasserlösliche Bestandteile. Die Prüfung auf Guajakharz wird jetzt mit dem Rückstand der Ätherlösung vorgenommen. Neu aufgenommen ist der Geschmack, die Aschenbestimmung und die Bestimmung der Säurezahl.

**Geschichtliches.** Man wendete schon Mitte des 17. Jahrhunderts ein alkoholisches Extrakt und ein durch Eingießen des alkoholischen Auszuges in Wasser bereitetes Magisterium Jalapae an.

**Bereitung.** Die Methoden zur Darstellung des Jalapenharzes lassen sich in zwei Gruppen teilen: Entweder man weicht die unzerkleinerten Knollen in Wasser 2—3 Tage zur Entfernung der in Wasser löslichen Bestandteile, zerschneidet sie dann und extrahiert mit Alkohol, oder man zieht die gepulverten Knollen direkt mit Alkohol aus und entfernt später die in Wasser löslichen Bestandteile aus dem Extrakte, was übrigens bei der ersten Methode auch noch nötig bleibt. Das Arzneibuch hat der zweiten Methode den Vorzug gegeben. — Es ist dazu folgendes zu bemerken:

Ein zweimaliges Aufgießen von Weingeist und Digerieren in der Wärme genügt zur Erschöpfung, wenn nach jeder Digestion scharf ausgepreßt wird. Im übrigen bedient man sich hier sehr zweckmäßig der Deplaziermethode, bei der auch weniger Weingeist verbraucht wird. Die zusammengemischten Auszüge setzt man einige Tage beiseite, dekantiert, filtriert den trüben Rest unter Nachwaschen des Filters mit Weingeist, bringt die klaren Filtrate in ein verzinntes Destilliergefäß, gießt etwas destilliertes Wasser zu und destilliert den Weingeist ab. Nachdem der größere Teil des Weingeistes abdestilliert ist, scheidet sich das Harz in Form einer weichen, schmierigen Masse am Grunde der Flüssigkeit ab. Deshalb ist die Destillation aus einem Wasser- oder Dampfbade zu bewerkstelligen. Nach Beseitigung des Weingeistes gießt man den warmen Destillationsrückstand in eine große Schale oder einen Topf, spült das Destilliergefäß mit heißem Weingeist noch, setzt etwas kaltes Wasser hinzu und stellt zum Erkalten beiseite. Darauf gießt man die über dem Harze stehende Flüssigkeit ab, wäscht das Harz unter Kneten und Umrühren mit heißem Wasser so lange aus, bis dieses fast farblos abläuft, und trocknet das Harz unter öfterem Umrühren in gelinder Wärme, bis eine in Form einer dünnen Stange gebrachte Probe nach den Erkalten nicht die geringste Biegsamkeit zeigt, als völlig spröde bricht. Dann formt man das warme Harz in ca. 0,5 cm dicke Stangen. Die Ausbeute richtet sich natürlich nach dem Werte der verwendeten Jalapenknollen. (Vgl. darüber Tub. Jalapae.) Die Abscheidung des Harzes aus dem Auszuge und das folgende Auswaschen lassen sich bequem ausführen, wenn man den Weingeist von dem in eine Porzellanschale gegebenen Auszuge mittels des Hagerschen Dunstsammlers abdestilliert.

Die Darstellung des Jalapenharzes im kleinen bietet in Betracht zu dem Preise des käuflichen Harzes allerdings selten ökonomische Vorteile, jedoch ist sie der sicherste Weg, ein gutes und echtes Jalapenharz zu erlangen. Beim Pulvern der Jalapenknollen erhält man stets einen größeren Rückstand, der ganz besonders harzreich ist. Es ist daher ganz vorteilhaft, diesen Rückstand anzusammeln und daraus das Harz darzustellen.

Das im Handel vorkommende Harz ist vorherrschend Harz aus stengliger Jalape und Jalapenstengeln (vgl. unter *Tubera Jalapae*), daher auch von geringerem Preise. Hinsichtlich der drastischen Wirkung ist das Harz aus Jalapenstengeln dem aus echter Jalape allerdings fast gleich.

**Bestandteile.** Vgl. das bei Tub. Jalapae Ausgeführte!

**Prüfung.** 1. Jalapenharz darf an warmes Wasser beim Durchrühren und Durchkneten nichts Lösliches abgeben. 2. In Spiritus muß es sich leicht und vollständig, in Äther und Chloroform zu 6—10 Prozent, in weingeistfreiem Chloroform zu höchstens 6 Prozent lösen. 3. In Kalilauge völlig gelöst, soll sich die Lösung mit gleichviel Wasser nicht trüben, beim übersättigen mit Säure darf nur leichte Trübung entstehen; ist das Harz vorher mit Äther ausgezogen, so

soll gar keine Fällung eintreten. 4. Die ammoniakalische Lösung soll beim Erkalten nicht gelatinieren (Kolophonium), auf Zusatz von Säure nur schwach sich trüben. 5. Gepulvert und mit verdünntem Spiritus befeuchtet, soll es durch Eisenchlorid nicht blaugrün werden (Guajakharz). Im übrigen sind die Prüfungsmethoden des Arzneibuches sehr empfehlenswert, weil sie die verschiedenen Prüfungen in einen Gang vereinigen. Wichtig ist auch die Aschenbestimmung und vor allem die Bestimmung der Säurezahl.

**Verfälschungen.** Der hohe Preis des Jalapenharzes verleitet leicht zu Verfälschungen; man findet als Material hierzu angegeben: Aloeharz, Guajakharz, Harz aus Tolubalsam, Myrrha, Agarikusharz, Schellack, Pech, das Harz aus den Wurzeln anderer *Ipomoea*-Arten, z. B. *Ipomoea turpethum* R. Br., hauptsächlich aber das Harz aus Jalapenstengeln, *Stipites Jalapae* (von *Ipomoea orizabensis* Ledan.), und der stengligen Jalape, welches in der drastischen Wirkung nicht von dem officinellen Harze verschieden sein soll (vgl. Tub. Jalapae).

**Anwendung.** Das Jalapenharz enthält als wirksamen Bestandteil das amorphe Glykosid Konvolvulin; die abführende Wirkung, die in einer direkten Beeinflussung der Darmwandung besteht, tritt ziemlich schnell ein und ist mittelstark. Größere Dosen rufen Darmentzündung hervor. — Jalape wirkt nur, wenn im Darm Galle vorhanden ist. Es kann auch bei chronischer Obstipation gebraucht werden. — In der Tierheilkunde wird Jalape bei großen Tieren gar nicht, bei den kleineren nur selten verwendet.

## Resorcinum — Resorzin.

Syn.: Metadioxybenzol.

$C_6H_4(OH)_2$  [1,3]. Mol.-Gew. 110,05.

Farblose oder schwach gefärbte Kristalle. Resorzin riecht schwach eigenartig, schmeckt süßlich und trübend und löst sich in 1 Teil Wasser, in 1 Teil Weingeist, leicht in Äther und in Glycerin, schwer in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff.

Schmelzpunkt  $110^\circ$  bis  $111^\circ$ .

Bleieisig fällt aus der wässrigen Lösung (1 + 19) einen weißen Niederschlag. Beim vorsichtigen Erwärmen von 0,05 g Resorzin mit 0,1 g Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure erhält man eine dunkelkarminrote Flüssigkeit.

Die wässrige Lösung (1 + 19) muß farblos sein; sie darf Lackmuspapier nur schwach röten und beim Erwärmen nicht den Geruch des Phenols entwickeln.

0,2 g Resorzin dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

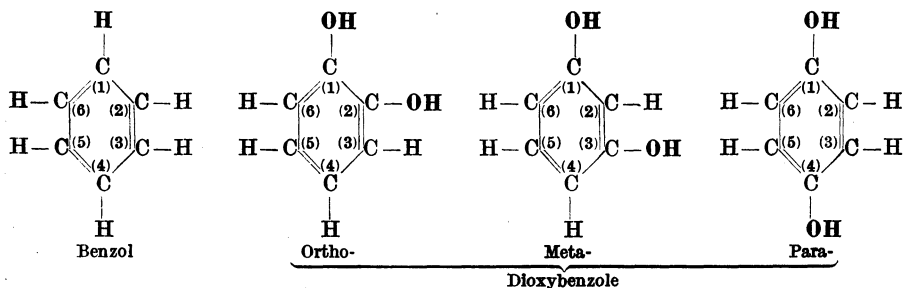
Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Der Hinweis auf die schwach saure Reaktion der wässrigen Lösung ist weggefallen.

**Geschichtliches.** Das Resorzin wurde 1864 zuerst von Hlasiwetz und Barth durch Schmelzen von *Ammoniacum*, *Asa foetida*, *Galbanum* und einer Reihe anderer Harze mit Kalihydrat gewonnen und aus diesem Grunde „Resorzin“ (d. i. *Orcinum resinae*) genannt. Später wurde es auch durch Schmelzen von Bromphenol oder Phenolsulfonsäure mit Kalihydrat und 1873 von Kopp durch trockene Destillation des Brasilholzextraktes erhalten. Die so gewonnenen Mengen waren jedoch nur geringe, und erst, seit man es von der Benzoldisulfonsäure ausgehend darstellte, ist eine Verwendung im großen möglich geworden.

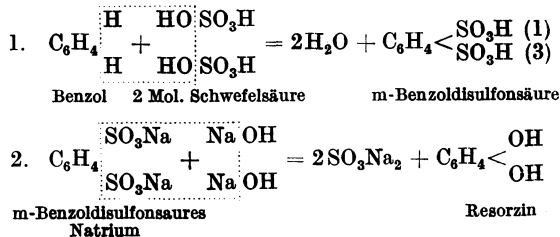
**Chemie.** Resorzin ist ein Dioxybenzol, d. h. Benzol, in dem zwei Wasserstoffatome durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt sind. Es lassen sich vom Benzol drei (Ortho-, Meta- und Para-) Dioxybenzole ableiten, die als Brenzkatechin, Resorzin und Hydrochinon unterschieden werden. Resorzin ist Metadioxybenzol.

Die nachstehenden Formeln zeigen die Beziehungen dieser drei Isomeren zueinander und zum Benzol.



**Darstellung.** a) Im Apothekenlaboratorium kann man Resorzin herstellen durch Schmelzen von Ammoniacum oder Galbanum mit der dreifachen Menge Ätzkali im Silbertiegel, nachdem die Gummiharze durch Behandeln mit Alkohol von den gummiartigen Substanzen befreit sind. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, angesäuert, da wegen des Überschusses von Alkali Resorzinkali  $[C_6H_4(OK)_2]$  entsteht, und mit Äther extrahiert. Der vom Äther befreite Auszug wird durch Destillation gereinigt und weiter aus Wasser oder Benzol umkristallisiert.

b) Zur technischen Darstellung werden rauchende Schwefelsäure und Benzol erhitzt — anfangs gelinde, später bis  $275^\circ$  —, wodurch m-Benzoldisulfonsäure entsteht. Diese wird in Wasser gegossen, mit Kalkmilch neutralisiert, vom Gips befreit, und dann die Lösung des m-Benzoldisulfonsäuren Kalziums mit der berechneten Menge Soda versetzt. Es bildet sich Kalziumkarbonat und das Na-Salz der genannten Säure. Seine Lösung wird nach Trennung vom Kalziumkarbonat zur Trockne eingedampft und das Salz mit Ätzalkali geschmolzen. Die Schmelze wie bei a) angegeben weiter behandelt.



Die vom Arzneibuch angegebenen **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen: Das reine Resorzin bildet farblose, tafel- oder säulenförmige Kristalle von kaum merklichem Geruch und unangenehm süßlich kratzendem Geschmack. Es löst sich in etwa 1 T. Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit; es löst sich ferner in 0,5 T. Weingeist, des weiteren in Äther und in Glycerin, dagegen ist es nur schwer löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Benzol. Es siedet bei  $276^\circ$ , verflüchtigt sich jedoch schon bei niedrigerer Temperatur ziemlich erheblich.

Das Resorzin ist ein Stoff, der außerordentlich zur Farbstoffbildung neigt, weshalb man ohne Schwierigkeiten einige Dutzend Farbenreaktionen dafür aufstellen könnte.

Beachtenswert ist, daß alle alkalischen Resorzinlösungen Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, wobei sie sich färben. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird durch Resorzin in der Wärme sehr leicht reduziert, in der Regel unter Spiegelbildung.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung blau bis dunkelviolett gefärbt. Durch Bromwasser entsteht eine Abscheidung nadelförmiger Kristalle von Tribromresorzin  $C_6HBr_3(OH)_2$ .

Erhitzt man 0,1 g Resorzin und 0,1 g Zucker mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man eine schöne rote Färbung, die durch Verdünnen mit Wasser blasser wird und durch Natronlauge in Gelb umschlägt.

Schmilzt man Resorzin mit Natriumnitrit vorsichtig zusammen, so erhält man eine dunkle Schmelze — Lakmoid —, die sich mit blauer Färbung in Wasser löst und mit Säuren und Alkalien die gleichen Farbenwandlungen wie Lackmus zeigt.

Zum Nachweis sehr kleiner Mengen Resorzin fügt man zu der ätherischen Lösung einige Tropfen einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure. Nach 24 Stunden sammelt man das ausgeschiedene Diazoresorzin, das sich in wässrigem Ammoniak mit blauer Farbe löst.

**Identitätsreaktionen.** Resorzin ist beim Erhitzen unzersetzt flüchtig. Die wässrige Lösung des Resorzins wird durch neutrales Bleiazetat nicht, dagegen durch Bleiessig weiß gefällt (Brenzkatechin wird von neutralem Bleiazetat gefällt). Erhitzt man 0,05 g Resorzin mit 0,1 g Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure vorsichtig bis zur beginnenden Gasentwicklung, so erhält man eine karminrote dickliche Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von Wasser zu einer gelblichen Flüssigkeit löst. — Beim Erhitzen mit Chloralhydrat und etwas Chlorzink erhält man eine ähnliche rote Masse.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken: Das Arzneibuch fordert, da es eine schwache Färbung des Präparates, sowie den Schmelzpunkt  $110$ — $111^\circ$  zuläßt, kein ganz reines Resorzin. Über den Schmelzpunkt finden sich in der Literatur widersprechende Angaben; die des Arzneibuches entsprechen aber den im Handel befindlichen Präparaten. Kontrollieren kann man die Reinheit nach Richard, indem man in einer Glasstopfenflasche 0,1 g Resorzin in 25 cm



Wasser löst, 1,0 g Natriumazetat und 50 ccm  $\frac{1}{5}$ -Normal-Jodlösung hinzugibt. Nach einigen Minuten ist die Bildung von Trijodresorzin beendet und man titriert die nicht verbrauchte Menge Jod mit  $\frac{1}{5}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung zurück (1 ccm  $\frac{1}{5}$ -Normal-Jodlösung = 0,00364 g Resorzin).

Völlig reines Resorzin verändert Lackmuspapier nicht, aber die von dem Arzneibuch als ausreichend erachtete beste Handelsware rötet Lackmus schwach, in konzentrierter Lösung sogar deutlich.

**Aufbewahrung.** Vor Licht geschützt, da auch völlig farbloses Resorzin unter dem Einfluß von Luft und Licht und namentlich der ammoniakhaltigen Atmosphäre allmählich eine rötliche Färbung annimmt.

**Anwendung.** Resorzin ist ein starkes Antiseptikum und weniger giftig als Phenol; es wird (wenn auch selten) gegen Gärungen bei Magenerweiterung, gegen Darmkatarrh usw. und besonders äußerlich bei Hautkrankheiten (meist als Salbe) verwendet.

## Rhizoma Calami — Kalmus.

Gehalt mindestens 2,5 Prozent ätherisches Öl.

Der im Herbst gesammelte, geschälte, meist der Länge nach gespaltene, getrocknete Wurzelstock von *Acorus calamus* Linné.

Kalmus ist bis 20 cm lang und bis 1,5 cm dick, leicht und zeigt eine gleichmäßige, gelblichweiße Farbe mit schwach rötlichem Scheine. Stellenweise erkennt man an seiner Außenseite in etwas unregelmäßigen Zickzacklinien angeordnete, deutlich umschriebene, kreisrunde, hellbraune Wurzelnarben. Kalmus bricht kurz und körnig, und der gelblichweiße Bruch erscheint unter der Lupe fein porös.

Kalmus riecht stark würzig und schmeckt würzig und zugleich bitter.

Das Grundgewebe des Wurzelstocks besteht aus einschichtigen, parenchymatischen Gewebepplatten, die voneinander durch sehr weite Interzellularräume getrennt sind. Die Parenchymzellen sind zum größeren Teile mit 1 bis 8  $\mu$  großen, fast stets einfachen Stärkekörnchen erfüllt, zum kleineren Teile führen sie einen mit Vanillin-Salzsäure sich rot färbenden Inhalt, und besonders an den Stellen, an denen die Parenchymzellplatten zusammenstoßen, liegen etwas größere Sekretzellen mit verkorkter Wand und stark lichtbrechendem, öligem Inhalte. Die Endodermis besteht aus dünnwandigen Zellen. Die wenigen Leitbündel der verhältnismäßig schmalen Rinde sind kollateral gebaut und werden von Fasern, oft in Begleitung von Kristallzellreihen, umhüllt; die zahlreichen Leitbündel des Zentralstranges sind leptozentrisch gebaut, faserfrei.

Kalmuspulver ist gelblichweiß und gekennzeichnet durch die reichlich Stärke enthaltenden Parenchymsezen und die freiliegenden Stärkekörner, ferner durch spärliche Gefäßbruchstücke, Sekretzellen und schwach verholzte Fasern, endlich durch die zahlreichen durch Vanillin-Salzsäure sich rötenden Teilchen.

Kalmuspulver darf Stärkekörner über 10  $\mu$  Größe, erheblichere Mengen verholzter oder nicht verholzter Fasern und nennenswerte Mengen von Kristallen, besonders größeren, nicht enthalten (Wurzeln oder Wurzelstöcke von *Althaea*, *Atropa*, *Dryopteris filix mas*, *Iris pseudacorus*).

1 g Kalmuswurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,06 g Rückstand hinterlassen.

10 g Kalmus müssen bei der Bestimmung des ätherischen Öles mindestens 0,25 g ätherisches Öl liefern.

Zur Verwendung für Bäder darf ungeschälter Kalmus abgegeben werden.

Die Angabe des Gehaltes an ätherischem Öl wurde aufgenommen. Die anatomische Beschreibung wurde genauer gefaßt, die Reaktion mit Vanillin-Salzsäure wurde zum Nachweis der eigenartigen Inhaltsstoffe bestimmter Zellen angeführt. Der Inhalt der Sekretzellen soll ölig, nicht verharzt sein. Neu ist die Prüfung des Pulvers.

**Geschichtliches.** Die Verwendung des Kalmus ist sehr alt, ist aber im Abendlande vor Plinius nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Ursprünglich wurde wohl ausschließlich indischer Kalmus benutzt, und es scheint erst mit der weiteren Verbreitung der Pflanze im Westen auch hier gewachsener angewendet worden zu sein; doch wurde deutscher Kalmus wohl vor der Mitte des 17. Jahrh. in Apotheken nicht in Gebrauch genommen.

**Abstammung.** *Acorus calamus* L., Familie der *Araceae*, Unterfam. *Pothoideae-Acoreae*. Das oft mehr als 50 cm lang und mehr als fingerdick werdende, verzweigte Rhizom trägt zweizeilig gestellte, mit stengelumfassender Scheide versehene, reitende, schwertförmige, parallelnervige, spitze Blätter und unterseits an den Internodien zahlreiche Wurzeln. Die Pflanze blüht bei uns selten. An blühenden Pflanzen bildet der dreikantige, den Blütenstand und die

Spatha tragende Schaft das Ende des Rhizomzweiges, und das weitere Wachstum des Rhizoms erfolgt durch Verzweigung aus den Blattachsen. Der Blütenstand ist ein fingerlanger, kegelförmiger Kolben, der durch die den Laubblättern ähnliche Spatha in eine schief-seitliche Stellung gedrängt erscheint. Blüten 3zählig, mit 6 freien grünlichen Perigonblättern, 6 Staubgefäßen mit introrsen Staubbeuteln und einem 3fächerigen Fruchtknoten mit sitzenden Narben. Frucht reife tritt bei uns nie ein. Verbreitet auf der nördlichen Hemisphäre, im subarktischen, mitteleuropäischen, ostsibirischen Gebiet, im extratropischen und tropischen Ostasien, Ostindien, auf der Insel Bourbon und im atlantischen Nordamerika. Die häufig zu findende Angabe, daß der ursprünglich im tropischen Asien heimische Kalmus durch Menschen nach Westen verbreitet wurde, wird bestritten, da er sich vielfach von menschlichen Wohnungen weit entfernt findet;

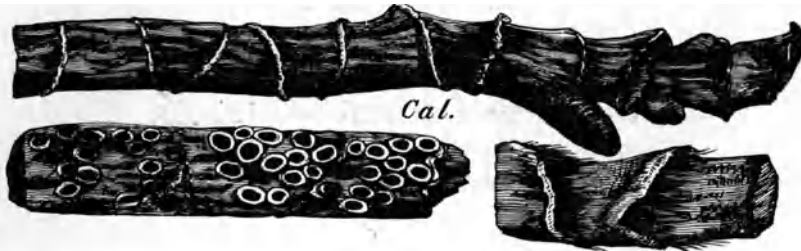


Abb. 76. Stücke des Rhizoma Calami, ungeschält. Natürliche Größe.

freilich reift er bei uns keine Früchte, sondern pflanzt sich durch Verzweigung der Rhizome fort. Zum arzneilichen Gebrauch bei Danzig, Stettin und Liebenwerda angebaut.

**Beschreibung.** Den eingehenden Angaben des Arzneibuches über die Droge ist kaum etwas hinzuzufügen. Die leptozentrischen Gefäßbündel des Zentralstranges kommen dadurch zustande, daß die aus den Blättern in das Rhizom eintretenden und die Rinde durchlaufenden kollateralen Bündel bei ihrem Übertritt in den Zentralstrang sich zu je zwei vereinigen, wobei sie sich so drehen und in ihrer Querschnittform verändern, daß ihre Siebteile von den Gefäßen kranzartig umgeben werden.

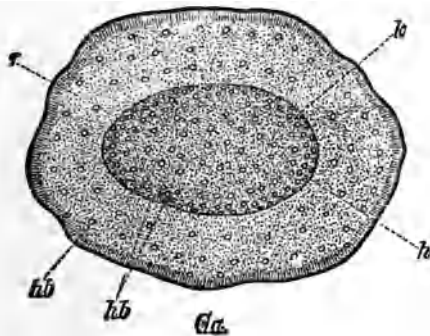


Abb. 77. Rhizoma Calami, Querschnitt, zweifach vergrößert. *r* Rinde, *k* Endodermis, *h* Zentralzylinder, *hb* Gefäßbündel.

Die ungeschälten Rhizome sind außen braun, zeigen unterseits deutlich die etwas vertieften, helleren Wurzelnarben und besonders oberseits und seitlich die schief ringsum laufenden Narben der Blätter, aus denen noch Faserreste hervorragen. Das Rhizom ist von einer braunen ziemlich kleinzelligen Epidermis bedeckt; auf diese folgt ein aus stärkeführenden, zum Teil auch ätherisches Öl oder auf Gerbstoff reagierenden Inhalt umschließenden, schwach kollenchymatisch verdickten Zellen gebildetes, nur winzige Interzellularen enthaltendes Gewebe; dieses geht in das vom Arzneibuch beschriebene, interzellularenreiche Gewebe des Rhizoms über. Die Narben der Blätter sind von

einer Schicht großlumiger, dünnwandiger Korkzellen überzogen.

**Pulver.** Das meist gelblichweiße, schwach ins Rötliche spielende, feine Pulver (Sieb VI) besteht zum großen Teil aus freiliegender, äußerst feinkörniger Stärke, Bruchstückchen dünnwandiger, manchmal deutlich getüpfelter, farbloser Parenchymzellwände, sowie spärlicher aus Trümmerchen von Treppen- oder Netzgefäßen, noch spärlicher von Ring- oder Spiralgefäßen. Dazwischen trifft man sehr reichlich größere oder kleinere Gewebefetzen mit wohl erhaltenen Elementen. Jene bestehen allermeist aus Parenchymzellen; sie sind dünnwandig, weitlumig, dicht und (nach Entfernung der Stärke) deutlich fein getüpfelt, mehr oder weniger kugelig oder polygonal, seltener mehr oder weniger gestreckt bis rechteckig und manchmal in Reihen gelagert; nur sehr selten läßt sich an größeren Parenchymfetzen wahrnehmen, daß die Parenchymzellplatten durch mächtige Interzellularräume voneinander getrennt sind; zwischen den mit Stärkekörnchen dicht gefüllten Zellen beobachtet man gelegentlich mehr oder weniger kugelige, dünnwandige, die normalen Parenchymzellen an Größe deutlich übertreffende Sekretzellen,

deren ätherisches Öl oft farblos ist, oft aber auch eine gelbliche Farbe zeigt, und Zellen, deren Inhalt sich in Vanillin-Salzsäure stark rot färbt. Die die Parenchymzellen dicht erfüllenden Stärkekörner sind äußerst klein, aber untereinander in der Größe sehr wechselnd, gewöhnlich nur 2—4  $\mu$  groß, selten etwas größer, gewöhnlich kugelig, seltener eiförmig; eine Schichtung ist nicht zu erkennen, auch die zentrale Höhlung ist nur sehr undeutlich; äußerst selten beobachtet man zu zweien oder dreien zusammengesetzte Körner. Ziemlich häufig trifft man ferner im Pulver farblose Bruchstücke weitlumiger (30—50  $\mu$  weiter) Treppen- oder Netzgefäße, spärlicher solche von engen Ring- und Spiralgefäßen. Nur selten werden Bruchstücke von vereinzelt oder in schwachen Bündeln zusammenliegenden, schmalen, scharf zugespitzten, ziemlich dünnwandigen, spärlich schief getüpfelten, farblosen oder schwach gelblichen Fasern beobachtet, ferner Siebgewebe, das aus sehr dünnwandigen, schmalen, längsgestreckten, farblosen Zellen

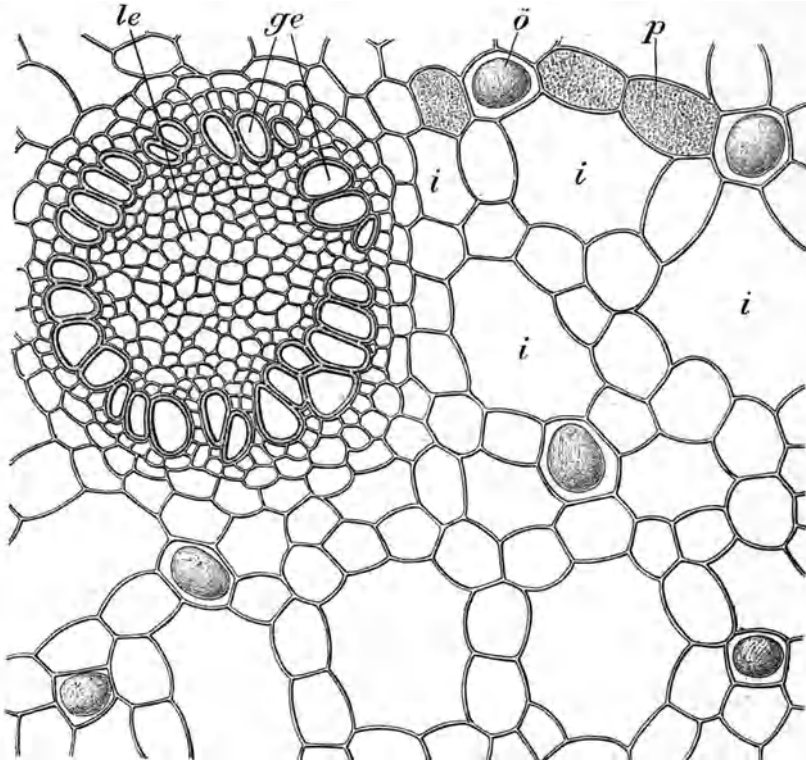


Abb. 78. Rhizoma Calami. Querschnitt durch ein Gefäßbündel des Zentralzylinders. *le* Siebteil, *ge* Holzteil des Bündels, *p* Parenchymzellen, teilweise mit dem aus winzigen Stärkekörnchen bestehenden Inhalt gezeichnet, *ö* Ölzellen, *i* die mächtigen Interzellularräume. Vergr.  $175\times$ . (Gilg.)

besteht; äußerst selten werden auch Bruchstücke der die Fasern begleitenden Kristallzeilen gefunden.

Charakteristisch für das Pulver ist die auffallend große Menge von winzig kleinkörniger Stärke, die auch alle Parenchymzellen förmlich ausstopft, ferner die Sekretzellen und die Gefäßbruchstücke. Nur die Sekretzellen und die sehr spärlichen Fasern zeigen manchmal eine schwache Färbung.

Kalmuspulver wird untersucht in Glycerinwasser (fast alle Elemente ungefärbt!), in Chloralhydratlösung (das Präparat mehrmals unter dem Deckgläschen stark erwärmen, damit die Stärke verschwindet!), in  $\frac{1}{2}$  Wasser und  $\frac{1}{2}$  alkoholischer Alkanninlösung (Färbung der Sekretzellen!), in Eisenchlorid (einzelne Parenchymzellen schwellen etwas an und ihr Inhalt wird schwarz), sowie in einer Lösung von Vanillin in Salzsäure (einzelne Parenchymzellen färben sich rot).

**Bestandteile.** Der pharmazeutisch wichtigste Bestandteil ist das ätherische Öl, von dem deutsche trockne Ware bis 3,5 Prozent, japanische 5 Prozent liefert; beide Öle sind nach

Schimmel & Co. nicht identisch. Thoms stellte aus der Droge den Bitterstoff Akorin  $C_{36}H_{60}O_6$  und eine Base Kalam in dar, welche sich als Cholin erwies. Der Aschengehalt beträgt 3,6 bis 5,3 Prozent.

**Prüfung.** Früher fand als *Radix Acori vulgaris* s. *palustris* das Rhizom von *Iris pseudacorus* L. Verwendung, das auch hin und wieder noch jetzt mitgesammelt werden könnte. Es schrumpft stark beim Trocknen, schmeckt nicht aromatisch, sondern adstringierend und wird rasch rotbraun, ist also in ganzem Zustande mit Kalmus nicht zu verwechseln.

Wohl aber sind Verwechslungen mit *Rad. Althaeae* und *Rad. Belladonnae* vorgekommen, auch gefälschtes Rhiz. *Filicis* ist in der Literatur angegeben. Öfters wurden Stärkesorten und Mehle im Pulver beobachtet. Bei Beachtung der Arzneibuchvorschriften können alle diese Substitute im Pulver nachgewiesen werden, und zwar *Iris* durch die zahlreichen, großen prismatischen Kristalle sowie die großen Stärkekörner, die übrigen durch die  $10 \mu$  an Größe übertreffenden Stärkekörner; außerdem würden *Althaea* und *Belladonna* die Zahl der Faserbruchstücke, *Iris* die der mit Vanillin-Salzsäure geröteten Partikel stark vermehren.

**Einsammlung und Aufbewahrung.** Die Droge wird im Frühjahr vor Beginn oder im Herbst nach Schluß der Vegetationsperiode gesammelt, gewaschen und vorsichtig getrocknet. 3—4 T. frische geben 1 T. trockene Droge. Sie behält beim Aufbewahren lange ihren Geschmack und Geruch. Man hält sie geschnitten, grob und fein gepulvert vorrätig. Das Pulver bewahrt man in Gefäßen aus Glas, das geschnittene Rhizom in Blechgefäßen. Die getrocknete Droge zieht Feuchtigkeit an, die Aufbewahrungsgefäße sind also dicht verschlossen zu halten. Da das Kalmusrhizom flüchtiges Öl enthält, so ist es in jeder Form auch vor dem Einflusse des Tages- und Sonnenlichtes zu schützen.

**Anwendung.** Kalmus dient als Bittermittel zu Teeaufgüssen und zu aromatischen Bädern. Siehe auch unter *Extractum Calami*.

## Rhizoma Filicis — Farnwurzel.

Syn.: Wurmfarne Wurzel. Johanniskraut. Teufelsklaue.

Gehalt mindestens 8 Prozent Extrakt mit einem Gehalte desselben an Rohfilizin von mindestens 25 Prozent.

Der im Herbst gesammelte, von den Wurzeln befreite, ungeschälte und unzerschnittene, bei gelinder Wärme getrocknete Wurzelstock mit den daranhängenden Blattbasen von *Dryopteris filix mas* (Linné) Schott.

Der gewöhnlich etwa 10 cm, zuweilen aber bis 30 cm lange und 1 bis 2 cm dicke Wurzelstock wird allseitig von dicht gestellten, bogenförmig aufsteigenden, kantigen, bis 3 cm langen und bis 1 cm dicken, schwarzbraunen Blattbasen umhüllt und ist, wie diese, mit braunen bis gelbbraunen, dünnhäutigen Spreuschuppen bekleidet. Der Wurzelstock zeigt auf dem vielfantigen, grünlichen Querschnitt 8 bis 12 größere, kreisförmig um einen Markteil gelagerte, daneben noch zahlreiche äußere, kleine, zerstreute Leitbündel, während auf dem ebenfalls grünlichen Querschnitt einer Blattbasis sich gewöhnlich nur 5 bis 9 etwa hufeisenförmig oder halbkreisförmig gelagerte Leitbündel finden. Das Grundgewebe erscheint unter der Lupe schwammig-porös.

Farnwurzel riecht eigenartig und schmeckt süßlich, etwas herb und krausend.

Wurzelstock und Blattbasen stimmen im histologischen Baue fast vollkommen überein. Unter der dünnwandigen Epidermis findet sich eine mehrschichtige, aus dickwandigen, braunen, faserartigen Zellen bestehende Hypodermis. Das gesamte Grundgewebe setzt sich aus dünnwandigem, von weiten Interzellularräumen durchzogenem Parenchyme zusammen, dessen Zellen in einem Plasma zahlreiche, 3 bis  $18 \mu$  große Stärkekörner führen. In zahlreiche Interzellularräume hinein ragen von den umliegenden Parenchymzellen kleine, birnförmige Drüsen, die ein grünes Sekret abgefordert haben. Die von dem Grundgewebe durch eine dünnwandige Endodermis abgegrenzten Leitbündel sind konzentrisch gebaut; ein auf dem Querschnitt ovaler, aus Leitertracheiden bestehender Holzkörper wird allseitig von Siebgewebe umhüllt. Die Spreuschuppen sind am Rande spitz gezähnt und tragen bisweilen am Grunde 2 Drüsen.

Farnwurzelpulver ist gelbgrün und gekennzeichnet durch große Mengen dünnwandiger, stärkehaltiger Parenchymzellen, Stücke von Leitertracheiden und Fasern, Fäden der aus braunen, dünnwandigen Zellen bestehenden Spreuschuppen, feinkörnige Stärke und Sekrettröpfchen.

Farnwurzel muß eine grüne, frische Bruchfläche zeigen.

Farnwurzelpulver muß gelbgrün sein.

1 g Farnwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,04 g Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** 50 g gepulverte Farnwurzel werden in einem über dem Abflußhahn mit einem Wattebausch versehenen Scheidetrichter mit Äther durchtränkt und 3 Stunden lang stehengelassen; dann läßt man unter Nachfüllen von Äther die Flüssigkeit in der Weise abtropfen, daß in 1 Minute höchstens 20 Tropfen abfließen, bis das Ablaufende farblos ist. Wird der Äther in einem gewogenen Kölbchen abdestilliert, so muß der bei 100° getrocknete Rückstand mindestens 4 g wiegen.

3 g dieses Rückstandes werden in 30 g Äther gelöst und mit einer Mischung aus 40 g Barytwasser und 20 ccm Wasser ausgeschüttelt. Nach völliger Klärung der wässerigen Schicht werden 43 g derselben (= 2 g Rückstand) in einem zweiten Scheidetrichter mit 2 g Salzsäure versetzt und dreimal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Werden die filtrierten Ätherlösungen in einem gewogenen Kölbchen abdestilliert, so muß der bei 100° getrocknete Rückstand mindestens 0,5 g betragen.

Farnwurzel und Farnwurzelpulver sind über gebranntem Kalk in gut verschlossenen Gefäßen und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Farnwurzel und Farnwurzelpulver dürfen nicht länger als 1 Jahr aufbewahrt werden.

#### Vorsichtig aufzubewahren.

Neu ist die *Extrakt- und die Rohfilizinbestimmung*. Die *Stammpflanze* heißt jetzt *Dryopteris filix mas* (Linné) Schott. Bei der anatomischen Beschreibung wurde die *Schilderung der Drüsen*

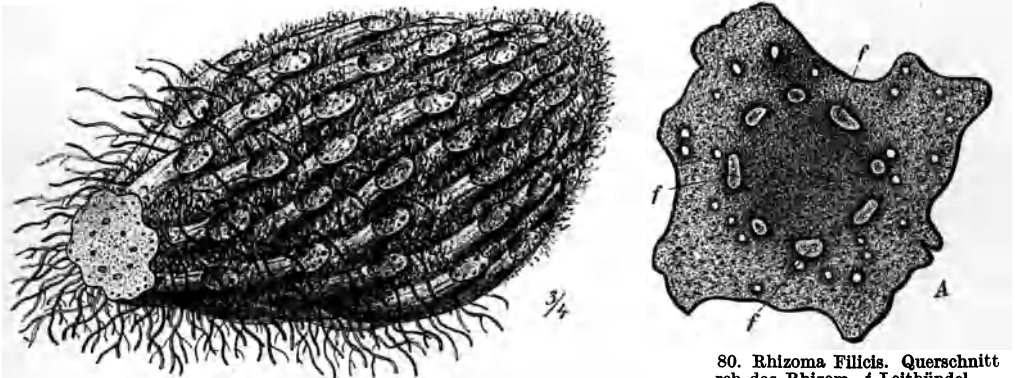


Abb. 79. Rhizoma Filicis, von oben gesehen. (Gilg.)

80. Rhizoma Filicis. Querschnitt durch das Rhizom. *f* Leitbündel. (Lupenbündel.)

etwas abgeändert. Das Pulver wurde beschrieben, die Forderung bezüglich seiner Farbe wurde in einem besonderen Prüfungsabschnitt gebracht. Neu aufgenommen ist endlich noch die Bestimmung des Aschengehaltes. Die Aufbewahrung hat jetzt über gebranntem Kalk zu erfolgen.

**Geschichtliches.** Dioskurides, Galen, Virgil, Plinius erwähnen Filix. Avicenna (11. Jahrh.) gab bereits die wurmtreibende Wirkung an. Durch das ganze Mittelalter scheint die Droge Anwendung gefunden zu haben, geriet aber dann in Vergessenheit, bis Apotheker Matthieu 1741 sie als Geheimmittel anwandte, worauf die Vorschrift von Friedrich dem Großen angekauft und veröffentlicht wurde.

**Abstammung.** Die Stammpflanze der Farnwurzel war im vorigen Arzneibuch *Aspidium filix mas* (L.) Swartz genannt worden. Inzwischen sind von der sehr artenreichen Gattung *Aspidium* diejenigen Arten, die nierenförmige Indusien über ihren Sporangienopsis haben, unter dem Gattungsnamen *Dryopteris* abgetrennt worden; die Gattung *Aspidium* umfaßt jetzt nur noch Arten mit kreisförmigen, zentral gestielten Indusien. Zu *Dryopteris* gehört auch der Wurmfarne, die Stammpflanze der Droge, *Dryopteris filix mas* (L.) Schott, Familie *Polypodiaceae*. Sie ist verbreitet durch ganz Europa und Asien bis Ostindien und Java, kommt auch in Algier vor und ist in besonderen Formen in Südamerika, Mittelamerika und Mexiko gefunden worden.

*Dryopteris filix mas* hat ein bis über 30 cm langes, kriechendes Rhizom, das allseitig dicht an der Spitze mit Blättern bzw. an den älteren Teilen mit Blattresten besetzt ist. Blätter (Wedel) 0,5—1,5 m lang, ihr Stiel an der Basis ohne Einschnürung, kürzer als die Spreite, wie die Spindel der einfach gefiederten Spreite mit Spreublättchen besetzt. Fiederblättchen zahlreich, lineal-lanzettlich, spitz, tief fiederspaltig, ihre Abschnitte länglich, gekerbt-gezähnt, unterseits die Sporangienopsis mit großen Indusien tragend.

**Handelsware.** Die Rhizome sind im Herbst zu sammeln, da sie dann am reichlichsten das die wirksamen Bestandteile enthaltende Ätherextrakt liefern. Wurzeln und ältere abgestor-

bene; im Inneren nicht mehr grüne Blattstielreste sind zu entfernen, ein Zerschneiden oder Schälen soll aber unterbleiben, das Rhizom mit den unteren Teilen der Blattstiele ist vielmehr in ganzem Zustande bei gelinder Wärme zu trocknen. Zerschnittene oder geschälte Rhizome verlieren sehr bald die grüne Farbe der inneren Gewebe und damit ihre Wirksamkeit.

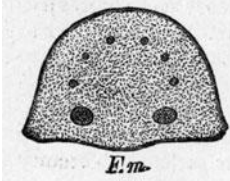


Abb. 81. Querschnitt einer Wedelbasis. (Lupenbild.)

**Beschreibung.** Der eingehenden Beschreibung des Arzneibuches ist nur hinzuzufügen, daß die auf dem Rhizomquerschnitt kreisförmig angeordneten 8—12 hadrozentrischen Gefäßbündel in der Längsrichtung des Rhizoms wellig verlaufen und sich stellenweise vereinigen, so daß sie ein hohlzylindrisches Netzsystem bilden. Jeder Netzmasche entspricht die Ansatzstelle eines Blattes und aus ihr zweigen die 5 bis 9 kleineren Bündelchen ab, die den Blattstiel durchziehen und die auf dem Querschnitt des Rhizoms außerhalb des Ringes der größeren Bündel angetroffen werden.

Vgl. im übrigen die Abb. 82 und 83.

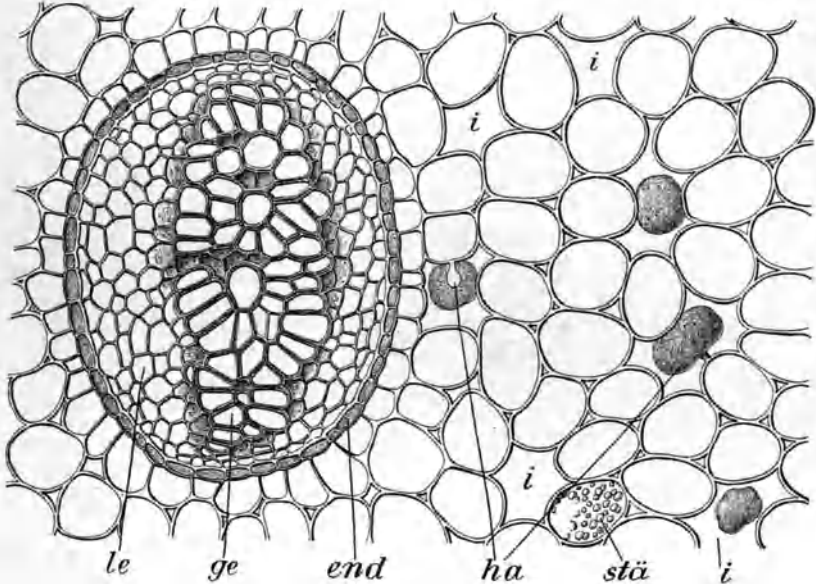


Abb. 82. Rhizoma Filicis. Querschnitt durch das Rhizom. *le* Siebteil, *ge* Holzteil (hauptsächlich aus Tracheiden bestehend), *end* Endodermis (diese 3 Elemente bilden ein Leitbündel), *ha* die Sekret abscheidenden Interzellularhaare, *stä* eine Parenchymzelle mit ihrem Stärkeinhalt gezeichnet, *i* Interzellularräume. Vergr.  $\frac{225}{1}$ . (Gilg.)

**Pulver.** Das in frischem Zustand gelbgrüne, später bräunlich werdende und dann abzulehnende Pulver besteht zum Teil aus sehr feinkörniger Stärke, farblosen oder schwach grünlichen Protoplasmakörnchen, farblosen Trümmerchen oder Trümmern von mehr oder weniger kugeligen oder polygonalen, kräftigwandigen und dicht getüpfelten, in einem dichten Protoplasma reichlich Stärke führenden Parenchymzellen, Bruchstückchen von Treppen- oder Netztracheiden, seltener von Spiraltacheiden, von gelben bis gelbbraunen, ziemlich dickwandigen, spärlich schräg getüpfelten Fasern, von bräunlichen bis braunen, langgestreckten, ziemlich dünnwandigen, ungetüpfelten Spreuhaarzellen. Dazwischen sind aber auch sehr reichlich kleinere oder größere Gewebefetzen vorhanden. Die meisten von diesen bestehen aus Parenchym; sie werden gebildet von mehr oder weniger kugeligen, polygonalen oder etwas gestreckten, großen, meist deutlich Interzellularen zeigenden Zellen mit kräftiger, sehr reichlich feingetüpfelter, farbloser (nur bei alten Pulvern bräunlicher) Wand und dichtem, feinkörnigem, schwach grünlichem (bei alten Pulvern bräunlichem) Ölplasma, in dem dicht gedrängt sehr kleine Stärkekörner liegen. Die Stärkekörner sind einfach, kugelig oder eiförmig, meist nur 4—10  $\mu$  groß resp. lang, und lassen eine Schichtung und eine zentrale Höhlung nicht (oder kaum) erkennen; nach dem Zertrümmern der Zellwände liegen die Stärkekörner der einzelnen Zellen häufig noch mehr oder weniger vollständig durch das zähe Protoplasma zusammengehalten klumpig beieinander. Häufig sind ferner im Pulver Fetzen der meist in Bündeln vereinigten subepider-

malen Fasern, langgestreckte, schmale, etwas zugespitzte, meist 20–30  $\mu$  breite, ziemlich schwach verdickte, ziemlich spärlich, aber deutlich schräg getüpfelte, inhaltslose, gelbe bis gelbbraune, selten braune Zellen. Ebenfalls häufig sind Bruchstücke der Streuschuppen, die von langgestreckten, schmalen, ziemlich spitz auslaufenden, dünnwandigen, ungetüpfelten, inhaltslosen, bräunlichen bis braunen Zellen aufgebaut sind. Endlich werden recht häufig im Pulver farblose bis gelbliche, selten gelbe Bruchstücke meist zu mehreren verbundener, treppenförmig oder netzförmig verdickter Tracheiden beobachtet. Nur spärlich oder sogar selten werden beobachtet: Fetzen von braunen bis schwarzbraunen, dünnwandigen, polygonalen oder etwas gestreckten, ungetüpfelten, inhaltslosen Epidermiszellen, sowie Bruchstücke der einzelligen, dünnwandigen, zylindrischen oder mehr oder weniger unregelmäßig gekrümmten, bräunlichen bis braunen Wurzelhaare.

Charakteristisch für das Pulver sind besonders die großen Massen freiliegender, sehr feinkörniger Stärke, die Fetzen der kräftigwandigen, dicht getüpfelten, reichlich Stärke führenden, ungefärbten Parenchymzellen mit ihrem schwach grünlichen Protoplasma, die schwach verdickten Fasern, die Bruchstücke der Spreuschuppen, die Tracheidenbruchstücke.

Das Pulver wird untersucht in Glycerinwasser, sowie in Chloralhydratlösung.

**Verwechslungen und Prüfung.** Da *Dryopteris filix mas* mit anderen, habituell ähnlichen Farnen gemeinsame Standorte hat, sind die Rhizome dieser Farne als Verwechslungen der Droge nicht ausgeschlossen. Es kommen in Betracht: *Dryopteris spinulosa* O. Ktze., *D. rigida* Underw., *D. cristata* Gray, *D. oreopteris* Maxon, *Polystichum lobatum* Presl und *Athyrium filix femina* Roth. Außerdem sollen Fälschungen der Droge mit den Rhizomen von *Pteridium aquilinum* Kuhn vorgekommen sein. Zu dieser letzten ist zu bemerken, daß das dreifach gefiederte Laub dieses Farns mit dem von *Dryopteris filix mas* nur bei grober Unkenntnis oder bösem Willen der Sammler verwechselt werden kann, und daß die etwa fingerdicken, braunen bis schwarzen, in den jüngeren Teilen fast samtartig behaarten, nicht mit Spreuschuppen besetzten, mit langen Internodien versehenen, also spärlich Blattreste tragenden Rhizome unserer Droge ganz unähnlich sind. Ihr anatomischer Aufbau ist völlig abweichend: innerhalb des Leitbündelkreises liegen 2 mächtige aus groben Fasern gebildete Stereomschienen, die 2 große Leitbündel umfassen, das Hypodermgewebe besteht aus großen Steinzellen, die Stärkekörner des Parenchyms erreichen 23  $\mu$  Durchmesser; hieran ist diese Fälschung auch im Pulver der Farnwurzel erkennbar. Innere Drüsen fehlen.

Die anderen oben genannten Farne haben kleinere, dünnere Rhizome, so daß bei einem Teil von ihnen die Einsammlung nicht recht lohnend erscheint. Nur *Dryopteris spinulosa* scheint öfters vorzukommen, sein Rhizom liefert genügende Ausbeuten an Ätherextrakt, welches ausreichende Mengen wirksamer Substanzen enthält. *Dryopteris oreopteris* und *Athyrium filix femina* haben in den Blattstielbasen nur 2 bandförmige Leitbündel, ihre Spreuschuppen sind wie die von *Dryopteris spinulosa* und *D. cristata* ungezähnt; die Spreuschuppen von *D. rigida* sind am Rande spitz gezähnt und mit einigen Drüsen besetzt, die von *Polystichum lobatum* sehr stark unregelmäßig gezähnt, drüsenfrei. Die Beimengung dieser Verwechslungen dürfte im Pulver der Droge nicht nachweisbar sein.

Die Prüfung der Ganzdroge auf Reinheit erstreckt sich daher auf die Feststellung, daß die beschriebenen fremden Rhizome fehlen, und daß frische Bruchflächen der Stücke grüne Farbe haben.

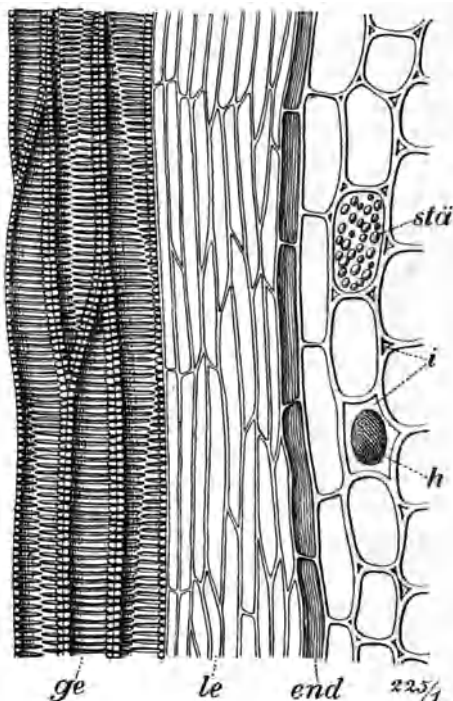


Abb. 83. Rhizoma Filicis. Längsschnitt durch ein Leitbündel, *ge* Holzteil, *le* Siebteil, *end* Endodermis, *i* Interzellularräume des Parenchyms, *stü* Stärkekörner in einer Zelle gezeichnet, *h* Köpfchen eines der Drüsenhaare von oben gesehen. Vergr. 225 $\times$ . (Gilg.)

Das Pulver muß eine grünliche Farbe haben und darf Steinzellen, dickwandige Fasern, grobkörnige Stärke (*Pteridium aquilinum* und andere Pflanzen) und Kristalle (Wurzeln anderer Pflanzen) nicht enthalten. Es ist auch vorgekommen, daß die grüne Farbe zu alten Pulvers durch Beimengung von Eibischblättern wiederhergestellt wurde, es ist daher auch auf das Fehlen von Blattfragmenten, wie Epidermisfetzen mit wellig-buchtigen Zellen oder Spaltöffnungen, chlorophyllhaltigen Mesophyllzellen usw. zu achten.

**Bestandteile.** Als allein (oder mindestens ganz vornehmlich) wirkender Bestandteil wird heute das Filmaron, auch Aspidinofilizin genannt, betrachtet. Über seine Darstellung ist nichts publiziert worden. Es ist amorph, gelblich, soll die Formel  $C_{47}H_{54}O_{16}$  haben und zu etwa 5 Prozent im ätherischen Extrakt, also zu rund 0,5 Prozent in der Droge enthalten sein. Es ist sehr leicht veränderlich und läßt sich in Filixsäure und Aspidinol spalten. (Darüber siehe den Artikel Aspidinofilizinum oleo solutum, Bd. I, S. 283). Unter den sonstigen Bestandteilen ist die Filixsäure (Filizin)  $C_{35}H_{38}O_{12}$ , blaßgelbe, rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 184—185°, schwer löslich in Alkohol, durch Eisenchlorid rot gefärbt, zu erwähnen; mit Natronlauge und Zinkstaub geht sie in Filizinsäurebutanon (Butyrylfilizinsäure)  $C_{12}H_{16}O_4$  über, bei energischer Behandlung liefert sie Phlorogluzin, Methylphlorogluzine, Filizinsäure und Buttersäure. Weitere Bestandteile der Droge sind: Aspidinol  $C_{12}H_{16}O_4$ , farblose Nadeln, Schmelzpunkt 156—161°, Eisenchloridreaktion grün; Albaspidin  $C_{25}H_{32}O_8$ , farblose Nadeln, Schmelzpunkt 147—148°, Eisenchloridreaktion dunkelrot, aus Filixsäure durch Kochen mit Alkohol entstehend, als Methylbisfilizinsäurebutanon aufzufassen, da es aus Filizinsäurebutanon und Formaldehyd synthetisch gewonnen werden kann; Flavaspidsäure  $C_{24}H_{28}O_8$  oder  $C_{25}H_{30}O_8$ , gelbe Prismen, Schmelzpunkt 156°, in dieselben Stoffe zerfallend wie Filixsäure; Phloraspin  $C_{23}H_{28}O_8$ , gelbliche Kristalle, Schmelzpunkt 211°; Filixgerbsäure, leicht in Filixrot übergehend; ätherisches Öl in geringer Menge, das freie, flüchtige Fettsäuren und die Hexyl- bis Oktylester der Fettsäuren von der Butter- bis etwa zur Pelargonsäure enthält; fettes Öl bis 6 Prozent, aus den Glyceriden der Ölsäure neben geringeren Mengen der Palmitin- und Zerotinsäure bestehend; ein Wachs vom Schmelzpunkt 69°; Stärke, Zucker und bis etwa 3 Prozent Asche.

**Gehaltsbestimmung.** Die unvollkommene Kenntnis des wirksamen Bestandteils der Droge, seine leichte Zersetzlichkeit, das gleichzeitige Vorkommen erheblicher Mengen ähnlicher aber unwirksamer, bzw. unerwünschte Nebenwirkungen zeigender bis giftiger Stoffe erschwert die Ausarbeitung einer exakten Gehaltsbestimmung, und die offenbar auf recht wechselnden Gehalt zurückzuführende schwankende Wirksamkeit der Droge und ihrer ätherischen Extrakte steigert die Schwierigkeiten noch besonders bei der Festsetzung der zu fordernden Gehaltszahlen. Da nun der wirksame Bestandteil in das Ätherextrakt übergeht und sich unter den sauren Anteilen dieses Extraktes befindet, lag es nahe, die Menge der freien Säuren des Ätherextraktes (das sogenannte Rohfilizin) zu bestimmen, um wenigstens einen ungefähren Anhalt zur Bewertung der Droge zu haben. Diesem von Fromme gemachten Vorschlage ist das Arzneibuch gefolgt, doch ist zu bemerken, daß mit der vorgeschriebenen Methode nicht der wirksame Bestandteil allein bestimmt wird, daß mithin die erhaltenen Zahlen über den tatsächlichen Gehalt der Droge an wirksamer Substanz nichts aussagen, daß im Gegenteil eine den Anforderungen des Arzneibuches entsprechende Droge sehr arm an wirksamer Substanz sein, dafür aber reichlich unwirksame oder unerwünschte Wirkungen zeigende Säuren enthalten kann. Da jedoch der Großhandel schon seit langer Zeit sich der Frommeschen Methode zur Bewertung der Droge und zur Standardisierung des Ätherextraktes bedient, und da seit dieser Zeit tatsächlich eine ziemlich gleichmäßige Beschaffenheit beider erreicht worden ist, da endlich die Methode ausreichend, um die früher häufigen und auch heute nicht ausgeschlossenen Fälschungen der Droge bzw. ihres Pulvers (s. oben) zu verhindern, erschien es erwünscht, die Methode in das Arzneibuch aufzunehmen. Der Vorschrift des Arzneibuches ist kaum etwas hinzuzufügen. Die Bestimmung des Extraktgehaltes erfolgt durch Perkolatation des Drogenpulvers mit Äther in einem Scheidetrichter, in dessen verengten Teil über dem Abflußhahn ein Wattebausch gebracht wurde, um das Wegschwemmen von Pulverteilen zu verhindern, und Abdestillieren des Äthers. Verlangt werden mindestens 8 Prozent; man wird häufig mehr finden. Aus 3 g des Extraktes, die in Äther gelöst wurden, wird durch Ausschütteln mit 60 g schwach verdünntem Barytwasser das Rohfilizin in wässrige Lösung gebracht. 43 g davon (nicht 40 g, weil sowohl das gelöste Rohfilizin wie auch gelöster Äther im Gewicht zu berücksichtigen sind) entsprechen 2 g Ätherextrakt<sup>1)</sup>. Durch Übersäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Äther

<sup>1)</sup> Es ist zu beachten, daß das Arzneibuch bei *Rhizoma Filicis* die Frommesche Methode genau befolgt und demnach 43 g Barytwasserauszug zur weiteren Bestimmung verwenden läßt. Untersucht man aber ein aus der Droge bereitetes Extrakt nach der bei *Extractum Filicis* gegebenen Vor-



und Abdestillieren des Äthers wird das Rohfilizin isoliert. Seine Mindestmenge soll 25 Prozent des Ätherextraktes betragen, das Arzneibuch verlangt also einen Mindestgehalt der Droge an Rohfilizin von 2 Prozent. Erfahrungsgemäß schwankt der Rohfilizingehalt des Ätherextraktes ziemlich stark, von weniger als 20 bis über 30 Prozent. Betrug die Extraktausbeute aus 50 g Drogenpulver  $e$  g, wurden davon 3 g weiter in Arbeit genommen und wurden zum Schluß  $f$  g Rohfilizin gewogen, so enthält das Drogenpulver  $e \cdot f$  Prozent Rohfilizin. Es kann nun der Fall eintreten, daß  $f$  kleiner als 0,5 und  $e$  entsprechend größer gefunden wird, so daß  $e \cdot f$  gleich oder gar größer als 2 Prozent wird; eine solche Droge ist gleichwohl als nicht den Anforderungen des Arzneibuches entsprechend abzulehnen. Dasselbe muß erfolgen, wenn  $e$  kleiner als 4,  $f$  entsprechend höher gefunden werden sollte, was übrigens wohl nur selten vorkommen dürfte.

Es ist auch vorgeschlagen worden, zur Qualitätsbestimmung der Droge die in ihr enthaltene Menge von Filixsäure zu ermitteln. Die Methode beruht auf der sehr geringen Löslichkeit dieser Säure in Methylalkohol. Man löst das Rohfilizin in einer Mischung aus 0,5 g Amylalkohol und 0,5 g Methylalkohol, fügt dann zunächst tropfenweise Methylalkohol hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht, und gibt endlich mehr Methylalkohol, im ganzen etwa 15 ccm, zu, wobei ein flockiger Niederschlag von Filixsäure entsteht. Er wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Methylalkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Ist sein Gewicht  $s$  g, so enthält die Droge  $e \cdot s$  Prozent Filixsäure. Gegen die leicht ausführbare Methode ist einzuwenden, daß die Filixsäure nicht zu den wirksamen, sondern zu den mit unangenehmen Nebenwirkungen behafteten Bestandteilen der Droge gehört, und daß sie zum Teil aus den wirksamen Substanzen entstanden sein kann. Der Gehalt an dieser Säure ist daher kein Maßstab für ihre Wirksamkeit.

Yagi hat angesichts des Versagens der chemischen Methoden eine pharmakologische Wertbestimmung der Droge vorgeschlagen. Er bringt die sauren Bestandteile, unter denen sich, wie erwähnt, die wirksamen befinden, in wässrige Lösung, die er auf Regenwürmer einwirken läßt, und registriert die Intensität der Wirkung. Auch Wasicky befürwortet eine pharmakologische Methode; er bringt die Säuren mit gebrannter Magnesia in wässrige Lösung und läßt diese mehr oder weniger stark verdünnt auf kleine Fische einwirken. Die Konzentration, die die Fische innerhalb einer halben Stunde tötet, wird bestimmt. Es stellte sich heraus, daß die Handelsdroge in ihrer Wirksamkeit außerordentlich schwankt, und daß die Trocknung und Aufbewahrung der Rhizome ihre Wirksamkeit herabsetzt.

**Aufbewahrung.** Wegen der leichten Veränderlichkeit ihrer Bestandteile darf die Droge und ihr Pulver nicht über ein Jahr aufbewahrt werden. Auch bei Befolgung der Arzneibuchvorschriften über die Art der Aufbewahrung tritt besonders beim Pulver Veränderung und Rückgang der Wirksamkeit ein. Man hält sie deshalb nur dann vorrätig, wenn sie (zu Tierarzneimitteln oder vom Volke zu Räucherungen) öfters verlangt wird. Einwandfreies Extractum Filicis kann nur aus Rhizomen frischer Ernte hergestellt werden, die Aufbewahrung der Droge zu Fabrikationszwecken ist zu vermeiden.

**Anwendung.** Siehe unter Extractum Filicis.

## Rhizoma Galangae — Galgant.

Gehalt mindestens 0,5 Prozent ätherisches Öl.

Der zerschnittene, getrocknete Wurzelstock von *Alpinia officinarum* Hamce.

Galgant besteht aus 5 bis 6 cm langen, selten längeren, 1 bis 2 cm dicken, rotbraunen, zuweilen verzweigten Stücken, die meist noch Reste der festen, glatten, helleren Stengel und der schwammigen Wurzeln tragen. Die Stücke sind stellenweise etwas angeschwollen und mit gewellten, ringförmig um die Stücke verlaufenden, fahlen oder gefransten, gelblichweißen Narben oder Resten der Scheidenblätter dicht besetzt. Der Bruch ist faserig. Der hellrotbraune Querschnitt läßt eine nur von wenigen Leitbündeln durchzogene, dicke Rinde erkennen, die einen verhältnismäßig kleinen Zentralzylinder mit zahlreichen, dichtgedrängten Leitbündeln umschließt.

Galgant riecht würzig und schmeckt brennend würzig.

Die Rinde ist von einer kleinzelligen Epidermis bedeckt. Die meisten der derbwandigen, isodiametrischen Zellen des Grundgewebes der Rinde und des Zentralstranges sind dicht mit Stärke gefüllt, zerstreute andere enthalten ein tiefbraunes, mit verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9)

schrift, so werden dort nicht die den 43 g entsprechenden 86 g, sondern nur 82 g Barytwasserauszug weiterverarbeitet, ein Umstand, der zu Differenzen in den Ergebnissen führt, und daher Beachtung verdient.

sich schwärzendes Sekret oder ein gelbes, durch die verdünnte Eisenchloridlösung sich nicht veränderndes, ätherisches Öl. Die Stärkekörner sind 25 bis 45  $\mu$  groß, selten etwas größer, birn- oder keulenförmig, seltener zylindrisch oder kugelig, kaum abgeflacht und haben nur undeutliche Schichtung, aber ein deutliches, stark exzentrisches, stets am dickeren Ende des Kornes gelegenes Schichtungszentrum. Die Endodermis besteht aus dünnwandigen, stärkefreien Zellen. Die Leitbündel der Rinde und des Zentralstranges sind kollateral, enthalten unverholzte Treppengefäße und sind von einem ziemlich starken Kranze unverholzter, dickwandiger, aber doch weiter Fasern mehr oder weniger vollständig umhüllt.

Galgantpulver ist rotbraun und gekennzeichnet durch die sehr zahlreichen Stärkekörner, durch derbwandige Parenchymtrümmer, Faserstücke, Teile der Treppengefäße, braune, durch verdünnte Eisenchloridlösung (1 + 9) sich schwärzende Sekretmassen und vereinzelte Epidermiszellen.

Galgantpulver darf andere oder verkleisterte Stärkekörner, Kristalle und Kork sowie im Phlorogluzin-Salzsäurepräparate rot gefärbte Teilchen nicht enthalten.

1 g Galgant darf nach dem Verbrennen höchstens 0,06 g Rückstand hinterlassen.

10 g Galgant müssen bei der Bestimmung des ätherischen Öles mindestens 0,05 g ätherisches Öl liefern.

*Neu ist die Forderung des Gehaltes an ätherischem Öl. Die anatomische Beschreibung wurde nur ein wenig erweitert, ebenso die Pulverbeschreibung. Die Pulverprüfung dürfte für alle Fälschungen ausreichen. Endlich wurde eine Aschebestimmung aufgenommen.*



Abb. 84. Rhizoma Galangae.

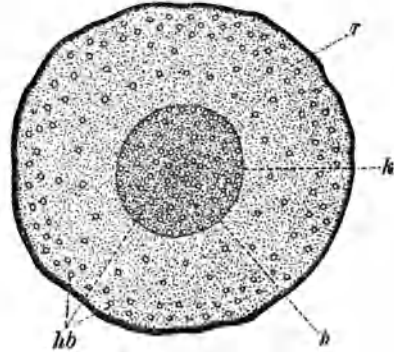


Abb. 85. Querschnitt durch Rhiz. Galangae. Lupenbild, dreifach vergrößert. *h* Zentralzylinder, *hb* Leitbündel, *k* Endodermis, *r* Rinde.

**Geschichtliches.** Der Name „Galang“ soll aus dem chinesischen Liang-Kiang = feiner Ingwer entstanden sein. Die Droge ist in Deutschland schon früh (8. Jahrh.) bekannt geworden und wurde allgemein benutzt.

**Abstammung.** *Alpinia officinarum* Hance, Familie der *Zingiberaceae*, Unterfam. der *Zingiberoideae*, vom Habitus des Ingwers, ist heimisch auf der Insel Hainan, wird daselbst, sowie auf der Halbinsel Leitschou und in Siam kultiviert. Die von kultivierten Pflanzen gezogene Droge wird bevorzugt. Hauptstapelplatz ist Kiungchow, bzw. Hoichow auf Hainan, daneben kommen noch Hankow und Schanghai in Betracht. Die aus dem Rhizom sich erhebenden oberirdischen Triebe tragen mit großen, etwas bauchigen Blattscheiden und mit einer großen Ligula versehene, linealische Blätter und eine etwa 10 cm große Blütentraube. Fruchtknoten unterständig, behaart, Kelch röhrig, mit schwach 3zähniem Rande, auf der einen Seite bis zur Mitte gespalten, Krone tief dreispaltig, die Lappen ziemlich schmal, nur 1 Staubgefäß (das hintere des inneren Kreises) mit langem Staubfaden, sein Konnektiv nicht über die Antheren verlängert, die übrigen Staubgefäße unterdrückt, zum Teil durch ein blumenblattartiges, weißes, rotgeadertes, länglich eiförmiges Staminodium (Labellum) ersetzt. Griffel lang, sein oberes Ende die tiefe, von den introrsen Theken des Staubgefäßes gebildete Falte durchwachsend. Kapseln kugelig vom Kelchrest gekrönt, unregelmäßig aufspringend.

**Beschreibung.** Die Droge gelangt in bis 7 cm langen und bis 2 cm dicken, oft knieförmig gebogenen, rotbraunen Stücken zu uns, die an den Enden durch das Trocknen etwas aufgetrieben sind (Abb. 84). Sonst sind sie zylindrisch, längsstreifig, durch Blattnarben geringelt; die Wurzeln sind abgeschnitten. Geruch und Geschmack sind scharf aromatisch. Arthur Meyer nimmt an, daß sich die Seitensprosse des Rhizoms ungleich stärker entwickeln, was bei den

Verzweigungen weiterer Ordnung sich wiederholt. Dazu kommt eine Drehung der Achse, der zufolge die Mediane der Blätter von Seitensprossen oft in rechtwinkelige Stellung zur Mediane des Muttersprosses gelangt.

Den Querschnitt sieht man durch die dunkle Endodermis geteilt. In dem äußeren Teile spärlicher, in dem inneren reichlicher, zeigen sich auf dunklerem Grunde helle Gefäßbündel und braunrote Harzpunkte (Abb. 85). Der Beschreibung des Arzneibuchs, besonders vom mikroskopischen Bau der Droge, braucht nichts hinzugefügt zu werden. Sie wird durch die Abb. 86 erläutert.

**Pulver.** Das rötlichbraune, feine Pulver (Sieb VI) besteht zur Hauptmasse aus freiliegenden großen, charakteristisch gebauten Stärkekörnern und mehr oder weniger gut erhaltenen Trümmern oder Trümmerchen von dünnwandigen, polygonalen oder meist ansehnlich längsgestreckten, gewöhnlich gelblichen bis gelblichbraunen, oft noch Stärke enthaltenden Parenchymzellen, spärlicher aus farblosen bis gelblichen Protoplasmakörnchen oder -klümpchen, rotbraunen bis dunkelbraunen Sekretklumpen, resp. deren Bruchstücken, Trümmern von Ring-, Spiral- oder Netzgefäßen. Dazwischen treten reichlich kleinere oder größere Gewebefetzen in Menge auf. Große Parenchymfetzen sind, da sie leicht zermahlen werden, verhältnismäßig spärlich vorhanden; ihre Zellen sind sehr groß, dünnwandig,

polygonal oder meist stark gestreckt, spärlich getüpfelt, mit gelblicher bis gelblichbrauner Wandung und reichlichem Stärkeinhalt. Die Stärkekörner sind einfach, in der Gestalt sehr wechselnd, meist eiförmig, birnförmig bis keulenförmig; ihre Schichtung ist kaum nachweisbar; der Kern

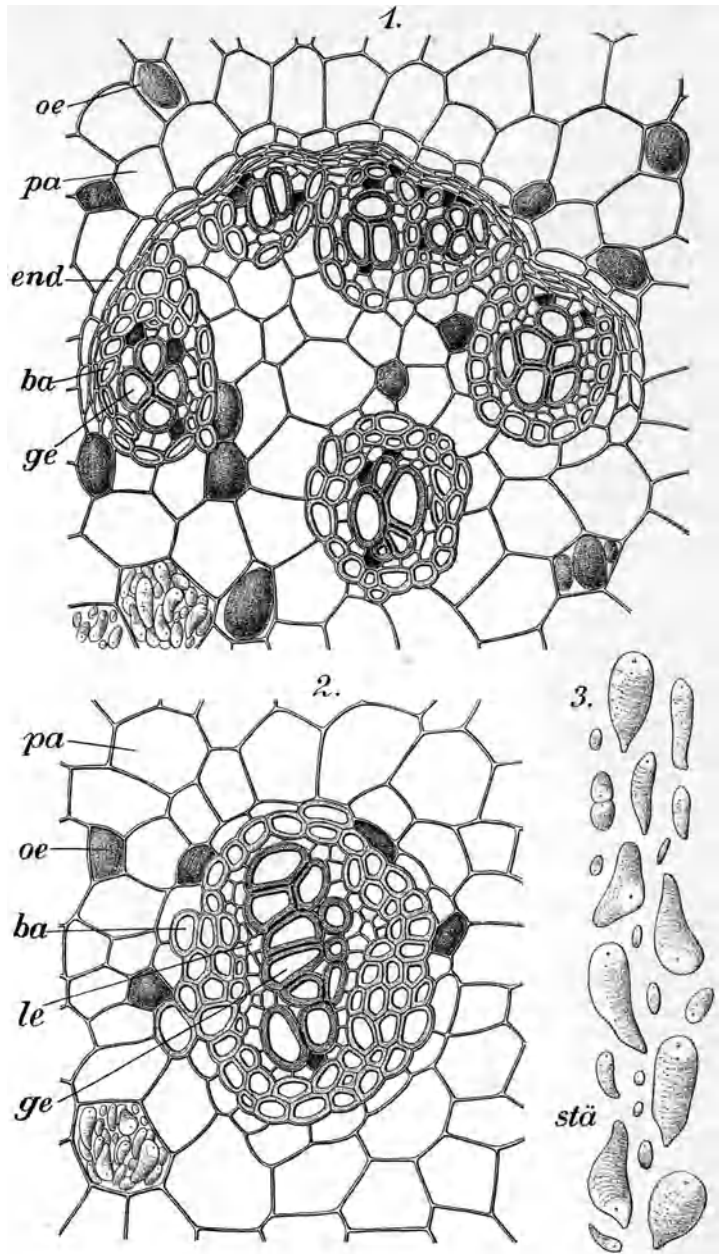


Abb. 86. Rhizoma Galangae. 1. Querschnitt aus der Nähe der Endodermis: *oe* Sekretführende Parenchymzellen, *pa* Parenchym, *end* Endodermis, *ba* Faserscheiden, *ge* Gefäße. Vergr.  $150\times$ . 2. Querschnitt durch ein inneres Gefäßbündel des Zentralstrangs: *pa* Parenchym, *oe* Sekretzellen, *ba* Faserscheide, *le* Siebteil, *ge* Holzteil. Vergr.  $200\times$ . 3. Stärkekörner. Vergr.  $300\times$ . (Gilg.)

liegt stark exzentrisch, stets im dickeren Ende des Korns, und ist häufig zu einer mehr oder weniger großen Kernhöhle erweitert; die Länge der Körner beträgt meist 25—50  $\mu$ . Sehr häufig sind im Pulver Bruchstücke der gewöhnlich noch zu Bündeln vereinigten Fasern; diese sind lang gestreckt, schmal (20—40  $\mu$  breit), spitz auslaufend, mehr oder weniger stark verdickt, aber stets mit ansehnlichem Lumen, ziemlich reichlich schief getüpfelt; ihre Wandung ist gelblich ihr Inhalt meist bräunlich bis rotbraun. Ziemlich häufig sind auch gelbliche bis bräunliche Bruchstücke von Gefäßen, meist mehr oder weniger typischen Treppengefäßen, seltener von Netzgefäßen oder engen Ring- und Spiralgefäßen. Nur selten werden, meist in Parenchym fetzen, Sekretzellen beobachtet, die sich in der Form nicht von den stärkeführenden Zellen unterscheiden, deren verharztes Sekret jedoch infolge seiner meist rotbraunen bis dunkelrot braunen, selten gelben Farbe stark auffällt. Ebenfalls selten sind Fetzen der in der gewöhnlich zu beobachtenden Flächenansicht gleichmäßig polygonalen, einen rotbraunen bis dunkelrotbraunen Inhalt führenden Epidermiszellen.

Charakteristisch für das Pulver sind besonders die in Mengen vorhandenen, ansehnlich großen, auffallend gebauten Stärkekörner, die reichlichen, meist nur schwach verdickter Fasern, sowie die dunkelrotbraunen Sekretzellen, resp. gewöhnlich die aus ihnen ausgefallener Sekretmassen.

Galgantpulver wird in Glycerinwasser, in verdünnter Eisenchloridlösung sowie in Chloralhydratlösung untersucht.

**Bestandteile.** Der Geruch der Droge ist durch ein ätherisches Öl (zu 0,5—1,5 Prozent, Schimmel & Co.) bedingt; es enthält Zineol, spez. Gewicht 0,92. Brandes nannte eine von ihm aus der Droge mit 0,25—0,35 Prozent Ausbeute isolierte Substanz Kämpferid, die sich aber als Gemisch erwies. Jahns stellte daraus das wirkliche Kämpferid  $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$  dar, das zu 0,06—0,08 Prozent in der Droge enthalten ist und gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 227—229° bildet. Es ist nach Herstein und Kostanecki als 1,3-Dioxy-4-Methoxyflavonol zu betrachten. Daneben enthält die Droge 0,1 Prozent Galangin  $C_{15}H_{10}H_5 + H_2O$ ; gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 217—218°, identisch mit 1,3-Dioxyflavonol. Ob das von Jahns dargestellte Alpinin  $C_{17}H_{12}O_6$  ein einheitlicher Körper ist, ist noch zweifelhaft. Nach Tresh enthält die Droge noch andere Bestandteile, unter denen sich die den scharfen Geschmack bedingende Substanz befindet, die aber noch nicht in chemischer Reinheit dargestellt und studiert werden konnten, ferner 3,85 Prozent manganhaltige Asche, 23 Prozent Stärke.

**Andere Sorte.** Die große Galgantwurzel, Rhiz. Galangae majoris, nach Roxburgh von *Alpinia galanga* Willd. stammend, die größer, innen mehlig und schmutzig weiß ist, gelangt nur selten in den europäischen Handel. Die Prüfungsvorschrift des Arzneibuches für das Pulver richtet sich nicht gegen eine bestimmte, erfahrungsgemäß als Fälschungsmittel benutzte Pflanze, sondern soll die Aufmerksamkeit des Apothekers schärfen und ihn in die Lage versetzen, gelegentlich auftretende Verunreinigungen oder unzulässige Zusätze an eventuell darin enthaltener andersartiger Stärke, Kristallen, Kork oder verholzten Gefäßen und Fasern zu erkennen. Die Aschenbestimmung im Pulver sollte nicht unterlassen werden.

Die **Gehaltsbestimmung** zeigt nur die Menge des in der Droge bzw. ihrem Pulver enthaltenen ätherischen Öles an, über die wahrscheinlich ebenfalls an der Wirkung beteiligten, schwer oder zum Teil noch nicht faßbaren anderen Substanzen sagt sie naturgemäß nichts aus. Da aber das ätherische Öl bei längerem bzw. unzureichendem Lagern der Droge verdunstet oder verharzt, ist seine Menge ein guter Maßstab für die Qualität und die sachgemäße Behandlung der Droge.

**Aufbewahrung.** Galgant wird in Speziesform und in geringer Menge als feines Pulver vor Tageslicht geschützt in Blech- oder Glasgefäßen vorrätig gehalten.

**Anwendung.** Galgantwurzel enthält ein ätherisches Öl, sie wird heute wenig mehr gebraucht. Früher und in der Volksheilkunde diente sie als Magenmittel und Emmenagogum. Galgantwurzel wird vielfach als Bestandteil von Likörkräutergemischen aufgeführt.

## Rhizoma Hydrastis — Hydrastisrhizom.

Gehalt mindestens 2,5 Prozent Hydrastin ( $C_{21}H_{21}O_6N$ , Mol.-Gew. 383,2).

Der getrocknete, mit Wurzeln besetzte Wurzelstock von *Hydrastis canadensis* Linné.

Hydrastisrhizom ist dunkelgraubraun, innen grünlichgelb oder grau gelb, 5 bis 8 mm dick, bis 6 cm lang, hin und her gebogen, bisweilen verzweigt, stellenweise fast knollig verdicke, dicht quergebüngelt, längsrinzelig, hart und bricht hornartig. Es trägt mehrere Stengelnarben, an der Spitze

zuweilen Überreste des Stengels und meist ringsherum zahlreiche, 4 bis 5 cm lange, etwa 1 mm dicke, brüchige, längsrundliche, innen gelbe Wurzeln, die fast glatt brechen.

Hydrastisrhizom riecht schwach und schmeckt bitter; es färbt beim Kauen den Speichel gelb.

Die dicke Rinde des Wurzelstocks ist von einem aus wenigen Reihen flacher, unverdickter Zellen bestehenden Kork bedeckt und vom Holzkörper durch eine schmale Kambiumzone getrennt. Um das große Mark herum liegt ein Kranz von 10 bis 20, meist 14, in der Regel schief verlaufenden und durch breite Markstrahlen getrennten Leitbündeln. Ihr Siebteil tritt in der Rinde nicht besonders deutlich hervor; ihr Holzteil weist innen die schmalen primären Gefäße und einen starken Strang verholzter, gelber Fasern, außen in Parenchym eingebettete, verholzte Tüpfelgefäße mit gelben Wandungen auf. Rinde, Markstrahlen und Mark werden von Parenchym gebildet, dessen Zellen teils Stärke, teils gelbe, formlose Massen enthalten. Die Stärkekörner sind meist einfach, rundlich, seltener aus 2 bis 4 Teilfornern zusammengesetzt, meist von 4 bis 8  $\mu$ , selten bis 20  $\mu$  Durchmesser. Die Wurzeln besitzen eine aus dünnwandigen Zellen bestehende Endodermis und einen meist vierstrahligen Holzkörper.

Hydrastisrhizompulver ist grünlichgelb oder bräunlichgelb und gekennzeichnet durch zahlreiche, dünnwandige, mit Stärke oder selten mit gelben Massen angefüllte Parenchymzellen, reichlich vorhandene, kleinförmige Stärke, gelbe Gefäß- und Faserbruchstücke, braune Kork- und Epidermisscheben. Eine kleine Menge des Pulvers, mit 1 Tropfen Salpetersäure befeuchtet, zeigt unter dem Mikroskope zahlreiche gelbe Nadeln von Berberinnitrat.

Hydrastisrhizom darf Reste oberirdischer Teile nur in geringer Menge, Rhizome und Wurzeln mit weißlicher oder brauner Bruchfläche und solche mit nur von schmalen Markstrahlen getrennten Leitbündeln oder mit vollständigem Holzring oder festem Holzkörper nicht enthalten.

Hydrastisrhizompulver darf derbwandige Steinzellen, Kristalle, Gefäße und Fasern mit farblosler Wandung und Stärkekörner über 20  $\mu$  Durchmesser nicht enthalten. Ein mit einigen Tropfen einer Mischung von 1 Teil Weingeist und 3 Teilen Schwefelsäure hergestelltes Präparat darf rot gefärbte Teilchen nicht erkennen lassen (Kurfumarwurzel).

1 g Hydrastisrhizom darf nach dem Verbrennen höchstens 0,06 g Rückstand hinterlassen.

Gehaltsbestimmung. 4 g mittelfein gepulvertes Hydrastisrhizom übergießt man in einem Arzneiglas mit 40 g Äther und nach kräftigem Umschütteln mit 4 g Ammoniakflüssigkeit und läßt das Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine halbe Stunde lang stehen. Nun fügt man 20 g Petroleumbenzin hinzu und schüttelt einige Minuten lang. Nach dem Absetzen gießt man die ätherische Lösung möglichst vollständig durch ein Wattebäuschchen in ein Arzneiglas und gibt 2 ccm Wasser hinzu. Nachdem man das Gemisch kräftig durchgeschüttelt hat, filtriert man nach dem Absetzen 45 g der ätherischen Lösung (= 3 g Hydrastisrhizom) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert die Flüssigkeit bis auf einige Kubikzentimeter ab. Nun gibt man 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und 5 ccm Wasser in das Kölbchen und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Äthergeruchs, fügt nach dem Erkalten 2 Tropfen Methylorangelösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlage. Hierzu dürfen höchstens 3,04 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 1,96 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Hydrastins erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 2,5 Prozent Hydrastin entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,03832 g Hydrastin, Methylorange als Indikator).

Versezt man die titrierte Flüssigkeit nach Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung und schüttelt bis zur Entfärbung, so zeigt die Flüssigkeit eine blaue Fluoreszenz, die nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 50 ccm stärker hervortritt.

#### **Vorsichtig aufzubewahren.**

*Der umständliche Berberinnachweis im Auszuge durch Schwefelsäure und Chlorwasser wurde weggelassen, da Ganzdroge und Schnittform auch ohne ihn zu erkennen sind und Berberin nicht der wirksame Bestandteil der Droge ist; außerdem ist für das Pulver der zweite Berberinnachweis durch Salpetersäure geblieben.*

*Neu ist die Pulveruntersuchung, die Prüfung der Ganzdroge auf Reinheit, die Pulverprüfung und die Begrenzung des Aschengehaltes.*

*Bei der Hydrastinbestimmung ist an Stelle der früheren gewichtsanalytischen die maßanalytische Methode aufgenommen. Um eine weniger gefärbte Lösung zu erhalten, wurde das Berberin aus der ätherischen Lösung durch Petroleumbenzin gefällt. Als Indikator wird Methylorange verwendet. Die Klärung der ätherischen Extraktionsflüssigkeit wird durch Schütteln mit 2 ccm Wasser bewirkt. Um die Anwendung von Chlorwasser zu vermeiden, wird die Identitätsreaktion in der titrierten Flüssigkeit durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung vorgenommen.*

**Geschichtliches.** Einige Aufmerksamkeit hat man der Droge seit über 100 Jahren zugewendet, doch diente sie anfänglich nur zur Färberei. In die Medizin ist sie seit 1833 eingeführt; doch wurde sie erst 1860 in den Vereinigten Staaten, 1883 in Deutschland in das Arzneibuch aufgenommen.

**Abstammung.** *Hydrastis canadensis* L., Familie der *Ranunculaceae-Hydrastideae*. Stengel bis 30 cm hoch, behaart, mit meist 2 gestielten, handförmig gelappten Blättern. Blütenhülle nur aus 3 hinfalligen, grünlich weißen Blättern bestehend, Staubgefäße zahlreich, Frucht eine Sammelfrucht, aus einem Dutzend kleinerer saftiger, 1—2 samiger Beeren bestehend. Heimisch in Wäldern des subarktischen und atlantischen Nordamerika, besonders in den Staaten Kentucky, Indiana, Westvirginien und Ohio. Die Pflanze beginnt durch das

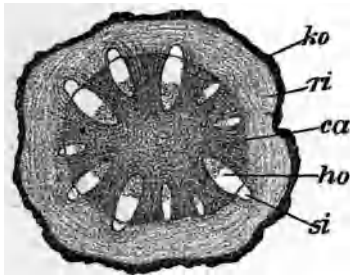


Abb. 87. Rhizoma Hydrastis, Querschnitt durch das Rhizom, Lupenbild. *ko* Kork, *ri* Rinde, *ca* Kambiumring, *ho* Holzteil, *si* Siebteil der Gefäßbündel. Vergr.  $\frac{10}{1}$ . (Gilg.)

schonungslose Sammeln stellenweise zu verschwinden, ähnlich wie die *Senega*. Die Kultur ist schon oft und an den verschiedensten Stellen versucht worden, hat aber bisher wirklich günstige Resultate noch nicht ergeben.

**Beschreibung.** Der ausführlichen Beschreibung des Arzneibuchs ist kaum etwas hinzuzufügen. Es genüge, daß diese Beschreibung hier durch die beigegebenen Abb. 87 und 88 erläutert werde. Die Hauptmenge des groben, zur Darstellung von Extr. fluid. Hydrast. gebrauchten Pulvers (Sieb IV) besteht aus parenchymatischen Zellen und Zellenverbänden, die zum größten Teil kleinkörnige Stärke enthalten und aus den frei liegenden Stärkekörnern.

Besonders charakteristisch für das Pulver ist ferner die gelbe Farbe der meist ziemlich engen Gefäße und Fasern, sowie der Umstand, daß ein Teil der Gefäße mit gelben Massen aus gefüllt ist. Endlich ist das ziemlich rasche Auftreten massenhafter gelblicher Kristallnadeln (Berberinnitrat) beim Befeuchten einer kleinen Pulvermenge mit 1 Tropfen Salpetersäure sehr charakteristisch.

**Bestandteile.** Der Geschmack des Rhizoms ist bitter. Es enthält Berberin  $C_{20}H_{19}NO_5$  (zu 3,5—5,0 Prozent), Hydrastin  $C_{21}H_{21}NO_6$  (zu 2,25—4,15 Prozent), löslich in 1,75 T.

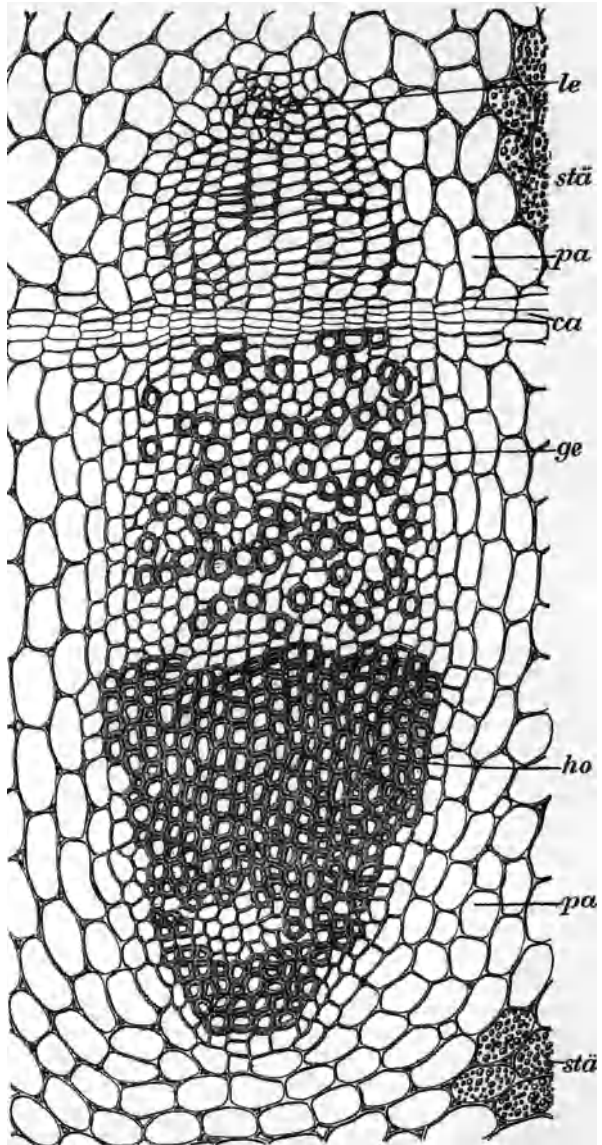


Abb. 88. Rhizoma Hydrastis, Querschnitt durch ein Gefäßbündel des Rhizoms, *le* Siebteil, *stä* einige der Parenchymzellen der Markstrahlen mit ihrem Stärkeinhalt gezeichnet, *pa* Parenchym der Markstrahlen, *ca* Kambiumring, *ge* Gefäße, in Holzparenchym eingelagert, *ho* Libriformfasern. Vergr.  $\frac{275}{1}$ . (Gilg.)

Chloroform, 15,70 T. Benzol, 120 T. Alkohol (es steht in sehr nahen Beziehungen zum Narkotin, das methoxyliertes Hydrastin ist), sowie Kanadin  $C_{20}H_{21}NO_4$  (Tetrahydroberberin).

Das Hydrastin ist von einem fluoreszierenden Körper begleitet. Kerstein hat in der Droge Phytosterin  $C_{26}H_{44}O \cdot H_2O$  gefunden. Die Asche beträgt aus bei  $100^\circ$  getrocknetem Rhizom 4,48—4,82 Prozent. Das Arzneibuch läßt einen Höchstgehalt von 6 Prozent zu. Sie ist reich an Tonerde.

**Prüfung.** Als falsche Hydrastisrhizome wurden folgende gefunden: *Jeffersonia diphylla*, *Leontice thalictroides* (Berberidaceae), *Stylophorum diphyllum* (Papaveraceae), *Aristolochia serpentaria* (Aristolochiaceae), *Cypripedium pubescens* (Orchidaceae), *Polygala senega* (Polygalaceae), *Athyrium filix femina* (Filices), *Collinsonia canadensis* (Labiatae). *Jeffersonia* hat in der Rinde Steinzellen, ihre Stärke ist doppelt so groß wie die von Hydrastis. *Leontice* ist in Ganzdroge durch das Fehlen der Faserbündel im Kambialzuwachs nachweisbar, *Stylophorum* hat in Rhizom und Wurzel Gerbstoffzellen, *Aristolochia* hat Ölzellen in der Rinde (s. Rad. *Serpentar.*), *Cypripedium* äußerst feinkörnige Stärke und Oxalatracheiden (s. Rad. *Senegae*) und, wie vorige

und *Senega* selbst, fast farblose verholzte Elemente, während Gefäße und Fasern bei Hydrastis gelb sind. *Athyrium* hat verzweigte, mit schwarzen Wedelresten, schwarzen Wurzeln und an der Spitze mit rostfarbenen Spreuschuppen besetzte Rhizome mit mehreren hadrozentrischen Gefäßbündeln, welche Treppentracheiden enthalten.

Die Ganzdroge darf auch Stengel-

teile der Stammpflanze höchstens in geringer Menge enthalten.

Das Hydrastispulver (Abb. 89) muß von Steinzellen, Kristallen, farblosen Holzelementen und Fasern, treppenförmig verdickten Hadromteilen und Stärke über  $20 \mu$  Durchmesser frei sein. Sein Aschengehalt darf 6 Prozent nicht übersteigen. Ein mit einigen Tropfen einer Mischung von 1 T. Weingeist und 3 T. Schwefelsäure hergestelltes Präparat darf rot gefärbte Teilchen nicht erkennen lassen (Kurkumawurzel).

**Gehaltsbestimmung.** Bei der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Extraktion von 4 g Drogenpulver mit 40 g Äther unter Zusatz von 4 g Ammoniakflüssigkeit geht hauptsächlich das Hydrastin in die ätherische Lösung über, durch den Zusatz von 20 g Petroläther wird das mitgelöste Berberin völlig ausgefällt. Man läßt absetzen und gießt möglichst viel von der ätherischen Flüssigkeit ab, die man durch Kolieren durch ein Watteflöckchen von mitgerissenen Drogenteilchen befreit. Die für die Weiterverarbeitung notwendige Klärung der ätherischen Flüssigkeit wird durch Schütteln mit etwas Wasser erreicht, Zusatz von Talk, der bei anderen Drogen notwendig ist, ist hier nicht vorteilhaft. Nach der Klärung wird filtriert und aus 45 g des Filtrates zwecks Entfernung von Ammoniak und Aminen das organische Solvens bis auf eine kleine Menge abdestilliert. Das im Rückstande erhaltene Alkaloid wird durch Zusatz von 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure gebunden, das organische Solvens vollständig verjagt und der Salzsäureüberschuß durch  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Ist der Faktor der Salzsäure  $s$ , der der Kalilauge  $k$ , und wurden  $a$  ccm der Kalilauge zur Rücktitration verbraucht, so wurden  $5s - ak$  ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure vom Hydrastin gebunden. Diese Zahl muß mindestens 1,96 ccm betragen. Da das Molekulargewicht des Hydrastins 383,2 ist, so bindet 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure 0,03832 g Hydrastin, die der 1,96 ccm entsprechenden Hydrastinmenge ist daher 0,0751072 g, die in 3 g Droge enthalten sind. Nach der Proportion  $3 : 0,0751072 = 100 : x$  ist der Prozentgehalt der Droge 2,503573 oder rund 2,5 Prozent.

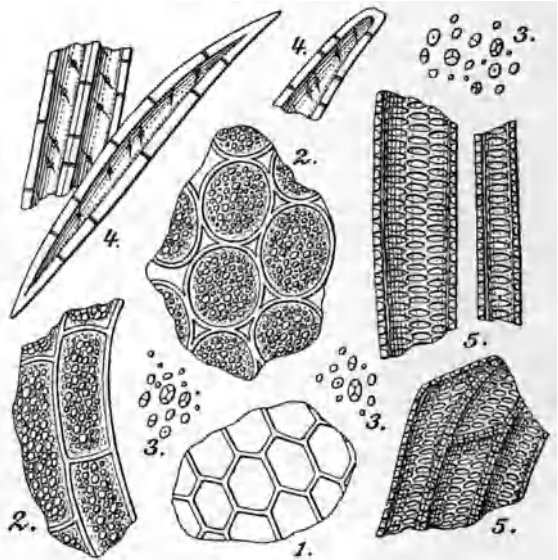


Abb. 89. Rhizoma Hydrastis. Elemente des Pulvers. 1. Kork in der Flächenansicht. 2. starkführende Parenchym. 3. freiliegende Stärke. 4. Fasern. 5. Gefäßbruchstücke.

Daß in der der Titration unterworfenen Flüssigkeit wirklich Hydrastin enthalten war, wird durch die vorgeschriebene Identitätsreaktion bewiesen, bei der das Hydrastin durch Spaltung und Oxydation in schwefelsaurer Lösung in das blau fluoreszierende Hydrastinsulfat und Opiansäure übergeht.

**Anwendung.** Die Droge wirkt gefäßverengernd und daher Blutungen stillend. Siehe auch bei Extractum Hydrastis.

## Rhizoma Iridis — Veilchenwurzel.

Der sorgfältig geschälte, getrocknete Wurzelstock von *Iris germanica* Linné, *Iris pallida* Lamarck und *Iris florentina* Linné.

Veilchenwurzel ist häufig gabelig verzweigt, eingeschnürt gegliedert, jedes Glied nach vorn an Dicke zunehmend, bis 10 cm lang und 3 bis 4 cm breit, etwas flachgedrückt, weiß bis hellgelblichweiß, schwer, hart; sie zeigt auf der Unterseite die bräunlichen Narben der abgeschnittenen Wurzeln und auf der Oberseite, wenigstens an einzelnen Stellen, eine feine Querpunktierung, die von den in die Blätter ausbiegenden Leitbündeln herrührt. Der Bruch ist glatt; man erkennt auf ihm eine schmale, den umfangreichen Zentralzylinder umgebende Rinde.

Veilchenwurzel riecht veilchenartig und schmeckt schwach würzig, etwas krausend.

Das Grundgewebe des Wurzelstocks besteht aus ziemlich großen, dickwandigen und grob getüpfelten Zellen, die mit meist einfachen Stärkekörnern dicht angefüllt sind; diese sind 10 bis 50  $\mu$ , gewöhnlich 20 bis 30  $\mu$  lang, 10 bis 16  $\mu$ , selten bis 25  $\mu$  breit, eiförmig, kegelförmig oder keulenförmig, fast stets an einem Ende abgeflacht, dem gegenüber, sehr stark exzentrisch, das deutliche Schichtungszenentrum mit kreuzförmigem oder hufeisenförmigem Spalte, liegt. Überall im Parenchym finden sich in der Längsrichtung des Wurzelstocks gestreckte, mit sehr dünner, meist stark zusammengefallener, verforkter Wand versehene Kristallschläuche, die je 1 großen, gewöhnlich 100 bis 200  $\mu$ , häufig aber bis zu 500  $\mu$  langen, prismatischen Kalziumoxalatkrystal enthalten. In der Rindenschicht des Wurzelstocks verlaufen wenige kollaterale, im Zentralzylinder zahlreiche konzentrische, faserfreie Leitbündel.

Veilchenwurzelpulver ist gelblichweiß und gekennzeichnet durch die Feßen des dickwandigen, getüpfelten Parenchyms mit seinen eigenartigen Stärkekörnern, durch die freiliegenden Stärkekörner, daneben besonders durch die Bruchstücke der Kristalle.

Veilchenwurzelpulver darf Kork, Fasern und Steinzellen sowie mit Vanillin-Salzsäure sich rötendes Parenchym nicht enthalten (andere Iris-Arten, sonstige fremde Beimengungen).

1 g Veilchenwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,05 g Rückstand hinterlassen.

Die Beschreibung der Stärkekörner wurde z. T. umgeändert. Neu ist die Prüfung des Pulvers und die Bestimmung der Asche.

**Geschichtliches.** Die Verwendung der Irisrhizome, wenn auch mehr zu kosmetischen Zwecken, ist eine recht alte und schon bei Theophrast bezeugte. Für Deutschland wurde ihr Anbau unter dem Namen Gladiolus (Schwertel = Schwertlilie) im Capitulare de villis Karls d. Gr. anbefohlen.

**Abstammung.** Die Gattung *Iris*, Familie *Iridaceae*, Unterfamilie *Iridoideae*, umfaßt mit Rhizomen oder Zwiebeln perennierende Pflanzen mit zweizeilig gestellten, reitenden, schmalen Blättern und zu ein oder mehreren von Hochblättern umhüllten, regelmäßigen Zwitterblüten, die in terminalem Blütenstand stehen. Perigon aus 6 großen, nur unten ein wenig vereinigten, korollinischen Blättern, von denen die 3 äußeren zurückgekrümmt sind. 3 Staubgefäße, Fruchtknoten unterständig, dreifächerig, mit vielen Samenanlagen, 3 blattartig verbreiterte Griffelschenkel, die auf der Unterseite die schmalen Narben tragen. Frucht eine fachspaltige Kapsel. Die Stammpflanzen der Droge haben kräftige Rhizome und ihre 3 äußeren Perigonblätter tragen längs des Mittelnerven eine bis zur Mitte etwa reichende, dichte Haarleiste (Bart).

*Iris germanica* L. Blütenstengel die Blätter überragend, Blüten dunkelviolett, Perigonabschnitte am Grunde gelblich-weiß mit braunvioletten Adern, Bart orangegelb; Blüte etwas wohlriechend. Blütenscheide von der Mitte an trockenhäutig. Heimisch im Mittelmeergebiet und in Indien, in Deutschland als Zierpflanze kultiviert und zuweilen verwildert.

*Iris pallida* Lam. Blütenstengel die Blätter um das Doppelte überragend. Blüten hellviolett, die Abschnitte am Grunde braun geadert, wohlriechend. Blütenscheiden ganz trockenhäutig. Heimisch von Istrien bis zum Orient.

*Iris florentina* L. Blüten weiß, am Grunde der Abschnitte mit braunen Adern, wohlriechend. Blütenscheiden nur am Rande trockenhäutig. Heimisch von Italien durch die Balkanhalbinsel bis zum Schwarzen Meer.



Die beiden zuerst genannten Arten, weniger die dritte, werden bei Pontasiere, östlich von Florenz, unter dem Namen „Giaggiolo“ kultiviert und im Herbst ausgegraben. Man bevorzugt 2—3 jährige Pflanzen. Das frische Rhizom riecht nicht nach Veilchen und schmeckt kratzend. Der Geruch stellt sich erst bei langsamem Trocknen, zugleich mit Milderung des Geschmacks ein. Man sortiert sie in „scelte“, ausgesuchte, und in „sorte“, gewöhnliche Ware; ganze Rhizome gehen unter dem Namen „Frantumi“. Nördlich von Verona wird die Droge ebenfalls gewonnen, wie auch Marokko, Indien und China solche liefern. Die florentinische Ware geht über Livorno, die veronesische über Verona. Auch in Kalabrien werden Kulturversuche gemacht.

**Beschreibung.** Die Droge bildet ziemlich dicke, fleischige, etwas abgeflachte Stücke, die periodische Abschnürungen zeigen, die den verschiedenen Jahrestrieben entsprechen. Auf der Oberseite zeigen diese Abschnitte, auch bei der Handelsware, die Narben der 2zeilig angeordneten Blätter- und die zahlreichen Austrittstellen der Gefäßbündel, auf der Unterseite die Reste der Wurzeln. Nach einigen Jahren treibt das vorderste Glied des Rhizoms einen Blütenschaft und entwickelt sich dann nicht weiter; an seiner Stelle wachsen zwei am Grunde des Blütenschaftes befindliche Lateralknospen zu neuen Rhizomabschnitten aus, wodurch die eigentümliche Verzweigung des Rhizoms entsteht. — Der sehr ausführlichen Beschreibung des Arzneibuchs ist

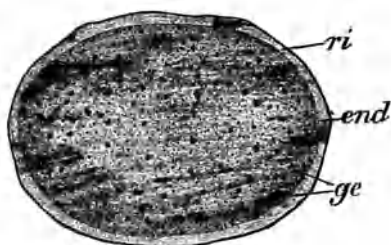


Abb. 90. Rhizoma Iridis. Querschnitt. *ri* Rinde, der äußere Teil abgeschält, *end* Grenze zwischen Rinde und Zentralstrang, durch kleine, dichtgedrängte Gefäßbündel hervorgebracht, *ge* Gefäßbündel des Zentralstranges. Un deutlich sind auch die großen Kristalle sichtbar Vergr.  $\frac{2}{1}$ . (Gilg.)

vielleicht hinzuzufügen, daß die konzentrischen Leitbündel des Zentralzylinders leptozentrisch sind und daß ferner eigenartige Kristallzellen in der Nähe des Vegetationspunktes angelegt werden und rasch an Größe zunehmen, während sich in ihnen der große Kristall ausbildet. Im Gegensatz zum Parenchymgewebe bleiben sie dünnwandig, ihre Wand verkorkt, dann sterben sie ab und ihre Wand schrumpft und fällt faltig zusammen, sich von den umgebenden Parenchymzellen oft ablösend. Sie ist in der Droge meist nur schwer zu erkennen. Vgl. im übrigen die Abb. 91.

**Pulver.** Das gelblichweiße, feine Pulver (Sieb VI) besteht in der Hauptmenge aus freiliegenden, ansehnlich großen, charakteristisch gebauten Stärkekörnern, farblosen Protoplasmakörnchen, farblosen, oft noch Stärke führenden Trümmern von ansehnlich dickwandigen, dicht und grob getüpfelten Parenchymzellen, Bruchstücken der großen Prismenkristalle, Trümmerchen von porösen oder Treppengefäßen oder engen Ring- und Spiralgefäßen. Dazwischen findet man stets reichlich kleinere oder größere Gewebefetzen. Große Parenchymfetzen sind selten, häufig dagegen solche, die nur aus wenigen bis vereinzelt Zellen bestehen; die Parenchymzellen sind groß (70—100  $\mu$  und darüber im Durchmesser), kugelig, ansehnlich dickwandig, locker gelagert, d. h. deutliche Interzellularen zeigend; ihre farblose Wand ist dicht und grob getüpfelt (in der Profilansicht deshalb auffallend perschnurartig!); sie sind sehr dicht mit Stärkekörnern erfüllt. Die Stärkekörner sind allermeist einfach, in der Gestalt sehr verschieden, meist eiförmig oder kegel- bis keulenförmig und mit einem abgeflachten Ende versehen, selten mehr oder weniger kugelig oder etwas gebogen, meist 20—30  $\mu$  lang, 10—16  $\mu$  dick, selten kleiner oder größer, ungeschichtet; dem abgeflachten Ende gegenüber liegt, sehr stark exzentrisch, ein meist sternförmiger Spalt, von dem aus hufeisenförmig zwei lange Spalten parallel der

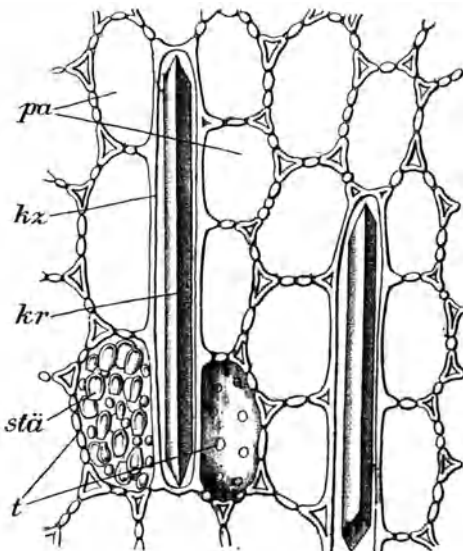


Abb. 91. Rhizoma Iridis. Längsschnitt durch das Grundgewebe. *pa* Parenchymzellen, *kz* kristallführende Zelle, *kr* klinorhombischer Kristall, *stä* Parenchymzelle mit ihrem Stärkekorn, *t* Tüpfel der Parenchymzellen. Vergr.  $\frac{125}{1}$  (Gilg.)

Wandung des Kornes verlaufen. Massenhaft treten im Pulver größere oder kleinere Bruchstücke der mächtigen, meist 100—200  $\mu$  langen, 20—30  $\mu$  dicken, manchmal aber noch bedeutend größeren, säulenförmigen (prismatischen) Kristalle auf; infolge ihrer Größe sind sie fast niemals ganz erhalten und auch niemals in ihrer normalen Lagerung in den die Interzellularen des Parenchyms nicht ausfüllenden, sehr dünnwandigen Kristallzellen zu beobachten; jedoch läßt sich an den Bruchstücken meistens leicht wahrnehmen, daß sie Teilstücke von Prismen sind; winzige Kristalltrümmerchen, die in Menge vorhanden sind, lassen sich am besten mit dem Polarisationsapparat feststellen. Spärlicher werden beobachtet Bruchstücke vereinzelt liegender oder in Gruppen vereiniger Treppen- oder Porengefäße, seltener von engen Ring- oder Spiralgefäßen. Nur äußerst selten findet man Kollenchymzellen oder deren Trümmer, ferner Fasern (aus den zu den Wurzeln führenden Bündeln).

Charakteristisch für das Pulver sind die recht dickwandigen, grob getüpfelten Parenchymzellen mit ihrem sehr reichlichen Stärkeinhalt, die ausgefallenen, ziemlich großen und eigenartig gebauten Stärkekörner, endlich die massenhaften Bruchstücke der großen Säulenkristalle.

Veilchenwurzelpulver wird in Glycerinwasser, sowie in Chloralhydratlösung (eventuell mehrmals das Präparat unter dem Deckgläschen stark erhitzen!) untersucht.

**Bestandteile.** Den angenehmen Geruch verdankt die Veilchenwurzel dem zu 0,1—0,2 Prozent vorhandenen ätherischen Öl. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 44—50° und dreht rechts; es enthält zu 80—90 Prozent die geruchlose Myristinsäure F. P. 54° und ihren Methylester, Ölsäure, Ölsäurealdehyd (zweifelhaft) und das Keton Iron,  $C_{13}H_{20}O$ . Dieser als Trimethyltetrahydrozinnamylmethylketon erkannte Körper ist der Träger des Geruches; er hat das spez. Gewicht 0,939 bei 20°, ist in Wasser fast unlöslich, aber in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin leicht löslich. Es ist im ätherischen Öl zu 10—15 Prozent enthalten. — Ferner enthält die Droge ein Glykosid: Iridin  $C_{24}H_{26}O_{13}$ , das in weißen Nadeln, die bei 208° schmelzen, kristallisiert. Mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure liefert es Traubenzucker und Irogenin ( $C_{18}H_{16}O_8$ ), das die Eigenschaften eines Phenols zeigt. Mit konzentrierter Kalilauge unter Luftabschluß erhitzt, liefert das Irogenin: Ameisensäure, eine aromatische Oxyssäure, Iridinsäure  $C_{10}H_{12}O_5$  und ein Phenol, Iretol  $C_6H_7O_4$ . Die Iridinsäure, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, spaltet sich in Kohlensäure und ein Phenol Iridol  $C_7H_5(OCH_3)_2(OH)$ . Endlich enthält die Droge Gerbstoff. In dem Pulver fand E. Dieterich 8,75 Prozent Wasser und 3,35 Prozent Asche, andere etwa 3 Prozent Asche. Das Arzneibuch läßt 5 Prozent Asche zu.

**Prüfung.** Die Ganzdroge ist nicht mit anderen Drogen zu verwechseln, auch nicht mit den Rhizomen anderer Irisarten. Die Schnittform ist ebenfalls in Farbe und Geruch so charakteristisch, daß eine Fälschung kaum möglich ist. Bei Verdacht einer solchen genügt die mikroskopische Betrachtung kleiner, von den verdächtigen Stücken abgeschabter oder mit dem Rasiermesser abgeschnittener Teilchen, in denen die charakteristischen Stärkekörner und Kristalle gefunden werden müssen. Pulver werden mikroskopisch auf grobe Fälschung mit fremden Pflanzenteilen und Schälabfall durch Aufsuchung von Fasern, Steinzellen und Korkketzen, besonders aber von größeren oder abweichend geformten Stärkekörnern geprüft. Eine Unterschiebung oder Beimischung anderer Irisarten verrät sich durch die Rotfärbung, die Vanillinsalzsäure mit deren Gerbstoffen verursacht.

Bei Ganzdroge und Schnittform, vielleicht auch bei Pulver, kommt Schönung mit Kalk, früher gelegentlich auch mit Zink- oder Bleiweiß vor. Nachweis durch kurzes Behandeln der Droge mit Essig und Zusatz von Ammonoxalat (Kalk) bzw. Natriumsulfid (Blei und Zink) zum neutralisierten Filtrat.

**Aufbewahrung.** Man hält die Veilchenwurzel in Form grober Spezies und als feines Pulver vorrätig. Die Stücke, die man pulvern will, werden mit einer scharfen Bürste gereinigt, in starke Scheiben geschnitten und an einem nur gelind warmen Orte (25—30° C) getrocknet. Bei stärkerer Wärme werden sie leicht gelblich und geben dann, statt eines weißen, ein gelbliches Pulver, das zu verwerfen ist. Das Pulvern geschieht am besten bei trockener Witterung. Als Aufbewahrungsgefäße für das Pulver eignen sich nur gläserne Standgefäße. — Gewöhnlich hält man noch *Rhizoma Iridis pro infantibus* vorrätig. Es sind das die längeren, ausgelesenen, besten Stücke, die man durch Beraspeln geglättet und abgerundet hat. Sie werden den Kindern zum Daraufbeißen gegeben, um das Hervorbrechen der ersten Zähne zu erleichtern. Um diesem Präparat ein schönes weißes Aussehen zu geben, wird es mit Stärke abgerieben. Man hüte sich vor einem mit Bleiweiß beriebenen. Mit Kreide abgerieben ist es unschädlich. Indessen ist die Verwendung der Veilchenwurzel zu diesem Zweck überhaupt nicht zu empfehlen, da die stärke-

reichen Rhizome bei dem beständigen Anfeuchten mit Speichel und allmählichem Aufweichen eine höchst unappetitliche Brutstätte von Bakterien und Hefepilzen werden. Hier hat der Apotheker eine gute Gelegenheit sich durch Warnung vor dem Gebrauch dieses die Gesundheit der Kinder gefährdenden Mittels und durch Anempfehlung einwandfreien Ersatzes aus abwaschbarem Material als hygienischer Berater des Publikums zu bewähren, worauf er Wert legen sollte.

**Anwendung.** Pharmazeutische Verwendung findet *Rhizoma Iridis* nur als Bestandteil der *Species pectorales*. Ferner werden daraus gleichmäßige, längliche, glatte Stücke gedreht, welche unter der Bezeichnung *Rhizoma Iridis pro infantibus* Verwendung als Kaumittel für zahnende Kinder finden, ein Brauch, dem aus hygienischen Gründen entgegengetreten werden sollte. Hauptsächlich dient die Droge zu Parfümeriezwecken.

## Rhizoma Rhei — Rhabarber.

Die bis in die Nähe des Kambiums oder noch darüber hinaus von den äußeren Teilen befreiten, getrockneten Wurzelstöcke und Wurzeln von *Rheum palmatum Linné*, var. *tanguticum Maximowicz*.

Kleinere, ungeteilte Stücke von spindelförmiger bis zylindrischer Gestalt oder größere Spaltstücke mit meist gewölbter Außenseite und fast flacher Innenseite oder ganz unregelmäßig geformte Quer- oder Längsscheiben, bisweilen auch durchbohrte Stücke. Die harten, schweren, gelben, meist etwas bestäubten Stücke des Wurzelstocks zeigen einen körnigen, bröckelnden, rötlichen Querbruch. Auf dem geglätteten Querschnitt erkennt man in einer weißlichen Grundmasse eine deutliche orangefarbene Marmorierung; am Rande der Querschnittsfläche ist meist eine schmale, radiale Streifung festzustellen, auf die eine schmale, unregelmäßig marmorierte Zone, dann eine breite Schicht folgt, die durch zahlreiche, regelmäßige Sterne, Masern, gezeichnet erscheint; in der Mitte beobachtet man eine sternförmige Zeichnung oder unregelmäßig angeordnete Flecken und Linien. Die Stücke der Wurzel zeigen auf dem Querschnitt in einer weißlichen Grundmasse orangefarbene Markstrahlen.

Rhabarber hat einen schwachen, eigenartigen Geruch und schmeckt schwach würzig bitter; er knirscht beim Kauen zwischen den Zähnen.

Das Grundparenchym des Wurzelstocks besteht aus dünnwandigen Zellen, die bis über 100  $\mu$  große Kalziumoxalatdrüsen oder einen stark gelben Farbstoff oder einfache oder aus 2 bis 4 Körnchen zusammengesetzte Stärkekörner enthalten, deren Teilförmchen meist 10 bis 17  $\mu$  groß sind. Die Masern sind leptozentrische Leitbündel, deren Gefäßteile wenige weite Netzgefäße mit nicht verholzter Wandung enthalten und deren zahlreiche Markstrahlen einen stark gelben Farbstoff führen. Die Wurzel enthält das gleiche Grundgewebe, die Kalziumoxalatdrüsen und Stärkekörner wie der Wurzelstock. Ihre Markstrahlen führen gleichfalls einen stark gelben Farbstoff. Die verhältnismäßig wenigen weiten Netzgefäße sind ebenfalls unverholzt.

Rhabarberpulver ist orangefarblich und gekennzeichnet durch Parenchymzellen, die großen, grobspitzigen Kalziumoxalatdrüsen, die sehr zahlreichen kleinen Stärkekörner, die Stücke der nicht verholzten Gefäße und im Glycerinpräparate sichtbare gelbe Farbstoffschollen.

Rhabarber liefert bei der Mikrosublimation gelbe, zum Teil aus nadelförmigen Kriställchen bestehende Sublimate, die sich in einem Tröpfchen Kalilauge mit roter Farbe lösen.

Rhabarber darf nicht benzolisch-rauchig riechen, nicht galligbitter und nicht schleimig schmecken (minderwertige Sorten).

Rhabarberpulver darf verholzte Gefäße, Fasern oder Parenchymzellen (*Radix Liquiritiae*, *Amygdalae*), über 35  $\mu$  große Stärkekörner (Mehle, fremde Stärke), Kleisterklumpen (*Kurkumawurzel*) nicht enthalten; mit einer Mischung von 1 Tropfen Weingeist und 3 Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, darf es rot gefärbte Teilchen (*Kurkumawurzel*) nicht erkennen lassen. 5 g gepulverter Rhabarber werden auf dem Wasserbad in einem mit Rückflußkühler versehenen Rößlchen eine Viertelstunde lang mit 20 g verdünntem Weingeist gekocht, dann auf ein glattes Filter gebracht und mit etwa 20 g heißem, verdünntem Weingeist bis zur Erschöpfung ausgewaschen. Das Filtrat wird in einem gewogenen Schälchen auf 3 bis 4 g eingedampft und noch warm in ein mit einem Kork zu verschließendes, starkwandiges Probierrohr gegeben. Wird es nach dem Erkalten mit 5 g Äther durchgeschüttelt, so dürfen sich selbst nach mehrtägigem Stehen weder in ihm noch an den Glaswänden nadelförmige Kristalle ausscheiden (*Rheum rhaponticum*).

1 g Rhabarber darf nach dem Verbrennen, das ohne Zusatz von Sand auszuführen ist, höchstens 0,28 g Rückstand hinterlassen. Wird dieser Rückstand mit 5 ccm verdünnter Salzsäure kurze Zeit erwärmt, das Gemisch mit Wasser verdünnt und filtriert, der Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser nachgewaschen und mit dem Filter verbrannt, so darf sein Gewicht höchstens 0,005 g betragen.

Als Stammpflanze gilt jetzt allgemein *Rheum palmatum* Linné var. *tanguticum* Maximowicz. Von besonderer Bedeutung ist, daß der in Deutschland kultivierte echte Rhabarber gleichfalls zugelassen ist. Mit Rücksicht darauf, daß die Kultur des Rhabarbers in Deutschland nur lohnend ist, wenn sie sich auf höchstens 5 Jahre erstreckt, und dann natürlich die Rhizomeile nicht die Größe der in China kultivierten Pflanzen erreichen, wurden auch die Wurzeln sowie Rhizomeile der verschiedensten Form zugelassen. Der Artikel müßte heute daher richtig heißen: *Rhizoma et radix Rhei*. Die Beschreibungen mußten demgemäß auf die Wurzeln erweitert werden, sonst wurde nur wenig geändert. Die mikroskopische Pulverprüfung wurde erweitert, eine Prüfung auf den sehr häufig auftretenden Rhapontik aufgenommen. Die Extraktbestimmung wurde als überflüssig gestrichen. Der Nachweis der Anthrachinonderivate nach Bornträger wurde durch die Mikrosublimation ersetzt. Des sehr schwankenden Aschengehaltes des Rhabarbers wegen wurde ein Höchstgehalt der Droge an Kieselsäure festgesetzt.

**Geschichtliches.** Den Chinesen ist die Droge seit sehr langer Zeit bekannt; die Nachrichten reichen bis ins 3. Jahrtausend v. Chr. hinauf. Im Abendlande scheint sie um den Anfang unserer Zeitrechnung bekannt geworden zu sein. Dioskurides erwähnt eine Wurzel *ῥῆον* oder *ῥῆον*, die von jenseits des Bosphorus komme. Die Namen rhabarbarum und rhaponticum deuten auf die Herkunft jenseits des Pontus aus den Ländern der Barbaren (*ῥῆ* Wurzel). Anfänglich sind beide Namen gleichbedeutend. Im 11. Jahrh. wurde China als ihre Heimat bekannt. Marco Polo war Ende des 13. Jahrh. der erste Europäer, der in die Heimat des Rhabarbers kam. Bis zur Eröffnung des Seeweges nach Indien wurde aller Rhabarber durch Karawanen in die Häfen des Schwarzen Meeres, später auch über Taebriß nach Trapezunt und Aleppo gebracht. Nach Eröffnung des indischen Seeweges gelangte der Rhabarber durch den Persischen Meerbusen in das Mittelmeer. Seit in der Mitte des 17. Jahrh. die Russen besonders in Kjachta, südöstlich vom Baikalsee, mit den Chinesen in Handelsbeziehungen getreten waren, wurde ein großer Teil der Droge auf Schlittenkarawanen über Sibirien nach Rußland gebracht und von hier als besonders geschätzter „Kron-Rhabarber“ weiter gegeben. Die Russen unterwarfen den Rhabarber vor der Abnahme einer außerordentlich strengen Kontrolle durch einen besonders Angestellten Apotheker (Calau). Seit 1860 wird über Kjachta kein Rhabarber mehr in den Handel gebracht, sondern die ganze Menge wird aus den dem Verkehr geöffneten chinesischen Häfen ausgeführt. Neuerdings wird der echte Rhabarber auch in Deutschland mit Erfolg angebaut.

**Abstammung.** Über die Stammpflanze des chinesischen Rhabarbers herrschte lange Unsicherheit. Es war nur bekannt, daß sie der Gattung *Rheum*, Familie *Polygonaceae*, Unterfamilie *Rumicoideae* angehört. Über die Spezies war man zu verschiedenen Zeiten verschiedener Meinung.

Pharm. Germ. ed. III nannte als Stammpflanze „*Rheum*-Arten Hochasiens, vorzüglich wohl *Rheum officinale*“, also mehrere Arten, von denen eine hervorgehoben wurde. Ed. IV nimmt nur eine Stammpflanze an und bezeichnet als die wahrscheinlich richtige *Rheum palmatum* L.

Für diesen Wechsel in den Anschauungen über die Abstammung der wichtigen Droge dürften folgende Erklärungen maßgebend gewesen sein: Frische Rhizome von *Rheum officinale* erhielt der französische Konsul in Hankou, der großen Handelsstadt am Jang-tse-kiang an der Mündung des Han-kiang. Über die genauere Herkunft dieser Rhizome ist niemals Sicherheit erlangt worden. Jedenfalls stimmten diese Rhizome, von denen alle in unseren Gärten kultivierten Exemplare dieser Art abstammen, im wesentlichen mit der Droge überein.

*Rheum palmatum* wurde dagegen schon viel früher bekannt, nämlich 1752, in welchem Jahre in Petersburg Samen keimten, die durch Vermittlung eines tatarischen Rhabarberhändlers als die der echten Pflanze dorthin gelangt waren. Ferner fand der berühmte russische Reisende Przewalski (1871—1873) Rhabarberpflanzen verschiedentlich in der Gegend des Kuku-noor, welcher See von jeher als Zentrum der Verbreitung der besten Rhabarberpflanzen galt. Das von ihm mitgebrachte Material wurde von Maximowicz als *Rheum palmatum* var. *tanguticum* beschrieben. Merkwürdigerweise wurde nun behauptet, daß diese Art, ebenso wie die alte Linnésche, eine Droge liefere, die mit der echten chinesischen nicht übereinstimmt, so daß *Rheum officinale* den Vorrang behauptete. Gegenwärtig, wo die Przewalskische Pflanze sehr verbreitet ist, kann man sich leicht überzeugen, daß sie im Bau in allen wesentlichen Punkten mit der Droge übereinstimmt. Man wird also sagen müssen, daß *Rheum palmatum* (die Bildung einer besonderen Varietät für die von Przewalski mitgebrachte Pflanze erscheint kaum gerechtfertigt) mehr Berechtigung hat, als echter Rhabarber zu gelten wie *Rheum officinale*. Für *Rheum palmatum* fällt noch besonders ins Gewicht, daß sie von Przewalski an Ort und Stelle selbst gesammelt wurde. Dazu kommt noch, daß Samen, die von Tafel als die an Ort und Stelle gesammelten Samen des echten Rhabarbers bezeichnet wurden, bei der Kultur in Bern Pflanzen und Rhizome lieferten, die mit *Rheum palmatum* var. *tanguticum* als übereinstim-

mend angesehen werden. Wir haben somit diese Pflanze als die Stammpflanze des chinesischen Rhabarbers zu betrachten.

Die Droge kommt aus der Gegend um den See Kuku-noor, dem Quellgebiet des Hoangho, ferner aus den östlicher gelegenen Provinzen Schensi und Sz'tschwan am oberen Kiang. Man sammelt sie in einer Höhe von 2500—3200 m von wildwachsenden Pflanzen. Der hier und da kultivierte Rhabarber soll von geringer Güte sein. Mittelpunkte und Hauptstapelplätze des Handels sind: Si-ning in der Provinz Kansu und Kwan-hien in der Provinz Sz'tschwan. Der größte Teil wird von Tientsin und Shanghai, früher auch von Kanton verschifft. Die Jahresausfuhr Chinas bewegt sich zwischen 2174—6813 Pikul ( 1 Pikul = 60,5 Kilo). Man gräbt die Rhizome im Herbst aus, reinigt sie zuerst oberflächlich, worauf sie geschält, zurechtgeschnitten und getrocknet werden.

**Kultur.** Man hat vielfach Versuche gemacht, Rhabarber in Europa und Asien zu kultivieren, aber, obschon die Pflanzen anscheinend gut fortkommen, keine rechten Erfolge erzielt, da es natürlich außerordentlich schwer ist, den Pflanzen dieselben Bedingungen zu gewähren, die sie wildwachsend in ihrer Heimat finden. Es wurde schon erwähnt, daß auch in China kultivierte Pflanzen nur minderwertige Rhizome liefern: Man kultivierte bisher in Schlesien *Rheum emodi* Wall., in Frankreich *Rh. palmatum* L., *undulatum* L., *compactum* L., im südlichen Sibirien *Rh. undulatum* L., in England *Rh. palmatum* L. In Mähren gebauter Rhabarber soll angeblich ausgeführt und als chinesischer Rhabarber zurückgebracht werden. Neuerdings hat

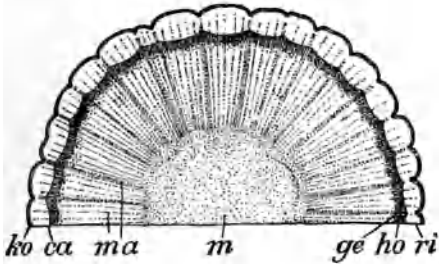


Abb. 92. Rhizoma Rhei. Die Hälfte eines frischen, einjährigen Rhizoms im Querschnitt in natürlicher Größe. *ko* Kork, *ca* Kambiumring, *ma* Markstrahlen, *m* Mark, *ge* Gefäße des Holzkörpers (*ho*), *ri* Rinde. (Gilg.)

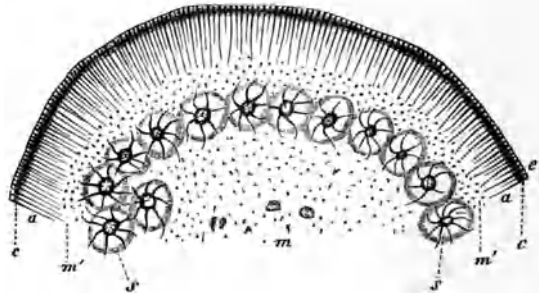


Abb. 93. Rhizoma Rhei, im Querschnitt, stark schematisiert. *e* Reste der abgeschälten Rinde, *c* Kambium, *a* Markstrahlen des Holzkörpers, *s* Masern, *m* Markgewebe. (Flückiger und Tschirch.)

aber die Kultur echten Rhabarbers sowohl in der Schweiz, wie besonders in Deutschland so erhebliche Fortschritte gemacht, daß das neue Arzneibuch auch diesen kultivierten Rhabarber zulassen konnte. Allerdings muß, um die Kulturen rentabel zu machen, das Aufarbeiten der Rhizome so geschehen, daß weniger Verlust eintritt, auch wartet man nicht so lange, bis Rhizome von der Größe der chinesischen gewinnbar sind, sondern erntet schon im zweiten oder dritten Jahre. Die Rhizome werden von den zur weiteren Kultur benutzbaren Seitentrieben befreit und dünn geschält, im Gegensatz zum chinesischen Rhabarber werden also die stärkeren Wurzeln nicht entfernt und bei der Schälung bleibt die Rinde und der aus der Tätigkeit des normalen Kambiums entstandene Holzzylinder erhalten. Der Wurzelstock wird in Stücke von 10—12 cm Länge geschnitten, abgehäutet und an den beiden Enden etwas konisch zugeschnitten, um die Handelsform zu erhalten. Die Nebenwurzeln schneidet man in Längen von etwa 12 cm. Sie ergeben die sogenannten „Finger“ des Handels. Alles kleinere Material wird ebenfalls getrocknet, wie auch Abfälle, die für Tierarzneimittel verwendbar sind. Alle entrindeten Stücke werden sofort etwa 2 cm vom Ende durchbohrt und an Schnüre gereiht zum Trocknen in der Sonne aufgehängt.

**Beschreibung.** Der sehr ausführlichen Beschreibung des Arzneibuchs, die sich auch eingehend mit dem mikroskopischen Bau und dem Pulver befaßt, ist hier nur wenig hinzuzufügen. Es ist festzuhalten, daß die chinesische Droge eigentlich nur aus dem Markkörper des Rhizoms besteht, dessen Rinde und zum größten Teil auch der Holzkörper abgeschält worden ist (vgl. hierzu Abb. 92 und 93).

Der sehr auffallende Bau des Rhizoms (von *Rh. officinale* und *Rh. emodi* Wall.) kommt nach Schmitz (Sitzungsberichte der naturforschenden Ges. zu Halle 1874) folgendermaßen zustande: In den knolligen Ästen des Rhizomes bilden die kollateralen Blatt-

spurträger einen normalen und durch ein normales Kambium weiter gebildeten Bündelring, der ein Mark umschließt. Durch dieses Mark verlaufen in der Jugend in dicht übereinander stehenden, den Knoten entsprechenden Querzonen quere Gefäßbündelstränge, die die Blattspurstränge miteinander verbinden und untereinander netzartig verbunden sind, teils durch quere Äste, teils durch vertikale, vorzugsweise in der Nähe des Holzringes verlaufende Kreis vertikaler Stränge bleibt einigermaßen deutlich. Der Bau der Anastomosenstränge ist sehr charakteristisch; sie bestehen anfangs aus einem Bündel von Siebröhren und Kambiformzellen und stehen mit den Siebteilen der Blattspurstränge in Zusammenhang. Schon sehr früh tritt um einen jeden solchen Siebstrang ein Kambium auf, das nach der äußeren Seite Holz und nach innen Siebstränge bildet, beide von Markstrahlen durchzogen. Diese Bündel, die einen Durchmesser von 1 cm erreichen können, bilden die „Masern oder Strahlenkreise“. Der Bau dieser Masern, die ein Hauptcharakteristikum der Droge bilden, wird durch die Abb. 93, 94, 95 erläutert.

**Pulver.** Das orangegelbe oder goldgelbe, feine Pulver (Sieb VI) besteht in der Hauptmasse aus meist fein zermahlenern Trümmern von großen, mehr oder weniger kugeligen, dünnwandigen, deutliche Interzellularen zeigenden, spärlich grob getüpfelten, oft noch Stärke führenden und mit dichtem gelblichem bis bräunlichem Plasma erfüllten Parenchymzellen, Bruchstücken oder -stückchen der (seltener ganz erhaltenen) großen Kristalldrusen, winzigen, meist gelblichen bis gelben Protoplasmakörnchen, den gelben, aus ihren Zellen ausgefallenen Farb-



Abb. 94. Rhizoma Rhei. *A* Querschnitt, in natürlicher Größe; *B* Partie aus dem mittleren Teil des Querschnitts mit Masern, 5fach vergrößert.

stoffschollen bzw. ihren Trümmern (diese in Wasser fast sofort löslich!), sowie Bruchstückchen der weitlumigen Treppen- und Netzgefäße. Dazwischen finden sich in Menge kleinere, wohl-erhaltene Gewebefetzen. Diese stammen meistens aus dem Parenchym und bestehen nur selten aus zahlreichen, allermeist aus wenigen bis vereinzelter Zellen; diese sind gewöhnlich kugelig, seltener polygonal bis gestreckt rechteckig oder endlich fast quadratisch (Markstrahlzellen), oft (bei feinsten Pulvern) stark zerknittert, stets dünnwandig (Wandung farblos), sehr spärlich grob getüpfelt; die meisten Parenchymzellen enthalten in einem dichten, zähen, farblosen, gelblichen bis gelbbraunen Protoplasma reichlich kleine Stärkekörner, spärlicher (aber immer noch sehr häufig) führen sie (in Farbstoffzellen) mehrere oder einzelne große, fast kristall-ähnliche, gelbe bis gelbbraune, in Wasser schnell, in Glycerin langsam lösliche, in Alkohol unlösliche Farbstoffschollen, oder aber je eine mächtige, meist 60—120  $\mu$  große, selten noch größere, mit zahllosen, scharfen Spitzen versehene Druse. Die Stärkekörner sind klein, entweder einfach kugelig, in der Größe sehr wechselnd, meistens 4—20  $\mu$  groß, selten größer oder kleiner, oder aber zu 2—4 zusammengesetzt, die Körnchen kugelig oder mehr oder weniger eiförmig; besonders die größeren Körner zeigen eine deutliche zentrale Kernspalte; die Stärkekörner der einzelnen, zertrümmerten Zellen werden häufig mehr oder weniger vollständig durch das zähe Protoplasma ballenartig zusammengehalten (die Menge der Stärke kann selbst bei bester Droge innerhalb ziemlich bedeutender Größen schwanken!). Spärlicher werden im Pulver beobachtet: farblose bis gelbliche Bruchstücke, weiter, charakteristisch grob verdickter, oft eigenartig gebogener Netzgefäße oder Treppengefäße, selten von Ring- oder Spiralgefäßen. Nur selten endlich treten auf Partien aus dem Siebgewebe, meist in der Form des sogenannten Keratenchyms, d. h. vollständig zusammengedrückter, weiß glänzender, langgestreckter Elemente.

Charakteristisch für das Pulver sind außer der freiliegenden, kleinkörnigen, oft durch das Protoplasma ballenartig zusammengehaltenen Stärke die stärkeführenden Parenchymzellen, die Farbstoffschollen enthaltenden Farbstoffzellen, die mächtigen Drusen, resp. ihre massenhaften Trümmer und Trümmerchen (besonders bei Beobachtung durch das Polarisationsmikroskop auffallend!), endlich die grob verdickten, meist auffallend weiten Gefäße.

Rhabarberpulver wird untersucht in Glycerinwasser (Untersuchung der Stärke), in Chloralhydratlösung (nach Entfernung der Stärke durch mehrfaches starkes Erwärmen des Prä-

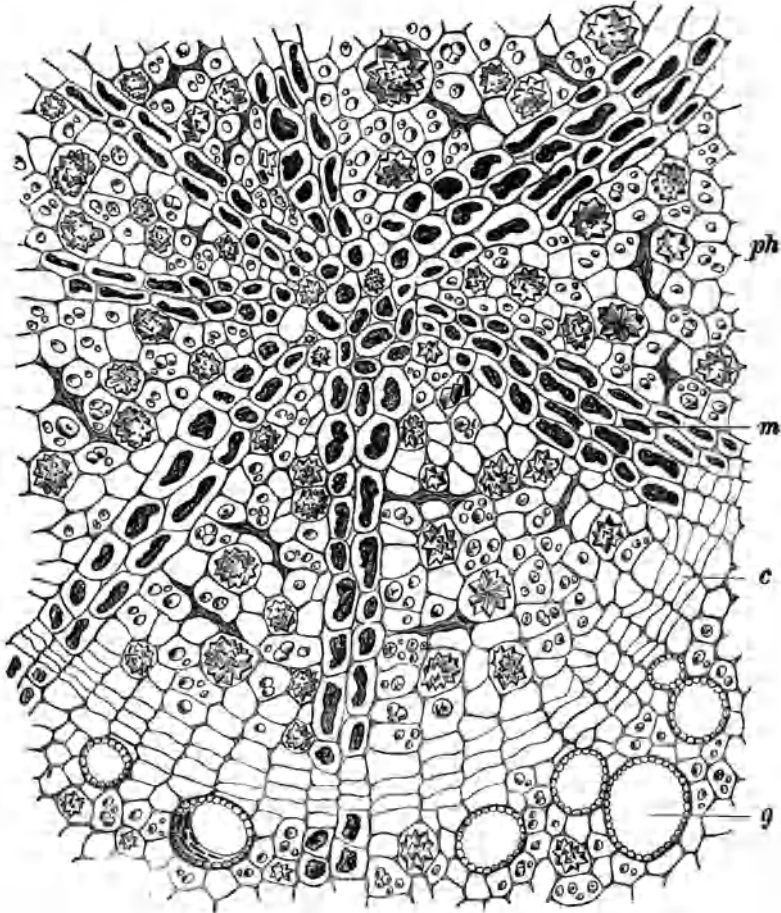


Abb. 95. Querschnitt durch eine Maser des Rhabarbers. Das Kambium (*c*) umgibt den zentralen Siebteil, dessen Markstrahlen (*m*) gelbe Inhaltsmassen führen und dadurch scharf abstechen von den aus Parenchym und Siebröhren zusammengesetzten Siebgewebepartien (*ph*). Die Parenchymzellen enthalten teils Stärke, teils Drusen aus Kalziumoxalat. Denselben Inhalt führt das Parenchym des Holzteils, der jedoch leicht kenntlich ist an den zwischen reichliches Parenchym eingebetteten, großlumigen Gefäßen (*g*). (Etwa 200fach vergrößert.) (Moeller.)

parats unter dem Deckgläschen treten Kristalle, Kristallbruchstücke und Gefäße sehr deutlich hervor!), in absolutem Alkohol (die Farbstoffzellen, ihre freiliegenden Schollen und Splitter, sowie die gelbe, protoplasmatische Substanz der Stärkezellen treten unverändert [ohne Lösung] auf; nach Zusatz von etwas Wasser an den Rand des Alkoholpräparats erfolgt rasche Lösung des Farbstoffs und es entstehen kugelige, später zufließende, gelbe Farbstoffzonen um die sich lösenden Schollen; setzt man dem Alkoholpräparat am Rande etwas Kalilauge zu, so lösen sich die Farbstoffschollen mit kirschroter Farbe), endlich in Glycerinjod.

**Handelssorten.** 1. Schensi-Rhabarber in volleren, flachen und runden Stücken, von sehr verschiedener Schälung, zeigt auf der Bruchfläche eine körnige, fast bröckelnde Struktur von scharf markierter Marmorierung und lebhaft roter Färbung der nach der Außenfläche hin

regelmäßiger geordnet erscheinenden Strahlenkreise. Geruch mild, nicht widerlich. Geschmack beim Kauen schwach aromatisch bitter mit stark hervortretendem Knirschen zwischen den Zähnen.

2. Kanton-Rhabarber in runden oder flachrundlichen Stücken von fast ganzer Mundierung, erscheint von zäher, faseriger, mehr schwammiger Struktur mit verschwommener Marmorierung ohne ausgeprägte Strahlenkreise, schwächerem Hervortreten der weißen Grundmasse und blaßbrötlicher Färbung der Markstrahlen. Geruch intensiver, fast widerlich, beim Anhauchen oder Anfeuchten eigentümlich brenzlig-räucherig. Geschmack beim Kauen intensiver bitter, eigentümlich zusammenziehend auf der Zunge, mit schwachem Knirschen zwischen den Zähnen.

3. Schanghai-Rhabarber in ausgeprägt flachen, dünneren Stücken von guter Mundierung, teilweise faserig zäher, teilweise fester, dichter Struktur. Bruchfläche ziemlich lebhaft gelbrot mit hervortretender weißer Grundmasse, zwar vielfach verschwommener Marmorierung, aber doch häufig auch regelmäßiger Anordnung der Strahlenkreise. Geruch intensiv brenzlig, räucherig, Geschmack beim Kauen unangenehm brenzlig, lange nachhaltend bitter und auffallend schleimig. Mit dieser Sorte ist vielleicht die von Adrian als „High dried“ beschriebene identisch.

Die Geruchs- und Geschmacksunterschiede sollen so erheblich sein, daß sie auch bei Prüfung des Pulvers Verwendung finden können. Es ist bei der Schensissorte dunkel-orangegelb, bei den beiden anderen heller, ockergelb (Caesar und Loretz). Nur die Schensissorte entspricht den Anforderungen des Arzneibuches, und es sollte daher der Apotheker diese stets ausdrücklich verlangen.

4. Kultivierter Rhabarber. Vgl. die Besprechung des Arzneibuchartikels.

**Bestandteile.** Auf Grund zahlreicher neuerer Untersuchungen läßt sich über die Bestandteile des Rhabarbers folgendes sagen: Er enthält zwei verschiedene Gruppen von Glykosiden, Rheotannoglykoside und Rheoanthraglykoside. Sie kommen schon in der Pflanze nebeneinander vor und werden auch von ihren Spaltungsprodukten begleitet. Als solche Spaltungsprodukte der Anthraglykoside sind zu erwähnen: Chrysophansäure (Dioxymethylantrachinon), Rheum-Emodin (Trioxymethylantrachinon), Rhein (Tetraoxymethylantrachinon), Rheochrysin (Trioxymethylantrachinonmethoxyd). Ferner wurden Rheonigrin, Fett, ein pektinartiger Körper, Phytosterin, Gallussäure, Zucker, Stärke (16 Prozent) und Kalziumoxalat (7 Prozent) nachgewiesen. Der Aschengehalt beträgt nach der Literatur für Schensirhabarber 15—30 Prozent.

Bei der vom Arzneibuch geforderten Mikrosublimation sublimieren Anthrachinonderivate, die sich infolge ihres Phenol- und Chinoncharakters mit roter Farbe in Kalilauge lösen.

**Prüfung.** Man muß sich durch wiederholten Vergleich einen praktischen Blick anzueignen suchen; dann hält es nicht schwer, die gute und echte Ware von der schlechteren zu unterscheiden. Daß auch im Innern der Stücke Normalität vorhanden sei, ist durch Teilung zu ermitteln. Innen schwarzer oder schwarzfleckiger Rhabarber ist zu verwerfen. Er ist nicht mit der nötigen Fürsorge getrocknet. Dann kommen Stücke vor, die dem Wurmfraße ausgesetzt waren. Der mit Wurmlöchern versehene Rhabarber ist zu verwerfen. Nun verstehen es die Händler, die Wurmlöcher (durch die Larve eines Käfers, *Sinodendron pusillum*, bewirkt) mit einem Teige aus Bolus und Rhabarberpulver zu füllen und zu verdecken. Wenn man mit einer Bürste das aufgestreute Pulver beseitigt, so geben sich die gefüllten Löcher leicht zu erkennen. Auch dieser Rhabarber ist zu verwerfen. Eine mit Kurkuma bestrichene und für den Anblick aufgebesserte Droge erkennt man durch Benetzen mit Boraxlösung, die das Rhabarbergelb nicht verändert, das Kurkumagelb aber bräunt. Auch diese Wurzel ist sicher keine gute und muß ebenfalls beanstandet werden.

Natürlich ist eine so teure Droge, wie der Rhabarber, besonders im gepulverten Zustande vielen Verfälschungen ausgesetzt, und der Apotheker sollte daher das Pulvern, was gar keine Schwierigkeiten bietet, stets selbst vornehmen. Durch Vergleichung der Preise für Rhabarberpulver und ganzen Rhabarber wird man sofort die Überzeugung gewinnen, daß die Großhändler meist zur Herstellung des Pulvers nicht die beste Sorte benutzen, die der Apotheker allein führen soll. Es kommen als Verfälschungen in Betracht: Stärkemehl (besonders vom Mais [der eckig-kantige Stärkekörner besitzt] und vom Kanaigre [*Rumex hymenosepalus*, der langgestreckte Stärkekörner führt]), gelber Bolus und Ocker, Rad. Liquiritiae und Kurkuma und ganz besonders Rhapontik. Außerdem werden beim Pulvern des Rhabarbers gelegentlich Mandeln zugesetzt, wodurch die Farbe des Pulvers voller werden soll, auch soll zu demselben Zwecke etwas Öl zugegeben werden.



Rumex, Rad. Liquiritiae und Amygdalae sind an den in diesen Drogen enthaltenen verholzten Zellelementen (Steinzellen, Gefäßen, Fasern, Samenschalzzellen) zu erkennen, da verholzte Zellformen dem Rhabarber fehlen. Die mineralischen Beimengungen können nicht durch einfache Aschebestimmung nachgewiesen werden, weil der Aschengehalt reinen Rhabarbers in sehr weiten Grenzen schwanken kann, gewöhnlich zwischen 5 und 14 Prozent, manchmal bis nahezu 30 Prozent. Man muß vielmehr den in Salzsäure unlöslichen Anteil der Asche bestimmen. Die Veraschung darf daher nicht nach dem für alle anderen Drogen vorgeschriebenen Verfahren in Mischung mit Sand erfolgen, sondern nach der vom vorigen Arzneibuch vorgeschriebenen Methode: 1 g Pulver wird in gewogenem Tiegel verkohlt, die Kohle nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt, durch ein Filter mit bekanntem Aschengehalt abfiltriert, und mit diesem im Tiegel verbrannt. In dem erkalteten Tiegel dampft man dann das Filtrat zur Trockne ein, den Rückstand glüht man schwach. Sein Gewicht darf 30 Prozent der Droge nicht überschreiten. Nun behandelt man ihn mit kalter, verdünnter Salzsäure, erwärmt einige Augenblicke, filtriert durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht das Filter mit Wasser aus bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und verascht es im Tiegel. Der nun verbleibende Rückstand darf höchstens 0,5 Prozent der Droge betragen. Er beträgt bei gutem Rhabarber viel weniger.

Kurkuma ist außer durch Kleisterklumpen im Glycerinjodpräparat durch Rotfärbung ihrer Teilchen mit alkoholischer Schwefelsäure leicht nachweisbar.

Die sehr oft auftretende Fälschung mit Rhapontik wird in der vom Arzneibuch genau beschriebenen Weise nachgewiesen. Sie beruht darauf, daß das im Rhapontik enthaltene, dem Rhabarber fehlende Glykosid Rhapontizin in Wasser, ganz besonders bei Gegenwart von Äther, so gut wie unlöslich ist und daher aus dem Drogenextrakt auskristallisiert, wobei oft das Extrakt infolge der reichlichen Ausscheidung der nadelförmigen Kristalle seine ursprüngliche Gießbarkeit verliert. Die angegebene Vorschrift ist genau zu befolgen.

**Gehaltsbestimmung.** Das Arzneibuch hat eine Gehaltsprüfung nicht vorgeschrieben, weil die meisten der in der Literatur vorgeschlagenen Methoden unzuverlässige Resultate geben und das von Brandt auf Grund kritischer Nachprüfung anderer Methoden angegebene Verfahren den Nachteil der Umständlichkeit hat, wenn auch nach diesem Verfahren die beiden wichtigsten im Rhabarber enthaltenen Anthrachinonabkömmlinge zuverlässig bestimmt werden. 0,5 g gepulverter Rhabarber werden mit 100 g Benzol und einer Mischung aus gleichen Teilen Weingeist und verdünnter Salzsäure eine Stunde und dann mit neuem Benzol und neuer Salzsäuremischung mehrmals gekocht, bis das Benzol so gut wie farblos ist und eine Probe davon, mit dem gleichen Volumen Kalilauge geschüttelt, diese nicht mehr rot färbt. Die vereinigten Benzolauszüge werden mit je 30 ccm verdünnter Kalilauge (1 + 2) ausgeschüttelt, bis diese nicht mehr rosa gefärbt wird. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden mit Äther gewaschen, dann mit Salzsäure übersättigt und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit 10proz. Natriumbisulfidlösung 2—3 mal gewaschen, bis diese nichts mehr aufnimmt, dann mit 1proz. Salzsäure gewaschen, dann mit einer 5proz. Lösung von verwittertem Ammoniumkarbonat von amorphen, z. T. Anthrachinoncharakter tragenden Stoffen durch mehrfaches Ausschütteln befreit. Die klare gelbe Ätherschicht wird nun mindestens dreimal mit je 20 ccm verdünnter Kalilauge (1 + 2) ausgeschüttelt, welche Emodin und Chrysophansäure aufnimmt. Die ganz blank abgelassenen alkalischen Flüssigkeiten werden auf 500 ccm mit Wasser verdünnt, 20 ccm der Lösung (= 0,04 Droge) dann mit Wasser auf 100 ccm in einem Kolorimeterglas weiter verdünnt. Man berechne, wie viel von der verdünnten Kalilauge (1 + 2), in 100 ccm dieser Lösung enthalten ist. Dann werden 0,01 g einer Mischung aus 2 Teilen reiner Chrysophansäure und 1 Teil reinem Emodin in 30 ccm verdünnter Kalilauge (1 + 2) gelöst, die Lösung auf 500 ccm mit Wasser verdünnt. Von dieser Lösung gibt man in eine Serie von 7 Kolorimetergläsern die Mengen 40—32—25—20—16—12,5—10 ccm. Dann setzt man den Gläsern so viel verdünnte Kalilauge (1 + 2) zu, daß sie alle ebensoviel davon enthalten, wie die 100 ccm der aus der Droge hergestellten, verdünnten Lösung. Hatte z. B. zur völligen Erschöpfung des Äthers ein dreimaliges Ausschütteln mit 20 ccm der verdünnten Kalilauge genügt, so sind den 7 Gläsern folgende Mengen der Lauge zuzusetzen 0,0—0,5—0,9—1,2—1,4—1,6—1,8 ccm. Dann werden alle Gläser bis zur Marke auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt und das mit der Drogenlösung gefüllte Glas (= 0,04 g Droge) hinsichtlich seiner Farbtiefe in die Serie eingeordnet. Dasjenige Glas, dessen Inhalt in der Farbtiefe dem Drogenglas völlig gleicht, enthält soviel Emodin plus Chrysophansäure, wie 0,04 g Rhabarber, wonach dann der Prozentgehalt der Droge zu berechnen ist.

Emodin- und Chrysophansäure halten sich leider bei der Aufbewahrung nur kurze Zeit

unverändert, weshalb auch pharmakologische Methoden zur Bewertung des Rhabarbers vorgeschlagen wurden, doch konnten auch diese nicht im Arzneibuch Aufnahme finden.

**Aufbewahrung.** Neben der Ware in Würfeln und Kugeln, die nur von wenigen Patienten verlangt wird, hält man den Rhabarber zu dünnen Scheiben geschnitten (zu Aufgüssen), feingeschnitten (zu Spezies) und feingepulvert vorrätig, das Pulver aber in gut verstopften Gefäßen, weil es Feuchtigkeit anzieht und durch Ammoniakdunst dunkler wird.

**Anwendung.** Rhabarber ist ein Magenmittel und wirkt abführend und verdauungsbefördernd. Er wird zu diesem Zwecke in Stücken gekaut, in Pulverform genommen oder in Form seiner Präparate, Extractum Rhei (s. d.), Extr. Rhei comp., Sirupus Rhei sowie Tinctura Rhei aquosa und vinosa gereicht.

## Rhizoma Tormentillae — Tormentillwurzel.

Der im Frühling gesammelte und von den Wurzeln befreite, getrocknete Wurzelstock von *Potentilla silvestris* Necker.

Tormentillwurzel ist bis 10 cm lang, bis 2 cm dick, zylindrisch, spindelförmig oder knollig, gerade oder gekrümmt, am oberen Ende oft vielköpfig und mit Resten der oberirdischen Achsen versehen, wenig verästelt, sehr hart, rotbraun und trägt Wurzelnarben; ihre Oberfläche ist runzelig oder höckerig. Auf dem dunkelroten bis rotbraunen Querschnitt erkennt man radiale Reihen heller Punkte.

Tormentillwurzel ist geruchlos und schmeckt stark zusammenziehend.

Der Wurzelstock ist von dünnem, dunklem Kork bedeckt, hat eine schmale, fast nur sekundäre Rinde, sehr breite Markstrahlen, sehr schmale Holz-Rindenstrahlen und ein großes Mark. In den Holzstrahlen wechselt feinzelliges, einige 20 bis 40  $\mu$  weite Gefäße enthaltendes Parenchym mit Faserbündeln ab, die meist ebenfalls einige Gefäße enthalten. Mark und Markstrahlen bestehen aus dünnwandigem Parenchyme, das sehr kleinförnige Stärke, amorphe Gerbstoffmassen und einzelne Drüsen von Kalziumoxalat enthält.

Tormentillwurzelpulver ist rotbraun und gekennzeichnet durch große Mengen stärkehaltiges Parenchym mit braunen, dünnen Zellwänden, Bruchstücke der Gefäße und der Fasern, etwas Kork, Kalziumoxalatdrüsen, durch die Stärke und den Gerbstoffgehalt des Parenchyms. Dieses färbt sich mit verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9) grün, mit Vanillin-Salzsäure rot.

1 g Tormentillwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,06 g Rückstand hinterlassen.

*Neu aufgenommen.* Die Droge wird aufgenommen, um damit einen Ersatz zu bieten für Ratanhiawurzel, da die Tormentillgerbsäure der Ratanhiagerbsäure ähnlich ist. Die Beschreibung ist recht ausführlich; eine Bestimmung des Gerbstoffgehaltes fehlt.

**Geschichtliches.** Die Tormentillwurzel steht seit dem frühen Mittelalter in medizinischer Verwendung. *Potentilla* von *potentia* = Macht, soll eine kleine, heilkräftige Pflanze bedeuten, *Tormentilla* von *tormentum* = Schmerz, wegen der Verwendung bei Zahnschmerz.

**Abstammung.** *Potentilla silvestris* Necker (= *Potentilla tormentilla* Schrank = *Tormentilla erecta* L.), Rosaceae, Rosoideae, Potentilleae, Potentillinae. Der Wurzelstock entwickelt Blätterbüschel und 15—30 cm lange, aufsteigende, nicht wurzelnde, verzweigte, blühende Triebe mit sitzendem oder kurzgestielten, dreizählig gefingerten, mit dreispaltigen Nebenblättern versehenen Blättern, deren Blättchen in der oberen Hälfte gesägt sind. Die Blätter der grundständigen Blätterbüschel sind meist 3-, seltener 5zählig gefingert, ihre Blättchen breit-eiförmig, grob gesägt. Blüten mit 4spaltigem, aus den Nebenblättchen der 4 Kelchblätter hervorgegangenem Außenkelch, 4 gelben, hinfälligen, rundlichen, oben ausgerundeten Kronblättern, zahlreichen hypogynen Staubgefäßen und 6 oder mehr freien Fruchtknoten. Früchtchen kahl, nicht geschwänzt. Die Pflanze ist sehr häufig in Wäldern, Triften.

**Beschreibung.** Der frisch ziemlich helle, beim Trocknen erst dunkelrot werdende Wurzelstock ist vom Arzneibuch eingehend genug beschrieben. Die in Radialreihen liegenden, hellen Punkte auf dem Querschnitt sind die Faserbündel in den Holzrindenstrahlen. Der anatomischen Beschreibung könnte angefügt werden, daß die im Kreise angeordneten Gefäßbündel des Rhizoms, die durch breite Markstrahlen getrennt sind, durch die Tätigkeit des Kambiums stark in die Dicke gewachsen sind, gleichzeitig natürlich die Markstrahlen durch die Tätigkeit des Interfaskularkambiums entsprechend radial verlängert wurden. Die Tätigkeit des Faskularkambiums vollzieht sich rhythmisch, insofern abwechselnd Faserbündel, die auch einige Gefäße enthalten, und Parenchym, in das Gefäße eingebettet sind, vom Kambium erzeugt werden. Sonst ist der Beschreibung des Arzneibuches diagnostisch Wichtiges nicht hinzuzufügen. Das zur Herstellung von Tinct. Tormentillae gebrauchte, grobe Pulver enthält in größter Menge

die durch Eisenchlorid grün, durch Vanillinsalzsäure rot färbbaren, gerbstoffhaltigen Parenchymtrümmer, freie Stärkekörner, verhältnismäßig wenig Gefäße und Faserbruchstücke, Korkfetzen und Oxalatdrusen.

**Bestandteile.** Der wesentliche Bestandteil ist der bis zu 20 Prozent vorhandene Tormentillgerbstoff, der zum Teil in Tormentillrot übergegangen ist, daneben findet sich etwas Ellagsäure. Der Tormentillgerbstoff gehört zu den echte Rote bildenden, hat daher wahrscheinlich nahe Beziehungen zu dem Gerbstoff der Ratanhiawurzel. Bei der Kalischmelze liefert er Phlorogluzin und Protokatechusäure.

**Prüfung.** Fälschung der Droge ist bisher nicht beobachtet worden. Das Pulver ist auf den richtigen Aschengehalt zu prüfen.

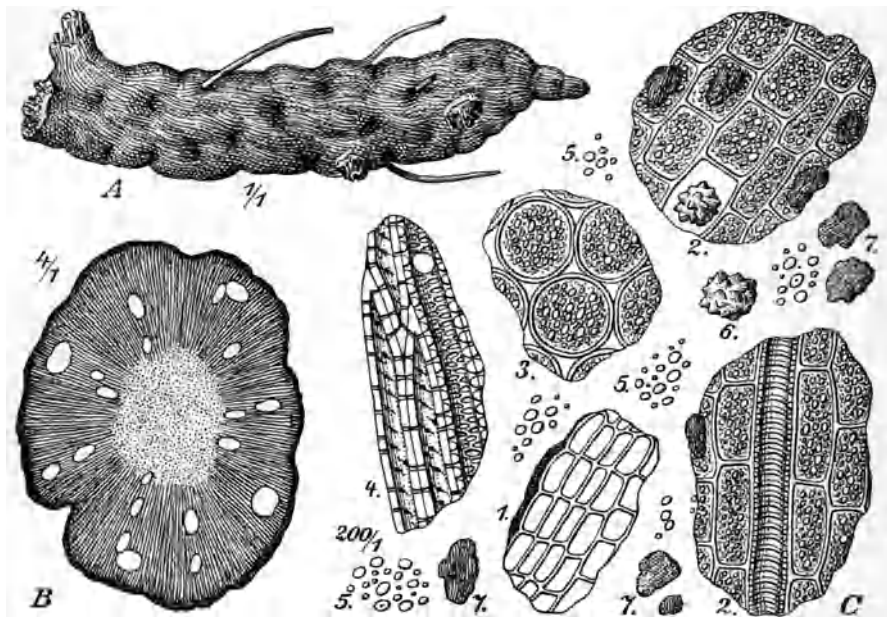


Abb. 96. Rhizoma Tormentillae. *A* Habitusbild in natürlicher Größe, *B* Querschnitt bei Lupenvergrößerung, *C* Elemente des Pulvers bei starker Vergrößerung: 1. Kork, 2. Parenchym mit Stärke, Kalziumoxalatdrusen und Farbstoffzellen, 3. stärkeführendes Parenchym, 4. Fasern und Gefäße, 5. Stärke, 6. Kalziumoxalatdruse, 7. freiliegende Farbstoffklumpen und Stärke.

Eine **Gehaltsbestimmung** hat das Arzneibuch nicht vorgeschrieben, obgleich gerade für die Pulver der Gerbstoffdrogen eine solche sehr erwünscht ist, weil sie durch Rotbildung unter Umständen rasch an Gerbstoffgehalt und damit an arzneilicher Wirksamkeit abnehmen. Die Bestimmung kann in der Apotheke bequem mit Hilfe von defibriertem Rinderblut erfolgen. (Vgl. Arch. Pharm. 1926, Oktoberheft).

Pulver sind der leichten Veränderlichkeit des Gerbstoffes wegen nur in kleinen, den Verbrauch entsprechenden Mengen vorrätig zu halten.

**Anwendung.** Der wirksame Bestandteil der Tormentillwurzel ist die Gerbsäure. Die Anwendung schließt sich im wesentlichen an die Tannins an. Die Wurzel wirkt besser als das Tannin, da aus ihr, ebenso wie aus den anderen tanninhaltigen Drogen die Gerbsäure erst langsam und in kleinen Mengen im Darm frei wird. — Die Tinctura Tormentillae wird als Zusatzmittel zu Mund- und Zahnwassern empfohlen.

## Rhizoma Veratri — Weiße Nieswurzel.

Syn.: Krätzwurzel.

Der getrocknete, mit Wurzeln besetzte Wurzelstock von *Veratrum album* Linné.

Weiße Nieswurzel ist umgekehrt-kegelförmig oder fast walzenförmig, einfach oder mehrköpfig, bis 8 cm lang und 2 bis 3 cm dick, außen graubraun oder schwarzbraun, innen weißlich, durch Blattreste bespitzt und ringsum mit gelblichen oder hellgelblichbraunen, grob querrunzeligen, langen,

ungefähr 3 mm dicken Wurzeln besetzt. Die Schnittfläche des Wurzelstocks wird beim Befeuchten mit Schwefelsäure zuerst orangegelb, dann ziegelrot.

Weißer Nieswurz schmeckt etwas bitter und anhaltend scharf.

Der Wurzelstock ist von einer dünnen, parenchymatischen schwarzen Schicht, dem Metaderme, bedeckt, hat eine 2 bis 3 mm dicke, von einigen kollateralen Leitbündeln durchzogene, parenchymatische Rinde, die gegen den Zentralzylinder durch eine unregelmäßig verlaufende Endodermis aus U-förmig verdickten und grob getüpfelten Zellen abgegrenzt ist. Die an die Endodermis anstoßenden Zellen sind häufig in gleicher Weise wie diese verdickt. Der Zentralzylinder enthält, besonders in seinen äußeren Teilen, größtenteils leptozentrische, weniger kollaterale, unregelmäßig verlaufende Leitbündel. Die Wurzeln haben eine Epidermis, eine sehr dicke, im äußeren Teile lückige Rinde, eine Endodermis, die der des Wurzelstocks gleicht, und einen dünnen Zentralzylinder, der außer den leitenden Elementen nur mäßig verdickte, nicht verholzte Fasern enthält. Das gesamte Parenchym des Wurzelstocks und der Wurzeln führt reichlich Stärke und in einzelnen Zellen Bündel von Kalziumoxalatnadeln. Die Stärkekörner sind einfach, rundlich, 2 bis 25  $\mu$ , meist 4 bis 16  $\mu$  groß, oder aus 2 bis 4 Körnchen zusammengesetzt.

Das Pulver der weißen Nieswurz ist stark niesenregend und gekennzeichnet durch große Mengen von Stärke und stärkehaltigem Parenchym, durch Bruchstücke der Gefäße, dunkle Metadermfetzen, die Zellen der Endodermis, Faserstücke und Kalziumoxalatnadeln.

1 g weiße Nieswurz darf nach dem Verbrennen höchstens 0,12 g Rückstand hinterlassen.

#### Vorsichtig aufzubewahren.

Die anatomische Beschreibung wurde erweitert, da sie als Grundlage für die Pulveruntersuchung zu dienen hat. Die Pulverbeschreibung und die Bestimmung des Aschengehaltes wurden neu aufgenommen.

**Geschichtliches.** Rhizoma Veratri findet schon bei den Alten als „weiße Nieswurz“, „*Eleboros*“, Anwendung.

**Abstammung.** *Veratrum album* L., Familie der *Liliaceae*, Unterfamilie der *Melanthioideae-Veratreae*, ist ein perennierendes Kraut mit dickem, walzenförmigem, schiefe Rhizom, das nach oben einfach bis mehrköpfig, zylindrisch bis stumpf abgestutzt ist. Es ist ringsum mit zahlreichen Wurzeln besetzt und trägt die braunen, zerfaserten Reste abgestorbener Blattscheiden des Vorjahres.

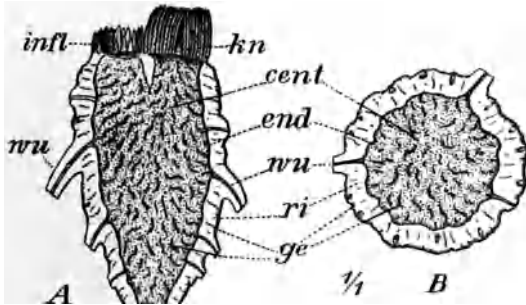


Abb. 97. Rhizoma Veratri. A Längs- und B Querschnitt durch das Rhizom (1/4). *infl* Stelle der diesjährigen, verblühten Pflanze, *kn* Knospe der nächstjährigen, *wu* Wurzelreste, *cent* Zentralzylinder, *end* Endodermis, *ri* Rindenschicht, *ge* Gefäßbündel. (Gillg.)

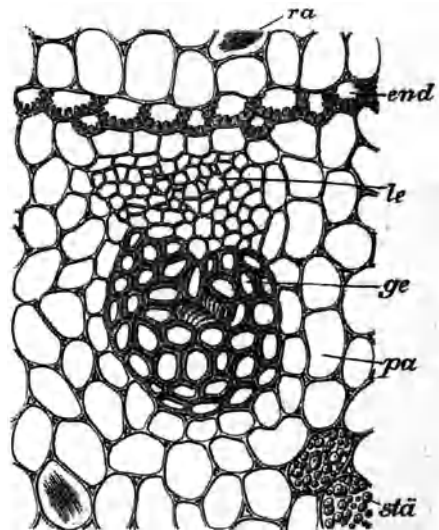


Abb. 98. Rhizoma Veratri. Querschnitt durch ein gleich innerhalb der Endodermis liegendes, kollaterales Gefäßbündel, *ra* Raphidenbündel, *end* Endodermis, *le* Siebteil, *ge* Gefäßteil, *pa* Parenchym, *stä* einlge Parenchymzellen mit ihrem Stärkeinhalt. Vergr. 175/1. (Gillg.)

Der Wurzelstock trägt 10—12 Ringel, von denen jeder dem Zuwachs eines Jahres entspricht. Eine größere Länge, wie das Arzneibuch angibt, erreicht das Rhizom nicht, da es unten abfaut; ebenso teilen sich mehrköpfige Rhizome bald durch Wegfaulen der Zwischenglieder.

Der Stengel der Pflanze ist bis 1 m hoch, dick, zylindrisch, hohl, unten von den Blattscheiden bedeckt, untere Blätter elliptisch, stumpf, mit sehr langer Scheide, die oberen Blätter allmählich kurzscheidiger, schmaler und spitzer; zuletzt lanzettlich und in die sitzenden Deckblätter des Blütenstandes übergehend. Blätter am Stengel spiralig gestellt, nicht gegenständig,

wie bei *Gentiana lutea*, mit der die nicht blühende Pflanze leicht verwechselt wird. Perigon innen weiß, außen an der Basis grünlich, unregelmäßig krausegezähnt, am Rande des Grundes beiderseits mit einem drüsigen Streifen, die inneren oblong, die äußeren ei-spatelförmig. Auf Wiesen und an Bachufnern der höheren Gebirge Europas und in Nordasien bis Japan. Der Jura und die Schweiz liefern die Hauptmenge der Droge.

**Beschreibung.** Beim Sammeln werden die Stengel und die Blätter so weit abgeschnitten, daß noch ein Schopf von Blattresten stehen bleibt; ebenso wurden früher meist die Wurzeln entfernt (sine fibrillis), müssen aber jetzt nach dem Wortlaut des Arzneibuches daran bleiben (cum fibrillis). Zuweilen wird das Rhizom gespalten oder quer durchschnitten. Auf dem Querschnitt trennt eine braune Endodermis die schmale weiße Rinde von dem grauen, von Bündelquerschnitten gesprenkelten Zentralstrang. Spärliche, zu den Wurzeln abzweigende Gefäßbündel verlaufen auch in der Rinde (Abb. 97). Der sehr ausführlichen Beschreibung des Arzneibuches ist hinzuzufügen, daß die leptozentrischen Gefäßbündel des Zentralstranges des Rhizoms durch Vereinigung

der kollateralen Blattspurstränge zustande kommen. Unter Metadermbildung versteht man die Erscheinung, daß nach Absterben der Epidermis der Schutz des Rhizoms nicht wie bei den meisten Pflanzen durch Korkgewebe, sondern durch die unter der Epidermis liegenden Rindenzellen übernommen wird, deren Wandungen chemisch verändert und schwarzbraun werden. Die Anatomie des Rhizoms wird durch die beigegebenen Abb. 98 und 99 erläutert. Der Beschreibung, die das Arzneibuch vom Pulver gibt, ist nichts hinzuzufügen.

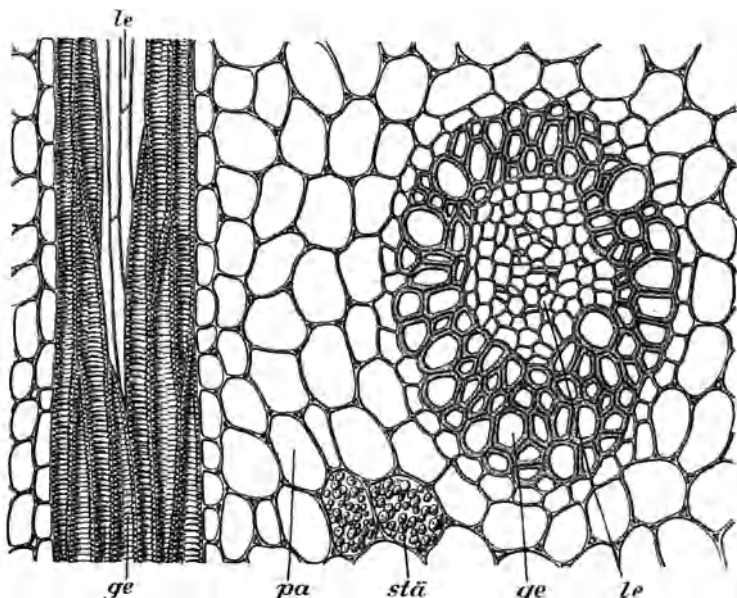


Abb. 99. Rhizoma Veratri. Querschnitt durch den inneren Teil eines Rhizoms; rechts ein konzentrisches Gefäßbündel im Querschnitt, links ein solches fast im medianen Längsschnitt. *le* Siebteil, *ge* Holzteil der Gefäßbündel, *pa* Parenchym, *st* einige Parenchymzellen mit ihrem Stärkeinhalt. Vergr.  $175\times$ . (Gillg.)

**Bestandteile.** Das Veratrumrhizom enthält eine Anzahl Alkaloide (zu denen Veratrin aber nicht gehört): Jervin  $C_{28}H_{37}NO_3$  (Wright und Luff),  $C_{14}H_{22}NO_2$  (Pehkschen 1890), Rubijervin  $C_{28}H_{43}NO_2$  (Wright und Luff), Pseudojervin  $C_{29}H_{43}NO_7$  (Wright und Luff),  $C_{25}H_{40}NO_{12}$  (Pehkschen 1890), Veratralbin  $C_{25}H_{43}NO_5$  (Wright und Luff), Veratroidin  $C_{24}H_{37}NO_7$  (Tobien),  $C_{32}H_{53}NO_9$  (Pehkschen 1890). Ferner wurden von Salzberger (1890) noch dargestellt: Protoveratrin  $C_{32}H_{51}NO_{11}$  und Protoveratridin  $C_{26}H_{45}NO_8$ . Die Alkaloide Rubijervin und Veratralbin veranlassen das Niesen. Nach Weppen wird der bittere Geschmack zum Teil durch Veratramarin, ein Glykosid, bedingt. Die ebenfalls von Weppen aufgefundenene Jervasäure erkannte E. Schmidt als mit der Chelidonsäure identisch. Endlich erhielt Flückiger 25 Prozent Harz und eine nicht unerhebliche Menge Zucker. Die genauere Kenntnis der eben genannten Alkaloide läßt noch sehr zu wünschen übrig. Es ist auch noch nicht sicher festgestellt, ob sie sämtlich in der Droge vorgebildet sind, oder ob einige erst bei der Aufarbeitung entstehen. Im allgemeinen wirken die Wurzeln am besten, die am reichsten an Protoveratrin (dem giftigsten Stoffe) sind.

**Prüfung.** Obschon das Rhizom in ganzem Zustande auch nicht entfernte Ähnlichkeit mit denen von *Helleborus niger* und *viridis* (Ranunculaceae) hat, wird es gelegentlich doch als Rhiz. *Hellebori albi* bezeichnet, und daraus könnten Verwechslungen besonders der Pulver

entstehen. Den Rhizomen der Helleborus-Arten fehlt die Endodermis, in den Wurzeln sind die Endodermiszellen nicht U-förmig verdickt. Die Gefäße sind Spiral- und Netzgefäße, Oxalatkristalle fehlen.

Die Bestimmung des Aschengehaltes des Pulvers sollte nicht unterlassen werden.

**Gehaltsbestimmung.** 12 g fein gepulverte Nieswurz werden in einer Arzneiflasche von 250 ccm Inhalt mit 120 g Äther übergossen und während 10 Minuten öfters umgeschüttelt. Dann gibt man 5 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu, schüttelt während einer halben Stunde oft kräftig durch, läßt absetzen und gießt so viel von der ätherischen Lösung durch einen Bausch gereinigter Baumwolle in ein tariertes Kölbchen ab, als klar abfließt, und wägt. Diese Lösung bringt man in einen Scheidetrichter und schüttelt sie hier zuerst mit 30, dann noch dreimal oder so oft mit je 10 ccm Salzsäure (von 0,5 Prozent) aus, bis einige Tropfen der letzten Ausschüttelung durch Jodkalium-Quecksilberchloridlösung nicht mehr getrübt werden. Die vereinigten sauren Auszüge werden filtriert, in einem zweiten Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht und zuerst mit 40, dann mit 20 und noch zweimal oder so oft mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt, bis der Verdampfungsrückstand einiger Tropfen der letzten Ausschüttelung, mit wenig Salzsäure (von 0,5 Prozent) aufgenommen, durch Jodkalium-Quecksilberchloridlösung nicht mehr getrübt wird. Die ätherischen Lösungen gießt man durch einen Bausch gereinigter Baumwolle in einen tarierten Kolben, destilliert den Äther ab, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt ihn nach dem Erkalten. Sein Gewicht soll für je 10 g der von der ersten Ausschüttelung abgegossenen ätherischen Lösung mindestens 1 cg betragen, was einem Minimalgehalt von 1 Prozent Alkaloiden in der Nieswurz entspricht.

**Aufbewahrung.** Der Standplatz der Nieswurz ist in der Reihe der Arzneistoffe von giftiger Wirkung, der Tabula C. Beim Einfassen und Umfüllen des gepulverten Rhizoms vermeide man möglichst ein Stäuben und vollführe diese Arbeit mit aller Vorsicht und Ruhe. Beim Pulvern ist die Droge mit Weingeist zu besprengen, und der Arbeiter hat Mund und Nase sorgfältig zu schützen.

**Anwendung.** Das Rhizom des weißen Nießwurzes enthält mehrere, z. T. außerordentlich giftige Alkaloide; es wird für sich medicinal kaum mehr gebraucht. — Die Tinctura Veratri wird nur äußerlich zu Einreibungen bei Neuralgien benutzt.

Als Gegenmittel bei Vergiftungen gelten konzentrierter Kaffeeaufguß, Schleimstoffe, gerbstoffhaltige Mittel, Opium. 2 g des Veratrumrhizoms können den Tod in wenigen Stunden herbeiführen.

Über die Verwendung in der Tierheilkunde s. b. Veratrin (mit dem jedoch die Alkaloide der Nießwurz nichts gemein haben).

## Rhizoma Zedoariae — Zitterwurzel.

Gehalt mindestens 0,8 Prozent ätherisches Öl.

Getrocknete Querscheiben oder Längsviertel der knolligen Teile des Wurzelstocks von *Curcuma zedoaria Roscoe*.

Zitterwurzel ist hart und hat einen Durchmesser von 2,5 bis 4 cm. Auf der grauen, runzeligfortigen Außenseite lassen sich zahlreiche Wurzelnarben erkennen. Die Schnittfläche zeigt eine etwa 2 bis 5 mm dicke Rinde und einen sehr umfangreichen, bei dem in Scheiben von 5 bis 8 mm Dicke geschnittenen Wurzelstock meist eingesunkenen Zentralzylinder. Der Bruch ist glatt, fast hornartig.

Zitterwurzel riecht schwach nach Kampfer und schmeckt kampferartig und zugleich bitter.

Der Wurzelstock ist von einer vielreihigen Rorkschicht aus dünnwandigen Zellen bedeckt, über der vielfach noch die derbwandige Epidermis erhalten ist, der lange, dickwandige, meist einzellige, seltener durch zarte Quertwände geteilte, spitze, nicht verholzte Haare entspringen. Rinde und Zentralstrang bestehen aus dünnwandigem, sehr reichlich Stärke führendem Parenchym, in das zahlreiche kugelige Sekretzellen mit farblosem oder gelblichem bis bräunlichem Inhalt eingestreut sind. Die Endodermis ist dünnwandig, kleinzellig, starkfrei. Alle Leitbündel sind kollateral gebaut, fast stets faserlos, nur die äußersten von geringen, nicht verholzten Faserbelägen begleitet. Die Gefäße sind meist weite, dünnwandige, nicht verholzte Treppengefäße. Die Stärkekörner sind abgeflacht, von der Fläche betrachtet eis- oder keulenförmig, von der Seite betrachtet stab- bis wurstförmig, meist 35 bis 55  $\mu$ , selten bis 75  $\mu$  lang, 20 bis 30  $\mu$  breit, 10 bis 12  $\mu$  dick. Ihre Schichtung tritt nur schwach hervor, das Schichtungszentrum liegt meist in einem dem schmaleren Ende des Kornes anliegenden Vorsprunge.

Zitterwurzelpulver ist graubräunlich und gekennzeichnet durch die sehr reichlich vorhandenen eigenartigen Stärkekörner, durch dünnwandiges Parenchym, Bruchstücke der Treppengefäße, der unverholzten Fasern, der Haare, Rorkfetzen und Sekretzellen.

Zitwerwurzel darf gelb gefärbte Stücke von ähnlichem anatomischen Baue (Zingiber cassumunar) nicht enthalten.

Zitwerwurzelpulver darf im Wasserpräparate dickwandige Parenchymzellen, Kristalle und größere, gelbe Parenchymzellen mit in Chloralhydratlösung löslichem Farbstoff, verkleisterte oder abweichend gestaltete Stärkekörner, Steinzellen, verholzte Fasern und Gefäße nicht erkennen lassen.

1 g Zitwerwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,07 g Rückstand hinterlassen.

10 g Zitwerwurzel müssen bei der Bestimmung des ätherischen Oles mindestens 0,08 g ätherisches Öl liefern.

*Neu ist die Angabe des Gehaltes an ätherischem Öl. Die mikroskopische Beschreibung wurde erweitert, ebenso die Pulverbeschreibung; eine Pulverprüfung wurde hinzugefügt. Die Aschenbestimmung wurde neu aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Der Name Zedoaria ist ursprünglich in Indien für die Rhizome verschiedener aromatischer Zingiberaceen gebräuchlich gewesen. Im Abendlande ist Zedoaria mindestens seit dem 8. Jahrhundert bekannt.

**Abstammung.** *Curcuma zedoaria* Roscoe, Familie der Zingiberaceae — Zingiberoideae — Hedychieae. Alle Blätter grundständig, aus kurzem Scheidenteil eine lanzettliche Spreite mit stark verschmälertem Grunde entwickelnd; neben der Mittelrippe jederseits mit einem dunkelpurpurnen Längsstreifen. Blütenstand seitenständig, bis 30 cm hoch, sein Schaft mit stumpfen Scheidenblättern besetzt. Die fertilen Deckblätter breit verkehrt eiförmig, am Grunde sackartig erweitert, der Rand gewöhnlich purpurn gesäumt. In ihrer Achsel stehen die Partialinfloreszenzen, deren Blüten ein hellgelbes Perigon, hellgelbe Flügel und eine dunkelgelbe Lippe mit breitem ausgerandetem Endlappen haben. Flügel und Lippe sind Staminodien, es ist nur 1 Staubgefäß vorhanden. Kapsel unregelmäßig aufspringend. Die einen Schopf bildenden obersten Deckblätter des Blütenstandes sind steril und schön purpurn gefärbt. Wildwachsend nicht bekannt, in Vorderindien und auf Ceylon kultiviert.

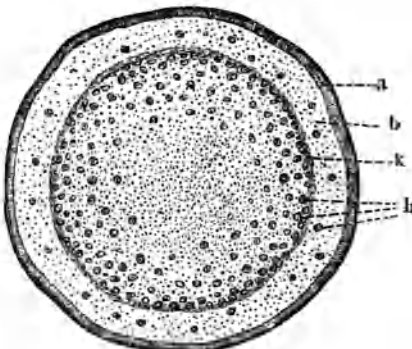


Abb. 100. Rhiz. Zedoariae. Querschnitt. a Kork, b Rinde, k Endodermis, h Gefäßbündel.

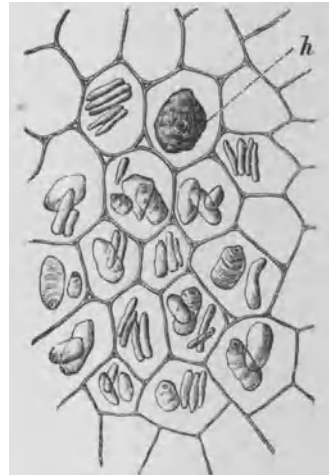


Abb. 101. Rhizoma Zedoariae. Querschnitt durch das Grundgewebe.

**Beschreibung.** Der Wurzelstock besteht aus handförmigen, dicken Knollen, die im Inneren schwach gelb sind, ebenso sind die Enden vieler Wurzeln knollenförmig angeschwollen. In den Handel gelangen nur die Knollen des Rhizoms, die in der vom Arzneibuch beschriebenen Weise geteilt sind. Im übrigen ist der sehr ausführlichen Beschreibung des Arzneibuches nichts hinzuzufügen. Sie wird durch Abb. 100 und 101 erläutert.

**Pulver.** Das bräunliche bis graubräunliche, feine Pulver (Sieb VI) besteht zum größten Teil aus freiliegenden, großen, charakteristisch gebauten Stärkekörnern, winzigen, farblosen Protoplasmakörnchen, Trümmern von farblosen, sehr dünnwandigen Parenchymzellwänden, gelblichen bis grünlichbraunen, kleinen Sekretklümpchen bzw. deren Trümmern, farblosen Bruchstückchen von weiten Treppengefäßen oder porösen Gefäßen, seltener von engen Ring- und Spiralgefäßen. Dazwischen findet man sehr reichlich kleinere oder größere Gewebefetzen mit wohl erhaltenen Zellelementen. Weit aus die meisten von jenen stammen aus dem Parenchym der Droge; die Parenchymzellen sind kugelig bis polygonal, ziemlich groß, sehr dünnwandig, locker gelagert, d. h. große Interzellularen zeigend; ihre Wand ist ungetüpfelt, farblos und um-

schließt zahlreiche große Stärkekörner, die meist in der Art einer Geldrolle nebeneinander liegen; die Parenchymzellen können manchmal durch angelagerte Sekretpartikelchen gelblich, grünlich bis bräunlich tingiert erscheinen. Die Stärkekörner sind fast ohne Ausnahme einfach, linsenförmig flach, in der Flächenansicht eiförmig bis breit eiförmig oder keulenförmig, an dem spitzeren Ende mit einer kleinen Vorwölbung versehen, von der Seite gesehen spindelförmig, stabförmig oder manchmal schwach gebogen und dann schmal wurstförmig, meist 35—55  $\mu$  lang, 20—30  $\mu$  breit, 10—12  $\mu$  dick; der sehr stark exzentrische Kern liegt in der kleinen Vorwölbung des spitzeren Endes; die Schichtung tritt schwach, aber deutlich in Erscheinung. Nur verhältnismäßig selten trifft man in größeren Parenchymetzen noch wohl-erhaltene Sekretzellen, die sich in Form und Größe nicht von den stärkeführenden Zellen unterscheiden, aber mit klumpigem, gelblichem bis gelbbraunem, meist verharztem ätherischen Öl erfüllt sind. Ziemlich häufig sind im Pulver kleinere oder größere Bruchstücke von meist zu mehreren zusammenliegenden farblosen oder schwach gefärbten Gefäßen, meist weiltumigen Netz- oder Treppengefäßen, seltener engen Ring- und Spiralgefäßen. Regelmäßig trifft man

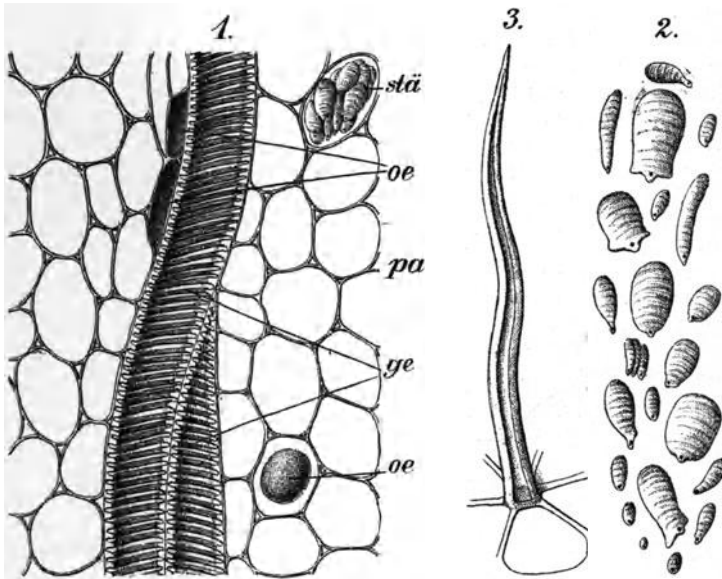


Abb. 102. Rhizoma Zedoariae. 1. Längsschnitt durch einen Teil (Holzteil) eines Gefäßbündels: *stä* mit Stärke erfüllte Parenchymzelle, *oe* Sekretzellen, den Gefäßen angelegend, mit dunkelbraunem Inhalt, *pa* Parenchym, *ge* Gefäße, *oe* (unten im Bild) die Sekretzellen mit farblosem Sekret. Vergr.  $^{125}/_1$ . 2. Stärkekörner. Vergr.  $^{200}/_1$ . 3. Ein Haar der Rhizomepidermis. Vergr.  $^{125}/_1$ . (Gilg.)

oder selten werden beobachtet Stückchen der Epidermis, aus ziemlich dünnwandigen, in der Flächenansicht unregelmäßig polygonalen, sehr feingetüpfelten, inhaltslosen Zellen bestehend. Endlich treten hier und da einmal auch vereinzelt oder mit Gefäßbruchstücken zusammenhängende, schmale, nur schwach verdickte, spärlich schief getüpfelte, gelbliche Sklerenchymfasern auf.

Charakteristisch für das Pulver sind besonders die massenhaften, freiliegenden, großen, eigenartig gebauten Stärkekörner, die sehr dünnwandigen, stärkeerfüllten Parenchymzellen, zwischen denen hier und da Sekretzellen beobachtet werden, die freiliegenden Sekretklumpen und ihre Trümmer, die Haarbruchstücke und Korkketzen; das Pulver ist frei von verholzten Zellformen.

Das Pulver wird in Glycerinwasser, sowie in Chloralhydratlösung (mehrmaliges starkes Erwärmen des Präparates unter dem Deckgläschen zur Verkleisterung der Stärke!) untersucht.

**Bestandteile.** Als wichtigster Bestandteil ist ätherisches Öl zu nennen, von dem 1,4—1,8 Prozent (Schimmel & Co.) gefunden sind. Es hat das spez. Gewicht 0,990—1,01 und enthält Zineol. Ferner wurden gefunden Weichharz, Stärke, Gummi, Schleim. Der Aschengehalt beträgt nicht über 7 Prozent, die Asche enthält Mangan. Bestandteile nach Koenig: Wasser 16,39 Prozent, stickstoffhaltige Substanz 10,83 Prozent, ätherisches Öl

ferner die zwar spärlichen, aber sehr deutlich ins Auge fallenden, meist in großen Bruchstücken auftretenden Haare; diese sind sehr lang, 20—40  $\mu$  dick, ziemlich dickwandig, ungetüpfelt, einzellig, scharf zugespitzt, an der Basis zwiebelförmig angeschwollen, schwach gelblich, inhaltslos. Auffallend sind auch die ziemlich häufig auftretenden, gelblichen bis bräunlichen Korkketzen, deren inhaltslose, dünnwandige Zellen in der Flächenansicht sehr groß und gleichmäßig polygonal, in der Seitenansicht sehr flach rechteckig erscheinen. Nur spärlich



1,12 Prozent, Fett 2,46 Prozent, Zucker 1,18 Prozent, Stärke 49,90 Prozent, stickstofffreie Extraktstoffe 8,89 Prozent, Rohfaser 4,82 Prozent, Asche 4,41 Prozent.

**Prüfung.** Das innen gelbe Rhizom des *Zingiber cassumunar* Roxb. kommt als Rhiz. *Zedoariae luteum* vor. Es ist anatomisch sehr ähnlich gebaut, am einfachsten durch seine gelbe Farbe, im Pulver durch die gelbe Farbe der größeren Pulverteilchen erkennbar. Die weiteren Vorschriften für die mikroskopische Pulverprüfung richten sich nicht gegen bestimmte, zu Fälschung benutzte Pflanzenteile, sondern sollen dem Apotheker sagen, welche Formelemente in das Zitwerwurzelpulver durch Fälschung gelangen können. Die Bestimmung des Aschegehaltes im Pulver sollte nicht unterlassen werden.

**Gehaltsbestimmung.** Die Bestimmung des ätherischen Öles nach der bei den allgemeinen Bestimmungen angegebenen Methode bietet keine Schwierigkeiten.

**Anwendung.** Zur Aromatisierung, sowie als Zusatz zu Tinct. Aloes comp. und Tinct. amara.

## Rhizoma Zingiberis — Ingwer.

Gehalt mindestens 1,5 Prozent ätherisches Öl.

Der ganz vom Korke befreite, getrocknete Wurzelstock des in Westindien kultivierten Zingiber officinale *Roscoe*.

Ingwer ist in einer Ebene verzweigt, seitlich zusammengedrückt, bis 10 cm lang, bis 2 cm breit, gelblichgrau, fein längstreifig, die Enden der Zweige mit vertieften Stengelnarben versehen. Der Bruch ist gelblich, körnig und kurz, doch ragen aus der Bruchfläche überall die Leitbündel als kurze, steife Spitzchen hervor. Auf dem Querschnitt umgibt die Rinde als sehr schmaler Ring den großen, ovalen Zentralzylinder.

Ingwer riecht kräftig würzig und schmeckt würzig und brennend.

Rinde und Zentralstrang des Wurzelstocks bestehen aus dünnwandigem, reichlich Stärke führendem Parenchym, in das zahlreiche rundliche Sekretzellen mit gelbem bis gelbbraunem Inhalt eingestreut sind. Die Endodermis ist dünnwandig, starkfrei. Alle Leitbündel sind kollateral gebaut, meist, besonders in den äußeren Teilen, von unbedeutenden Belägen aus derbwandigen, nicht verholzten Fasern begleitet und enthalten nur wenige, ziemlich dickwandige, nicht oder nur schwach verholzte Gefäße, unbedeutende Siebteile und, den Gefäßen angelagert, kleine Sekretzellen mit braunem Inhalte. Die Stärkekörner sind linsenförmig-flach, von der Fläche gesehen eiförmig, von der Seite gesehen lineal oder elliptisch, selten 13 bis 20  $\mu$ , meist 20 bis 25  $\mu$ , nur sehr vereinzelt bis 50  $\mu$  lang, 18 bis 25  $\mu$  breit und 8 bis 10  $\mu$  dick, am spitzen Ende zeigen sie oft einen kleinen Vorsprung, in dem das Schichtungszenentrum liegt, doch ist die stark exzentrische Schichtung nur undeutlich zu erkennen.

Ingwerpulver ist gelblichgrau und gekennzeichnet durch die reichliche Stärke, zahlreiche Fezen dünnwandiges Parenchym, Bruchstücke von meist nicht verholzten Netz- und Treppengefäßen und derbwandigen Fasern. Mit Schwefelsäure befeuchtet, wird es rotbraun.

Ingwerpulver darf außer den Fasern und Gefäßen andere derb- oder dickwandige Zellformen (Stüchen, spanischer Pfeffer u. a.) nicht, verholzte Teilchen, ferner Stärkekörner unter 10  $\mu$  (Reis) und über 30  $\mu$  (Zerealien, Kartoffeln u. a.) nur vereinzelt und solche von scharfkantiger Gestalt (Mais) oder verkleisterte Stärke (Kukurbitwurzel) sowie Korkefenen nicht enthalten.

1 g Ingwer darf nach dem Verbrennen höchstens 0,07 g Rückstand hinterlassen.

10 g Ingwer müssen bei der Bestimmung des ätherischen Öles mindestens 0,15 g ätherisches Öl liefern.

*Neu ist die Angabe des Gehaltes an ätherischem Öl. Da der bengalische Ingwer nicht mehr im Handel zu haben ist, mußte eine andere Sorte aufgenommen werden. Man hat sich für den geschälten Jamaika-Ingwer entschieden. Diese Handelssorte ist vollkommen geschält, sie kommt vollkommen ungekalkt in den Handel und erweist sich bei weitem als am feinsten im Geschmack. Im Preis ist sie nach Angabe von Caesar und Loretz zur Zeit auch nicht teurer als ungeschälter Cochin-Ingwer. Die Beschreibungen wurden entsprechend geändert, die Pulverbeschreibung wesentlich erweitert und die Pulverprüfung neu aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Die Bekanntschaft der Inder mit den Ingwer läßt sich nicht weiter als bis zum 9. Jahrh. verfolgen, sein Name ist *Iringavera*; freilich ist er schon viel früher verwendet worden, denn er findet zu Anfang unserer Zeitrechnung bei Plinius und Dioskurides Erwähnung.

**Abstammung.** *Zingiber officinale Roscoe (Amomum zingiber L.)*, Familie der *Zingiberaceae* — *Zingiberoideae* — *Zingibereae*. Mit fleischigem Rhizom und dicken, fadenförmigen Wurzeln. Beblätterte Triebe bis 1 m hoch mit lanzettlichen Blättern und zweijähriger Ligula. Die

zwischen den sterilen Trieben entspringenden Blütenschäfte bis etwa 24 cm hoch, mit eiförmiger, zirka 5 cm langer Ähre. Äußeres Perigon einseitig tief gespalten, der Saum dreizählig, inneres Perigon grünlich-gelb, braun-violett punktiert und gestreift, Lippe (durch Umbildung von Staubgefäßen entstanden) verkehrt eiförmig, die beiden Seitenlappen kleiner als der Mittellappen, alle drei dunkel purpurn und gelb punktiert. Einziges Staubgefäß dunkel purpurn mit langem, rinnigem Konnektivfortsatz, Griffel des unterständigen Fruchtknotens lang, in die Rinne des Konnektivs eingebettet, sie nur wenig überragend. Kapsel Frucht.

Ursprünglich in Asien heimisch, doch im wilden Zustande nicht bekannt; jetzt in den Tropen (Westindien [Jamaika], Westafrika [Sierra Leone], Queensland, Fidschi-Inseln) überall kultiviert.

**Beschreibung.** Die Verzweigung des kriechenden Rhizoms (Abb. 103 und 104) entspricht einem sichelartig entwickelten Sympodium, dessen Glieder aus einer wechselnden Anzahl von Internodien bestehen. Da die Rhizomzweige nicht so bald absterben, wie z. B. bei Kurkuma und Zedoaria, so kann die Anzahl der Jahrgänge an einem Rhizom ziemlich groß sein. Die Rhizomzweige wachsen schief aufrecht und sind von der Seite zusammengedrückt. Die Handelsware besteht aus zirka 10 cm langen Stücken, die aus einer Anzahl durch seichte Ein-

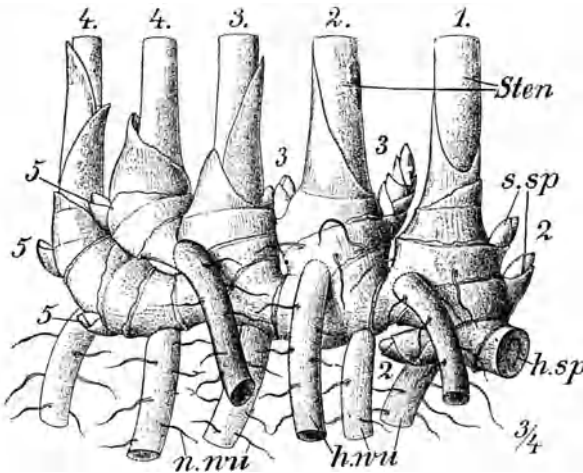


Abb. 103. Rhizoma Zingiberis. Spitze eines lebenden Rhizoms ( $\frac{3}{4}$ ). *h.sp* Haupt sproß, *s.sp* Seitensprosse, in der Reihenfolge der Ziffern entstehend, *Sten* oberirdische, blätter- und blütentragende Stengel, *h.wu* Wurzeln, *n.wu* Wurzelfasern. (Gilg.)



Abb. 104. Rhizoma Zingiberis. Ein getrocknetes, ungeschältes Rhizomstück ( $\frac{3}{4}$ ). (Gilg.)

schnürungen voneinander getrennter Glieder bestehen. Auf der oberen Seite sind meist die Narben der abgefallenen oder abgeschnittenen Stengel deutlich zu sehen. Das Rhizom ist ursprünglich mit grauem Korke bedeckt, der jedoch voll-

ständig entfernt ist. Solche ganz geschälten Sorten pflegt man mancherorts mit schwefeliger Säure oder mit Chlorkalklösung zu bleichen und mit Kreide oder Gips einzureiben, doch läßt das Arzneibuch solche geschönten Sorten nicht zu. Da die Rinde besonders reich an ätherischem Öl ist, so empfiehlt sich ein zu weitgehendes Schalen nicht.

Der Ingwer bricht leicht und ziemlich uneben, aus der Bruchfläche ragen die zerstreuten Gefäßbündel oft als zähe Fasern hervor. Der Querschnitt zeigt eine 1 mm breite braune Rinde, die durch eine feine Linie, die an der Endodermis gehäuften Gefäßbündel vom Kern getrennt ist (Abb. 105). Der Geruch ist angenehm aromatisch, der Geschmack brennend gewürzhaft.

Die Gefäßbündel sind von schwach verholzten und fein getüpfelten Fasern umgeben, die oft durch grobe Horizontalwände in drei Fächer geteilt sind. Die Sekretbehälter, deren Wände verkorkt sind, enthalten ätherisches Öl. Ferner finden sich in der Nähe der Gefäßbündel dunkel gefärbte Sekretzellen. Das Parenchym ist mit Stärke erfüllt, die einzelnen Körner sind flach, scheibenförmig, in der Form mit einem zugebundenen Sack vergleichbar (Moeller), 20—35  $\mu$  lang und mit ziemlich deutlicher Schichtung. Beim Nachweise von gepulvertem Ingwer in Gemischen ist zuerst auf die Stärkekörner, danach auf die die Gefäßbündel scheidenartig umgebenden Fasern zu achten (Abb. 106).

**Pulver.** Das gelblich-graue, feine Pulver (Sieb VI) besteht in der Hauptmasse aus freiliegenden, ziemlich großen, charakteristisch gebauten Stärkekörnern, winzigen farblosen Protoplasma körnchen, Bruchstücken oder Bruchstückchen von sehr dünnwandigen, farblosen, häufig noch Stärke führenden Parenchymzellen, gelben bis gelbbraunen Sekretklumpen bzw. ihren

Bruchstücken, Trümmerchen von weitleumigen Treppengefäßen, seltener von engen Spiralfgefäßen. Dazwischen treten reichlich kleinere oder größere Gewebefetzen mit wohl erhaltenen Zellelementen auf. Sie bestehen allermeist aus Parenchymzellen; diese sind meistens kugelig, selten mehr oder weniger polygonal, ziemlich groß, sehr dünnwandig, ungetüpfelt, mit farbloser oder selten gelblicher Wandung und erscheinen, falls unverletzt, mit Stärkekörnern sehr dicht erfüllt, die manchmal in der Form einer Geldrolle nebeneinander liegen. Die Stärkekörner sind stets einfach, flach linsenförmig, von der Fläche gesehen eiförmig, breit eiförmig oder keulenförmig, von der Seite gesehen linealisch bis elliptisch, meistens 20—25  $\mu$  lang, 18—25  $\mu$  breit, 8—10  $\mu$  dick; am spitzen Ende zeigen sie oft einen kleinen Vorsprung; in diesem oder an oder in der Spitze liegt das Schichtungszentrum; die stark exzentrische Schichtung ist

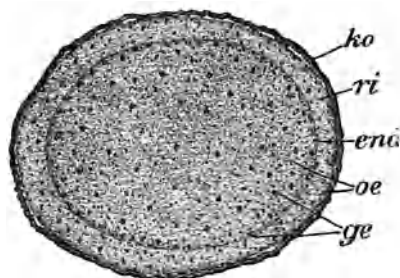


Abb. 105. Rhizoma Zingiberis. Querschnitt. ko Kork, ri Rinde, end Endodermis, oe Sekretzellen, ge Gefäßbündel. Vergr.  $\frac{1}{1}$ . (Gilg.)

nur sehr undeutlich zu erkennen. In größeren Parenchymfetzen, seltener isoliert, beobachtet man ziemlich häufig mehr oder weniger kugelige oder (aus der Nachbarschaft der Gefäße!) deutlich gestreckte, dünnwandige Sekretzellen, die in Klumpen ein meist verharztes, grellgelbes bis hellbraunes ätherisches Öl bzw. ein tiefbraunes Sekret enthalten. Auch Bruchstücke von farblosen, höchstens ganz schwach verholzten, weit- oder englumigen Ring- oder Netzgefäßen, seltener von engen Spiralfgefäßen trifft man noch recht häufig. Spärlicher, aber recht charakteristisch, sind lange, in der Breite sehr wechselnde, ziemlich dünnwandige, manchmal durch Querwände gefächerte, häufig eigenartig knorrige, deutlich schief getüpfelte, gelbliche, nicht verholzte, inhaltslose Stücke von Fasern.

Charakteristisch für das Pulver sind besonders die in Mengen freiliegenden, großen eigenartig gebauten Stärkekörner, die freiliegenden Sekretklumpen und ihre Trümmer, die stärkeführenden, sehr dünnwandigen Parenchymfetzen, in denen häufig Sekretzellen mit gefärbtem Inhalt beobachtet werden und die getüpfelten Fasern, weniger die Gefäßbruchstücke, die beide fast nie Holzreaktion geben.

Ingwerpulver wird in Glycerinwasser, in Chloralhydratlösung (zur raschen Verkleisterung der Stärke das Präparat mehrmals unter dem Deckgläschen stark erhitzen!) in Glycerinjud und in Phlorogluzin-Salzsäure untersucht.

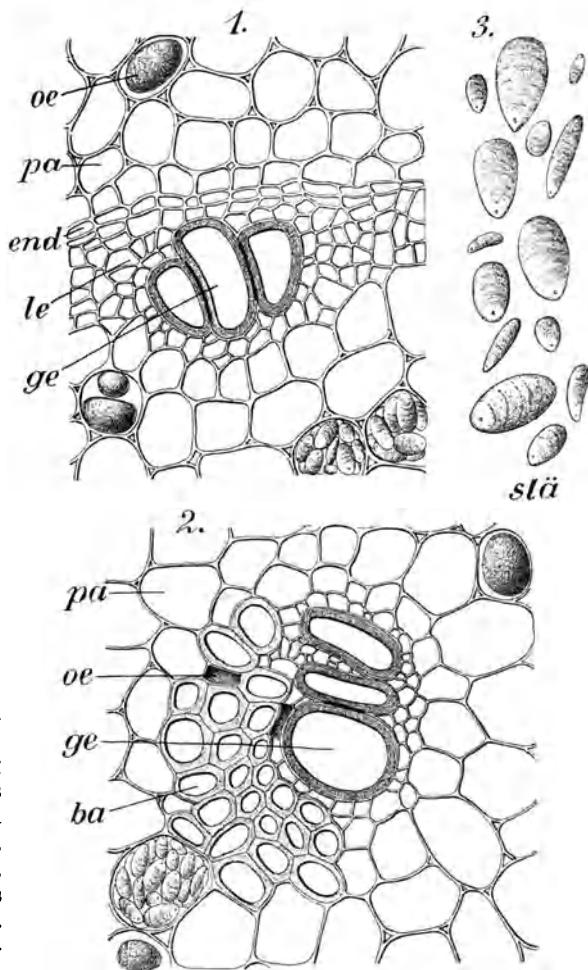


Abb. 106. Rhizoma Zingiberis. 1. Querschnitt in der Nähe der Endodermis: oe Sekretzelle, pa Parenchym, end Endodermis, le Siebteil, ge Gefäße; Vergr.  $\frac{150}{1}$ . 2. Querschnitt durch ein inneres Gefäßbündel des Zentralstrangs: pa Parenchym, oe Sekretzelle in der Nähe der Gefäße, ge Gefäße, ba Fasern (die Zellelemente sind nur undeutlich ausgebildet); Vergr.  $\frac{200}{1}$ . 3. Stärkekörner in verschiedenen Lagen; Vergr.  $\frac{300}{1}$ . (Gilg.)

**Handelssorten.** Von den zahlreichen Handelssorten ist die bengalische, die nur auf beiden Seiten geschält ist, den Anforderungen des fünften Arzneibuches am besten entsprach und sich bewährt hatte, seit längerer Zeit aus dem europäischen Handel verschwunden; afrikanischer und schwarzer Barbados-Ingwer sind gar nicht geschält. Neuerdings kommt auch aus Jamaika ungeschälter Ingwer. Hanausek beschrieb 1882 japanischen Ingwer, der von dem gewöhnlichen abweicht. Die Sorte besteht aus flachen Stücken, die auf der einen Seite geschält und von schmutziggrauer oder grauweißer Farbe sind. Der eingemachte ostasiatische Ingwer von Siam, China usw. stammt nach Ford (1891) von *Alpinia galanga*. Alle diese Sorten entsprechen nicht den Anforderungen des Arzneibuches, das sie ausschloß, weil sie teils in geringer Güte, teils in nicht ausreichenden Mengen im Handel sind. Zugelassen ist allein der ganz geschälte Jamaika-Ingwer.

**Prüfung auf Verfälschungen.** Früher ist gelegentlich Beimengung von Sem. Strychni zu ganzem Ingwer beobachtet worden. Gepulverter Ingwer wird mit Sago, Tapioka, Kartoffeln, Weizen, Reismehl, Cayennepfeffer, Senf, Kurkuma, Eichel, Rapskuchen, Brot usw. verfälscht.

Die nicht zugelassenen Ingwersorten sind in unbearbeitetem Zustande von dem jetzt vorgeschriebenen geschälten Jamaika-Ingwer leicht durch ihre Bedeckung mit Kork oder, wenn sie ebenfalls ganz geschält sind, durch ihre fast weiße Farbe (infolge Bleichung und Puderung) zu unterscheiden. Bei geschnittener Ware ist die Unterscheidung nicht so einfach, man achte besonders auf durch Kork bedeckte und auf fast weiße Stückchen.

Die Prüfung des Pulvers geschieht durch mikroskopische Kontrolle, Aschenbestimmung und Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl. Sago, Kurkuma und Brot verraten sich im Glycerinjodpräparat durch verquollene Stärkekörner bzw. Stärkeballen, Tapioka, Maismehl, Kartoffelmehl, Weizenmehl, Eichelmehl durch abweichend geformte Stärkekörner bzw. dadurch, daß zahlreiche Stärkekörner des Pulvers über 30, ja über 50  $\mu$  groß sind, Reismehl durch Reichtum des Pulvers an an sehr kleinen (unter 10  $\mu$ ), eckigen Stärkekörnern. Im Chloralhydratpräparat zeigen dickwandige Zellen oder Zellfragmente, die nicht Bruchstücke von Fasern sind, also von Faserstücken abweichende parenchymatische Form haben, Fälschung mit Ölkuchen verschiedener Art oder Paprika an, im Phlorogluzin-Salzsäure-Präparat deuten nennenswerte Mengen von deutlich oder stark rot gefärbten Zellen auf unzulässige Beimengung von gewissen Ölkuchen oder sonstigen Fälschungsmitteln. Unzulässige Ingwersorten werden am besten im Chloralhydratpräparat an den meist in Flächenlage anzutreffenden, bräunlichen, tafelförmigen, ohne Interzellularen aneinander schließenden Korkzellen erkannt. Mineralische Beimengungen werden durch Veraschung nachgewiesen. Die Forderung des Arzneibuches (7 Prozent Höchstgehalt an Asche) ist gut erfüllbar.

Mit der **Gehaltsbestimmung** soll vor allem nachgewiesen werden, daß die Ware nicht ihrer wertvollen Bestandteile beraubt, oder durch Zumischung extrahierter Ware gefälscht oder durch Verdunstung und Verharzung des Öls infolge von langer und unzureichender Lagerung minderwertig ist, was oft vorkommt. Die Forderung des Arzneibuches, daß 1,5 Prozent Öl vorhanden sein sollen, ist nicht zu streng.

**Bestandteile.** Ingwer enthält ein farbloses, kristallinisches Fett, ein rotes Weichharz, zwei Harzsäuren, ein neutrales Harz, ätherisches Öl und Gingerol (Zingiberol) (0,6—1,82 Prozent), das geruchlos ist und den scharfen Geschmack des Ingwers bedingt, wogegen der Geruch dem ätherischen Öl zugeschrieben werden muß. Das ätherische Öl (nach Schimmel & Co. in afrikanischem Ingwer 2,6 Prozent, bengalischem 2,0 Prozent, japanischem 1,8 Prozent, cochinchinesischem 1,9 Prozent) ist von grüngelber Farbe, etwas dickflüssig, vom spez. Gewicht 0,875—0,885, dreht im 100-mm-Rohr — 25 bis — 45° und enthält Zineol, Zital, r-Kamphen, Phellandren und als wesentlichen Bestandteil Zingiberen, ein linkdrehendes ( $[\alpha]_D = -69^\circ$ ) Sesquiterpen. Nach Jones enthält der Ingwer 52,92 Prozent Stärke und 25,42 Prozent Zellulose. Der Aschengehalt beträgt nach König in bengalischem Ingwer: 6,74 Prozent, in cochinchinesischem 3,79 Prozent, in Ingwer verschiedener Herkunft 4,81 Prozent.

**Anwendung.** Ingwer dient als Aromatikum zur Bereitung von Tinct. Zingiberis und Tinct. aromatica, sowie als Gewürz und als Magenmittel.

## Saccharin soluble — Lösliches Saccharin

(Saccharin E. W.)

### o-Benzoesäuresulfimidnatrium



Farblose, an der Luft verwitternde Kristalle oder weiße, kristallinische Stücke oder weißes, kristallinisches Pulver. Lösliches Saccharin besitzt keinen oder nur einen schwach aromatischen Geruch. Es löst sich in etwa 1,5 Teilen Wasser, wenig in Weingeist. Die Lösung von 0,1 g in 1 Liter Wasser schmeckt noch deutlich süß.

Wird die wässrige Lösung (1 + 9) mit 1 cem Salzsäure versetzt, so fällt ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus. Beim Erhitzen im Porzellantiegel tritt Verkohlung ein. Laugt man die hinterbleibende Masse mit Wasser aus und filtriert, so gibt das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Bariumnitratlösung einen Niederschlag.

Die wässrige Lösung (1 + 19) darf Lackmuspapier kaum verändern und nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung keine Rotfärbung zeigen (Säuren, Alkalien). Beim Erwärmen der wässrigen Lösung (1 + 19) mit 1 cem Natronlauge darf sich kein Ammoniak entwickeln (Ammoniumsalze). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf durch verdünnte Essigsäure innerhalb 1 Stunde nicht getrübt werden (p-Sulfaminbenzoesäure). Wird die wässrige Lösung (1 + 19) mit 3 Tropfen verdünnter Essigsäure sowie 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, so darf weder ein gelblich-rötlicher Niederschlag (Benzoesäure) noch eine Violettfärbung (Salicylsäure) entstehen. Beim Übergießen von 0,2 g löslichem Saccharin mit 5 cem Schwefelsäure dürfen sich keine Gasblasen entwickeln (Kalicarbonate); wird das Gemisch 10 Minuten lang auf etwa 50° erwärmt, so darf höchstens eine Braunfärbung auftreten (Zucker, fremde organische Stoffe).

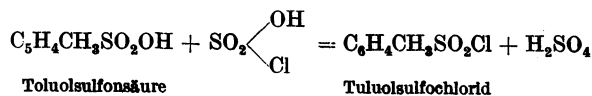
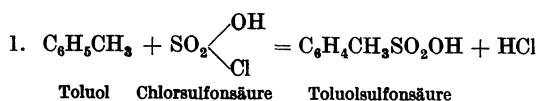
#### Neu aufgenommen.

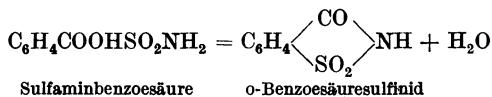
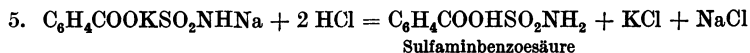
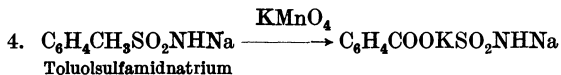
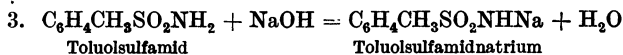
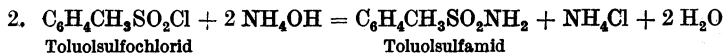
**Geschichtliches.** Als Entdecker des Saccharins bezeichnet die Geschichte C. Fahlberg und I. Remsen. Diese beiden Chemiker hatten sich die Aufgabe gestellt, die bis dahin unbekannto-Sulfaminbenzoesäure darzustellen. Die Untersuchungen wurden an der John Hopkins Universität in Baltimore durchgeführt. Als Fahlberg eines Tages Brot genoß, fiel ihm der stark süße Geschmack desselben auf. Da es nicht unmöglich erschien, daß dieser enorm süße Geschmack von seinen im Laboratorium neu hergestellten Präparaten herrühre, untersuchte er diese in geschmacklicher Hinsicht und fand hierbei seine Vermutung bestätigt. An Stelle der o-Sulfaminbenzoesäure hatte sich das Anhydrid gebildet, die Anhydrosulfaminbenzoesäure, die stark süß schmeckt. Fahlberg erkannte sofort den technischen Wert seiner Entdeckung und gab diesem eigentümlichen Stoff den Namen „Saccharin“. Im Jahr 1884 kam bereits das erste Saccharin in New York in den Handel, 1885 in London. In Deutschland sind bis zum Jahre 1899 fünf Saccharinfabriken entstanden, die bis 1902 jährlich zunehmend, etwa 175000 kg Saccharin produzierten. Als im Jahre 1903 in Deutschland das Süßstoffgesetz in Kraft trat, wurde die Fabrik Fahlberg, List & Co. in Magdeburg allein mit der Konzession betraut, während die anderen Fabriken vom Reich entschädigt wurden. Da während der Kriegszeit der Saccharinbedarf erheblich zunahm, wurde 1916 die Chem. Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul b. Dresden wieder zur Herstellung zugelassen. Diese beiden Fabriken sind auch jetzt auf Grund des Süßstoffgesetzes von 1926 (s. Bd. I S. 514) die alleinigen Herstellungstätten für Saccharin.

**Darstellung.** Die fabrikmäßige Darstellung des Saccharins erfolgt im wesentlichen in fünf Stufen:

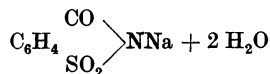
1. Toluol wird mit Chlorsulfonsäure sulfochloriert; die Homologen werden getrennt.
2. Das aus ortho- und para-Chlorid bestehende Sulfochloridgemisch wird mit Ammoniak zu Toluolsulfamid amidiert.
3. Die Sulfamide werden in ortho- und para-Derivate getrennt.
4. Das o-Amid wird mit einem geeigneten Oxydationsmittel zu Saccharin oxydiert.
5. Das Saccharin wird aus dem Oxydationsgemisch isoliert.

Diese fünf Fabrikationsstufen werden durch folgende Reaktionsgleichungen veranschaulicht:





Während des Krieges und nachher fand nur das leichtlösliche Saccharin, die Kristallose, d. h. das ebenfalls intensiv süß schmeckende Natriumsalz des Benzoesäuresulfimids:



als „Süßstoff“ Verwendung.

Nach den Durchführungsbestimmungen zum Süßstoffgesetz (s. Bd. I S. 515) ist der Begriff „Süßstoff“ nicht auf Saccharin beschränkt. Der § 1 besagt vielmehr folgendes:

„Süßstoff im Sinne des Gesetzes sind alle auf künstlichem Wege gewonnenen Stoffe, die als Süßmittel dienen können und eine höhere Süßkraft als Saccharose (reiner Rüben- oder Rohrzucker), aber nicht entsprechenden Nährwert besitzen.

Als Süßstoff gelten auch süßstoffhaltige Zubereitungen, die nicht zum unmittelbaren Genuß bestimmt sind, sondern nur als Mittel zur Süßung von Lebensmitteln dienen.

Der Reichsminister der Finanzen kann bestimmen, ob und inwieweit die Vorschriften des Gesetzes auf Stoffe, die in einfacher Weise in Süßstoff umgewandelt werden können, Anwendung finden.“

Das leicht lösliche Saccharin (Benzoesäuresulfimidnatrium) wird durch Neutralisation des schwer löslichen Saccharins (Benzoesäuresulfimid) mit Natriumkarbonat oder Natronlauge und Eindampfen dieser Lösung im Vakuum erhalten. Es kristallisiert in farblosen rhombischen Tafeln, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind.

**Eigenschaften.** Das lösliche Saccharin bildet farblose, an der Luft verwitternde Kristalle oder ein weißes, kristallinisches, beim Erhitzen schwach bittermandelölartig riechendes Pulver von ungemein süßem Geschmack. Über den Süßungsgrad des Saccharins vgl. den Artikel Dulcin, in dem die natürlichen und künstlichen Süßstoffe zusammenfassend abgehandelt sind. Das lösliche Saccharin löst sich bei 20° in etwa 1,5 Teilen Wasser, in Alkohol nur wenig. Das schwer lösliche Saccharin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 400 Teilen Wasser; in Alkohol (1:30) und in Äther (1:100) ist es leichter löslich. Mit Basen liefert das Saccharin zunächst Salze des Benzoesäuresulfimids und bei weiterer Einwirkung Salze der o-Sulfamin-

benzoesäure:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$  (1,2). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird das Saccharin in Salizylsäure verwandelt. Die Verbindungen mit Chinin, Morphin und anderen Alkaloiden zeigen nur einen geringen bitteren Geschmack.

Wird das Saccharin in einer hinreichenden Menge Kalilauge von 25—30 Prozent gelöst und hierauf Brom bis zur Gelbfärbung zugesetzt, so tritt allmählich eine gelbe, breiige Abscheidung eines Bromsubstitutionsproduktes ein. Mit wenig Resorzin und einigen Tropfen Schwefelsäure erhitzt, zeigt das Saccharin zunächst eine gelbrote, dann eine dunkelgrüne Färbung. Löst man die Masse nach dem Erkalten in Wasser und übersättigt die Lösung mit Natronlauge, so macht sich eine intensiv grüne Fluoreszenz bemerkbar (nach Börnstein noch mit 0,0019 g Saccharin).

Über den Nachweis des Saccharins in Zucker, in Sirupen, im Wein usw. vgl. Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1916, XXXI, S. 74.

**Prüfung.** Die Prüfung des Saccharins erstreckt sich auf Verunreinigungen durch Säuren oder Alkalien, Ammoniumsalze, p-Sulfaminbenzoesäure, Benzoesäure, Salizylsäure Alkali-

karbonate sowie Zucker und fremde organische Stoffe. Die Hauptverunreinigung bildet die nicht süß schmeckende, bei 280—283° schmelzende p-Sulfaminbenzoesäure:  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_2NH_2 \end{matrix}$

(1,4), die in den „500mal süßenden“ Saccharinen nur in Spuren, in dem früher im Handel befindlichen „300mal süßenden“ in einer Menge von 30 und mehr Prozent enthalten ist.

**Handelsformen.** Saccharin kommt als reines Saccharin (98 bis 99 Prozent) oder in Form seines löslichen Natriumsalzes als Kristallose oder Kristallsaccharin oder in Tablettenform als Mischung mit Natriumbikarbonat in den Handel. In England trifft man kleine Linsen an, die ausschließlich aus getrocknetem Kristallsaccharin in Pulverform bestehen, in Wasser löslich sind und beim Auflösen kein Kohlendioxyd entwickeln. Doch ist die Saccharin-Bikarbonatmischung zweckmäßiger, da sie das reine, in Wasser schwer lösliche Saccharin leichter zu lösen vermag und je nach dem angewandten Mischungsverhältnis jeden beliebigen Süßungsgrad erreichen läßt. Die Saccharintabletten sind im Handel als runde, oder viereckige, größere oder kleinere Tabletten vorhanden. Daneben gibt es noch ein in Briefpackung verkäufliches, leicht lösliches Saccharin im Gewicht von 2 g Trockenpulver. Diese trockene, leicht lösliche und bikarbonatfreie Form hat einen Süßungsgrad von etwa 500 Einheiten und wird aus den verwitterten Kristallen, die ursprünglich 2 Molekeln Kristallwasser enthielten, gewonnen.

**Anwendung.** Das Saccharin und sein Natriumsalz haben eine große Verwendungsfähigkeit. Im Haushalt, in den Lebensmittelgewerben, in der Pharmazie und Medizin können sie als Ersatzmittel für Zucker (als Würzstoff) verwendet werden. Unentbehrlich sind sie dann, wenn bei Zuckerzusatz Gärung zu befürchten ist. Doch ist die Anwendung, da ihm der „Körper“ fehlt (Mangel an Masse), nicht überall von Vorteil. In der Pharmazie und Medizin spielt das Saccharin als Geschmacks-korrigens eine gewisse Rolle. In das Arzneibuch wurde es neben dem Dulcin als zweiter künstlicher Süßstoff aufgenommen, da es zur Herstellung der zusammengesetzten Lebertranemulsion verwendet wird.

## Saccharum — Zucker.



Weiße, kristallinische Stücke oder weißes, kristallinisches Pulver.

Wird Zucker mit Schwefelsäure übergossen, so färbt er sich braun und verwandelt sich allmählich in eine schwarze, kohlige Masse.

Die wässrige Lösung dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Für eine 10prozentige wässrige Zuckerdösung ist  $[\alpha]_D^{20} = + 66,5^\circ$ .

2 g Zucker müssen sich in 1 ccm Wasser ohne Rückstand zu einem farb- und geruchlosen, rein süß schmeckenden Sirup lösen (fremde Beimengungen, Farbstoffe). Dieser Sirup muß beim Vermischen mit 5 ccm Weingeist klar bleiben (Dextrin, Kalziumsulfat, andere Beimengungen). Die wässrige Lösung darf Lackmuspapier nicht verändern (freie Säure, Saccharate). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidösung nicht verändert (Schwermetallsalze), durch Ammoniummolybdatlösung (Kalziumsalze) oder Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens opalisierend getrübt und durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht sofort verändert werden. Wird eine Mischung von 6 ccm der wässrigen Lösung (1 + 19) mit 5 ccm alkalischer Kupfertartratlösung bis zum einmaligen Aufstoßen erhitzt, so darf nicht sofort eine gelbliche oder rötliche Ausfärbung erfolgen (Invertzucker, andere reduzierende Stoffe).

0,2 g Zucker dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

*Neu aufgenommen wurde eine Identitätsreaktion, das Drehungsvermögen sowie eine Prüfung auf reduzierende Zuckerarten.*

**Geschichtliches.** Das Zuckerrohr, *Saccharum officinarum* L., das den Indischen oder Kolonialzucker liefert, wird seit undenklichen Zeiten in Ostindien kultiviert. Die Kreuzfahrer, besonders aber die Venetianer, verpflanzten diese Graminee nach Malta, Cypern, Kandia. Von dort gelangte sie im Jahre 1148 nach Sizilien. Von hier aus wurde sie (im ersten Drittel des 15. Jahrhunderts) von den Spaniern und Portugiesen nach den Azoren, Kanarischen Inseln und den Inseln des grünen Vorgebirges gebracht und hier mit Vorteil angebaut. Von diesen Inseln soll das Zuckerrohr zu Anfang des 16. Jahrhunderts nach den Westindischen Inseln und nach Südamerika verpflanzt worden sein.

Nach Griechenland wurde der indische Zucker wohl zur Zeit Alexanders des Großen eingeführt; bis zu den Kreuzzügen scheint der Zucker ausschließlich als Medikament benutzt worden zu sein.

Die Zuckerrübe war ursprünglich in Südeuropa zu Hause, wurde von den Spaniern nach den Niederlanden verpflanzt und hat von hier aus nach Deutschland Verbreitung gefunden. Die Ent-

deckung des Rohrzuckers in der Runkelrübe verdankt man dem Berliner Apotheker Andreas Sigismund Marggraf (1747), jedoch war es dem Professor der Chemie und Bergkommissar Lampadius vorbehalten, die erste Runkelrübenzuckerfabrik anzulegen. Acharad stellte 1798 auf dem Gute Kunern in Schlesien den ersten Rübenzucker fabrikmäßig dar.

**Gewinnung.** Obgleich eine ganze Anzahl von Pflanzen Saccharose (Rübenzucker, Rohrzucker) in nicht unbedeutlicher Menge enthält, so kommen für dessen Gewinnung eigentlich nur das Zuckerrohr und die Zuckerrübe in Betracht.

a) Aus Zuckerrohr. Das gelbe, reife Zuckerrohr wird an der Wurzel abgeschnitten, in 1 m lange Stücke zerschnitten, zwischen Walzen ausgepreßt und der Saft, der 17—20 Prozent Zucker enthält, mit etwas Kalkmilch behufs Abstumpfung der vorhandenen organischen Säuren versetzt, unter Aufkochen abgeschäumt und bis zum Kristallisationspunkte eingedickt. Als Brennmaterial hierbei verbraucht man an vielen Orten die Preßrückstände, die oft noch 30 Prozent Saft, also gegen 6 Prozent Zucker, enthalten. Es wird etwa nur die Hälfte des Zuckers in kristallisiertem Zustande gewonnen.

b) Aus Zuckerrüben. Die Zuckerrüben enthalten außer Holzfaser, Eiweißstoffen, organischen Basen, anorganischen Salzen, Wasser usw. etwa 12—16 Prozent Saccharose. Zu ihrer Gewinnung werden die gereinigten Rüben zunächst zerkleinert. Die Zerkleinerung geschieht durch Reiben oder Zerquetschen zwischen Walzen. Aus dem auf diese Weise gewonnenen Brei wird der Saft der Rüben durch Pressen oder Zentrifugieren gewonnen. Bei einem anderen Verfahren werden die Rüben in Schnitzelform gebracht und diese „Rübenschnitzel“ systematisch mit Wasser ausgelaugt (Diffusion).

Der nach dem einen oder anderen Verfahren erhaltene Rübensaft enthält außer Zucker besonders noch anorganische Salze, Eiweißstoffe und freie organische Säuren (die invertierend auf den Rohrzucker wirken würden). Zur Reinigung werden 100 T. Rübensaft mit etwa 1 T. Ätzkalk in Form von Kalkmilch versetzt und durch Dampf auf ungefähr 85° erhitzt. Hierdurch werden die Eiweißstoffe zum größten Teile koaguliert, die vorhandenen organischen Säuren neutralisiert, außerdem ein Teil der überhaupt vorhandenen Säuren (Phosphorsäure, Oxalsäure, Zitronensäure), ebenso ein Teil der Basen (Eisenoxyd, Magnesiumoxyd) völlig oder doch zum größten Teile gefällt („Scheidung“). Die entstehenden Niederschläge reißen ferner die färbenden Anteile des Rübensaftes zum größten Teile mit nieder, so daß durch die „Scheidung“ schon eine wesentlich reinere Zuckerlösung verbleibt. Da hierbei ein Überschuß von Kalkmilch angewendet werden muß, so enthält der geklärte Saft nicht unbedeutliche Mengen von Kalk in Form von Kalziummonosaccharat. Man zerlegt es durch Einleiten von Kohlensäure („Saturation“) in die Flüssigkeit, worauf Kalziumkarbonat niederfällt und ein Teil der färbenden Anteile mit eingeschlossen wird. Der hierauf durch Filterpressen filtrierte Saft heißt „Dünnsaft“. Er wird zunächst durch Filtrieren über Knochenkohle entfärbt, darauf in Vakuumapparaten bis zu einer gewissen Konzentration eingedampft („Dicksaft“), nochmals durch Filtrieren über Knochenkohle („Klärsele“) entfärbt und bis zur Kristallisation in Vakuumapparaten eingedampft. Nach neueren Verfahren ist auch die kostspielige Kohlefiltration überflüssig geworden. — Durch Zentrifugieren trennt man die Zuckerkristalle von der Melasse, d. h. den nicht kristallisierenden Anteilen. Aus der Melasse werden durch verschiedene Verfahren noch erhebliche Mengen kristallisierenden Zuckers gewonnen. Beim Strontian-Verfahren wird die Melasse durch Kochen mit Strontiumhydroxyd zunächst in unlösliches Strontiumbisaccharat verwandelt, dieses durch geeignete Behandlung in lösliches Monosaccharat übergeführt und aus seiner Lösung das Strontium als Karbonat gefällt.

In der Regel arbeiten die Zuckerfabriken nur auf Gewinnung von Rohrzucker; die weitere Reinigung erfolgt in den „Zuckerraffinerien“. Die Reinigung (das Raffinieren) besteht im wesentlichen darin, daß der Zucker wieder in Wasser gelöst, die Lösung durch Knochenkohle entfärbt und zur Kristallisation in Vakuumapparaten eingedampft wird.

**Handelssorten.** Je nach dem Grade der Reinheit führen die im Handel befindlichen Zuckersorten verschiedene Namen:

Raffinade ist der mit besonderer Sorgfalt aus Rohrzucker durch Wiederauflösen, Entfärben und Eindampfen erhaltene Zucker. Der schließlich erhaltene Kristallbrei wird in Zuckerrhutformen eingefüllt. Nach dem Erstarren läßt man die Mutterlauge abfließen und gießt auf die Zuckermasse eine gesättigte Lösung von reinem Zucker („Deckverfahren“), die allmählich durch die Kristallmasse durchsickert und die gefärbte Mutterlauge verdrängt. Zugleich wird die Kristallmasse dadurch dichter, daß während des Deckens Wasser verdampft und der auskristallisierende Zucker die Zwischenräume ausfüllt.



**Kristallzucker** ist der aus besonders reinen Dicksäften (Klärse) in Kristallen sich abscheidende, durch Zentrifugen abgeschleuderte und hierauf getrocknete Zucker.

**Melis** ist der in einer Operation (also ohne vorherige Abscheidung des Rohzuckers) gewonnene Zucker. Er enthält noch verhältnismäßig viel Melasse und riecht wenig angenehm. Zur Verdeckung der gelblichen Färbung wird er gebläut, in der Regel mit Ultramarin. Unter **Melis** verstehen die Raffinerien auch ihre zweiten Produkte.

**Farinzucker** werden die letzten Nachprodukte der Zuckerraffinerien genannt. Gegenwärtig gewinnt man ihn auch, indem man Rohzucker mit reiner Zuckerlösung auswäscht und auf der Zentrifuge ausschleudert.

Für den pharmazeutischen Gebrauch eignen sich ausschließlich die besten Sorten von Raffinade und Kristallzucker, die frei von Melassteilen, Farbstoffen und anorganischen Salzen, daher wenig hygroskopisch sind. Zur Darstellung von Zuckerpulver benutzt man Raffinade in Hutform, zum Kochen von Säften können auch gute Sorten Kristallzucker verwendet werden. Unter Raffinade zum pharmazeutischen Gebrauche ist stets ungeblaute Raffinade zu verstehen.

**Eigenschaften.** Der reine Rohrzucker kristallisiert aus der wässrigen Lösung in durchsichtigen, harten, monoklinen Prismen, die zwischen den Zähnen knirschen und beim Zerschlagen im Dunklen ein bläuliches Licht ausstrahlen. Sein spez. Gewicht ist bei  $3,9^{\circ} = 1,593$ .

Der Zucker ist leicht löslich in Wasser, in absolutem Weingeist so gut wie unlöslich, in verdünntem Weingeist je nach dessen Gehalt an Wasser leichter löslich. Die gesättigte wässrige Lösung enthält in 100 T.:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	
	65,0	65,6	67,0	69,8	75,8	82,7	T. Zucker.

Über  $50^{\circ}$  hinaus nimmt die Löslichkeit rasch zu, so daß der Zucker von siedendem Wasser in jedem Verhältnisse gelöst wird. Die wässrige Lösung schmeckt rein süß, ist gegen Lackmus neutral und reduziert weder Fehlingsche Lösung, noch Wismutsalze in alkalischer Flüssigkeit. Sie dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Die spez. Rechtsdrehung des Rohrzuckers  $[\alpha]$  ist bei Natriumlicht D und  $20^{\circ}$   $[\alpha]_{D}^{20} = +66,5^{\circ}$ . Rohrzucker schmilzt bei  $160^{\circ}$  und erstarrt dann beim Abkühlen zu einer amorphen glasigen Masse (Gerstenzucker), die nach längerer Aufbewahrung kristallinisch und infolgedessen undurchsichtig wird. — Einige Zeitlang nur wenige Grade über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verwandelt er sich ohne Gewichtsverlust in ein Gemisch gleicher Moleküle Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$  und Lävulosan  $C_6H_{10}O_5$  (ein Anhydrid der Lävulose).

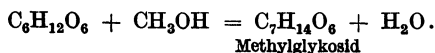
Beim Erhitzen auf  $190$ — $200^{\circ}$  bläht sich der Zucker stark auf und geht in eine hygroskopische, nicht mehr süß, sondern bitter schmeckende Masse, Karamel, über, deren wässrige oder weingeistige Lösung unter dem Namen „Zuckerkouleur“ (*Tinctura Sacchari tostii*) zum Färben von Nahrungs- und Genußmitteln Verwendung findet. Bei noch höherer Erhitzung entsteht eine glänzende, äußerst schwer verbrennliche Kohle (Zuckerkohle).

Rohrzucker an sich ist nicht direkt gärfähig. Wirken jedoch auf die wässrige Lösung verdünnte Säuren oder gewisse Fermente (Diastase, Invertin der Hefe), so wird der Rohrzucker in ein äquimolares Gemisch von Glykose und Fruktose gespalten. Während der Rohrzucker selbst stark rechts dreht, ist ein Gemenge dieser beiden Monosaccharide links drehend, da die Fruktose stärker links dreht als die gleiche Menge Glykose rechts. Bei der Spaltung wird die Drehungsrichtung also geändert. Wegen dieser Umkehr des Drehungsvermögens nach der entgegengesetzten Richtung wird die Reaktion als Inversion bezeichnet, eine Benennung, die auch für die Hydrolyse anderer Biosen und Polyosen angewandt wird. Das Reaktionsprodukt heißt Invertzucker. Beim Rohrzucker findet man die charakteristischen Reaktionen der Monosen nicht wieder. Er reduziert alkalische Kupferlösung nicht, wird durch Kali nicht braun gefärbt und bildet kein Osazon. Man darf hieraus schließen, daß freie Karbonylgruppen nicht vorhanden sind, sondern daß vielmehr die beiden Karbonyle zur Bindung der beiden Monosen in Reaktion getreten sind. Eine solche Bindung zweier Monosen wird Dikarbonylbindung genannt; man stellt sie dar durch das Zeichen  $\langle O \rangle$ . Rohrzucker ist dann:

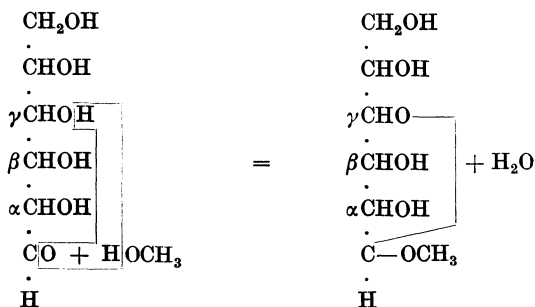


In die Art der Mono- und Dikarbonylbindung hat man durch die Entdeckung, daß sich Alkohole mit Monosen unter Wasseraustritt zu vereinigen vermögen, Einsicht gewonnen. Die so entstehenden Stoffe bezeichnet man als Glykoside, da sie viel Analogie mit den in der Natur vorkommenden Glykosiden zeigen. Sie sind Stoffe, die beim Kochen mit verdünnten

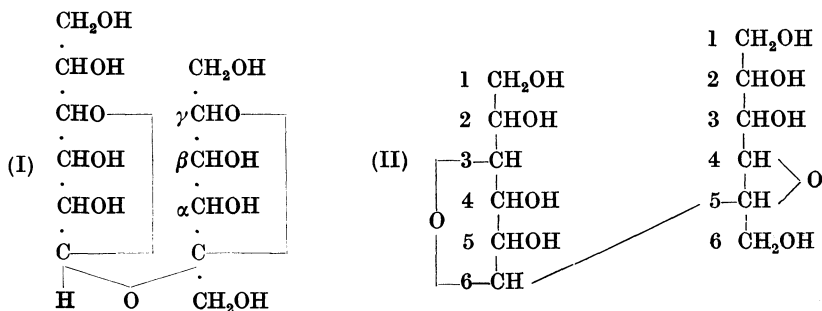
Säuren Glykose liefern neben einem oder mehreren Spaltprodukten verschiedener Art. Die künstlichen Glykoside entstehen aus einem Molekül Alkohol und Monose:



E. Fischer, der Entdecker dieser Verbindungen, legt ihnen eine Struktur bei, die derjenigen der Azetale analog ist. Da bei der Glykosidbildung nur ein Molekül Alkohol auf die Aldose einwirkt, fungiert diese selbst mit einer Hydroxylgruppe wie ein zweites Alkoholmolekül:



Die Dikarbonylbindung kann man sich nun analog der Glykosidbindung vorstellen. Für Saccharose, in der Fruktose und Glykose durch Karbonylbindung verbunden sind, gelangt man dann zu der Struktur (I). Neben dieser von E. Fischer aufgestellten Formel ist von Haworth und Law (s. H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Auflage, Verlag Julius Springer, Berlin 1923) eine andere (II) diskutiert worden, die sich von (I) durch die Äthylenoxyd-Brücke im Fruktoseteil der Molekel unterscheidet.



Durch Erhitzen der Saccharose mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entsteht Lävulinsäure ( $\beta$ -Azetyl-Propionsäure)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$  neben humusartigen Substanzen. Durch Erhitzen mit Salpetersäure entstehen Zuckersäure, inaktive Weinsäure und Oxalsäure, beim Destillieren mit  $\text{MnO}_2$  und verdünnter Schwefelsäure gehen Ameisensäure und Furfurol  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$  über. Durch konzentrierte Kalilauge wird Rohrzucker erst beim Erhitzen, Traubenzucker schon in der Kälte braun gefärbt. Rohrzucker vereinigt sich mit verschiedenen Oxyden und Hydroxyden der Metalle zu Verbindungen, die „Saccharate“ genannt werden.

**Prüfung.** Die Prüfung erstreckt sich auf fremde Beimengungen und Farbstoffe, Dextrin, freie Säure, Schwermetallsalze, Kalziumsalze, Chloride, Sulfate sowie Invertzucker und andere reduzierende Stoffe. Bei der letzten Prüfung mittels Fehlingscher Lösung ist nur eine sofort auftretende gelbe oder rötliche Ausscheidung für die Gegenwart reduzierender Stoffe beweisend; längeres Kochen ist zu vermeiden.

**Quantitative Bestimmung der Saccharose.** Für die Praxis ist es von großer Wichtigkeit, den Gehalt einer Zuckerlösung an Saccharose schnell und quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck benützt man fast ausschließlich das Polarimeter und zwar deshalb, weil Zucker ein starkes Drehungsvermögen besitzt:  $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$ . Eine geringe Menge verursacht also eine noch gut wahrnehmbare Rechtsdrehung. Das Drehungsvermögen von Zuckerlösungen ist von der Temperatur wenig abhängig und praktisch proportional der Konzentration. Das polarimetrische Verfahren setzt voraus, daß keine anderen optisch aktiven Stoffe in der Zuckerlösung anwesend sind. Ist dies der Fall, so müssen sie vorher entfernt werden, oder es muß

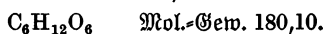
die Größe der Drehung in Rechnung gezogen werden. Bei der Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben tut man das erste, indem man in der zu untersuchenden Lösung die neben Saccharose vorhandenen, ebenfalls drehenden Eiweißstoffe mit Bleiessig fällt und filtriert. Ist neben Saccharose noch eine andere Zuckerart in Lösung, so wird man am besten den zweiten Weg einschlagen. Hat man z. B. noch Glykose in der Lösung, so bestimmt man zuerst die Drehung der gegebenen Lösung; sie wird rechts drehen. Wird sie dann invertiert, so wird die Rechtsdrehung vermindert oder sogar in Linksdrehung übergehen, da Invertzucker links dreht. Ist weiter die Drehungsrichtung bekannt, die eine Lösung von Invertzucker zeigt, die aus einer Saccharose-lösung von bekanntem Gehalt hergestellt ist, so läßt sich aus diesen beiden Beobachtungen der Gehalt an Glykose und Saccharose durch eine einfache Rechnung ableiten.

**Aufbewahrung, Pulverung.** Man bewahre den Stückzucker in Kästen oder Fässern aus Holz an einem trockenen Orte auf. — Um Zuckerpulver zu bereiten, trockne man den in Stücke geschlagenen Zucker zunächst bei 60—70° und stoße ihn dann in einem erwärmten Mörser. Das durch Sieb Nr. 6 geschlagene Pulver ist nachzutrocknen und hierauf in gut verschließbare Gefäße aus Glas oder Weißblech zu füllen.

**Calcaria saccharata.** Zuckerkalk. 100 g Kalkhydrat, 300 g Zucker und 1200 g Wasser werden in eine gut zu verkorkende Flasche gebracht und unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen. Das Filtrat wird zur Sirupkonsistenz eingedampft und auf Glasplatten eingetrocknet. Zuckerkalk wird namentlich als Antidot bei Vergiftungen durch Säuren benutzt.

## Saccharum amylaceum — Traubenzucker.

**Syn.:** Dextrose, Glykose, Glukose, Stärkezucker, Krümmelzucker, d-Traubenzucker, Rechts- (+) Traubenzucker, Harnzucker.



Weiß, geruchlose Kristalle oder weißes, geruchloses Pulver von süßem Geschmack. Traubenzucker löst sich in etwa 1,5 Teilen Wasser.

Die wässrige Lösung dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Für eine 10prozentige, mit 1 Tropfen Ammoniafflüßigkeit versetzte wässrige Lösung des bei 105° getrockneten Traubenzuckers ist  $[\alpha]_D^{20} = +52,5^\circ$ .

Beim Erhitzen der wässrigen Lösung (1 + 19) mit alkalischer Kupfertartratlösung bis zum einmaligen Aufkochen entsteht ein roter Niederschlag.

Die wässrige Lösung (1 + 19) sowie die unter gelindem Erwärmen bereitete weingeistige Lösung (1 + 49) müssen klar und farblos sein; die wässrige Lösung darf Lackmuspapier nicht verändern (Alkalien, freie Säuren). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf weder nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure), noch durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch nach Zusatz von Ammoniafflüßigkeit durch Ammoniumoxalatlösung (Kalziumsalze) verändert werden. Die unter Kühlung bereitete Lösung von 1 g Traubenzucker in 15 ccm Schwefelsäure darf bei einer Temperatur von 10° bis 15° innerhalb einer Viertelstunde höchstens gelb gefärbt werden (Zucker).

0,2 g Traubenzucker dürfen durch Trocknen bei 105° höchstens 0,002 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

*Neu aufgenommen.*

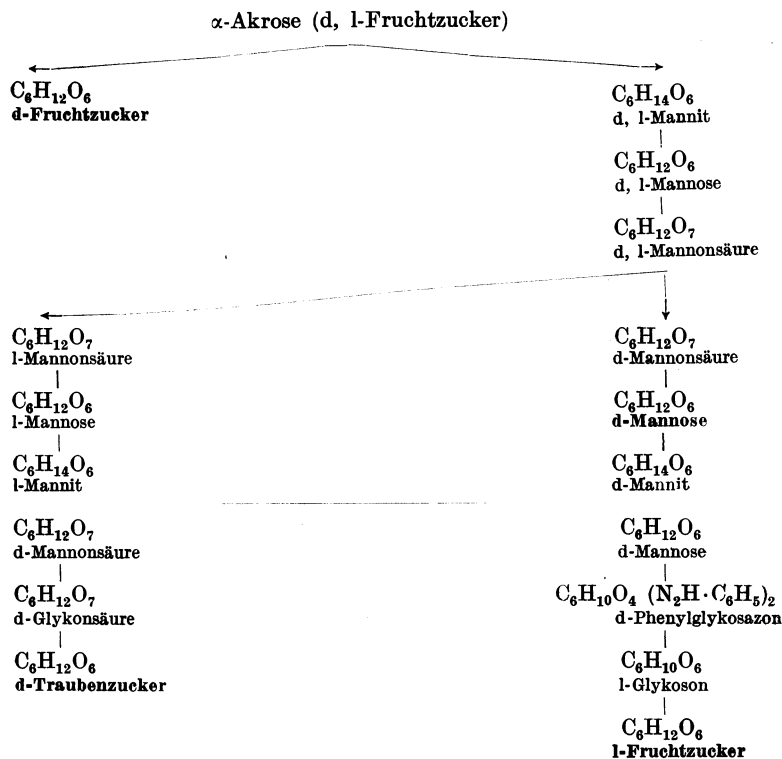
**Geschichtliches.** Lowitz erkannte zuerst (1792), daß der in dem Traubensaft und in dem Honig enthaltene Zucker verschieden ist von dem Rohrzucker. Die Darstellung des Traubenzuckers aus Stärkemehl lehrte Kirchoff im Jahre 1811.

**Vorkommen.** Der Traubenzucker findet sich in der Natur weit verbreitet, meist begleitet von Fruchtzucker, so in den süßen Früchten, den Kirschen, Feigen, Trauben, Pflaumen, Johannisbeeren usw., ferner als Hauptbestandteil des Honigs. In geringer Menge ist er im Blut und in den Körpersäften vieler Tiere vorhanden, im pathologischen Harn bei Diabetes mellitus bis zu 10 Prozent. Auch im normalen Harn kommen neben sehr geringen Mengen von Pentosen Spuren von Traubenzucker (nach Baisch 0,003 bis 0,009 Prozent) vor. Ebenso enthält das Hühnerei Traubenzucker.

**Bildung.** Der Traubenzucker ist ein Bestandteil des durch Inversion des Rohrzuckers gebildeten Invertzuckers und entsteht bei der Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Fermenten auf Kohlehydrate der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . Er tritt ferner auf als das Spaltungsprodukt zahlreicher, besonders im Pflanzenreich vorkommender Verbindungen. So haben

die Glykoside ihren Namen daher, daß Traubenzucker unter den Spaltprodukten vieler von ihnen aufgefunden wurde.

**Synthese des Traubenzuckers (E. Fischer).** Die Synthese des Trauben- und Fruchtzuckers ist E. Fischer gelungen. Aus Glycerin bzw. Akrolein stellte er Akrose her. Zur Isolierung der für die Synthese des Traubenzuckers erforderlichen  $\alpha$ -Akrose werden die Reaktionsprodukte durch Erwärmen mit überschüssigem essigsäuren Phenylhydrazin in das schwer lösliche  $\alpha$ -Akrosazon übergeführt, dieses wird dann durch Erwärmen mit Salzsäure in  $\alpha$ -Akrosan verwandelt und hieraus durch Reduktion reine  $\alpha$ -Akrose  $C_6H_{12}O_6$  regeneriert. Die Umwandlung dieser  $\alpha$ -Akrose in Trauben- und Fruchtzucker erfolgt durch nachstehende Reaktionen:



**Darstellung.** 1. Im großen. Die technische Gewinnung des Stärkezuckers gründet sich auf die Tatsache, daß Stärke mit Säuren erwärmt mehr oder weniger vollständig in Traubenzucker übergeführt werden kann. Während aber z. B. Rohrzucker durch die Einwirkung von Säuren glatt in ein Gemenge gleicher Teile Glykose und Fruktose gespalten wird, oder Milchwasser in Galaktose und Glykose, ist die Umwandlung von Stärke in Zucker viel verwickelter, da neben Glykose noch eine Reihe dextrinartiger Zwischenprodukte entstehen und durch unvorsichtiges Erhitzen leicht Reversionsprodukte der Glykose sich bilden können. Voraussetzung für die Gewinnung eines technisch reinen Stärkezuckers ist die einwandfreie Beschaffenheit der Rohstoffe. Je reiner die zur Anwendung gelangende Stärke ist, um so besser werden die Endprodukte sein. Die Rohstoffe, aus denen die Stärke zur Stärkezuckerfabrikation technisch gewonnen wird, in Deutschland die Kartoffel, in Amerika der Mais, enthalten bekanntlich neben der Stärke noch verschiedene andere Stoffe, wie Fett, Eiweißstoffe, Pektinstoffe, Pflanzensäuren usw., welche, sofern sie nicht vorher beseitigt wurden, durch die Einwirkung von Säure und Hitze zersetzt werden und die Endprodukte hinsichtlich des Aussehens, Geruchs und Geschmacks mehr oder weniger nachteilig beeinflussen können. Die Stärke wird in der Regel als feuchte Stärke verarbeitet und gelangt dort, wo die Stärkezuckerfabrikation mit der Stärkegewinnung Hand in Hand geht, in Form von Stärkemilch von 15–20° Bé (1° Bé) = 20 g wasserfreie Stärke in 1 Liter) zur Verarbeitung.

Die Gewinnung von Stärkezucker zerfällt in folgende Einzeloperationen: Die Herstellung des Dünnsaftes, das Abstumpfen der Säure, die Filtration, das Eindampfen und Reinigen des

Saftes, das Verkochen des Dicksaftes und die Behandlung der Füllmasse. Die Umwandlung der Stärke in Zucker geschieht jetzt im allgemeinen in großen kupfernen Druckgefäßen mit überhitztem Dampf. Die Druckgefäße, sogenannte Konverter, stellen im Prinzip große Autoklaven dar, von denen oft mehrere in stehender oder liegender Form miteinander verbunden sind. Der Druck, bei dem gearbeitet wird, beträgt bis zu 3 Atmosphären. Als Säure wird im allgemeinen Schwefelsäure verwendet. Die Menge der Schwefelsäure beträgt in der Regel 3—4 Prozent auf trockene Stärke bezogen. Das zur Verdünnung der Schwefelsäure und zur Bereitung der Stärkemilch dienende Wasser muß den Anforderungen entsprechen, die man an ein gutes Trink- oder Brauwasser stellt. Zur Gewinnung des Stärkezuckers erhitzt man in dem Konverter die etwa 50fach verdünnte Schwefelsäure zum Sieden und läßt die Stärkemilch in kleinen Portionen so zufließen, daß die Flüssigkeit dauernd siedet. Den Kochprozeß verfolgt man mit Hilfe der Jodprobe, wobei zu beachten ist, daß Jodlösung durch Amylodextrine violett, durch Erythrodextrine rot und durch Achroodextrine gelb gefärbt wird. Man verfährt in der Weise, daß man von Zeit zu Zeit aus den an dem Konverter vorhandenen Abfließhähnen etwas Saft abläßt und nach dem Abkühlen einige Tropfen Jodlösung hinzufügt. Wird die Jodlösung nicht mehr verändert, so ist dies noch kein Beweis dafür, daß alle Dextrine verzuckert sind. Zur weiteren Prüfung stellt man die Alkoholprobe an, indem man eine Probe mit der 8 bis 10fachen Menge Alkohol versetzt und umschüttelt. Entsteht kein Niederschlag oder keine Trübung, so sind die Dextrine der Hauptmenge nach verzuckert. Der fertig gekochte Dünnsaft stellt eine hell- bis dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit dar, die in der Trockensubstanz 92—97 Prozent Traubenzucker enthält. Zur Neutralisation des Saftes wird er aus dem Konverter in sogenannte Neutralisationsbottiche abgelassen, in denen er mit gepulvertem Kalziumkarbonat (Marmor, Kreide) bis zur Neutralisation verrührt wird. Das Ende der Reaktion erkennt man, wenn das Schäumen nachgelassen hat, durch Titration mit Methylorange. Nach beendeter Neutralisation wird der Saft unter Anwendung angeheizter Filterpressen von Kalziumsulfat und Schlamm befreit. Der vom Filter ablaufende Dünnsaft enthält noch Kalziumsulfat und ist durch färbende Bestandteile verunreinigt. Zur Beseitigung der Verunreinigungen wird der Dünnsaft in Vakuumapparaten auf 28—33° Bé konzentriert, wobei sich Kalziumsulfat ausscheidet, und dann unter Anwendung von Knochenkohle filtriert. Der filtrierte und gereinigte Saft wird dann in Vakuumapparaten bis auf 40—46° Bé eingedampft. Da die Stärke-zuckerlösungen sich nicht auf „Korn“ einkochen lassen, d. h. nicht kristallisieren, so läßt man den Saft in Holz- oder Eisenkästen von 25—50 kg Inhalt erkalten, wobei er zu einem Brei von Glykosekristallen, vermischt mit den unkristallisierten Bestandteilen des Saftes, erstarrt. Dieser sogenannte Kistenzucker ist je nach der Menge der in ihm enthaltenen Dextrine von fester oder butterähnlicher Konsistenz. Reinen kristallinen Stärkezucker erhält man, wenn man in den Saft Kristalle von Glykose einrührt (Verfahren von E. Behr) und den Saft mehrere Tage bei 30—35° stehen läßt, wonach die Formen ganz mit Kristallen angefüllt sind. Zur Trennung der Kristalle von der Melasse dient wie bei der Rübenzuckergewinnung die Zentrifuge. Nach diesem Vorgang werden in Amerika bedeutende Mengen Glykoseanhydrid bereitet. Die Fabrikation unterscheidet sich dort im wesentlichen nicht von dem in Deutschland gebräuchlichen Verfahren. Der Zucker wird je nach Wunsch der Verbraucher in Fässern, Kisten oder Pfannen eingefüllt. Im letzten Falle wird er in Form von Kuchen oder Stücken in den Handel gebracht. Vor dem Einfüllen in Pfannen wird der Sirup mit 1 Prozent „Saat“ versetzt und gut gerührt. Als Saat dient guter, reiner, harter, feingeschabter Zucker aus einer früheren Partie. Durch Zugabe der Saat wird der Sirup zur Kristallisation angeregt und innerhalb 3 Tagen hart und fest. Die harten Zuckerblöcke werden aus den Pfannen geschlagen und auf geschabten Traubenzucker verarbeitet. Durch die Entdeckung von Behr, daß man Traubenzuckeranhydrid in schön kristallisierter Form aus wässriger Lösung erhalten kann, wenn man Anhydridkristalle einträgt, wurde der geschabte Zucker verdrängt und der Anhydridzucker bevorzugt.

2. Im kleinen. Zur Darstellung des reinen Traubenzuckers im kleinen bedient man sich gewöhnlich des Honigs oder des reinen Rohrzuckers.

a) aus Honig. Körnig kristallinischer Honig wird mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichtes kalten Alkohols angerieben, die Masse nach dem Abtropfen oder Absaugen auf porösen Tonplatten gepreßt, der Rückstand von neuem mit wenig Alkohol angerieben, dann abfiltriert und mit Alkohol zur vollständigen Entfernung des in Alkohol leicht löslichen Fruchtzuckers wiederholt ausgewaschen. Der schließlich verbleibende Rückstand wird durch Umkristallisieren aus Methylalkohol, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle, weiter gereinigt. Der auf diese Weise gewonnene Traubenzucker ist wasserfrei.

b) aus Rohrzucker. Um chemisch reinen Traubenzucker in etwas größerer Menge aus

Rohrzucker darzustellen, bereitet man sich nach F. Soxhlet zunächst eine kleine Menge davon, die dazu bestimmt ist, bei der Darstellung der Hauptmasse die Kristallisation rasch einzuleiten. Zu diesem Zwecke versetzt man 500 ccm 90prozentigen Alkohols mit 20 ccm rauchender Salzsäure, erwärmt das Gemisch auf 45° und trägt in 4—5 Portionen 160 g gepulverten reinen Rohrzucker ein. In etwa 2 Stunden ist bei fleißigem Rühren der eingetragene Rohrzucker gelöst und in Invertzucker verwandelt. Zeigen sich nach 6—8tägigem Stehen die ersten Kristalle, so schüttelt man die Lösung öfter um und erzielt so nach weiteren 1—2 Tagen eine große Menge feinpulvrigen Traubenzuckers, der nach dem Absaugen, Abpressen und Trocknen zur Erzeugung von Kristallen bei den weiteren Darstellungen dient. Ist man bereits im Besitze einer kleinen Menge kristallisierten wasserfreien Traubenzuckers — durch Trocknen entwässerter Traubenzucker ist hierzu nicht geeignet —, so fällt die beschriebene Operation weg, und man kann sofort zur Darstellung der Hauptmenge schreiten. Zu diesem Zwecke erwärmt man im Wasserbad 1,2 Liter Alkohol von 90 Prozent und 48 ccm rauchender Salzsäure auf 45° und trägt unter häufigem Umrühren 400 g gepulverten Rohrzucker ein. Nach 2stündigem Erhitzen auf 45—50° ist der Zucker gelöst und invertiert. Nach dem Erkalten trägt man etwas von dem früher bereiteten wasserfreien Traubenzucker in die Flüssigkeit ein, rührt öfters um, saugt die nach 2tägigem Stehen ausgeschiedenen feinen Kristalle ab, wäscht sie mit kleinen Mengen starken Alkohols nach und trocknet sie schließlich bei gelinder Wärme. Der auf diese Weise erhaltene wasserfreie Traubenzucker kann durch Umkristallisation aus siedendem Alkohol noch weiter gereinigt werden.

Um aus wasserfreiem Traubenzucker kristallwasserhaltigen zu erzeugen, schmilzt man ihn mit 12 Prozent Wasser auf dem Wasserbad, überläßt die Masse der Kristallisation und trocknet die erhaltenen Kristalle über Schwefelsäure.

**Eigenschaften.** Der Traubenzucker ist der Hauptvertreter der Aldehydzucker. Kristallwasserhaltig,  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ , bildet er eine weiße, wenig harte, körnig-kristallinische oder warzenförmige Masse. Wasserfrei kristallisiert er in kleinen, durchsichtigen, zu dichten harten Warzen vereinigten rhombischen Prismen. Als Pulver auf die Zunge gebracht, zeigt er einen etwas mehligten und weniger süßen Geschmack als Rohrzucker.

100 T. Wasser von 15° lösen 100 T.  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ , 100 T. Alkohol von 85 Prozent lösen bei 17° 2 T.  $C_6H_{12}O_6$ , bei Siedehitze 21,7 T. (Anthon). Aus dieser Lösung scheidet sich der Traubenzucker wieder kristallwasserhaltig ab, wogegen er aus einer heißgesättigten Lösung in absolutem Alkohol oder Methylalkohol wasserfrei zur Ausscheidung gelangt. Auch aus sehr konzentrierten, nur 12—15 Prozent Wasser enthaltenden Lösungen kristallisiert bei 30—35° wasserfreier Traubenzucker. Die wässrige Lösung des Traubenzuckers zeigt die Erscheinung der Biotrotation, d. h. eine frisch bereitete Lösung lenkt den polarisierten Lichtstrahl nahezu doppelt so stark nach rechts ab als nach längerem Stehen oder nach dem Aufkochen. Das spezifische Drehungsvermögen ist bei einer frisch und kalt bereiteten Lösung für die ohne Schmelzung entwässerte Verbindung  $C_6H_{12}O_6$ : und für das Natriumlicht:  $[\alpha]_D = +104^\circ$ , für das Hydrat  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ :  $[\alpha]_D = +90—96^\circ$ . Beim Stehen, schneller beim Kochen, nimmt das Drehungsvermögen der Traubenzuckerlösung infolge Bildung von  $\beta$ -Glukose ab, bis es nach Verlauf von 24 Stunden bei 20° für das Anhydrid in etwa 10prozentiger Lösung nur noch  $[\alpha]_D = +52,5^\circ$  beträgt.

Die Biotrotation des Traubenzuckers beruht auf der Existenz zweier stereoisomerer, leicht ineinander umwandelbarer Glykosen, einer anfänglich vorhandenen, stärker drehenden  $\alpha$ -Glykose und einer sich erst allmählich bildenden schwächer drehenden  $\beta$ -Glykose, die sich in Lösung schließlich in einem Gleichgewichtszustand befinden.

Der kristallisierte Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$  erweicht beim raschen Erhitzen schon bei etwa 60° und schmilzt bei etwa 86°. Bei 100° verliert er sein Kristallwasser und bildet dann eine amorphe, hygroscopische Masse, die sich an der Luft allmählich wieder in den kristallinischen Zustand verwandelt. Bei langsamer Erhitzung, namentlich in einem trockenen Luftstrom, gibt der Traubenzucker sein Kristallwasser ab, ohne vorher zu schmelzen. Der wasserfrei kristallisierte Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$  schmilzt erst bei 144—146°. Durch längeres Erhitzen auf 160—170° geht er durch Wasserabgabe in eine amorphe, bitterlich schmeckende Masse, das Glykosan  $C_6H_{10}O_5$ , über, die jedoch durch Kochen mit verdünnten Säuren wieder in Traubenzucker verwandelt wird. Bei noch höherer Temperatur liefert er durch weitere Wasserabgabe eine braune, bitter schmeckende Masse, den Karamel.

Durch wenig Kalilauge (20 g Traubenzucker, 500 ccm Wasser, 10 ccm Normal-Kalilauge) wird der Traubenzucker bei 63° innerhalb von 1—2 Stunden in Fruchtzucker, Mannose und Glukose verwandelt. Ähnlich verhält sich Ätzkalk.

Die Lösungen der edlen Metalle werden durch Traubenzucker infolge seines Aldehydcharakters, besonders in der Wärme, unter Abscheidung des betreffenden Metalls, reduziert. Aus alkalischer Kupferlösung scheidet der Traubenzucker langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, rotes Kuproxyd aus. Mit Natrium-, Kalzium- und Bariumoxyd verbindet sich der Traubenzucker zu Saccharaten, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind, z. B.  $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$ ,  $C_6H_{12}O_6 \cdot 2 BaO$ .

Wird Traubenzucker oder Glykosephenylhydrazon in wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt, so scheidet sich linksdrehendes Glykosazon in gelben Krystallen ab, die rasch erhitzt bei 204—205° schmelzen. Die gleiche Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf Fruchtzucker, Mannose, Rohrzucker, Glykosamin und Isoglykosamin. Durch Enzyme wird der Traubenzucker in konzentrierter Lösung in Disaccharide verwandelt.

Volumengewichtstafel wässriger Traubenzuckerlösungen bei 17,5° nach Salomon.

g $C_6H_{12}O_6$ in 100 ccm	Spez. Gewicht	g $C_6H_{12}O_6$ in 100 ccm	Spez. Gewicht	g $C_6H_{12}O_6$ in 100 ccm	Spez. Gewicht
5	1,0192	25	1,0946	45	1,1680
10	1,0381	30	1,1130	50	1,1863
15	1,0571	35	1,1310	55	1,2040
20	1,0762	40	1,1494	60	1,2218

**Prüfung.** Zur Erkennung des Traubenzuckers dient besonders das Osazon und die stark reduzierende Wirkung, die er auf alkalische Kupferlösung, auf Kupferazetatlösung und auf Basisch-Wismutnitrat in alkalischer Lösung ausübt (Nachweis im Harn). Traubenzucker soll farb- und geruchlos sein und einen rein süßen Geschmack besitzen. Er soll sich in etwa 1,5 T. Wasser lösen und eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +52,5^\circ$  besitzen; hierzu ist eine 10prozentige Lösung des bei 105° getrockneten Präparates, bei der die Mutarotation durch Zusatz von 1 Tropfen Ammoniakflüssigkeit aufgehoben wurde, zu verwenden.

Die Reinheitsprüfungen erstrecken sich auf die klare und farblose Löslichkeit in Wasser und erwärmtem Weingeist, auf Verunreinigungen mit Alkalien oder freien Säuren Schwermetallsalzen, Chloriden, Sulfaten, Kalziumsalzen sowie Zucker (Saccharose). Traubenzucker löst sich in kalter Schwefelsäure ohne Schwärzung unter Bildung von Glykose-Schwefelsäure bzw. Dextrin-Schwefelsäure. Schon bei gelinder Erwärmung findet jedoch Verkohlung statt. Traubenzucker darf durch Trocknen bei 105° höchstens 1 Prozent an Gewicht verlieren; der Verbrennungsrückstand darf höchstens 0,5 Prozent betragen.

**Anwendung.** Der Traubenzucker findet sowohl in fester Form wie auch als Stärkesyrup vielfache Verwendung. Die Hauptmengen dienen zum Gallisieren und Petiotisieren des Weines, als Malzsurrogat bei der Herstellung des Bieres, sowie in gebrannter Form (Karamel, Zuckerkouleur) zum Braunfärben von Bier, Wein, Branntwein usw. Kleinere Mengen finden an Stelle von Honig Verwendung zur Herstellung von Backwerken, Konfitüren, Bonbons, Tafelsenf usw. In der Medizin kommt Traubenzucker vor allen Dingen bei künstlicher Ernährung durch Klistiere oder Injektionen zur Anwendung. Auch bei der Behandlung der Zuckerkrankheit wird Traubenzucker vor allen Dingen bei Überdosierung des Insulins benutzt.

## Saccharum Lactis — Milchzucker.



Weiße, kristallinische Stücke oder weißes, kristallinisches Pulver. Milchzucker löst sich in etwa 6 Teilen Wasser von 20° und in 1 Teil siedendem Wasser; die Lösungen schmecken schwach süß. Die wässrige Lösung dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Für eine unter Erwärmen hergestellte 10prozentige, mit 1 Tropfen Ammoniakflüssigkeit verfezte wässrige Milchzuckerlösung ist  $[\alpha]_D^{20} = +52,5^\circ$ .

Werden 5 ccm der wässrigen Lösung (1 + 19) mit 5 ccm alkalischer Kupfertartratlösung bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt, so entsteht ein roter Niederschlag.

Die heiß hergestellte wässrige Lösung (1 + 1) muß klar und darf höchstens schwach gelblich gefärbt sein (fremde organische Stoffe). Die wässrige Lösung (1 + 19) darf Lackmuspapier (Alkalien, Säuren) kaum verändern und nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch

3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) nicht verändert werden. Die wässrige Lösung (1 + 19) darf nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrozyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisenalze). Wird eine Lösung von 1 g Milchzucker in 9 ccm Wasser nach Zusatz von 0,1 g Resorzin und 1 ccm Salzsäure 5 Minuten lang gekocht, so darf die Flüssigkeit nur eine gelbe, aber keine rote Färbung annehmen (Zucker). Wird die wässrige Lösung (1 + 9) mit 1 ccm Natronlauge und 1 Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt, so muß eine schwach blau, nicht aber violett gefärbte Lösung entstehen (Eiweißstoffe).

Milchzucker muß geruchlos sein.

2 g Milchzucker dürfen nach dem Verbrennen höchstens 0,005 g Rückstand hinterlassen.

Die Anforderungen an die Reinheit wurden erweitert. Die Prüfung auf Rohrzucker wurde geändert.

**Geschichtliches.** Der Milchzucker wurde aus der Milch zuerst von Fabrizio Bartoletti 1619 abgeschieden und durch Testi (1698) und Werloschnigg (1701) zum medizinischen Gebrauche empfohlen. Eigenschaften und Zusammensetzung wurden von Thenard, Gay-Lussac, Berzelius und von E. Fischer studiert.

**Vorkommen.** Der Milchzucker ist bisher nur mit Sicherheit in der Milch der Säugetiere (2 bis 5,5 Prozent), im Harn von Wöchnerinnen nach der Geburt sowie bei Milchstauung aufgefunden worden. Ob er auch im Pflanzenreich vorkommt, ist noch zweifelhaft.

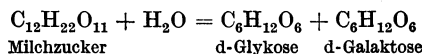
**Darstellung.** Die Milch der Säugetiere besteht außer Wasser im wesentlichen aus Fett, Kasein, Milchzucker und anorganischen Salzen. Die letzten drei Bestandteile sind in gelöstem Zustande vorhanden, das Fett befindet sich in sehr feiner, emulsionsartiger Verteilung. Wird die Milch mit Lab auf etwa 60° erwärmt, so wird das Kasein koaguliert, und dieses reißt dabei das Fett mit sich. Die hinterbleibende gelblichgrüne Flüssigkeit enthält den Milchzucker und die anorganischen Salze in Lösung.

Die Hauptmengen des Milchzuckers werden heute in den Molkereien bzw. Käsereien als Nebenprodukt der Käsefabrikation gewonnen.

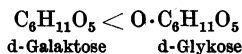
Die in Zentrifugen (Laval's Separatoren) entrahmte Milch wird mit Lab versetzt und auf 60° erwärmt. Man läßt von dem gebildeten Käse die Molken ablaufen und dampft sie in Vakuumapparaten bis zur Kristallisation ein. Das erhaltene Kristallmehl wird in Zentrifugen unter Waschen mit kaltem Wasser abgeschleudert. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in siedendem Wasser auf, entfärbt die Lösung durch Tierkohle und überläßt sie der Kristallisation. Man erhält entweder Kristallkrusten oder, durch Einhängen von Bindfäden oder Holzstäben, walzenförmige Kristallmassen.

**Eigenschaften.** Den Angaben des Arzneibuchs ist folgendes hinzuzufügen: Milchzucker schmeckt nicht so süß wie Rohrzucker; infolge der Härte seiner Kristalle hat er einen sandigen Beigeschmack und knirscht zwischen den Zähnen, weshalb er auch Sandzucker genannt wird. Beim Erhitzen auf 130° entweicht das Kristallwasser; bei 180° färbt sich der Milchzucker braun, indem er unter Austritt von Wasser in amorphen Laktokaramel  $C_{12}H_{20}O_{10}$  übergeht. Milchzucker bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien. Konzentrierte Schwefelsäure verändert ihn anfänglich nicht; allmählich aber, schneller beim Erhitzen, tritt Zersetzung unter Schwärzung ein (Unterschied von Rohrzucker). Bei der Reduktion entstehen Dulzit und Mannit, bei der Oxydation mit Salpetersäure wird Schleimsäure und Zuckersäure gebildet.

Durch Hydrolyse wird der Milchzucker in d-Galaktose und d-Glykose gespalten:



Er zeigt die Reaktionen der Monosaccharide: er reduziert alkalische Kupferlösung, bildet ein Osazon (Laktosazon) und läßt sich zu einer einbasischen Säure oxydieren. Aus diesen Eigenschaften sieht man, daß von den zwei Karbonylgruppen, die sich in den Molekeln der Glykose und Galaktose befinden, hier nur eine intakt geblieben ist. Hierfür spricht die Bildung des Osazons mit zwei, statt mit vier Molekeln Phenylhydrazin und die Oxydation zur einbasischen statt zur zweibasischen Säure. Die Bindung zwischen den Molekeln der d-Glykose und d-Galaktose muß also in der Weise zustande gekommen sein, daß dabei nur der Karbonylsauerstoff von einer Molekel in Reaktion getreten ist. Diese Art der Bindung zwischen zwei Monosen wird Monokarbonylbindung genannt. Bezeichnet man sie durch das Zeichen  $\llcorner$  und ein reaktionsfähiges Karbonyl in einer Molekel durch  $\llcorner$ , so kann man den Milchzucker durch folgendes Schema ausdrücken:





Die freie Karbonylgruppe ist die der d-Glykose; denn bei der Oxydation mittels Bromwasser entsteht aus Milchzucker Laktobionsäure, die bei der Hydrolyse in d-Galaktose und in d-Glykonsäure gespalten wird.

Milchzucker wird von reiner Hefe nicht in Gärung versetzt, wohl aber von gewissen Spaltpilzen, wobei sich neben Alkohol auch Milchsäure (hierauf beruht die Bereitung von Kumys und Kefir) bildet.

Hierauf gründet sich ein von Anselmino vorgeschlagenes Verfahren, um die Verfälschung von Milchzucker durch Rohrzucker nachzuweisen. Die mit 0,2 g frischer Preßhefe versetzte Lösung von Milchzucker (1 + 9) darf bei 20—30° innerhalb zweier Tage keine Entwicklung von Kohlendioxyd erkennen lassen.

Milchzucker dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts, sein spezifisches Drehungsvermögen beträgt  $[\alpha]_D^{20} = +52,5^\circ$ .

Mit Metalloxyden vereinigt sich der Milchzucker ähnlich wie der Rohrzucker zu Verbindungen, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind. Doch sind diese Verbindungen noch weniger gut studiert als diejenigen des Rohrzuckers. Milchzucker verhindert die Fällung von Kupferoxyd und von Eisenoxyd.

**Prüfung.** Dem Milchzucker ist im neuen Arzneibuch in bezug auf Reinheitsprüfung besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden.

Durch die Vorschrift, daß die Lösung 1 + 1 klar und höchstens schwach gelblich gefärbt sein soll, sind die Anforderungen an den Reinheitsgrad sehr hoch gestellt. Auf Schwermetallsalze ist künftig statt in ammoniakalischer in der mit verdünnter Essigsäure angesäuerten wässrigen Lösung der gleichen Konzentration mit Natriumsulfidlösung zu prüfen. Zum Nachweis etwaiger Verunreinigung durch Eisensalze wurde die Kaliumferrozyanidprobe aufgenommen. Die bisherige Prüfung auf Rohrzucker mittels Schwefelsäure wurde durch die etwas modifizierte Probe nach Seliwanoff mittels Resorzin und Salzsäure ersetzt, die in der vorliegenden Form noch die Gegenwart von 1 Prozent Rohrzucker durch eine sofort auftretende Rotfärbung nachzuweisen gestattet. Neu ist die Prüfung auf Eiweißstoffe. Durch den Satz „Milchzucker muß geruchlos sein“ soll diese Eigenschaft eines vorschriftsmäßigen Milchzuckers besonders hervorgehoben werden. Der Höchstgehalt des Verbrennungsrückstandes ist zu 0,25 Prozent festgelegt.

**Aufbewahrung.** An einem trocknen Orte in wohl verschlossenen Gefäßen. Reiner Milchzucker ist nicht hygroskopisch.

**Anwendung.** Milchzucker wird hauptsächlich als Konstituens für andere, besonders die hygroskopischen Arzneimittel gebraucht; in großen Dosen ist er für Säuglinge ein mildes, viel verordnetes Abführmittel.

## Sal Carolinum factitium — Künstliches Karlsbader Salz.

Syn.: Sal Carolinense factitium. Sal thermarum C. fact.

Zu bereiten aus

Mittelfein gepulvertem getrocknetem Natriumsulfat . . . . .	22 Teilen
Mittelfein gepulvertem Kaliumsulfat . . . . .	1 Teil
Mittelfein gepulvertem Natriumchlorid . . . . .	9 Teilen
Mittelfein gepulvertem Natriumbicarbonat . . . . .	18 Teilen.

Künstliches Karlsbader Salz ist ein weißes, trockenes Pulver.

6 g des Salzes geben mit 1 Liter Wasser eine dem Karlsbader Wasser ähnliche Lösung.

Unverändert.

Im Handverkaufe ist ein kristallisiertes künstliches Karlsbader Salz beliebt, das durch Zusammenkristallisieren von Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumchlorid und Natriumcarbonat bereitet wird. Da dasselbe jedoch wegen der verschiedenen Löslichkeit der angeführten vier Salze von sehr wechselnder Zusammensetzung ist, meistens überhaupt nur aus kristallisiertem Natriumsulfat besteht, so läßt das Arzneibuch das Präparat durch Zusammenmischen der gepulverten Salze darstellen.

Nachstehende Zusammenstellung zeigt die Zusammensetzung des Karlsbader Sprudelwassers und die einer Lösung von 6 g des Arzneibuchpräparates in 1 Liter Wasser:

Es sind enthalten in 1 Liter

Karlsbader Sprudel	der Lösung des officinellen Salzes
Natriumsulfat (wasserfrei) 2,41 g	2,34 g
Kaliumsulfat . . . . . 0,19 g	0,12 g
Natriumchlorid . . . . . 1,04 g	1,08 g
Natriumbikarbonat . . . . . 2,10 g	2,16 g

**Prüfung.** Wenngleich das Arzneibuch eine Prüfung nicht vorschreibt, empfiehlt es sich, falls die Mischung nicht selbst hergestellt wird, einige Proben vorzunehmen. 1 g künstliches Karlsbader Salz muß bei Erhitzen mit 20 g Wasser unter Kohlensäureentbindung eine klare Lösung geben, die sich auch bei längerem Kochen nicht trüben darf (Magnesium- oder Kalziumsalze, mechanische Verunreinigungen). Ein Gemisch von 1 g künstlichem Karlsbader Salz mit 5 ccm Natriumhypophosphitlösung darf bei viertelstündlichem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunkle Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

**Anwendung.** Im Karlsbader Salz sind Glaubersalz und Kochsalz die wirksamen Bestandteile (siehe diese).

## Salvarsanpräparate.

Salvarsanpräparate sind nachstehend aufgeführte Arsenbenzolverbindungen.

Sie werden nach besonderen Verfahren hergestellt und dürfen nur in den Handel gebracht werden, nachdem sie einer staatlichen Prüfung in dem Staats-Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. nach den erlassenen besonderen Bestimmungen unterzogen und zum Verkaufe zugelassen sind.

Die Salvarsanpräparate werden in zugeschmolzenen Glasampullen in den Handel gebracht, und zwar in fester Form mit Ausnahme des Sulfoxylsalvarsans, das in Lösung in den Verkehr gelangt. Die Ampullen und ihre Verpackungen tragen eine Aufschrift, die Angaben über die Herstellungsstätte, den Inhalt nach Art und Menge sowie die Herstellungsnummer enthält. Die Aufschrift trägt außerdem noch den Vermerk „Staatlich geprüft“ und Angaben über den Tag des Abschlusses der staatlichen Prüfung. Die staatliche Prüfung wird auf den Ampullen durch einen Abstempel gekennzeichnet, der um das Hoheitszeichen des Staates, in dem die Herstellungsstätte gelegen ist, die Umschrift „Staatliche Kontrolle“ zeigt.

Salvarsanpräparate einer bestimmten Herstellungsnummer, deren Einziehung verfügt wurde, dürfen nicht abgegeben werden.

Salvarsanpräparate sind kühl, aber frostfrei und vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren.**

### 1. Salvarsan (E. W.)

Aus *m*-Diamino-*p*-dioglyarsenbenzol-dichlorhydrat bestehendes gelbes, lockeres Pulver, das leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist löslich und in Äther unlöslich ist. Die Lösungen sind gelb und röten Lackmuspapier.

In der wässrigen Lösung ruft Natronlauge einen gelben Niederschlag hervor, der in einem Überschusse des Fällungsmittels wieder löslich ist. Löst man 0,1 g Salvarsan in 5 ccm Wasser und fügt 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung hinzu, so entsteht eine klare, tiefrote Flüssigkeit. Setzt man hierzu noch 5 ccm rauchende Salpetersäure, so wird ein weißer, käsiger, in Ammoniakflüssigkeit löslicher Niederschlag erzeugt. Trennt man die gelbe Flüssigkeit nach dem Aufkochen des Gemisches von dem Niederschlage durch Abgießen, versetzt mit 5 Tropfen Salzsäure und filtriert, so entsteht mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und einem gleichen Raumteil Magnesiummiztur allmählich eine kristallinische Ausscheidung. Diese gibt nach dem Auswaschen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit, in Salzsäure gelöst, mit Natriumhypophosphitlösung beim Erwärmen einen braunen Niederschlag. Die zitronengelbe Farbe einer Lösung von 0,02 g Salvarsan in 5 ccm Wasser schlägt mit 1 Tropfen Salzsäure in Hellgelb, darauf weiter mit 1 Tropfen Natriumnitritlösung in Rotgelb und endlich mit 10 Tropfen einer 4prozentigen wässrigen Natriumhydrogylösung in Tiefrot um.

### 2. Neosalvarsan (E. W.)

Aus dem Natriumsalze der *m*-Diamino-*p*-dioglyarsenbenzoldimethylsulfonmethylsulfonäure bestehendes gelbes Pulver, das in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und in Äther unlöslich ist. Die Lösung ist gelb und verändert Lackmuspapier nicht oder bläut es höchstens schwach.

In der wässrigen Lösung (1 + 49) rufen einige Tropfen verdünnte Salzsäure einen gelben Niederschlag hervor. Die beim Erwärmen des Gemisches entweichenden Dämpfe bläuen vorübergehend Kaliumjodatstärkepapier. Destilliert man die mit Phosphorsäure angesäuerte Lösung von 0,2 g Neosalvarsan in 10 ccm Wasser aus einem mit Kühler versehenen Kolben etwa zur Hälfte ab und unterschichtet das Destillat nach Zusatz von 5 Tropfen wässriger Phenollösung (1 + 99) mit Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine karminrote Zone. Bringt man ein inniges Gemisch von 0,1 g Neosalvarsan und 1 g Natriumnitrat nach und nach in einen erhitzten Porzellantiegel, so erhält man eine weiße, gleichmäßige Schmelze. Fügt man nach dem Erkalten 20 Tropfen Schwefelsäure hinzu und erwärmt vorsichtig so lange, bis an Stelle der braunen Dämpfe sich weiße zeigen, und verreibt die abgekühlte Masse mit 5 ccm Natriumhypophosphitlösung, so entsteht nach kurzer Zeit ein brauner Niederschlag.

### 3. Salvarsan-Natrium (E. W.)

Aus dem Dinatriumsalze des *m*-Diamino-*p*-dioglyarsenobenzols bestehendes, feines, goldgelbes Pulver, das sich in Wasser leicht löst. Die Lösung bläut Lackmuspapier.

In einer Lösung von 0,05 g Salvarsan-Natrium in 1 ccm Wasser erzeugt 1 Tropfen Normal-Salzsäure einen gelben Niederschlag, der nach weiterem Zusatz einiger Tropfen Normal-Salzsäure wieder verschwindet. Versetzt man die klare Lösung mit 1 Tropfen Natriumnitritlösung, so entsteht eine rotgelbe Ausscheidung, die sich in Natronlauge mit tiefroter Farbe löst. Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Salvarsan-Natrium in 1 ccm Schwefelsäure unter Abkühlung nach und nach mit 20 Tropfen rauchender Salpetersäure, erwärmt die Mischung zuerst gelinde, dann stärker, bis rote Dämpfe nicht mehr entweichen, und verdünnt mit 5 ccm Wasser, so erhält man nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit mit gleichen Raumteilen Magnesiummiztur allmählich eine kristallinische Ausscheidung. Diese gibt, mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen und in Salzsäure gelöst, mit Natriumhypophosphitlösung beim Erwärmen einen braunen Niederschlag.

### 4. Silberalvarsan (E. W.)

Aus dem Natriumsalze des Silber-*m*-diamino-*p*-dioglyarsenobenzols bestehendes, braunschwarzes Pulver, das sich in Wasser leicht löst. Die Lösung bläut Lackmuspapier.

Wird 0,1 g Silberalvarsan in einem Schälchen mit 8 Tropfen Wasser befeuchtet und nach vorsichtigem Zusatz von 2 ccm rauchender Salpetersäure zur Trockne verdampft, so färbt der mit 2 ccm Wasser bereitete und filtrierte Auszug des Rückstandes die Flamme gelb und gibt mit 5 Tropfen Salzsäure einen weißen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag. Das Filtrat gibt mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit und 3 ccm Magnesiummiztur allmählich eine kristallinische Ausscheidung, die, abfiltriert und mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen und darauf in wenig Salzsäure gelöst, mit Natriumhypophosphitlösung beim Erwärmen einen braunen Niederschlag bildet. Erhitzt man eine Lösung von 0,1 g Silberalvarsan in 1 ccm Wasser mit 10 Tropfen Salzsäure zum Sieden, so wird die braune Flüssigkeit unter Trübung gelb. Neutralisiert man nach dem Verdünnen mit 9 ccm Wasser einen Teil des klaren Filtrats mit Natronlauge, so entsteht eine Trübung, die nach Zusatz von wenig überschüssiger Natronlauge verschwindet. Beim Ansäuern mit Essigsäure und Schwefelsäure treten wiederum Trübungen auf, nicht dagegen mit Salzsäure. Der Rest des salzsauren Filtrats, mit 2 Tropfen Natriumnitritlösung und darauf mit 0,5 g Natriumkarbonat versetzt, wird mit 5 Tropfen wässriger Resorzinlösung (1 + 9) rot gefärbt.

Die wässrige Lösung (1 + 49) wird durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt.

### 5. Neosilberalvarsan (E. W.)

Aus einer molekularen Verbindung von Neosalvarsan und Silberalvarsan bestehendes, braunschwarzes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser löst. Die Lösung bläut Lackmuspapier.

Wird eine Lösung von 0,1 g Neosilberalvarsan in 1 ccm Wasser mit 5 Tropfen Salzsäure und 2 ccm roher Salpetersäure 3 Minuten lang zum Sieden erhitzt, so entsteht ein weißer, in Ammoniakflüssigkeit löslicher Niederschlag. Das gelbe Filtrat färbt die Flamme gelb und gibt, mit Ammoniakflüssigkeit bis zur Rotfärbung versetzt, mit 5 ccm Magnesiummiztur allmählich eine kristallinische Ausscheidung, die gesammelt, mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit gewaschen und hierauf in Salzsäure gelöst, mit Natriumhypophosphitlösung beim Erwärmen einen braunen Niederschlag bildet. In einer Lösung von 0,05 g Neosilberalvarsan in 3 ccm Wasser ruft 1 ccm Salzsäure eine bräunliche Fällung hervor, die beim Aufkochen der Flüssigkeit gelb wird. Dier hierbei entweichenden Dämpfe bläuen Kaliumjodatstärkepapier. Die Hälfte des abgekühlten Filtrats wird nach Zusatz von 2 Tropfen Natriumnitritlösung und 0,5 g Natriumkarbonat durch 5 Tropfen wässrige Resorzinlösung (1 + 9) rot gefärbt. Der Rest des Filtrats gibt mit Schiffs Reagens eine violette Färbung.

### 6. Sulfoxyhsalvarjan (E. W.)

Aus dem Natriumsalze der p-Arsenophenyl-dimethylaminophrazolonmethylen-sulfoxyhsäure bestehendes Pulver, das in Wasser leicht löslich, in Weingeist und Äther unlöslich ist.

Sulfoxyhsalvarjan kommt nur als wässrige Lösung in den Handel. Die handelsübliche Lösung enthält in 100 ccm 5 g Sulfoxyhsalvarjan und außerdem 12 g Milchsücker. Sie ist gelb und verändert Lackmuspapier nicht oder bläut es höchstens schwach.

Versezt man 1 ccm der handelsüblichen Lösung mit je 1 ccm Wasser und Bleiazetatlösung, so entsteht ein gelber Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und mit 2 ccm Wasser nachgewaschen wird. Die Lösung des Niederschlags in 2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge wird nach Zusatz von 3 ccm frisch bereitetem Bromwasser zunächst grün, dann blaßrosa und schließlich unter Abscheidung rötlicher Flocken gelb. Wird das Filtrat des Bleiniederschlags mit alkalischer Kupfertartratlösung zum Sieden erhitzt, so tritt eine rote Fällung ein.

Verdünn man 2 ccm der handelsüblichen Lösung mit gleichen Raumteilen Wasser, gibt zu 1 ccm dieser Lösung 2 ccm Schwefelsäure und 10 Tropfen konzentrierte Wasserstoffsuperoxydlösung und erwärmt bis zur lebhaften Gasentwicklung, so wird die Mischung, gegebenenfalls nach nochmaligem Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Wasserstoffsuperoxydlösung und erneutem Erwärmen, allmählich nahezu entfärbt; bei vorsichtigem Mischen mit 5 ccm Natriumhypophosphitlösung fällt ein brauner Niederschlag aus. In 2 ccm der verdünnten Lösung ruft 1 Tropfen Salzsäure einen gelben Niederschlag hervor, der sich nach weiterem Zusatz von 1 ccm Salzsäure wieder löst. Die beim Aufkochen der Lösung entweichenden Dämpfe bläuen vorübergehend Kaliumjodatstärkepapier. Ein Teil der wieder erkalteten Flüssigkeit wird durch Schiffs Reagens allmählich totviolett, der andere nach Zusatz einiger Tropfen Natriumnitritlösung durch überschüssige Natronlauge tiefrot gefärbt.

*Neu aufgenommen.*

Der Arzneibuchartikel „Salvarsanpräparate“ zerfällt in 2 Teile. Der erste allgemeine Teil handelt von der Unterstellung unter die staatliche Prüfung, von der Form und den äußeren Merkmalen der Handlungspackungen, sowie von der Abgabe und der Aufbewahrung der Salvarsane. Bezüglich der Aufbewahrung ist vorgeschrieben, daß die Salvarsane kühl aber frostfrei und vor Licht geschützt sehr vorsichtig aufzubewahren sind. Der Lichtschutz ist durch die Umhüllungen der Ampullen gewährleistet. Die beiden anderen Aufbewahrungsvorschriften, die die Salvarsane zugleich in den Arzneikeller und den Giftschränk verweisen, sind in einzelnen Ländern teils amtlich, teils halbamtlich wie folgt interpretiert worden:

**Preußen:** Erlaß des Ministers für Volkswohlfahrt betr. Aufbewahrung von Salvarjanpräparaten in Apotheken. Vom 4. August 1927.

Zwischen den Absätzen 2 und den bisherigen Absatz 3 des § 19 der Apothekenbetriebsordnung vom 18. Februar 1902 wird folgender Absatz eingeschaltet:

„Auch die Salvarjanpräparate können hier in einem Kästchen aus Holz oder Blech, das die vorschriftsmäßige Bezeichnung ‚Salvarjanpräparate‘ in weißer Schrift auf schwarzem Grunde trägt, aufbewahrt werden.“

Hierzu bemerke ich, daß Salvarjanpräparate zu den in der Tabelle B des Deutschen Arzneibuches, 6. Ausgabe 1926, aufgeführten, sehr vorsichtig aufzubewahrenden Mitteln gehören; weiter wird im Artikel „Salvarjanpräparate“ des Deutschen Arzneibuches angeordnet: „Salvarjanpräparate sind kühl, aber frostfrei und vor Licht geschützt aufzubewahren.“

Diese Bestimmung bezweckt nur, daß Salvarjanpräparate vor einer die normale Zimmertemperatur übersteigenden Wärme (infolge der Einwirkung der Sonne oder infolge der Nähe von Öfen, Heizkörpern od. dgl.) geschützt werden. Nötigenfalls hat jedoch in den Apotheken die Aufbewahrung in geeigneter Weise im Arzneikeller (vgl. § 19 der Apothekenbetriebsordnung) zu erfolgen, wobei aber darauf zu achten ist, daß eine Beschädigung der Salvarjanpackungen durch Feuchtigkeit des Kellers verhindert wird. Im übrigen nehme ich auf den Erlaß vom 12. März 1913 Bezug. Zu den Spezialitäten im Sinne dieses Gesetzes gehören auch die Salvarjanpräparate.

**Sachsen:** Im Auftrage der staatlichen Apothekenprüfer im Freistaat Sachsen gibt Herr Med.-Rat Schnabel bezüglich der Aufbewahrung der Salvarsane unter dem 26. August 1927 folgendes bekannt:

„Die staatlichen Apothekenprüfer weisen die Apothekenvorstände darauf hin, daß die Salvarsane gemäß D. A. B. 6 im Giftschränk aufzubewahren sind. Nur dort, wo letzterer nicht genügend Raum bietet und eine Vergrößerung nicht durchführbar ist oder falls in demselben die normale Zimmertemperatur überschritten wird, können die Salvarsane in einem besonderen verschließbaren

Schrank oder Fach aufbewahrt werden, die entsprechend zu beschilbern sind und deren Standort im übrigen den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprechen muß.“

**Inhalt:** Bekanntmachung der Regierung, Abteilung des Innern betr. Aufbewahrung von Salvarsanpräparaten in Apotheken. Vom 22. Oktober 1927.

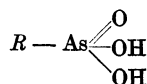
Nach dem Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe, sind die Salvarsanpräparate kühl, aber frostfrei, vor Licht geschützt und sehr vorsichtig aufzubewahren. Da aber diese Präparate nur in verschlossenen Originalpackungen in den Verkehr kommen, so gestatten wir mit Ermächtigung des Staatsministeriums, daß die Salvarsanpräparate, wie dies für die übrigen Spezialitäten zulässig ist, in Schränken oder Kästen, die vor Licht geschützt sind und die vorschriftsmäßige Bezeichnung tragen, in der Offizin oder in einem geeigneten Vorratsraum aufbewahrt werden. Sind diese Räume nicht kühl genug, so sind die Salvarsanpräparate im Arzneikeller in einem vorschriftsmäßig bezeichneten Raute aufzubewahren.

Im zweiten, speziellen Teile werden die einzelnen Salvarsanpräparate aufgeführt und eine Reihe von Reaktionen wird angegeben, die zu ihrer Identifizierung dienen können. Daß diese Angaben keine Unterlagen für eine durch den Apotheker auszuführende Prüfung der Salvarsane sein sollen, ergibt sich außer aus ihren Spezialitätencharakter und aus der Tatsache, daß in verschiedenen Ländern (z. B. in Preußen durch Min.-Erl. vom 19. März 1919) die Abgabe von Salvarsanen in anderer Form als in Originalpackungen verboten ist, daraus, daß in der Vorrede zum D. A. B. 6, S. XVIII und XIX die Untersuchung des Inhaltes von Salvarsanpackungen ausdrücklich untersagt wird.

Die Prüfung der Salvarsane ist vielmehr ausschließlich bestimmten, vom Staate hierzu ermächtigten Stellen überlassen, und es sind hierüber eingehende Vorschriften nach einem vom Reichsministerium des Innern ausgearbeiteten Muster in den Ländern erlassen worden. Siehe S. 414 ff.

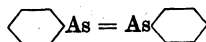
**Pharmakologie und Chemie der Salvarsane.** Die pharmakologische Wirkung aller organischen Arsenverbindungen im unveränderten Zustand ist grundsätzlich verschieden von der Wirkung der anorganischen. Als Wesentlichstes fällt auf, daß sie ungiftiger sind, als ihrem Arsengehalt entspricht. Ferner ist es für ihre Anwendung bedeutungsvoll, daß sie infolge ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften besonders leicht in gewisse Zellen scheinen eindringen zu können, um dort unter Bildung anorganischer Arsenverbindungen gespalten zu werden. Diese elektive Wirkung erklärt es, daß viele organische Arsenverbindungen für Protozoen stark giftig, den Zellen des Wirtes dagegen relativ ungefährlich sind. Das sich daraus ergebende Verhältnis der kleinsten heilenden Dosis ( $C = \text{dosis curativa}$ ) einer derartigen Verbindung, zur größten für die betreffende Tierart erträglichen ( $T = \text{dosis tolerata maxima}$ ), bei einmaliger Anwendung  $Q = \frac{C}{T}$  hat Ehrlich den chemotherapeutischen Index genannt. Das erste Mittel, das auf diesen Quotienten hin geprüft, befriedigende Resultate aufwies, war das Atoxyl. Die gute parasitozide Wirkung, die dieses Mittel im Tierversuch und in der Praxis zeigt, fehlt aber sonderbarerweise, wenn man das Atoxyl im Reagensglas mit parasitenhaltigem Blut zusammenbringt. Diese Beobachtung wurde von Ehrlich so erklärt, daß nicht Atoxyl und ähnliche Präparate selbst die parasitoziden Wirkungen besitzen, sondern daß aus ihnen erst durch die Reduktionskraft des Organismus die wirksamen Körper entstehen, die das Arsen nicht in fünf-, sondern in dreiwertiger Form enthalten. Derartige Körper vom Typus  $R \cdot \text{AsO}$  und  $R \cdot \text{As} = \text{As} \cdot R$  zeigen tatsächlich auch im Reagensglasversuch starke trypanozide Wirkung. Viel widersprochen, hat die Theorie doch in neuester Zeit wieder wesentliche experimentelle Stützen durch Voegtlin und Smith gefunden und ist auf jedem Fall für die Entwicklung der gesamten Chemotherapie von der größten Bedeutung gewesen.

Auf der Suche nach Körpern, die schon direkt eine nach seiner Ansicht wirksame Form darstellten, war für Ehrlich der Gedanke maßgebend, Verbindungen herzustellen, bei denen die vom Körper vermutete Reduktion der Arsensäuren

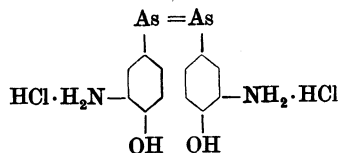


bereits in vitro vorgenommen war. Solche Verbindungen fand er in den Arsinoxyden  $R - \text{As} = \text{O}$  und den Arsenverbindungen, die mit der Gruppe  $— \text{As} = \text{As} —$  eine Parallele zu den Azoverbindungen bilden. Während sich aber die Arsinoxyde als für den menschlichen Organismus stark toxisch erwiesen, war dies in viel geringerem Grade bei den Arsenobenzol-

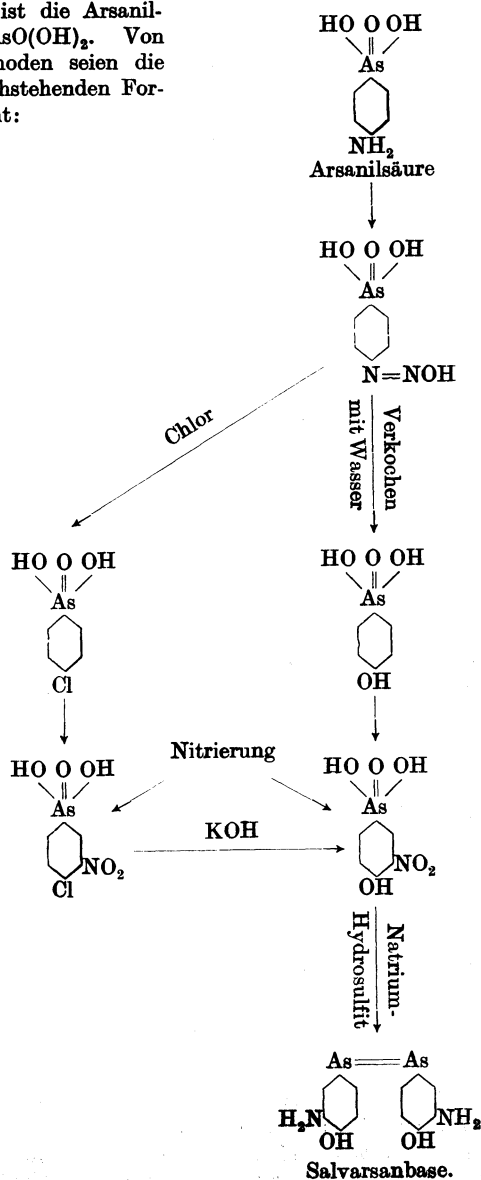
derivaten der Fall. So kam Ehrlich zum Arsenobenzol



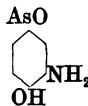
der Muttersubstanz der Salvarsane und in der Weiterentwicklung zunächst zum Salvarsan, dem Dichlorhydrat des 4, 4'-Dioxy-3, 3'-diaminoarsenobenzols:



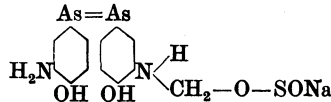
Die Herstellung der Salvarsane ist durch eine Reihe von Patenten geschützt. Ausgangspunkt der Herstellung ist die Arsanilsäure  $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{AsO}(\text{OH})_2$ . Von den verschiedenen Methoden seien die folgenden durch die nachstehenden Formelbilder veranschaulicht:



Die Salvarsanbase ist zweisäurig, was ja durch die Anwesenheit der zwei Amidogruppen ohne weiteres klar ist. Die Base selbst ist in Wasser schwer löslich, das Salz löst sich leicht in Wasser, durch Alkalien fällt die Base aus, die im Überschuß von ätzenden Alkalien wieder löslich ist, da Salvarsan infolge der beiden Hydroxylgruppen auch Phenolcharakter besitzt. Zusatz von Säure zu einer Salvarsanlösung bewirkt eine Aufhellung der Farbe, Zusatz von Säure und Natriumnitrit Umschlag nach Rotgelb, diese Farbe wird durch Alkalisieren mit Natronlauge in Rot übergeführt, eine Reaktionsfolge, die durch Diazotierung die Amidogruppen nachweist. Die vom Arzneibuch bei Salvarsan angegebene Reaktion mit Silbernitrat, wobei eine tiefrote Lösung entsteht, ist die Bildung des Silbersalvarsans. Die Tatsache, daß nicht sofort Chlor-silber ausfällt, beweist, daß das Silber in eine Bindung übergegangen ist, bei der es nicht mehr in ionisierbarer Form vorliegt. Welcher Art allerdings diese Bindung ist, läßt sich mit Sicherheit nicht sagen, sie dürfte sich am besten durch Nebervalenzbetätigung erklären lassen, wobei allerdings offengelassen werden muß, ob die As-, die OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppe oder mehrere von ihnen dabei beteiligt sind. Das Silbersalvarsan hat vor den Salvarsan den Vorzug erhöhter therapeutischer Wirkung. Die Tatsache, daß Salvarsan (Altsalvarsan) seiner sauren Reaktion wegen nicht direkt injizierbar ist, und daß Salvarsannatrium — sei es das fertige Präparat, sei es die ad hoc durch genau bemessenen Zusatz von Natronlauge hergestellte Lösung schon in kurzer Zeit durch Luftsauerstoff unter Bildung des sehr viel giftigeren Arsinoxydes



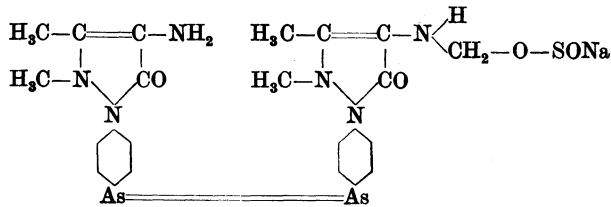
verändert wird, ließ nach neutralen, leicht löslichen, injektionsfertigen Präparaten suchen. Ein solches ist das Neosalvarsan, herstellbar aus Salvarsan und formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Rongalit). Dem Neosalvarsan wird die Formel



zugeschrieben.

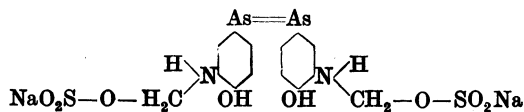
Um die Vorzüge des Neosalvarsans mit der therapeutischen Wirkungssteigerung des Silbersalvarsans zu kombinieren, hat man ferner in dem Neosilbersalvarsan eine molekulare Verbindung der beiden Substanzen geschaffen.

Waren die bisher besprochenen Salvarsane Benzol- oder richtiger Amidophenolderivate, so ist das Sulfoxylsalvarsan eine Arsenverbindung der Pyrazolonreihe, und zwar ein Arseno-amido-antipyrin, bei dem auch die Formaldehydsulfoxy-Natrium-Gruppe eingeführt ist, so daß sich als Konstitutionsformel ergibt:



Dieses dem oxydativen Einfluß des Luftsauerstoffes weniger ausgesetzte Präparat ist bei Luftabschluß in wässriger Lösung im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Stoffen gut haltbar und kommt daher gelöst in den Handel.

Neuerdings wird noch das Myosalvarsan in den Handel gebracht, das jedoch weder officinell ist, noch staatlicher Prüfung unterliegt. Es soll die intramuskuläre und subkutane Anwendung ermöglichen. Myosalvarsan ist dioxydiamidoarsenobenzol-dimethansulfonsaures Natrium der Formel



Gegen Luftsauerstoff ist es ebenso empfindlich wie Salvarsan selbst.

Die Anwendung der Salvarsane geschieht ausschließlich durch Injektion. Bei peroraler oder rektaler Einverleibung wird wenig resorbiert, auch sind im Tierexperiment schwere Störungen im Verdauungstrakte festgestellt worden. Von den Injektionsmethoden zieht man in Deutschland die intravenöse vor. Das Salvarsan kommt dabei, wenn man von den Nervenlipoidsubstanzen absieht, in die es nur mangelhaft eindringt, in fast allen Zellarten des Körpers zur Ablagerung. Über sein Schicksal im Körper ist noch nicht allzuviel bekannt. Nach Salvarsaninjektion erscheint das Arsen in den Fäzes und im Urin, durch den es lange Zeit hindurch in 3- und 5wertiger Form ausgeschieden wird, und zwar teils in anorganischer, teils in organischer Bindung, wobei sowohl Oxydations- als auch Reduktionsprodukte nachgewiesen sind.

Im Einvernehmen mit dem Herrn Reichsminister des Innern hat der Preuß. Herr Minister für Volkswohlfahrt nachstehende Vorschriften unter dem 26. August 1926 erlassen.

## I. Vorschriften über Schutz- und Heilmittel, die einer staatlichen Prüfung unterliegen.

### Allgemeine Bestimmungen.

#### § 1.

Die nachstehend aufgeführten Arsenbenzolverbindungen — Salvarjan, Neosalvarjan, Salvarjanatrium, Silberalvarjan, Neosilberalvarjan, Sulfoxylylvarjan — müssen, ehe sie in den Handel gebracht werden dürfen, in einer von der Landesregierung im Einvernehmen mit der Reichsregierung bestimmten Prüfungsstelle nach den darüber erlassenen besonderen Bestimmungen einer staatlichen Prüfung unterworfen werden. Die Entscheidung, inwieweit noch andere Schutz- und Heilmittel einer staatlichen Prüfung zu unterstellen, welche Prüfungsstellen für die Vornahme der Prüfung zuständig und welche Prüfungsverfahren dabei anzuwenden sind, trifft die Landesregierung im Einvernehmen mit der Reichsregierung auf Vorschlag des Reichsgesundheitsrats.

#### § 2.

Jeder von einer Fabrik hergestellte handelsfertige Ansatz (Herstellungsnummer) eines der in § 1 bezeichneten Erzeugnisse ist nach seiner Fertigstellung einem Kontrollbeamten zu übergeben, der von der zuständigen Behörde mit entsprechender Anweisung versehen und vereidigt ist. Der Kontrollbeamte hat die das betreffende Erzeugnis enthaltenden Gefäße oder Behälter nach Entnahme der für die Prüfung benötigten Mengen zu plombieren und in einem von der Fabrik zur Verfügung gestellten Raum unter sicherem, sachgemäßem Verschluss aufzubewahren, bis von der Prüfungsstelle bezüglich der Freigabe oder einer anderweitigen Behandlung des Erzeugnisses Entscheidung getroffen worden ist.

#### § 3.

Nach Abschluß der Prüfung und Eingang des Prüfungsergebnisses gibt der Kontrollbeamte die betreffende Herstellungsnummer zur Abfüllung frei, wenn sie als einwandfrei erkannt ist, oder veranlaßt, je nach der Entscheidung der Prüfungsstelle, ihre Umarbeitung zu einem erneut zur Prüfung zu stellenden Erzeugnis bzw. ihre sonstige Verwendung oder ihre Vernichtung.

#### § 4.

Die Abfüllung eines als einwandfrei zum Verkehr zugelassenen Erzeugnisses darf nur unter Überwachung des Kontrollbeamten erfolgen.

#### § 5.

Die Einzel Dosenbehälter (Ampullen usw.), in denen die einzelnen Herstellungsnummern der Erzeugnisse in den Handel gebracht werden, und ihre Umhüllungen sowie die Umhüllungen der Sammelpackungen müssen außer der genauen Bezeichnung der Herstellungsstätte und des Erzeugnisses in lichtechtem Metallstempelaufdruck die Angabe der Dosis und der Herstellungsnummer den Vermerk „Staatlich geprüft am . . . . .“, das Hoheitszeichen des Staates und soweit erforderlich, die Angabe über die Zeit der Verwendbarkeit tragen. Zur Kennzeichnung der erfolgten Prüfung sind die Einzel Dosenbehälter mit einer das Hoheitszeichen des Staates tragenden Plombe oder einem entsprechenden Abstempel zu versehen.

#### § 6.

Der Kontrollbeamte ist verpflichtet, über seine Tätigkeit Buch zu führen. Aus diesem muß ersichtlich sein:

1. Genaue Bezeichnung und Menge der ihm übergebenen und von ihm unter Verschluss genommenen Herstellungsnummern der einzelnen Präparate.
2. Tag der Übernahme.
3. Tag der Probeentnahme und der Einsendung an die Prüfungsstelle.



4. Tag des Eingangs des Prüfungsergebnisses.
5. Entscheidung der Prüfungsstelle auf Grund der Prüfung.
6. Tag der Abfüllung.
7. Zahl und Größe der jeweils abgefüllten Einzel Dosen.

## § 7.

Die Landesregierung kann die Herstellungsstätten von Erzeugnissen der in § 1 bezeichneten Art durch besondere Sachverständige besichtigen lassen. Zu diesen Besichtigungen ist ein Mitglied der zuständigen Prüfungsstelle zuzuziehen.

## § 8.

Die Landesregierung kann im Einvernehmen mit der Reichsregierung die Verwendbarkeit von Erzeugnissen der in § 1 bezeichneten Art auf einen bestimmten Zeitraum begrenzen und in besonderen Fällen die Einziehung bestimmter Herstellungsnummern solcher Erzeugnisse auch vor Ablauf von deren Verwendungszeit anordnen.

## § 9.

Die Bestimmungen der §§ 1—8 finden auf die aus dem Ausland eingeführten Erzeugnisse der in § 1 bezeichneten Art entsprechende Anwendung.

## II. Vorschriften über die staatliche Prüfung des Salvarsans („Athsalvarsan“)

(Meta-diamido-para-dioxyarsenobenzol-dichlorhydrat).

### I. Entnahme der Proben bei der Prüfung.

## § 1.

Von jeder Herstellungsnummer, die zur Prüfung gestellt werden soll, werden im Beisein des Kontrollbeamten aus den ihm übergebenen und unter seinem Verschluss befindlichen Gefäßen nach Entfernung des Plombenverschlusses 50 g entnommen, von denen je 10 Proben zu 0,3 g für die chemische, je 10 Proben zu 0,2 g für die biologische Prüfung und je 50 Proben zu 0,2 und 0,3 g für die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit sachgemäß in die im Handelsgebrauch üblichen Röhrchen eingeschmolzen und mit genauer Aufschrift versehen werden. Der Kontrollbeamte fertigt sodann einen Begleitschein nach Muster I in doppelter Ausführung aus und sendet die Proben mit beiden Begleitscheinen an die Prüfungsstelle. Die Vorratsgefäße werden nach der Entnahme der Proben von dem Kontrollbeamten von neuem plombiert und unter Verschluss genommen.

### II. Verfahren bei der Prüfung.

## § 2.

Die Prüfung zerfällt in eine chemische und biologische Prüfung, sowie in die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit des Präparats beim Menschen.

#### A. Chemische Prüfung.

## § 3.

Die chemische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der chemisch-physikalischen Eigenschaften und Identitätsreaktionen, insbesondere auf die Feststellung der Löslichkeit und des Gehalts an Arsen. Außerdem wird die Menge des als Begleitsubstanz vorhandenen Schwefels bestimmt.

a) Chemisch-physikalische Eigenschaften. Salvarsan ist ein gelbes lockeres Pulver, leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Die Lösungen sind gelb und röten blaues Lackmuspapier.

b) Identitätsreaktionen. Natronlauge ruft in der wässrigen Lösung des Salvarsans einen gelben Niederschlag von Diaminodioxyarsenobenzol hervor, der mit einem Überschuß der Lauge als Dinatriumsalz des Diamino-dioxy-arsenobenzols wieder in Lösung geht.

Löst man 0,1 g Salvarsan in 5 ccm Wasser und fügt 5 ccm 1/D Normal-Silbernitratlösung hinzu, so entsteht eine klare tiefrote Flüssigkeit. Mit 5 ccm rauchender Salpetersäure wird ein weißer, käsiger, in Ammoniakflüssigkeit löslicher Niederschlag erzeugt (Chlor Silber). Trennt man die gelbe Flüssigkeit nach dem Aufstoßen der Mischung von dem Niederschlag durch Abgießen, versetzt mit 5 Tropfen 25prozentiger Salzsäure und filtriert, so entsteht mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und gleichem Raumteil Magnesiummiztur allmählich eine kristallinische Ausscheidung (arsensaures Ammonmagnesium). Letztere gibt, nach dem Auswaschen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit in Salzsäure gelöst, mit Zinnchlorürlösung beim Erwärmen einen braunen Niederschlag (Arsen).

Die zitronengelbe Farbe einer Lösung von 0,02 g Salvarsan in 5 ccm Wasser schlägt mit 1 Tropfen Salzsäure in hellgelb, darauf weiter mit 1 Tropfen Normal-Natriumnitritlösung in rotgelb und endlich mit 10 Tropfen Normal-Natronlauge in tiefrot um.

c) Löslichkeit. 0,2 g des Präparates werden auf die Oberfläche von 10 ccm Wasser von 20°, die sich in einem zylindrischen Gläschen von 40 mm lichter Weite und 55 mm Höhe (Wäagegläschen) befinden, langsam in kleinen Mengen aufgestreut, wobei jedesmal gewartet wird, bis Lösung eingetreten ist. Die gesamte Lösungsdauer darf hierbei bei ruhigem Stehen höchstens 10 Minuten betragen.

0,2 g Salvarjan werden in einem Reagensglas mittels eines abgerundeten Glasstabes mit 6 Tropfen Alkohol absolutus angerieben und darauf allmählich mit 5 ccm Wasser verjagt; hierbei muß klare Lösung erfolgen. Werden hierzu 6,5 ccm  $\frac{1}{5}$ -Normal-Natronlauge hinzugegeben, so muß der größte Teil der hierbei entstandenen Ausfällung sich wieder lösen. Wird nach kurzem Absetzen die überstehende Flüssigkeit in einem Meßzylinder von 20 ccm Inhalt umgegoßen, so dürfen höchstens noch 0,3 ccm  $\frac{1}{5}$ -Normal-Natronlauge notwendig sein, um den ungelösten Rest in Lösung zu bringen. Vereinigt man schließlich die Flüssigkeiten im Meßzylinder und ergänzt die Raummenge derselben durch Nachspülen des Reagensglases mit Wasser auf 20 ccm, so muß die Mischung vollkommen klar sein.

d) Arsengehalt. Der nach der Methode von A. Kircher und F. v. Ruppert<sup>1)</sup> (Archiv für Pharmazie, Bd. 262, S. 613, 1924) ermittelte Arsengehalt des Salvarsans soll 31,5 Prozent betragen. Abweichungen bis zu 0,5 Prozent nach oben und unten sind zulässig.

e) Schwefelgehalt. 0,3 g Salvarsan werden in einem 250 ccm fassenden Kjeldahlkolben mit 0,3 g Ätzalk und 20 ccm 16 gewichtsprozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung bis auf ungefähr 5 ccm eingekocht. Darauf werden nochmals 20 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und ferner 10 ccm Salpetersäure (Spez. Gew. 1,4) zugefügt. Nunmehr wird die Mischung so lange, gegebenenfalls unter weiterer Zugabe von Wasserstoffsuperoxydlösung, gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Alsdann wird die Flüssigkeit in ein Becherglas restlos über gespült und die vorhandene Schwefelsäure mit Bariumnitratlösung in üblicher Weise als Bariumsulfat gefällt, gewogen und auf Schwefel berechnet (Mandel-Reuberg, Biochem. Zeitschr. Bd. 71, S. 196, 1915, modifiziert). Der danach ermittelte Schwefelgehalt darf 1,5 Prozent nicht überschreiten.

## B. Biologische Prüfung.

### § 4.

Die biologische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Giftigkeit für Versuchstiere und die Feststellung der Heilwirkung im Tierversuch.

#### Feststellung der Giftigkeit.

a) Jede Herstellungsnummer wird von drei verschiedenen Untersuchern in der nachstehend angegebenen Weise mit je 2 Röhrcchen von 0,2 g geprüft, von denen jedes für eine Prüfungsreihe von 6 Mäusen im Durchschnittsgewicht von 15 g dient. Außerdem wird noch von einem Untersucher aus einem weiteren Röhrcchen eine Giftigkeitsbestimmung an 6 Ratten im Durchschnittsgewicht von 150 g vorgenommen, so daß insgesamt also 36 Mäuse und 6 Ratten injiziert werden. Die Auswertung erfolgt durch intravenöse Injektionen an Mäusen und an Ratten mit den für jede Tierpezies ermittelten Grenzdosen, bei denen ein Teil der Tiere eingehen muß (Schwellenwerte). Die Dosen beziehen sich bei Mäusen auf 20 g, bei Ratten auf 1 kg Körpergewicht der tags zuvor gut gefütterten Tiere. Die Beobachtungsdauer beträgt für Mäuse 3, für Ratten 6 Tage.

b) 0,2 g der Herstellungsnummer werden in einem Reagensglase aus Jenaer Glas mit 0,2 ccm Äthylalkohol (96 Prozent unter Verreiben mit einem Glasstab angefeuchtet und dann mit ca. 4 ccm Aqua bidestillata klar gelöst. Bei Zugabe von 6,5 ccm  $\frac{1}{5}$ -Normal-Natronlauge entsteht ein blaßgelber, flockiger Niederschlag, der sich durch Rühren mit einem Glasstabe bis auf vereinzelte gelbe Flocken rasch auflöst. Nach Absetzenlassen der wenigen festen Bröckelchen wird die klare Flüssigkeit in einen Meßzylinder abgegoßen und der Bodensatz noch mit 1 bis 2 Tropfen  $\frac{1}{5}$ -Normal-Natronlauge verrieben. Nach Vereinigung des Inhalts beider Gläschen wird mit frisch destilliertem Wasser auf das gewünschte Volumen aufgefüllt.

c) In jeder Prüfungsreihe erhalten 6 Mäuse auf 20 g Körpergewicht je 1,0 ccm einer Verdünnung 1:300 intravenös injiziert. Außerdem werden 3 Ratten auf 1 kg Körpergewicht je 4,0 und 3 weitere Ratten je 3,5 ccm der Verdünnung 1:50 intravenös injiziert, so daß je 3 Ratten 0,08 g und 0,07 g je kg erhalten. Die Injektion der stark alkalischen auf 30° erwärmten Lösung hat langsam in etwa  $\frac{1}{2}$  Minute zu erfolgen, um Schockwirkung zu vermeiden. Die Beurteilung, ob eine Herstellungsnummer bezüglich der Giftigkeit einwandfrei ist oder nicht, erfolgt durch Ver-

<sup>1)</sup> Dieses (l. c.) genau beschriebene Verfahren besteht im Prinzip darin, daß das Salvarsan in einer besonderen Apparatur, die der bei Kjeldahlbestimmungen gebräuchlichen ähnlich ist, mit Kaliumsulfat und Schwefelsäure mineralisiert wird. Das Arsen liegt nach erfolgter Mineralisierung in Form von Arsentrioxid vor und wird dann durch eine Bromid-Bromatitration gemessen.

gleich der einzelnen Prüfungsreihen untereinander und nach dem Gesamtergebnis aller Prüfungen. Eine Herstellungsnummer ist brauchbar, wenn von den behandelten Mäusen und Ratten etwa 60 Prozent am Leben bleiben.

**Feststellung der Heilwirkung.**

a) Die Heilwirkung wird durch Versuche an infizierten Mäusen im Vergleich mit einem Standardjalvarsan geprüft.

b) Die erforderliche Anzahl Mäuse (24) wird mit einer frisch aus dem Blute einer mit Trypanosomen infizierten Maus hergestellten Aufschwemmung infiziert, die mit 0,85prozentiger Kochsalzlösung derart verdünnt ist, daß ungefähr 8 bis 10 Trypanosomen in einem Gesichtsfeld bei etwa 400facher Vergrößerung enthalten sind. Jede Maus erhält von dieser Aufschwemmung 0,5 ccm subkutan injiziert. Am nächsten Tage müssen diese Mäuse eine sichere + w-Infektion aufweisen, d. h. bei der mikroskopischen Untersuchung des Blutes müssen etwa 4 bis 9 Trypanosomen in 40 mikroskopischen Gesichtsfeldern nachzuweisen sein. Bei dieser Infektionsstärke werden die Tiere für die Prüfung auf Heilwirkung verwendet.

9 Mäuse werden mit dem Standardjalvarsan, die gleiche Zahl mit der zur Prüfung gestellten Herstellungsnummer, in beiden Versuchsreihen jeweils mit übereinstimmenden Dosen, intravenös injiziert, und zwar erhalten in beiden Prüfungsreihen immer je 3 Mäuse dieselbe Dosis. Die 6 übrigen Mäuse bleiben unbehandelt als Kontrollen für den Ablauf der Infektion.

In der nachstehenden Tabelle sind die Durchschnittsdosen zusammengestellt, die bei diesen Prüfungen auf Heilwirkung angewendet werden:

Standardjalvarsan		Zu prüfende Herstellungsnummer	
je 3 Mäuse 1: 10000	}	je 1 ccm auf	1: 10000
je 3 Mäuse 1: 7500			1: 7500
je 3 Mäuse 1: 5000			1: 5000
			je 1 ccm auf 20 g Maus.

Von allen Tieren wird täglich während einer Beobachtungsdauer von 10 Tagen eine mikroskopische Blutuntersuchung angestellt, wobei mindestens 40 Gesichtsfelder eines aus einem Tropfen Schwanzblut hergestellten Deckglaspräparates ebenfalls bei etwa 400facher Vergrößerung unter Vermerk des Ergebnisses der Zählung durchgesehen werden.

Der Blutbefund wird folgendermaßen bezeichnet:

- + s w (1 bis 3 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
- + w (4 bis 9 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
- + (10 bis 40 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
- + + (3 bis 8 Parasiten in jedem Gesichtsfeld)
- + + + (9 und mehr Parasiten in jedem Gesichtsfeld).

Nachstehende Tabelle gibt Durchschnittswerte für den Verlauf der Infektion mit dem im Georg-Speyer-Haus zur Prüfung benutzten Trypanosomenstamm bei der Behandlung mit dem Standardjalvarsan wieder.

**Standardjalvarsanpräparat.**

1. Tag	1/10000			1/7500			1/5000		
	+	+ w	+ s w	+	+ s w	+	+	+ s w	+
2. "	+	+	—	—	+	+	—	—	—
3. "	+	+	+	—	+	+	—	—	—
4. "	tot	+	+	Rezid.	+	+	+	—	—
5. "		tot	+	+	tot	—	—	—	—
6. "			tot	—	—	—	—	—	—
7. "				Rezid.	—	—	—	—	—
8. "				+	+	Rezid.	—	—	—
9. "				tot	+	+	—	—	—
10. "						tot	+	+	—

c) Eine Herstellungsnummer gilt hinsichtlich ihrer Heilwirkung als einwandfrei, wenn sie bei der Prüfung dieselbe Wirkung zeigt wie das Standardjalvarsan.

**C. Feststellung der klinischen Brauchbarkeit.**

§ 5.

Von jeder Herstellungsnummer, die durch die chemische und biologische Prüfung auf Giftigkeit sowie auf Heilwirkung im Tierversuch als einwandfrei erkannt ist, werden je 25 Röhrchen der Dosierungen 0,2 und 0,3 g jeweils an 2 als zuständig staatlich anerkannte öffentliche Krankenanstalten zur Bestätigung der klinischen Wirkung des Präparates überandt.

Erst wenn diese Anstalten dem Prüfungsinstitut die klinische Wirksamkeit und das Fehlen von Nebenercheinungen bestätigt haben, was innerhalb von 3 Wochen nach dem Empfang der Prüfungsnummern zu geschehen hat, erfolgt seitens des Prüfungsinstituts die Freigabe des geprüften Präparates.

### III. Benachrichtigung der Herstellungsstätte durch die Prüfungsstelle.

#### § 6.

Von dem Ausfall der Prüfung einer Herstellungsnummer ist der Herstellungsstätte durch ein Schreiben der Prüfungsstelle (nach Muster II) Nachricht zu geben. Eine Abschrift des Schreibens ist seitens der Prüfungsstelle auch unmittelbar an den Kontrollbeamten zu übersenden.

#### Muster I.

#### Begleitschein Nr. ....

für die Prüfung des von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., eingesandten Salvarsans.

Art des Salvarsans ..... Dp. Nr. ....  
 Kontroll-Nr. ....  
 Journal-Nr. ....  
 Datum der Herstellung: .....  
 Menge des Ansatzes: .....  
 Anzahl der eingesandten Röhrchen: .....  
 Ergebnis der chemischen Prüfung:  
 a) As-Gehalt .....  
 b) Ag-Gehalt .....  
 c) S-Gehalt .....  
 d) Löslichkeit .....  
 e) Sulfoxilreaktion: .....  
 Datum der Einsendung: .....  
 Bemerkungen: .....  
 Höchst a. M., den .....

Unterschrift des Betriebsleiters und des Kontrollbeamten:  
 .....

#### Muster II,

#### Prüfungsergebnis zum Begleitschein Nr. ....

betreffend das von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning zu Höchst a. M.  
 am ..... eingesandte Salvarjan.

Art des Salvarsans ..... Dp. Nr. ....  
 Kontroll-Nr. der Fabrik .....  
 Journal-Nr. der Fabrik .....  
 Eingetr. Nr. Prüfungs-Hauptbuch .....  
 Lösung .....  
 Ergebnis der chemischen Prüfung:  
 a) As-Gehalt .....  
 b) Ag-Gehalt .....  
 c) S-Gehalt .....  
 d) Löslichkeit .....  
 e) Sulfoxilreaktion .....  
 Ergebnis der biologischen Prüfung:  
 a) Mäuse: Röhrchen I bis II .....  
 " III bis IV .....  
 " V bis VI .....  
 b) Ratten: Röhrchen VII .....  
 Beurteilung der Heilwirkung:  
 Standardsalvarsan .....  
 Prüfungsnummer: .....  
 Klinische Brauchbarkeit:  
 a) Klinik .....  
 b) Klinik .....  
 Schlußurteil:  
 Frankfurt a. M., den .....  
 Unterschrift: .....

### III. Vorschriften über die staatliche Prüfung des Neosalvarsans.

(„Neosalvarsan.“ Dioxydiamidoarsenobenzolmethylensulfoxylsaurer Natrium).

#### I. Entnahme der Proben für die Prüfung.

##### § 1.

Von jeder Herstellungsnummer, die zur Prüfung gestellt werden soll, werden im Beisein des Kontrollbeamten aus den ihm übergebenen und unter seinem Verschuß befindlichen Gefäßen nach Entfernung des Plombenverschlusses 50 g entnommen, von denen je 10 Proben zu 0,3 g für die chemische und biologische Prüfung und je 50 Proben zu 0,45 g und zu 0,6 g für die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit sachgemäß in die im Handelsgebrauch üblichen Röhrchen eingeschmolzen und mit genauer Aufschrift versehen werden.

Der Kontrollbeamte fertigt sodann den Begleitschein nach Muster I in doppelter Ausführung aus und sendet die Proben mit beiden Begleitscheinen an die Prüfungsstelle. Die Vorratsgefäße werden nach der Entnahme der Proben von dem Kontrollbeamten von neuem plombiert und unter Verschuß genommen.

#### II. Verfahren bei der Prüfung.

##### § 2.

Die Prüfung zerfällt in eine chemische und biologische Prüfung sowie in die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit des Präparats bei Menschen.

#### A. Chemische Prüfung.

##### § 3.

Die chemische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der chemisch-physikalischen Eigenschaften und Identitätsreaktionen, insbesondere auf die Feststellung der Löslichkeit und des Gehalts an Arsen, Schwefel und Formaldehydsulfoxylat.

a) Chemisch-physikalische Eigenschaften. Neosalvarsan ist ein gelbes Pulver, das neben anorganischen Salzen, wie Chlornatrium, als wirksamen Bestandteil Dioxydiamidoarsenobenzolnatriummethylensulfoxylat enthält. Es löst sich leicht mit gelber Farbe und neutraler bis schwach alkalischer Reaktion in Wasser, nicht dagegen in absolutem Äthylalkohol und Äther.

b) Identitätsreaktionen. In einer wässrigen Neosalvarsanlösung (0,1 : 5) rufen einige Tropfen verdünnter Salzsäure einen gelben Niederschlag von Dioxydiamidoarsenobenzolmethylensulfoxylsäure hervor. Die beim Erwärmen einer solchen Mischung entweichenden Dämpfe bläuen vorübergehend Kaliumjodatstärkepapier (Schweflige Säure). Destilliert man eine mit Phosphorsäure angeäuerte Lösung von 0,2 g Neosalvarsan in 10 ccm Wasser aus einem Kolben mit Kühler etwa zur Hälfte ab und unterkühlt das Destillat nach Zusatz von 5 Tropfen Karbolsäurelösung (1 + 99 H<sub>2</sub>O) mit Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfäche beider Flüssigkeiten eine karminrote Zone (Formaldehyd).

Bringt man ein aus 0,1 g Neosalvarsan und 1 g Natriumnitrat bestehendes inniges Gemisch nach und nach in einen erhitzten Porzellantiegel, so erhält man eine weiße gleichmäßige Schmelze. Fügt man nach dem Erkalten 20 Tropfen Schwefelsäure hinzu, erwärmt vorsichtig so lange, bis sich an Stelle der braunen Dämpfe weiße zeigen, und verreibt die abgekühlte Masse mit 5 ccm Zinnchloridlösung, so wird nach kurzer Zeit ein brauner Niederschlag von Arsen gebildet.

c) Löslichkeit. 0,2 g des Präparats werden auf die Oberfläche von 5 ccm destilliertem Wasser von 20°, die sich in einem zylindrischen Gläschen von 40 mm lichter Weite und 55 mm Höhe (Wäagegläschen) befinden, langsam in kleinen Mengen aufgestreut, wobei jedesmal gewartet wird, bis Lösung eingetreten ist. Die gesamte Lösungsdauer darf hierbei bei ruhigem Stehen höchstens 5 Minuten betragen. Die vollständig klare Lösung sei neutral oder höchstens schwach alkalisch und werde durch einige Tropfen Natriumkarbonatlösung nicht getrübt (Salvarsan).

d) Arsengehalt. Der nach der Methode von A. Kircher und F. v. Ruppert (Arch. d. Pharm. Bd. 262, S. 613, 1924) ermittelte Arsengehalt des Neosalvarsans soll 19 Prozent betragen. Abweichungen bis zu 0,5 Prozent nach oben und unten sind zulässig.

e) Schwefelgehalt. 0,3 g Neosalvarsan werden in einem etwa 250 ccm fassenden Kjeldahlkolben mit 0,3 g Ätzkali und 20 ccm 15-gewichtsprozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung bis auf ungefähr 5 ccm eingekocht. Darauf werden nochmals 20 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und ferner 10 ccm Salpetersäure (Spez. Gew. 1,4) zugefügt. Nunmehr wird die Mischung gegebenenfalls unter weiterer Zugabe von Wasserstoffsuperoxydlösung gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Alsdann wird die Flüssigkeit in ein Becherglas reiflos übergespritzt und die vorhandene Schwefelsäure mit Bariumnitratlösung in üblicher Weise als Bariumsulfat gefällt, gewogen und auf Schwefel berechnet. (Mandel-Reuberg, Biochem. Zeitschr. Bd. 71, S. 196, 1915, modifiziert.) Die Höchstgrenze für den Gehalt des Neosalvarsans an Schwefel sei 10 Prozent.

f) Bestimmung der Sulfohydrylgruppe. Zum Verschwinden der Blaufärbung von 25 ccm Indigolösung dürfen höchstens 1,5 ccm einer Neosalvarsanlösung (0,1:10) verbraucht werden, die man tropfenweise zufließen läßt. Die Indigolösung ist gegen eine Salpeterlösung nach Mahre-hofer derart eingestellt, daß 5 ccm = 0,5 mg  $\text{KNO}_3$  entsprechen. (Siehe Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel usw. Bd. 1, S. 174, 1922).

## B. Biologische Prüfung.

### § 4.

Die biologische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Giftigkeit für Versuchstiere und die Feststellung der Heilwirkung im Tierversuch.

#### Feststellung der Giftigkeit.

a) Jede Herstellungsnummer wird von drei verschiedenen Untersuchern in der nachstehend angegebenen Weise mit je 2 Röhrchen von 0,3 g geprüft, von denen jedes für eine Prüfungsreihe von je 5 Mäusen im Durchschnittsgewicht von 15 g dient. Außerdem wird noch von einem Untersucher aus einem weiteren Röhrchen eine Giftigkeitsbestimmung an 5 Ratten im Durchschnittsgewicht von 150 g vorgenommen, so daß insgesamt also 30 Mäuse und 5 Ratten injiziert werden. Die Auswertung erfolgt durch intravenöse Injektion an Mäusen und an Ratten mit den für jede Tierpezies ermittelten Grenzdosissen, bei denen ein Teil der Tiere eingehen muß (Schwellenwerte). Die Dosen beziehen sich bei Mäusen auf 20 g, bei Ratten auf 1 kg Körpergewicht der tags zuvor gut gefütterten Tiere. Die Beobachtungsdauer beträgt für Mäuse 3, für Ratten 6 Tage.

b) 0,3 g der Herstellungsnummer werden in ein kleines Kölbchen aus Jenaer Glas von etwa 10 ccm Inhalt, das mit 6,0 ccm Aqua bidestillata beschickt ist, hineingeschüttet, so daß das Pulver auf der Wasseroberfläche oder beim Untersinken leicht in Lösung geht. Etwasiger Bodensatz verteilt man durch leichtes Schwanken des Kölbchens oder mit Hilfe einer Pipette. Von dieser 5 prozentigen wässrigen Stammlösung werden die vorgeschriebenen Verdünnungen mit 0,6 prozentiger Kochsalzlösung hergestellt.

c) In einer ersten Prüfungsreihe erhalten 5 Mäuse je 1,0 ccm einer Verdünnung 1:135, in einer 2. Prüfungsreihe je 1,0 ccm einer Verdünnung 1:120 auf 20 g Körpergewicht intravenös injiziert.

Außerdem werden 5 Ratten (Durchschnittsgewicht 150 g) auf 1 kg Körpergewicht je 4,5 ccm der 5 prozentigen Lösung (= 0,225 g je kg) in die Schwanzvene eingespritzt. Die Injektion der auf 30° erwärmten Lösungen hat langsam etwa innerhalb einer halben Minute zu erfolgen, um Schockwirkung zu vermeiden. Die Beurteilung, ob eine Herstellungsnummer bezüglich Giftigkeit einwandfrei ist oder nicht, erfolgt durch Vergleich der einzelnen Prüfungsreihen untereinander und nach dem Gesamtergebnis aller Prüfungen. Eine Herstellungsnummer ist brauchbar, wenn von den mit der unteren Grenzdosissen (schwächere Konzentration) behandelten Mäusen etwa 66 Prozent, von den mit oberen Grenzdosissen (stärkere Konzentration) injizierten Mäusen etwa 50 Prozent und von den Ratten 60 Prozent am Leben bleiben.

#### Feststellung der Heilwirkung.

a) Die Heilwirkung wird durch Versuch an infizierten Mäusen im Vergleich mit einem Standardneosalvarsan geprüft.

b) Die erforderliche Anzahl Mäuse (24) wird mit einer frisch aus dem Blute einer mit Trypanosomen infizierten Maus hergestellten Aufschwemmung infiziert, die mit 0,85 prozentiger Kochsalzlösung derart verdünnt ist, daß ungefähr 8 bis 10 Trypanosomen in einem Gesichtsfeld bei etwa 400facher Vergrößerung enthalten sind. Jede Maus erhält von dieser Aufschwemmung 0,5 ccm subkutan injiziert. Am nächsten Tage müssen diese Mäuse eine sichere + w-Injektion aufweisen, d. h. bei der mikroskopischen Untersuchung des Blutes müssen etwa 4 bis 9 Trypanosomen in 40 mikroskopischen Gesichtsfeldern nachzuweisen sein. Bei dieser Infektionsstärke werden Tiere für die Prüfung auf Heilwirkung verwandt.

9 Mäuse werden mit dem Standardneosalvarsan, die gleiche Zahl mit der zur Prüfung gestellten Herstellungsnummer, in beiden Versuchsreihen jeweils mit übereinstimmenden Dosen, intravenös injiziert, und zwar erhalten in beiden Prüfungsreihen immer je 3 Mäuse dieselbe Dosis. Die 6 übrigen Mäuse bleiben unbehandelt als Kontrollen für den Ablauf der Infektion.

In der nachstehenden Tabelle sind die Durchschnittsdosen zusammengestellt, die bei diesen Prüfungen auf Heilwirkung angewendet werden:

Standardneosalvarsan	Zu prüfende Herstellungsnummer:
je 3 Mäuse 1: 12000	1: 12000
je 3 Mäuse 1: 8000	1: 8000
je 3 Mäuse 1: 5000	1: 5000
je 1 ccm auf 20 g Maus	je 1 ccm auf 20 g Maus.

Von allen Tieren wird täglich während einer Beobachtungsdauer von zehn Tagen eine mikroskopische Blutuntersuchung angestellt, wobei mindestens 40 Gesichtsfelder eines aus einem Tropfen Schwanzblut hergestellten Deckglaspräparates ebenfalls bei etwa 400facher Vergrößerung unter Vermerk des Ergebnisses der Zählung durchgesehen werden.

Der Blutbefund wird folgendermaßen bezeichnet:

+ s w ( 1 bis 3 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)  
 + w ( 4 bis 9 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)  
 + (10 bis 40 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)  
 + + ( 3 bis 8 Parasiten in jedem Gesichtsfeld)  
 + + + ( 9 und mehr Parasiten in jedem Gesichtsfeld).

Nachstehende Tabelle gibt die Durchschnittswerte für den Verlauf der Infektion mit dem im Georg-Speyer-Haus zur Prüfung benutzten Trypanosomenstamm bei der Behandlung mit Standardneoalvarsan wieder.

<b>Standardneoalvarsanpräparat.</b>									
Infektion am Tage zuvor. Behandlung bei + w.									
	$\frac{1}{12000}$	$\frac{1}{12000}$	$\frac{1}{12000}$	$\frac{1}{8000}$	$\frac{1}{8000}$	$\frac{1}{8000}$	$\frac{1}{5000}$	$\frac{1}{5000}$	$\frac{1}{5000}$
1. Tag	++	+ w	+ s w	+ s w	—	+ w	—	—	—
2. "	+++	++	—	+ w	—	+ s w	—	—	—
3. "	tot	+++	—	++	—	—	—	—	—
4. "		tot	—	+++	—	—	—	—	—
5. "		—	—	tot	—	—	—	—	—
6. "			—	—	—	—	—	—	—
7. "			Rezid.	—	—	—	—	—	—
8. "			++	—	Rezid.	—	—	—	—
9. "			tot	Rezid.	++	—	—	—	—
10. "				++	tot	—	—	—	—

c) Eine Herstellungsnummer gilt hinsichtlich ihrer Heilwirkung als einwandfrei, wenn sie bei der Prüfung dieselbe Wirkung zeigt wie das Standardneoalvarsan.

### Feststellung der klinischen Brauchbarkeit.

#### § 5.

Von jeder Herstellungsnummer, die durch die chemische und biologische Prüfung auf Giftigkeit sowie auf Heilwirkung im Tierversuch als einwandfrei erkannt ist, werden je 25 Röhrchen der Dosierungen 0,45 und 0,6 g jeweils an zwei als zuständig staatlich anerkannte öffentliche Krankenanstalten zur Bestätigung der klinischen Wirkung des Präparates übersandt.

Erst wenn diese Anstalten dem Prüfungsinstitut die klinische Wirksamkeit und das Fehlen von Nebenerscheinungen bestätigt haben, was innerhalb von 3 Wochen nach dem Empfang der Prüfungsnummern zu geschehen hat, erfolgt seitens des Prüfungsinstituts die Freigabe des geprüften Präparates.

### III. Benachrichtigung der Herstellungsstätte durch die Prüfungsstelle.

#### § 6.

Von dem Ausfall der Prüfung einer Herstellungsnummer ist der Herstellungsstätte durch ein Schreiben der Prüfungsstelle (nach Muster II) Nachricht zu geben. Eine Abschrift des Schreibens ist seitens der Prüfungsstelle auch unmittelbar an den Kontrollbeamten zu übersenden.

Es folgen Muster I und II wie auf S. 418.

### IV. Vorschriften über die staatliche Prüfung des Silberalvarsans.

(Natriumsalz des Silberdibioxydiamidoarsenobenzols.)

#### I. Entnahme der Proben für die Prüfung.

##### § 1.

Von jeder Herstellungsnummer, die zur Prüfung gestellt werden soll, werden im Beisein des Kontrollbeamten aus den ihm übergebenen und unter seinem Verschluss befindlichen Gefäßen nach Entfernung des Plombenverschlusses 50 g entnommen, von denen je 10 Proben zu 0,3 g für die chemische und biologische Prüfung und 50 Proben zu 0,1 und 0,2 g für die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit sachgemäß in die im Handelsgebrauch üblichen Röhrchen eingeschmolzen und mit genauer Aufschrift versehen werden. Der Kontrollbeamte fertigt sodann den Begleitschein nach

Muster I in doppelter Ausführung aus und sendet die Proben mit beiden Begleitscheinen an die Prüfungsstelle. Die Vorratsgefäße werden nach der Entnahme der Proben von dem Kontrollbeamten von neuem plombiert und unter Verschluss genommen.

## II. Verfahren bei der Prüfung.

### § 2.

Die Prüfung zerfällt in eine chemische und biologische Prüfung, sowie in die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit des Präparates beim Menschen.

### A. Chemische Prüfung.

#### § 3.

Die chemische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der chemisch-physikalischen Eigenschaften und Identitätsreaktionen, insbesondere auf die Feststellung der Löslichkeit und des Gehalts an Arsen und Silber.

a) Chemisch-physikalische Eigenschaften. Silberalvarsan ist ein braunschwarzes Pulver, das sich in Wasser leicht mit alkalischer Reaktion löst.

b) Identitätsreaktionen. Wird 0,1 g Silberalvarsan in einem Schälchen mit 8 Tropfen Wasser befeuchtet und nach vorsichtigem Zusatz von 2 ccm rauchender Salpetersäure zur Trockne verdampft, so gibt der mit 2 ccm Wasser bereitete und filtrierte Auszug des Rückstandes die Natriumflammenreaktion und mit 5 Tropfen Salzsäure einen weißen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag (Chlor Silber). Das Filtrat davon liefert mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit und 3 ccm Magnesiummiztur allmählich eine kleine Menge einer kristallinischen Auscheidung von arsenisaurem Ammoniummagnesium, die gesammelt, mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen und darauf in wenig Salzsäure gelöst, mit Zinnchlorürlösung beim Erwärmen einen braunen Niederschlag bildet (Arsen).

Kocht man eine Lösung von 0,1 g Silberalvarsan in 1 ccm Wasser mit 10 Tropfen 25 prozentiger Salzsäure auf, so wird die braune Flüssigkeit unter Trübung (Niederschlag) gelb. Neutralisiert man nach dem Verdünnen mit 9 ccm Wasser einen Teil des klaren Filtrates mit Natronlauge, so entsteht eine Trübung von Diaminodioxarsenobenzol, die auf Zusatz von wenig überschüssiger Lauge verschwindet. Beim Ansäuern mit Essigsäure und Schwefelsäure treten wiederum Trübungen auf, nicht dagegen mit Salzsäure. Der Rest des salzsauren Filtrates, mit 2 Tropfen Natriumnitritlösung und darauf mit 0,5 g Natriumcarbonat versetzt, wird mit 5 Tropfen Resorzinlösung (1 + 9) rot gefärbt (Salvarsanreaktion nach Abelin). Eine Silberalvarsanlösung (0,1 : 5,0 Aq. bdest.) wird beim Einleiten von Kohlendioxyd als Silberdioxidiamidoarsenobenzol gefällt. Säuert man die Lösung von 0,2 g Silberalvarsan in 10 ccm Wasser mit verdünnter Essigsäure an, so darf das Filtrat davon weder durch Schwefelammoniumlösung verändert (Schwermetallsalze) noch nach Zusatz von gleichen Raumteilen rauchender Salzsäure und Zinnchlorürlösung innerhalb einer Stunde braun gefärbt werden (anorg. Arsenverbindungen).

c) Löslichkeit. 0,2 g des Präparats werden auf die Oberfläche von 5 ccm Wasser von 20°, die sich in einem zylindrischen Gläschen von 40 mm lichter Weite und 55 mm Höhe (Wäggläschen) befinden, langsam in kleinen Mengen aufgestreut, wobei jedesmal gewartet wird, bis Lösung eingetreten ist. Die gesamte Lösungsdauer darf hierbei bei ruhigem Stehen höchstens 5 Minuten betragen. Die vollständig klare Lösung ist alkalisch.

d) Arsengehalt. Der nach der Methode von A. Kircher und F. v. Ruppert (Arch. d. Pharm. Bd. 262, S. 613, 1924) ermittelte Arsengehalt des Silberalvarsans soll 19 Prozent betragen. Abweichungen bis zu 0,5 Prozent nach oben und unten sind zulässig.

e) Silbergehalt. 0,25 g Silberalvarsan werden in einem Kjeldahlkolben von etwa 300 ccm Fassungsvermögen mit 10 ccm Schwefelsäure und 2 ccm rauchender Salpetersäure unter Abkühlung gemischt. Darauf wird die Mischung zunächst gelinde, dann allmählich bis zum halbstündigen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden 50 ccm Wasser hinzugefügt, die alsdann wieder weggekocht werden. Nunmehr wird der Rest mit 100 ccm Wasser unter Abkühlung verdünnt und die Flüssigkeit nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Salpetersäure und 2 ccm Ferriammoniumsulfatlösung als Endanzeiger mit  $\frac{1}{200}$ -Normal-Rhodanammmoniumlösung auf schwaches Rotbraun titriert. 1 ccm  $\frac{1}{200}$ -Normal-Rhodanammmoniumlösung entspricht 0,00539 g Silber. Der Silbergehalt des Silberalvarsans betrage 12,5 Prozent. Abweichungen bis zu 0,5 Prozent nach oben und unten sind zulässig.

### B. Biologische Prüfung.

#### § 4.

Die biologische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Giftigkeit für die Versuchstiere und die Feststellung der Heilwirkung im Tierversuch.



## Feststellung der Giftigkeit.

a) Jede Herstellungsnummer wird von drei verschiedenen Untersuchern in der nachstehend angegebenen Weise mit 2 Röhrchen von 0,3 g geprüft, von denen jedes für eine Prüfungsreihe von je 5 Mäusen im Durchschnittsgewicht von 15 g dient. Außerdem wird noch von einem Untersucher aus einem weiteren Röhrchen eine Giftigkeitsbestimmung an 6 Ratten im Durchschnittsgewicht von 150 g vorgenommen, so daß insgesamt also 30 Mäuse und 6 Ratten injiziert werden. Die Auswertung erfolgt durch intravenöse Injektionen an Mäusen und an Ratten mit den für jede Tierpezies ermittelten Grenzdosien, bei denen ein Teil der Tiere eingehen muß (Schwellenwerte). Die Dosen beziehen sich bei Mäusen auf 20 g, bei Ratten auf 1 kg Körpergewicht der tags zuvor gut gefütterten Tiere. Die Beobachtungsdauer beträgt für Mäuse 3, für Ratten 6 Tage.

b) 0,3 g der Herstellungsnummer werden in ein kleines Röhrchen aus Jenaer Glas von etwa 10 ccm Inhalt, das mit 6,0 ccm Aqua bidestillata beschickt ist, hineingeschüttet, so daß Pulver auf der Wasseroberfläche oder beim Untersinken leicht in Lösung geht. Etwaigen Bodensatz verteilt man durch leichtes Schwenken des Röhrchens oder mit Hilfe einer Pipette. Von dieser 5prozentigen wässrigen Stammlösung werden die vorgeschriebenen Verdünnungen mit 0,6prozentiger Kochsalzlösung bzw. doppelt destilliertem Wasser hergestellt.

c) In einer ersten Prüfungsreihe erhalten 5 Mäuse je 1,0 ccm einer Verdünnung 1:325, in einer zweiten Prüfungsreihe je 1,0 ccm einer Verdünnung 1:275 auf 20 g Körpergewicht intravenös injiziert. Außerdem werden 3 Ratten (Durchschnittsgewicht 150 g) auf 1 kg Körpergewicht je 2,5 ccm der 5prozentigen wässrigen Lösung (= 0,125 g je kg) und 3 weiteren Ratten auf 1 kg Körpergewicht je 2,2 ccm der 5prozentigen wässrigen Lösung (= 0,11 g je kg) in die Schwanzvene eingespritzt. Die Injektion der auf 30° erwärmten Lösungen hat langsam etwa innerhalb  $\frac{1}{2}$  Minute zu erfolgen, um Schockwirkung zu vermeiden. Die Beurteilung, ob eine Herstellungsnummer einwandfrei ist oder nicht, erfolgt durch Vergleich der einzelnen Prüfungsreihen untereinander und nach dem Gesamtergebnis aller Prüfungen.

Eine Herstellungsnummer ist brauchbar, wenn von den mit der unteren Grenzdosie (schwächere Konzentration) injizierten Mäusen etwa 66 Prozent, von den mit der oberen Grenzdosie (stärkere Konzentration) injizierten Mäusen etwa 50 Prozent und von den Ratten 60 Prozent am Leben bleiben.

## Feststellung der Heilwirkung.

a) Die Heilwirkung wird durch Versuch an infizierten Mäusen im Vergleich mit einem Standard Silberarsan geprüft.

b) Die erforderliche Anzahl Mäuse (24) wird mit einer frisch aus dem Blute einer mit Trypanosomen infizierten Maus hergestellten Aufschwemmung infiziert, die mit 0,85prozentiger Kochsalzlösung derart verdünnt ist, daß ungefähr 8 bis 10 Trypanosomen in einem Gesichtsfeld bei etwa 400facher Vergrößerung enthalten sind. Jede Maus erhält von dieser Aufschwemmung 0,5 ccm subkutan injiziert. Am nächsten Tage müssen diese Mäuse eine sichere + w-Infektion aufweisen, d. h. bei der mikroskopischen Untersuchung des Blutes müssen etwa 4 bis 9 Trypanosomen in 40 mikroskopischen Gesichtsfeldern nachzuweisen sein. Bei dieser Infektionsstärke werden die Tiere für die Prüfung auf Heilwirkung verwendet.

9 Mäuse werden mit dem Standard Silberarsan, die gleiche Zahl mit der zur Prüfung gestellten Herstellungsnummer, in beiden Versuchsreihen jeweils mit übereinstimmenden Dosen, intravenös injiziert, und zwar erhalten in beiden Prüfungsreihen immer je 3 Mäuse dieselbe Dosis. Die übrigen 6 Mäuse bleiben unbehandelt als Kontrollen für den Ablauf der Infektion.

In der nachstehenden Tabelle sind die Durchschnittsdosen zusammengestellt, die bei diesen Prüfungen auf Heilwirkung angewendet werden:

Standard Silberarsan		Zu prüfende Herstellungsnummer	
je 3 Mäuse 1: 20000	} je 1 ccm auf 20 g Maus	1: 20000	} je 1 ccm auf 20 g Maus.
je 3 Mäuse 1: 14000		1: 14000	
je 3 Mäuse 1: 8000		1: 8000	

Von allen Tieren wird täglich während einer Beobachtungsdauer von 10 Tagen eine mikroskopische Blutuntersuchung angestellt, wobei mindestens 40 Gesichtsfelder eines aus einem Tropfen Schwanzblut hergestellten Deckglaspräparates ebenfalls bei etwa 400facher Vergrößerung unter Vermerk des Ergebnisses der Zählung durchgesehen werden. Der Blutbefund wird folgendermaßen bezeichnet:

+ s w ( 1 bis 3 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)  
 + w ( 4 bis 9 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)  
 + (10 bis 40 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)  
 ++ ( 3 bis 8 Parasiten in jedem Gesichtsfeld)  
 +++ ( 9 und mehr Parasiten in jedem Gesichtsfeld).

Nachstehende Tabelle gibt die Durchschnittswerte für den Verlauf der Infektion mit dem im Georg-Speyer-Haus zur Prüfung benutzten Trypanosomenstamm bei der Behandlung mit Standard-silberalvarsan wieder.

<b>Standard-silberalvarsanpräparat.</b>									
Infektion am Tage zuvor. Behandlung bei + w.									
	$\frac{1}{20000}$	$\frac{1}{20000}$	$\frac{1}{20000}$	$\frac{1}{14000}$	$\frac{1}{14000}$	$\frac{1}{14000}$	$\frac{1}{8000}$	$\frac{1}{8000}$	$\frac{1}{8000}$
1. Tag	+ w	+ s w	—	+ s w	+ s w	+ w	—	—	—
2. "	+	+ w	+ s w	+ s w	—	+ w	—	—	—
3. "	++	++	++	—	—	++	—	—	—
4. "	tot	+++	+++	—	—	+++	—	—	—
5. "		tot	tot	—	—	tot	—	—	—
6. "				—	Rezidiv.		—	—	—
7. "				Rezidiv.	++		—	—	—
8. "				++	tot		—	—	—
9. "				tot			—	—	—
10. "							—	—	—

o) Eine Herstellungsnummer gilt hinsichtlich ihrer Heilwirkung als einwandfrei, wenn sie bei der Prüfung dieselbe Wirkung zeigt wie das Standard-silberalvarsan.

### C. Feststellung der klinischen Brauchbarkeit.

#### § 5.

Von jeder Herstellungsnummer, die durch die chemische und biologische Prüfung auf Giftigkeit sowie auf Heilwirkung im Tierversuch als einwandfrei erkannt ist, werden je 25 Röhrchen der Dosierungen 0,1 und 0,2 g jeweils an 2 als zuständig staatlich anerkannte öffentliche Krankenanstalten zur Bestätigung der klinischen Wirkung des Präparates übersandt.

Erst wenn diese Anstalten dem Prüfungsinstitut die klinische Wirksamkeit und das Fehlen von Nebenerscheinungen bestätigt haben, was innerhalb von 3 Wochen nach dem Empfang der Prüfungsnummern zu geschehen hat, erfolgt seitens des Prüfungsinstituts die Freigabe des geprüften Präparates.

### III. Benachrichtigung der Herstellungsstätte durch die Prüfungsstelle.

#### § 6.

Von dem Ausfall der Prüfung einer Herstellungsnummer ist der Herstellungsstätte durch ein Schreiben der Prüfungsstelle (nach Muster II) Nachricht zu geben.

Eine Abschrift des Schreibens ist seitens der Prüfungsstelle auch unmittelbar an den Kontrollbeamten zu übersenden.

Es folgen Muster I und II wie auf S. 418.

## V. Vorschriften über die staatliche Prüfung des Neosalvarsans.

(Verbindung des Silberalvarsans mit Neosalvarsan).

### I. Entnahme der Proben für die Prüfung.

#### § 1.

Von jeder Herstellungsnummer, die zur Prüfung gestellt werden soll, werden im Beisein des Kontrollbeamten aus den ihm übergebenen und unter seinem Verschluss befindlichen Gefäßen nach Entfernung des Plombenverschlusses 50 g entnommen, von denen je 10 Proben zu 0,3 g für die chemische und biologische Prüfung und je 50 Proben zu 0,3 g und zu 0,4 g für die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit sachgemäß in die im Handelsgebrauch üblichen Röhrchen eingeschmolzen und mit genauer Aufschrift versehen werden. Der Kontrollbeamte fertigt sodann den Begleitschein (nach Muster I) in doppelter Ausfertigung aus und sendet die Proben mit beiden Begleitscheinen an die Prüfungsstelle. Die Vorratsgefäße werden nach der Entnahme der Proben von dem Kontrollbeamten von neuem plombiert und unter Verschluss genommen.

### II. Verfahren bei der Prüfung.

#### § 2.

Die Prüfung zerfällt in eine chemische und biologische Prüfung, sowie in die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit des Präparates beim Menschen.

**A. Chemische Prüfung.**

## § 3.

Die chemische Prüfung erstreckt sich auf die Herstellung der chemisch-physikalischen Eigenschaften und Identitätsreaktionen, insbesondere auf die Feststellung der Löslichkeit und des Gehalts an Arsen, Silber und Schwefel.

a) Chemisch-physikalische Eigenschaften. Neosilberalvarjan ist ein braunschwarzes Pulver, das sich in Wasser leicht mit alkalischer Reaktion löst.

b) Identitätsreaktionen. Wird eine Lösung von 0,1 g Neosilberalvarjan in 1 ccm Wasser mit 5 Tropfen Salzsäure und 2 ccm starker Salpetersäure 3 Minuten lang gekocht, so entsteht ein weißer, in Ammoniakflüssigkeit löslicher Niederschlag (Chlor Silber). Das gelbe Filtrat davon liefert die Natriumflammenreaktion und, mit Ammoniakflüssigkeit bis zur Rotfärbung versetzt, mit 5 ccm Magnesiumnitrat allmählich eine kristallinische Ausscheidung von arsensaurem Ammoniummagnesium, die gesammelt, mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit gewaschen und darauf in Salzsäure gelöst, mit Zinnchloridlösung beim Erwärmen einen braunen Niederschlag bildet (Arsen). In einer Lösung von 0,05 g Neosilberalvarjan in 3 ccm Wasser ruft 1 ccm 25 prozentige Salzsäure eine bräunliche Fällung hervor, die beim Aufkochen der Flüssigkeit gelb wird. Die dabei entweichenden Dämpfe bläuen Kaliumjodatstärkepapier (Schweflige Säure). Die Hälfte des abgekühlten Filtrates wird nach Zusatz von 2 Tropfen Natriumtrinitratlösung und 0,5 g Natriumcarbonat mit 5 Tropfen Resorzinlösung ( $1 + 9 \text{H}_2\text{O}$ ) rotgefärbt (Salvarsanreaktion nach Abelin). Der Rest des Filtrates gibt mit fuchsin-schwefliger Säure eine rot-violette Färbung (Formaldehyd).

c) Löslichkeit. 0,2 g des Präparates werden auf die Oberfläche von 5 ccm Wasser von 20°, das sich in einem zylindrischen Gläschen von 40 mm lichter Weite und 55 mm Höhe (Wägelgläschen) befindet, langsam in kleinen Mengen aufgestreut, wobei jedesmal gewartet wird, bis Lösung eingetreten ist. Die gesamte Lösungsdauer darf bei ruhigem Stehen höchstens 5 Minuten betragen. Die vollständig klare Lösung ist alkalisch.

d) Arsengehalt. Der nach der Methode von A. Kircher und F. v. Ruppert (Arch. f. Pharm. Bd. 262, S. 613, 1924) ermittelte Arsengehalt des Neosilberalvarjans soll 19 Prozent betragen. Abweichungen bis zu 0,5 Prozent nach oben und unten sind zulässig.

e) Silbergehalt. 0,25 g Neosilberalvarjan werden in einem Kjeldahlkolben von etwa 300 ccm Fassungsvermögen mit 10 ccm Schwefelsäure und 2 ccm rauchender Salpetersäure unter Abkühlung gemischt. Darauf wird die Mischung zunächst gelinde, dann allmählich bis zum halbkündigen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden 50 ccm Wasser hinzugefügt, die alsdann wieder weggekocht werden. Nunmehr wird der Rest mit 100 ccm Wasser unter Abkühlung verdünnt und die Flüssigkeit nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Salpetersäure und 2 ccm Ferriammoniumsulfatlösung als Endanzeiger mit  $\frac{1}{20}$ -Normal-Rhodanammونیumlösung auf schwaches Rotbraun titriert. 1 ccm  $\frac{1}{20}$ -Normal-Rhodanammونیumlösung entspricht 0,00539 g Silber. Der Silbergehalt des Neosilberalvarjans betrage 6,5 Prozent. Abweichungen bis zu 0,5 Prozent nach oben und unten sind zulässig.

f) Schwefelgehalt. 0,2 g Neosilberalvarjan werden in einem etwa 250 ccm fassenden Kjeldahlkolben in 5 ccm Wasser gelöst. Nach Zugabe von 0,3 g Alkali werden 20 ccm 15 gewichtsprozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung nach und nach in kleinen Mengen zugefügt. Alsdann wird die Mischung bis auf ungefähr 5 ccm eingekocht. Darauf werden nochmals 20 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und ferner 10 ccm Salpetersäure (Spez. Gewicht 1,4) zugegeben. Nunmehr wird das Gemisch, gegebenenfalls unter weiterer Zugabe von Wasserstoffsuperoxydlösung, so lange gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Nach Zusatz von 5 ccm Normal-Salzsäure wird die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Chlor Silber durch Filtrieren getrennt und mit dem für Kolben und Filter benötigten Washwasser vereinigt. Darauf wird die vorhandene Schwefelsäure mit Bariumnitratlösung in üblicher Weise als Bariumsulfat gefällt, gewogen und auf Schwefel berechnet (s. Mandel-Neuberg, Biochem. Zeitschr. Bd. 71, S. 196, 1915, modifiziert). Der Schwefelgehalt im Neosilberalvarjan betrage nicht mehr als 9 Prozent.

**B. Biologische Prüfung.**

## § 4.

Die biologische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Giftigkeit für Versuchstiere und die Feststellung der Heilwirkung im Tierversuch.

**Feststellung der Giftigkeit.**

a) Jede Herstellungsnummer wird von drei verschiedenen Untersuchern in der nachstehend angegebenen Weise mit je 2 Röhrchen von 0,3 g geprüft, von denen jedes für eine Prüfungsreihe von je 5 Mäusen im Durchschnitt von 15 g dient. Außerdem wird noch von einem Untersucher aus

einem weiteren Röhrchen eine Giftigkeitsbestimmung an 6 Ratten im Durchschnittsgewicht von 150 g vorgenommen, so daß insgesamt also 30 Mäuse und 6 Ratten injiziert werden. Die Auswertung erfolgt durch intravenöse Injektionen an Mäusen und an Ratten mit den für jede Tierart ermittelten Grenzdosien, bei denen ein Teil der Tiere eingehen muß (Schwellenwerte). Die Dosen beziehen sich bei Mäusen auf 20 g, bei Ratten auf 1 kg Körpergewicht der tags zuvor gut gefütterten Tiere. Die Beobachtungsdauer beträgt für Mäuse 3, für Ratten 6 Tage.

b) 0,3 g der Herstellungsnummer werden in ein kleines Röhrchen aus Jenaer Glas von etwa 10 ccm Inhalt, das mit 6,0 ccm Aqua bidestillata beschickt ist, hineingeschüttet, so daß das Pulver auf der Wasseroberfläche oder beim Untersinken leicht in Lösung geht. Etwaigen Bodensatz verteilt man durch leichtes Schwanken des Röhrchens oder mit Hilfe einer Pipette. Von dieser 5prozentigen wässrigen Stammlösung werden die vorgeschriebenen Verdünnungen mit 0,6prozentiger Kochsalzlösung bzw. doppelt destilliertem Wasser hergestellt.

c) In einer ersten Prüfungsreihe erhalten 5 Mäuse je 1,0 ccm einer Verdünnung 1:200 in 0,6prozentiger Kochsalzlösung, in einer zweiten Prüfungsreihe je 1,0 ccm in einer Verdünnung 1:160 in 0,6prozentiger Kochsalzlösung auf 20 g Körpergewicht intravenös injiziert. Außerdem werden 3 Ratten (Durchschnittsgewicht 150 g) auf 1 kg Körpergewicht je 3,0 ccm der 5prozentigen wässrigen Lösung (= 0,15 g je kg) und 3 weiteren Ratten auf 1 kg Körpergewicht je 2,6 ccm der 5prozentigen wässrigen Lösung (= 0,13 g je kg) in die Schwanzvene eingespritzt. Die Injektion der auf 30° erwärmten Lösungen hat langsam, etwa innerhalb 1/2 Minute zu erfolgen, um Schockwirkung zu vermeiden.

Die Beurteilung, ob eine Herstellungsnummer bezüglich Giftigkeit einwandfrei ist oder nicht, erfolgt durch Vergleich der einzelnen Prüfungsreihen untereinander und nach dem Gesamtergebnis aller Prüfungen.

Eine Herstellungsnummer ist brauchbar, wenn von den mit der unteren Grenzdosie (schwächere Konzentration) behandelten Mäusen etwa 86 Prozent, von den mit der oberen Grenzdosie (stärkere Konzentration) injizierten Mäusen etwa 50 Prozent und von den Ratten 60 Prozent am Leben bleiben.

#### Feststellung auf Heilwirkung.

a) Die Heilwirkung wird durch Versuch an injizierten Mäusen im Vergleich mit einem Standardneosalvarsan geprüft.

b) Die erforderliche Anzahl Mäuse (24) wird mit einer frisch aus dem Blute einer mit Tripanosomen infizierten Maus hergestellten Aufschwemmung infiziert, die mit 0,85prozentiger Kochsalzlösung derart verdünnt ist, daß ungefähr 8 bis 10 Tripanosomen in einem Gesichtsfeld bei etwa 400facher Vergrößerung enthalten sind. Jede Maus erhält von dieser Aufschwemmung 0,5 ccm subkutan injiziert. Am nächsten Tage müssen diese Mäuse eine sichere + w-Infektion aufweisen, d. h. bei der mikroskopischen Untersuchung des Blutes müssen etwa 4 bis 9 Tripanosomen in 40 mikroskopischen Gesichtsfeldern nachzuweisen sein. Bei dieser Infektionsstärke werden die Tiere für die Prüfung auf Heilwirkung verwendet.

9 Mäuse werden mit dem Standardneosalvarsan, die gleiche Zahl mit der zur Prüfung gestellten Herstellungsnummer, in beiden Versuchsreihen jeweils mit übereinstimmenden Dosen, intravenös injiziert, und zwar erhalten in beiden Prüfungsreihen immer je 4 Mäuse dieselbe Dosis. Die 6 übrigen Mäuse bleiben unbehandelt als Kontrollen für den Ablauf der Infektion.

In der nachstehenden Tabelle sind die Durchschnittsdosen zusammengestellt, die bei diesen Prüfungen auf Heilwirkung angewendet werden.

Standardneosalvarsan		Zu prüfende Herstellungsnummer	
je 3 Mäuse	1: 6000	} je 1 ccm auf 20 g Maus.	1: 6000
" 3 "	1: 4000		1: 4000
" 3 "	1: 2500		1: 2500

Von allen Tieren wird täglich während einer Beobachtungsdauer von 10 Tagen eine mikroskopische Blutuntersuchung angestellt, wobei mindestens 40 Gesichtsfelder eines aus einem Tropfen Schwanzblut hergestellten Deckglaspräparates ebenfalls bei etwa 400facher Vergrößerung unter Vermerk des Ergebnisses der Zählung durchgesehen werden. Der Blutbefund wird folgendermaßen bezeichnet:

+ s w	( 1 bis 3 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
+ w	( 4 bis 9 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
+	(10 bis 40 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
+ +	( 3 bis 8 Parasiten in jedem Gesichtsfeld)
+ + +	( 9 und mehr Parasiten in jedem Gesichtsfeld).

Nachstehende Tabelle gibt die Durchschnittswerte für den Verlauf der Infektion mit dem im Georg-Speyer-Haus zur Prüfung benutzten Tripanosomenstamm bei der Behandlung mit Standardneo Silber Salvarsan wieder.

Standardneo Silber Salvarsanpräparat.									
Infektion am Tage zuvor. Behandlung bei + w.									
	$\frac{1}{6000}$	$\frac{1}{6000}$	$\frac{1}{6001}$	$\frac{1}{46000}$	$\frac{1}{46000}$	$\frac{1}{46000}$	$\frac{1}{2500}$	$\frac{1}{2500}$	$\frac{1}{2500}$
1. Tag	+ s w + w		—	—	+ s w + s w		—	—	—
2. "	+ w +		—	—	+ s w —		—	—	—
3. "	+ + + + +		—	—	+ —		—	—	—
4. "	+ + + tot		Rezid.	—	+ + —		—	—	—
5. "	tot		+ +	Rezid.	+ + + Rezid.		—	—	—
6. "			tot	+ +	tot + +		—	—	—
7. "				tot	tot		—	—	—
8. "							—	—	—
9. "							—	—	—
10. "							—	—	—

c) Eine Herstellungsnummer gilt hinsichtlich ihrer Heilwirkung als einwandfrei, wenn sie bei der Prüfung dieselbe Wirkung zeigt wie das Standardneo Silber Salvarsan.

### C. Feststellung der klinischen Brauchbarkeit.

#### § 5.

Von jeder Herstellungsnummer, die durch die chemische und biologische Prüfung auf Giftigkeit sowie auf Heilwirkung im Tierversuch als einwandfrei anerkannt ist, werden je 25 Röhrchen der Dosierungen 0,3 und 0,4 g jeweils an 2 als zuständig staatlich anerkannte öffentliche Krankenanstalten zur Bestätigung der klinischen Wirkung des Präparates übersandt. Erst wenn die Anstalten dem Prüfungsinstitut die klinische Wirksamkeit und das Fehlen von Nebenerscheinungen bestätigt haben, was innerhalb von 3 Wochen nach dem Empfang der Prüfungsnummern zu geschehen hat, erfolgt seitens des Prüfungsinstituts die Freigabe des geprüften Präparates.

### III. Benachrichtigung der Herstellungsstätte durch die Prüfungsstelle.

#### § 6.

Von dem Ausfall der Prüfung einer Herstellungsnummer ist der Herstellungsstätte durch ein Schreiben der Prüfungsstelle (nach Muster II) Nachricht zu geben. Eine Abschrift des Schreibens ist seitens der Prüfungsstelle auch unmittelbar an den Kontrollbeamten zu übersenden.

Es folgen Muster I und II wie auf S. 418.

## VI. Vorschriften über die staatliche Prüfung des Salvarsannatriums.

(Dinatriumsalz des Dioxydiamidoarsenobenzols.)

### I. Entnahme der Proben für die Prüfung.

#### § 1.

Von jeder Herstellungsnummer, die zur Prüfung gestellt werden soll, werden im Beisein des Kontrollbeamten aus den ihm übergebenen und unter seinem Verschluss befindlichen Gefäßen nach Entfernung des Plombenverschlusses 50 g entnommen, von denen je 10 Proben zu 0,3 g für die chemische und biologische Prüfung und je 50 Proben zu 0,45 g und zu 0,6 g für die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit sachgemäß in die im Handelsgebrauch üblichen Röhrchen eingeschmolzen und mit genauer Aufschrift versehen werden. Der Kontrollbeamte fertigt sodann den Begleitschein (nach Muster I) in doppelter Ausführung aus und sendet die Proben mit beiden Begleitscheinen an die Prüfungsstelle. Die Vorratsgefäße werden nach der Entnahme der Proben von dem Kontrollbeamten von neuem plombiert und unter Verschluss genommen.

### II. Verfahren bei der Prüfung.

#### § 2.

Die Prüfung zerfällt in eine chemische und biologische Prüfung, sowie in die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit des Präparates beim Menschen.

#### A. Chemische Prüfung.

#### § 3.

Die chemische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der chemisch-physikalischen Eigenschaften und Identitätsreaktionen, insbesondere auf die Feststellung der Löslichkeit und des Ge-

halts an Arsen. Außerdem wird die Menge des als Begleitsubstanz vorhandenen Schwefels bestimmt.

a) Chemisch-physikalische Eigenschaften. Salvarsannatrium ist ein feines, goldgelbes Pulver, welches sich in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löst.

b) Identitätsreaktionen. 1 Tropfen Normal-Salzsäure erzeugt in einer Lösung von 0,05 g Salvarsannatrium in 1 ccm Wasser einen gelben Niederschlag von Dorydiamidoarsenbenzol, der auf weiteren Zusatz einiger Tropfen der Säure wieder verschwindet. Versetzt man die klare Flüssigkeit mit 1 Tropfen Normal-Natronnitritlösung, so entsteht eine rotgelbe Ausfällung einer Diazoverbindung, die sich in Natronlauge mit tieferer Farbe löst. Mischt man eine Lösung von 0,1 g Salvarsannatrium in 1 ccm Schwefelsäure unter Abkühlung nach und nach mit 20 Tropfen rauchender Salpetersäure, erwärmt die Mischung zuerst gelinde, dann stärker, bis rote Dämpfe nicht mehr entweichen, und verdünnt den Rückstand mit 5 ccm Wasser, so erhält man, nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, mit gleichen Raumteilen Magnesiumnitrat allmählich eine kristallinische Ausfällung (arsenlaures Ammonmagnesium). Letztere gibt, mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen und in Salzsäure gelöst, mit Zinnchlorürsalzlösung beim Erwärmen einen braunen Niederschlag (Arsen).

c) Löslichkeit. 0,2 g des Präparates werden auf die Oberfläche von 5 ccm Wasser von 20°, die sich in einem zylindrischen Gläschen von 40 mm lichter Weite und 55 mm Höhe (Wäagegläschen) befinden, langsam in kleinen Mengen aufgestreut, wobei jedesmal gewartet wird, bis Lösung eingetreten ist. Die gesamte Lösungsdauer darf hierbei bei ruhigem Stehen höchstens 5 Minuten betragen.

d) Arsengehalt. Der nach dem Verfahren von A. Kircher und F. v. Ruppert (Arch. f. Pharm. Bd. 262, S. 613, 1924) ermittelte Arsengehalt des Salvarsannatriums betrage 19 Prozent. Abweichungen bis zu 0,5 Prozent nach oben und unten sind zulässig.

e) Schwefelgehalt. 0,3 g Salvarsannatrium werden in einem etwa 250 ccm fassenden Kjeldahlkolben mit 0,3 g Ätzkali und 20 ccm 15 gewichtsprozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung bis auf ungefähr 5 ccm eingekocht. Darauf werden nochmals 20 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und ferner 10 ccm Salpetersäure (Spez. Gew. 1,4) zugefügt. Nunmehr wird die Mischung so lange, gegebenenfalls unter weiterer Zugabe von Wasserstoffsuperoxydlösung gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Alsdann wird die Flüssigkeit in ein Becherglas restlos übergespült und die vorhandene Schwefelsäure mit Bariumnitratlösung in üblicher Weise als Bariumsulfat gefällt, gewogen und auf Schwefel berechnet (Mandel-Neuberg, Biochem. Zeitschr. Bd. 71, S. 196, 1915, modifiziert). Der dadurch ermittelte Schwefelgehalt darf 1,0 Prozent nicht überschreiten.

## B. Biologische Prüfung.

### § 4.

Die biologische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Giftigkeit für Versuchstiere und die Feststellung der Heilwirkung im Tierversuch.

#### Feststellung der Giftigkeit.

a) Jede Herstellungsnummer wird von drei verschiedenen Untersuchern in der nachstehend angegebenen Weise mit je 2 Röhrchen von 0,3 g geprüft, von denen jedes für eine Prüfungsreihe von je 5 Mäusen im Durchschnittsgewicht von 15 g dient. Außerdem wird noch von einem Untersucher aus einem weiteren Röhrchen eine Giftigkeitsbestimmung an 6 Ratten im Durchschnittsgewicht von 150 g vorgenommen, so daß insgesamt 30 Mäuse und 6 Ratten injiziert werden. Die Auswertung erfolgt durch intravenöse Injektion an Mäusen und Ratten mit den für jede Tierpezies ermittelten Grenz Dosen, bei denen ein Teil der Tiere eingehen muß (Schwellenwerte). Die Dosen beziehen sich bei Mäusen auf 20 g, bei Ratten auf 1 kg Körpergewicht der tags zuvor gut gefütterten Tiere. Die Beobachtungsdauer beträgt für Mäuse 3, für Ratten 6 Tage.

b) 0,3 g der Herstellungsnummer werden in ein kleines Röhrchen aus Jenaer Glas von etwa 10 ccm Inhalt, das mit 6,0 ccm Aqua bidestillata beschickt ist, hineingeschüttet, so daß das Pulver auf der Wasseroberfläche oder beim Untersinken leicht in Lösung geht. Etwaigen Bodensatz verteilt man durch leichtes Schwenken des Röhrchens oder mit Hilfe einer Pipette. Von dieser 5prozentigen wässrigen Stammlösung werden die vorgeschriebenen Verdünnungen mit 0,6prozentiger Kochsalzlösung hergestellt.

c) In einer ersten Prüfungsreihe erhalten 5 Mäuse je 1,0 ccm einer Verdünnung 1:250 in 0,6prozentiger Kochsalzlösung, in einer zweiten Prüfungsreihe je 1,0 ccm einer Verdünnung 1:200 in 0,6prozentiger Kochsalzlösung auf 20 g Körpergewicht intravenös injiziert. Außerdem erhalten 3 Ratten (Durchschnittsgewicht 150 g) auf 1 kg Körpergewicht je 3,5 ccm und 3 weitere

Ratten auf 1 kg Körpergewicht je 4,0 ccm einer Verdünnung 1:20 in die Schwanzvene eingespritzt. Die Injektion der auf 30° erwärmten Lösungen hat langsam etwa innerhalb 1/2 Minute zu erfolgen, um Schockwirkung zu vermeiden. Die Beurteilung, ob eine Herstellungsnummer bezüglich Giftigkeit einwandfrei ist oder nicht, erfolgt durch Vergleich der einzelnen Prüfungsreihen untereinander und nach dem Gesamtergebnis aller Prüfungen. Eine Herstellungsnummer ist brauchbar, wenn von den mit der unteren Grenzdosierung (schwächere Konzentration) behandelten Mäusen etwa 66 Prozent, von den mit der oberen Grenzdosierung (stärkere Konzentration) injizierten Mäusen etwa 50 Prozent und von den Ratten 60 Prozent am Leben bleiben.

#### Feststellung der Heilwirkung.

a) Die Heilwirkung wird durch Versuch an infizierten Mäusen im Vergleich mit einem Standard-Salvarsan-Natrium geprüft.

b) Die erforderliche Anzahl Mäuse (24) wird mit einer frisch aus dem Blute einer mit Trypanosomen infizierten Maus hergestellten Aufschwemmung infiziert, die mit 0,85prozentiger Kochsalzlösung derart verdünnt ist, daß ungefähr 8 bis 10 Trypanosomen in einem Gesichtsfeld bei etwa 400facher Vergrößerung enthalten sind. Jede Maus erhält von dieser Aufschwemmung 0,5 ccm subkutan injiziert. Am nächsten Tage müssen diese Mäuse eine sichere + w-Injektion aufweisen, d. h. bei der mikroskopischen Untersuchung des Blutes müssen etwa 4 bis 9 Trypanosomen in 40 mikroskopischen Gesichtsfeldern nachzuweisen sein. Bei dieser Infektionsstärke werden die Tiere für die Prüfung verwendet.

9 Mäuse werden mit dem Standard-Salvarsan-Natrium, die gleiche Zahl mit der zur Prüfung gestellten Herstellungsnummer, in beiden Versuchsreihen jeweils mit übereinstimmenden Dosen, intravenös injiziert, und zwar erhalten in beiden Prüfungsreihen immer je 3 Mäuse dieselbe Dosis. Die übrigen 6 Mäuse bleiben unbehandelt als Kontrollen für den Ablauf der Infektion.

In der nachstehenden Tabelle sind die Durchschnittsdosen zusammengestellt, die bei diesen Prüfungen auf Heilwirkung angewendet werden.

Standard-Salvarsan-Natrium			Zu prüfende Herstellungsnummer		
je 3 Mäuse	1: 8000	} je 1 ccm auf 20 g Maus	1: 8000	} je 1 ccm auf 20 g Maus.	
" 3 "	1: 5000		1: 5000		
" 3 "	1: 2500		1: 2500		

Von allen Tieren wird täglich während einer Beobachtungsdauer von 10 Tagen eine Blutuntersuchung angestellt, wobei mindestens 40 Gesichtsfelder eines aus einem Tropfen Schwanzblut hergestellten Deckglaspräparates ebenfalls bei etwa 400facher Vergrößerung unter Vermerk des Ergebnisses der Zählung durchgesehen werden. Der Blutbefund wird folgendermaßen bezeichnet:

+	s w	( 1 bis 3 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
+	w	( 4 bis 9 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
+		(10 bis 40 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
++		( 3 bis 8 Parasiten in jedem Gesichtsfeld)
+++		( 9 und mehr Parasiten in jedem Gesichtsfeld).

Nachstehende Tabelle gibt die Durchschnittswerte für den Verlauf der Infektion mit dem im Georg-Speyer-Haus zur Prüfung benutzten Trypanosomenstamm bei der Behandlung mit Standard-Salvarsan-Natrium wieder.

	Standard-Salvarsan-Natriumpräparat.								
	1/8000			1/5000			1/2500		
	1/8000	1/8000	1/8000	1/5000	1/5000	1/5000	1/2500	1/2500	1/2500
1. Tag	+	+ s w	+	+ w	+ s w	+ w	—	—	—
2. "	+++	—	++	+	+ s w	+ s w	—	—	—
3. "	tot	—	+++	+++	—	—	—	—	—
4. "		Rezid.	tot	+++	—	—	—	—	—
5. "		++		tot	—	Rezid.	—	—	—
6. "		tot			—	++	—	—	—
7. "					Rezid.	tot	—	—	—
8. "					++		—	—	—
9. "					tot		—	—	—
10. "							—	—	—

c) Eine Herstellungsnummer gilt hinsichtlich ihrer Heilwirkung als einwandfrei, wenn sie bei der Prüfung dieselbe Wirkung zeigt wie das Standard-Salvarsan-Natrium.

### C. Feststellung der klinischen Brauchbarkeit.

#### § 5.

Von jeder Herstellungsnummer, die durch die chemische und biologische Prüfung auf Giftigkeit sowie auf Heilwirkung im Tierversuch als einwandfrei erkannt ist, werden je 25 Röhrchen der Dosierungen 0,45 und 0,6 jeweils an 2 als zuständig staatlich anerkannte öffentliche Krankenanstalten zur Bestätigung der klinischen Wirkung des Präparates übersandt. Erst wenn diese Anstalten dem Prüfungsinstitut die klinische Wirksamkeit und das Fehlen von Nebenerscheinungen bestätigt haben, was innerhalb von 3 Wochen nach dem Empfang der Prüfungsnummern zu geschehen hat, erfolgt seitens des Prüfungsinstituts die Freigabe des geprüften Präparates.

### III. Benachrichtigung der Herstellungsstätte durch die Prüfungsstelle.

#### § 6.

Von dem Ausfall der Prüfung einer Herstellungsnummer ist der Herstellungsstätte durch ein Schreiben der Prüfungsstelle (nach Muster II) Nachricht zu geben.

Eine Abschrift des Schreibens ist seitens der Prüfungsstelle auch unmittelbar an den Kontrollbeamten zu übersenden.

Es folgen Muster I und II wie auf S. 418.

## VII. Vorschriften über die staatliche Prüfung des Sulforylhalvarsans.

(Paraarsenophenyldimethylaminopyrazolonnatriumsulfoxylat.)

### I. Entnahme der Proben für die Prüfung.

#### § 1.

Von jeder Herstellungsnummer, die zur Prüfung gestellt werden soll, werden im Beisein des Kontrollbeamten aus den ihm übergebenen und unter seinem Verschluss befindlichen Gefäßen nach Entfernung des Plombenverschlusses 50 g entnommen. 5 g, die für die chemische Prüfung bestimmt sind, werden als Pulver sachgemäß zu je 0,5 g eingeschmolzen. Da Sulforylhalvarsan nur als 5prozentige wässrige Lösung in den Verkehr gelangt, wird dementsprechend aus den übrigen 45 g eine 5prozentige Lösung hergestellt, von der je 20 Proben zu 6 ccm für die biologische Prüfung und je 50 Proben zu 6 und 8 ccm für die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit sachgemäß in die im Handelsgebrauch üblichen Röhrchen eingeschmolzen werden. Sämtliche Röhrchen werden mit genauer Aufschrift versehen.

Der Kontrollbeamte fertigt sodann den Begleitschein (nach Muster I) in doppelter Ausführung aus und sendet die Proben mit beiden Begleitscheinen an die Prüfungsstelle. Die Vorratsgefäße werden nach der Entnahme der Proben von dem Kontrollbeamten von neuem plombiert und unter Verschluss genommen.

### II. Verfahren bei der Prüfung.

#### § 2.

Die Prüfung zerfällt in eine chemische und biologische Prüfung, sowie in die Feststellung der klinischen Brauchbarkeit des Präparates beim Menschen.

#### A. Chemische Prüfung.

#### § 3.

Die chemische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der chemisch-physikalischen Eigenschaften und Identitätsreaktionen, insbesondere auf die Feststellung der Löslichkeit und des Gehalts an Arsen und Schwefel.

a) Chemisch-physikalische Eigenschaften. Sulforylhalvarsan ist ein gelbes Pulver, das sich mit neutraler oder schwach alkalischer Reaktion leicht in Wasser, dagegen nicht im Alkohol und Äther löst. Die Lösungen sind gelb.

b) Identitätsreaktionen (nur für feste Substanz). 1 ccm einer Sulforylhalvarsanlösung (0,25 : 5) wird nach Zusatz von 3 ccm Bromwasser zunächst tiefgrün, dann blaßrosa und schließlich gelb unter Abscheidung roter Flocken. Gibt man zu 1 ccm der Sulforylhalvarsanlösung 2 ccm Schwefelsäure und 10 Tropfen Perhydrol und erwärmt bis zur lebhaften Gasentwicklung, so wird die Mischung, gegebenenfalls nach nochmaligem Zusatz einiger Tropfen Perhydrol und erneutem Erwärmen, allmählich entfärbt, bei vorsichtigem Mischen mit 5 ccm Zinnchlorürsalzsäure fällt ein brauner Niederschlag aus (Arsen). In 2 ccm der Sulforylhalvarsanlösung ruft 1 Tropfen Salzsäure einen gelben Niederschlag von Arsenphenyldimethylaminopyrazolonsulforylsäure hervor, der durch weitere Zugabe von 1 ccm Salzsäure sich wieder löst. Die beim Aufstoßen der Lösung entströmenden Dämpfe bläuen vorübergehend Kaliumjodatstärkepapier (schweflige Säure). Ein



Teil der erkalteten Flüssigkeit wird durch fuchsin-schweflige Säure allmählich rotviolett (Formaldehyd), der andere nach Zusatz einiger Tropfen Natriumnitritlösung durch überschüssige Natronlauge tiefrot gefärbt. Die Lösung des Sulfoxyhalvarsans darf nicht tiefrot gefärbt sein und mit Schwefelwasserstoffwasser nicht sofort verändert werden (Schwermetallsalze).

c) Löslichkeit. 0,25 g des Präparats werden auf die Oberfläche von 5 ccm Wasser von 20°, die sich in einem zylindrischen Gläschen von 40 mm lichter Weite und 55 mm Höhe (Wägeg-läschen) befinden, langsam in kleinen Mengen aufgestreut, wobei jedesmal gewartet wird, bis Lösung eingetreten ist. Die gesamte Lösungsdauer darf hierbei bei ruhigem Stehen höchstens 5 Minuten betragen. Die vollständig klare Lösung sei neutral oder ganz schwach alkalisch.

d) Arsengehalt. Der nach der Methode von A. Kircher und F. v. Ruppert (Arch. f. Pharm. Bd. 262, S. 613, 1924) ermittelte Arsengehalt betrage 18 Prozent. Abweichungen bis zu 0,5 Prozent nach oben und unten sind zulässig.

e) Schwefelgehalt. 0,3 g Sulfoxyhalvarsan werden in einem etwa 250 ccm fassenden Kjeldahlkolben mit 0,3 g Alkali und 20 ccm 15 gewichtsprozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung bis auf ungefähr 5 ccm eingekocht. Darauf werden nochmals 20 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und ferner 10 ccm Salpetersäure (Spez. Gew. 1,4) zugefügt. Nunmehr wird die Mischung so lange, gegebenenfalls unter weiterer Zugabe von Wasserstoffsuperoxydlösung, gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Alsdann wird die Flüssigkeit in ein Becherglas restlos übergespült und die vorhandene Schwefelsäure mit Bariumnitratlösung in üblicher Weise als Bariumsulfat gefällt, gewogen und auf Schwefel berechnet (Mandel-Neuberg, Biochem. Zeitschr. Bd. 71, S. 196, 1915, modifiziert). Der danach ermittelte Schwefelgehalt darf 10 Prozent nicht überschreiten.

## B. Biologische Prüfung.

### § 4.

Die biologische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Giftigkeit für Versuchstiere und die Feststellung der Heilwirkung im Tierversuch.

#### Feststellung der Giftigkeit.

a) Jede Herstellungsnummer wird von drei verschiedenen Untersuchern in der nachstehend angegebenen Weise mit je 2 Röhrchen der handelsfertigen 5prozentigen wässrigen Lösung geprüft, von denen jedes für eine Prüfungsreihe von je 5 Mäusen im Durchschnittsgewicht von 15 g dient. Außerdem wird noch von einem Untersucher aus einem weiteren Röhrchen eine Giftigkeitsbestimmung an 6 Ratten im Durchschnittsgewicht von 150 g vorgenommen, so daß insgesamt 30 Mäuse und 6 Ratten injiziert werden. Die Auswertung erfolgt durch intravenöse Injektion an Mäusen und Ratten mit den für jede Tierart ermittelten Grenzdosierungen, bei denen ein Teil der Tiere eingehen muß (Schwellenwerte). Die Dosen beziehen sich bei Mäusen auf 20 g, bei Ratten auf 1 kg Körpergewicht der tags zuvor gut gefütterten Tiere. Die Beobachtungsdauer beträgt für Mäuse 3, für Ratten 6 Tage.

b) Zweck Herstellung der vorgeschriebenen Verdünnungen geht man von der handelsfertigen 5prozentigen wässrigen Lösung aus; die Verdünnungen werden mit 0,6prozentiger Kochsalzlösung bereitet.

c) In einer ersten Prüfungsreihe erhalten 5 Mäuse je 1,0 ccm einer Verdünnung 1:75, in einer zweiten Prüfungsreihe je 1,0 ccm einer Verdünnung 1:50 auf 20 g Körpergewicht intravenös injiziert.

Außerdem werden 3 Ratten (Durchschnittsgewicht 150 g) auf 1 kg Körpergewicht je 24 ccm (= 1,2 g je kg) und 3 weiteren Ratten auf 1 kg Körpergewicht je 20 ccm (= 1,0 g je kg) einer 5prozentigen wässrigen Lösung in die Schwanzvene eingespritzt. Die Injektion der auf 30° erwärmten Lösungen hat langsam etwa innerhalb 1/2 Minute zu erfolgen, um Schockwirkung zu vermeiden.

Die Beurteilung, ob eine Herstellungsnummer bezüglich Giftigkeit einwandfrei ist oder nicht, erfolgt durch Vergleich der einzelnen Prüfungsreihen untereinander und nach dem Gesamtergebnis aller Prüfungen.

Eine Herstellungsnummer ist brauchbar, wenn von den mit der unteren Grenzdosierung (schwächere Konzentration) behandelten Mäusen etwa 66 Prozent, von den mit der oberen Grenzdosierung (stärkere Konzentration) injizierten Mäusen etwa 50 Prozent und von den Ratten 60 Prozent am Leben bleiben.

#### Feststellung der Heilwirkung.

a) Die Heilwirkung wird durch Versuch bei injizierten Mäusen im Vergleich mit einem Standard-sulfoxyhalvarsan geprüft.

b) Die erforderliche Anzahl Mäuse (24) wird mit einer frisch aus dem Blut einer stark rekurrenzinfizierten Maus hergestellten Aufschwemmung infiziert, die mit 0,85prozentiger Kochsalzlösung derart verdünnt ist, daß 1 bis 2 Spirochäten im Gesichtsfeld bei etwa 350facher Vergrößerung enthalten sind. Von dieser Aufschwemmung erhalten die Mäuse je 0,2 ccm intraperitoneal injiziert und werden, wenn sie am nächsten Tage eine + w-Infektion mit etwa 4 bis 9 Spirochäten in 40 Gesichtsfeldern aufweisen, zur Prüfung auf Heilwirkung verwendet. 9 Mäuse werden mit dem Standard-sulfoxyhsalvarjan, die gleiche Zahl mit der zur Prüfung gestellten Herstellungsnummer, in beiden Versuchsreihen jeweils mit übereinstimmenden Dosen, intravenös injiziert, und zwar erhalten in beiden Prüfungsreihen immer je 3 Mäuse dieselbe Dosis. Die 6 übrigen Mäuse bleiben unbehandelt als Kontrollen für den Ablauf der Infektion.

In der nachstehenden Tabelle sind die Durchschnittsdosen zusammengestellt, die bei diesen Prüfungen auf Heilwirkung angewendet werden:

Standard-sulfoxyhsalvarjan		Zu prüfende Herstellungsnummer	
je 3 Mäuse	1: 600	je 1 ccm auf	1: 600
" 3 "	1: 400	20 g Maus	1: 400
" 3 "	1: 250		1: 250

Von allen Tieren wird täglich während einer Beobachtungsdauer von 10 Tagen eine Blutuntersuchung angestellt, wobei mindestens 40 Gesichtsfelder eines aus einem Tropfen Schwanzblut hergestellten Deckglaspräparates ebenfalls bei etwa 350facher Vergrößerung unter Vermerk des Ergebnisses der Zählung durchgesehen werden.

Der Blutbefund wird folgendermaßen bezeichnet:

+ s w	( 1 bis 3 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
+ w	( 4 bis 9 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
+	(10 bis 40 Parasiten in 40 Gesichtsfeldern)
++	( 3 bis 8 Parasiten in jedem Gesichtsfeld)
+++	( 9 und mehr Parasiten in jedem Gesichtsfeld).

Nachstehende Tabelle gibt die Durchschnittswerte für den Verlauf der Infektion mit dem im Georg-Speyer-Haus zur Prüfung benutzten Rekurrenzstamm bei der Behandlung mit Standard-sulfoxyhsalvarjan wieder.

#### Standard-sulfoxyhsalvarjanpräparat.

1. Tag	Infektion am Tage zuvor.			Behandlung bei + w.					
	$\frac{1}{600}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{250}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{250}$	$\frac{1}{250}$	$\frac{1}{250}$
1. Tag	+	+ s w	+	+ s w	+ s w	+ s w	—	—	—
2. "	+++	—	—	—	—	—	—	—	—
3. "	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4. "	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5. "	—	Rezid.	—	—	—	—	—	—	—
6. "	Rezid.	—	Rezid.	—	—	—	—	—	—
7. "	—	—	—	—	Rezid.	Rezid.	—	—	—
8. "	—	—	—	Rezid.	—	—	—	—	—
9. "	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10. "	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Reinfektion nach  
1 1/2 Monat negativ

Reinfektion nach  
1 1/2 Monat negativ

Reinfektion nach  
1 1/2 Monaten positiv.

#### Unbehandelte Kontrollen:

1. Tag	inf.	inf.	inf.	6. Tag	—	—
2. "	+ w	+ w	+ w	7. "	—	—
3. "	+++	++	++	8. "	Rezid.	Rezid.
4. "	+++	+++	+++	9. "	—	—
5. "	—	tot	++	10. "	—	—

Reinfektion bei den Kontrollen 1 und 3 nach 1 1/2 Monat negativ.

c) Eine Herstellungsnummer gilt hinsichtlich ihrer Heilwirkung als einwandfrei, wenn sie bei der Prüfung dieselbe Wirkung zeigt wie das Standard-sulfoxyhsalvarjan.

#### Feststellung der klinischen Brauchbarkeit.

##### § 5.

Von jeder Herstellungsnummer, die durch die chemische und biologische Prüfung auf Giftigkeit sowie auf Heilwirkung im Tierversuch als einwandfrei erkannt ist, werden je 25 handelsfertig

gemachte Röhrchen mit 6 und 8 ccm der 5prozentigen Lösung jeweils an 2 als zuständig staatlich anerkannte öffentliche Krankenanstalten zur Bestätigung der klinischen Heilwirkung des Präparates übersandt. Erst wenn diese Anstalten dem Prüfungsinstitut die klinische Wirksamkeit und das Fehlen von Nebenerscheinungen bestätigt haben, was innerhalb von 3 Wochen nach dem Empfang der Prüfungsnummer zu geschehen hat, erfolgt seitens des Prüfungsinstituts die Freigabe des geprüften Präparates.

### III. Benachrichtigung der Herstellungsstätte durch die Prüfungsstelle.

#### § 6.

Von dem Ausfall der Prüfung einer Herstellungsnummer ist der Herstellungsstätte durch ein Schreiben der Prüfungsstelle (nach Muster II) Nachricht zu geben. Eine Abschrift des Schreibens ist seitens der Prüfungsstelle auch unmittelbar an den Kontrollbeamten zu übersenden.

Es folgen Muster I und II wie auf S. 418.

## Santoninum — Santonin.

$C_{15}H_{18}O_8$  Mol.-Gew. 246,1

Farblose, glänzende, bitter schmeckende, in Wasser sehr schwer lösliche Kristallblättchen, die am Lichte eine gelbe Färbung annehmen. Santonin löst sich in 44 Teilen Weingeist, in 4 Teilen Chloroform sowie in fetten Ölen. Die weingeistige Lösung verändert mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier nicht.

Schmelzpunkt 170°.

Schüttelt man 0,01 g gepulvertes Santonin mit einer erkalteten Mischung von 1 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Wasser, so darf keine Färbung auftreten; nach Zusatz von 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 24) zu der fast zum Sieden erhitzten Lösung entsteht eine violette Färbung.

Santonin darf sich beim Befeuchten mit Salpetersäure nicht sofort verändern (fremde organische Stoffe, Alkaloide). 0,2 g fein zerriebenes Santonin werden mit 2 ccm Wasser und 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure etwa 5 Minuten lang unter häufigem Umschütteln stehengelassen. Das Filtrat darf nicht bitter schmecken, nicht fluoreszieren und durch Mayers Reagens nicht getrübt werden (Alkaloide). Läßt man die Lösung von 1 g zerriebenem Santonin in 4 g Chloroform an der Luft bis zur starken Kristallbildung verdunsten und ergänzt dann das verdunstete Chloroform, so müssen sich die ausgeschiedenen Kristalle wieder vollkommen lösen (Artemisin).

0,2 g Santonin dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,1 g. Größte Tagesgabe 0,3 g.**

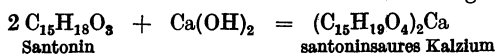
*Neu ist die Prüfung auf Artemisin; geändert wurde die Prüfung auf Strychnin; im übrigen sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Das Santonin wurde zuerst 1830 von Kahler in Düsseldorf aus dem ätherischen Wurmextrakt erhalten, gleichzeitig, jedoch unabhängig von diesem, stellte Alms dasselbe dar. Eingehendere chemische Untersuchungen wurden von Trommsdorff, Heldt und Hesse ausgeführt. Neuere Arbeiten stammen von Sestini, Cannizzaro, Villavecchia, Klein, Wedekind u. a. J. R. Meyer (Über das Santonin, Diss. Heilbronn 1838) führte das Santonin in die medizinische Praxis ein. E. Merck, Darmstadt, begann etwa 1836 die Darstellung des Präparates im großen und war jahrzehntelang der einzige Fabrikant desselben. Erst seit den siebziger Jahren befaßten sich auch andere Fabriken mit der Gewinnung des Santonins, und seit 1883 sind in Turkestan, dem Heimatlande der Flor. Cinae, Santoninfabriken entstanden (in Tschimkent und in Taschkent), die den Vorteil genießen, das Rohmaterial in der Nähe zu haben, also die bedeutenden Transportkosten sparen.

Seit kurzem wird Santonin aus in Deutschland kultivierter *Artemisia maritima* fabrikmäßig gewonnen.

**Vorkommen.** Das Santonin wird aus den noch nicht völlig entwickelten Blüten von *Artemisia Cina Berg*, den „Wurmsamen“, gewonnen. Der Gehalt der Blüten an Santonin ist unmittelbar vor der Blüte, Ende Juli und August, am größten und kann bis zu 3 Prozent betragen; durchschnittlich werden in den Fabriken 2 Prozent Ausbeute erhalten. Außer in den Blüten der *Artemisia Cina* ist Santonin auch in den anderen Teilen dieser Pflanze und in weiteren *Artemisia*-Arten enthalten.

**Darstellung.** Die Darstellung des Santonins kann nach verschiedenen Methoden geschehen, die sämtlich darauf beruhen, daß das Santonin bei Behandlung mit Kalkhydrat in das in Wasser und Weingeist leicht lösliche Kalziumsals der Santoninsäure übergeht:



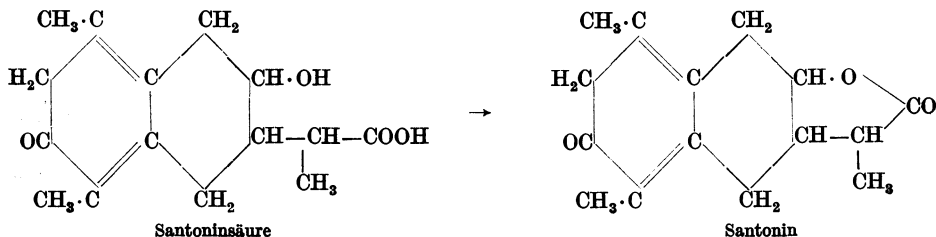
Zersetzt man eine derartige Lösung in der Wärme mit Salzsäure, so wird das Santonin abgeschieden. Die Hauptmengen Santonin werden in dem Orte Tschimkent, dem Einsammelzentrum der in den Steppen Turkestans wild wachsenden *Artemisia Cina* gewonnen. Man verfährt dort folgendermaßen:

65 kg Wurmsamen werden mit 28 kg Kalkbrei gemischt und die mit etwas Wasser versetzte Masse gemahlen. Das Mahlgut wird in flachen Haufen zur Abkühlung ausgebreitet und in Diffusoren bei 65—70° mit Weingeist ausgezogen. Die weingeistigen Auszüge werden durch Destillation vom Alkohol befreit und bei 70° mit Salzsäure neutralisiert. Nach 3—5 Tagen wird die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Santonin entfernt, letzteres mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle umkristallisiert.

Nach D. R. P. 346947 gewinnt die Soteria G. m. b. H. aus einheimischen *Artemisia*-Arten das Santonin folgendermaßen:

Das gesamte, zerkleinerte Kraut wird mit Kalkmilch heiß durchgeknetet, das Kalziumsantoninat mit Wasser und verdünntem Alkohol ausgelaugt, die Auszüge eingedampft, angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die dabei in Lösung gehenden Harzmengen werden mit verdünnter Ammoniaklösung ausgezogen und aus dem nach dem Abdestillieren des Chloroforms zurückbleibenden Sirup das Santonin abgeschieden. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß als Rohstoff eine im Inland verbreitete Pflanze Verwendung findet und daß bedeutend höhere Ausbeuten erzielt werden, als nach den oben beschriebenen Verfahren, bei denen nur die Blütenköpfchen Verwendung finden.

**Chemie.** Zunächst ist zu beachten, daß Santonin nicht, wie aus dem Namen vielleicht geschlossen werden könnte, ein Alkaloid ist. Es ist keine Base und enthält überhaupt keinen Stickstoff. Das Santonin ist ein inneres Anhydrid, ein Laktone, der Santoninsäure.



Die Santoninsäure läßt sich aus ihren Salzen durch Säuren abscheiden und durch sofortiges Ausschütteln mit Äther in weißen rhombischen Kristallen gewinnen, die schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Chloroform, weniger leicht in Äther löslich sind. In Berührung mit Säuren, namentlich beim Erwärmen, zerfällt sie aber bald in Santonin und Wasser:



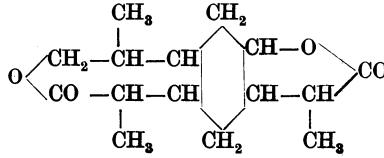
Die hier wiedergegebene Konstitutionsformel ist von Cannizzaro aufgestellt.

Bargellini und Mannino, sowie der erste mit Silvestri haben die Einwirkung von Schwefelsäure auf Santonin studiert. Bei dem Behandeln von Santonin mit Schwefelsäure (1,5) entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Lävodesmotroposantonin  $[\alpha]_D^{20} = -140^\circ$ , bei 30—50° ein Gemisch von Lävodesmotropo- und Desmotroposantonin, bei 50—90° Desmotroposantonin  $[\alpha]_D^{20} = +112^\circ$ , bei 100° d-santonige Säure  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , die bei 179—180° schmilzt und die spezifische Drehung  $[\alpha]_D = +74^\circ$  zeigt.

Rimini und Jona, Bargellini, Wienhaus und v. Oettingen, Wedekind und Beniers sowie Asahina haben sich mit den Hydrierungsprodukten des Santonins beschäftigt.

Die Reduktion erfolgt nach dem Paalschen Verfahren katalytisch mit Palladiumschwarz. Bei ungenügender Hydrierung sollen 2 Atome H aufgenommen werden unter Bildung von Dihydrosantonin, während ein Teil des Santonins unangegriffen bleibt. Bei vollständiger Hydrierung entsteht jedoch übereinstimmend Tetrahydrosantonin, auch Santonan genannt. Es entstehen zwei Santonane, und zwar  $\alpha$  und  $\beta$ , die cis-trans stereoisomer sind. Beide Santonane bilden mit Alkali-Santonansäuren, von den die  $\alpha$ -Säure leicht, die  $\beta$ -Säure schwer laktonisierbar ist. Da nach Wienhaus und v. Oettingen bei dieser Hydrierung sauerstoffhaltige Gruppen, Diagonalbindungen und Brückenbindungen erhalten bleiben, muß die von Cannizzaro und Gucci aufgestellte Konstitutionsformel die richtige sein. Zu demselben Ergebnis kommt Asahina.

Wedekind, der auf Grund seiner Untersuchungen eine neue Formel für Santonin aufstellte, hat auf eine Lösung von  $\alpha$ -Santonan in Chloroform ein Gemisch von Ammoniumpersulfat und konzentrierter Schwefelsäure einwirken lassen und erhielt das dem Kampholid entsprechende Lakton, das er mit Tetrahydrosantonilid bezeichnete. Er gab ihm unter Zugrundelegung der Cannizzaroschen Santoninformel folgende Konstitutionsformel:

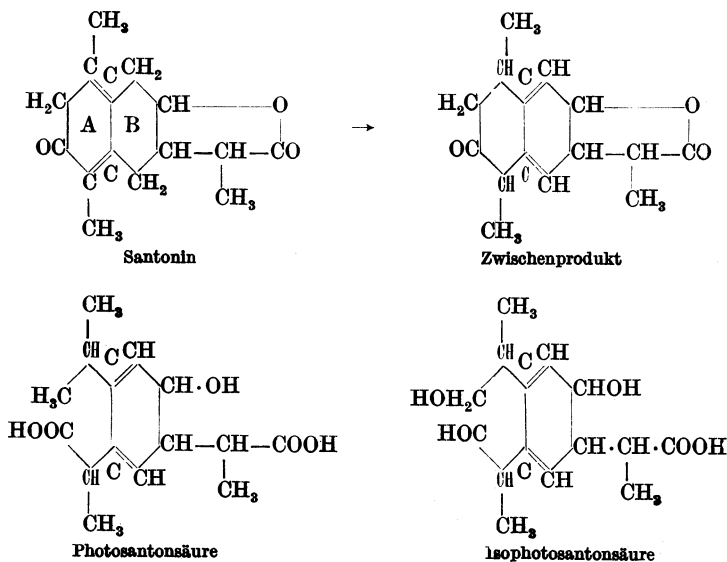


Es wurden auch die Oxydationsprodukte des Santonins studiert, und zwar hauptsächlich von Angeli, Cusmano und Wedekind. Santonin ist gegen Kaliumpermanganat unbeständig und reagiert auch mit Ozon. Oxydiert man 20 g Santonin, gelöst in 50 ccm 15prozentiger Natronlauge langsam bei 0° mit 30 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser, so entsteht ein mit Äther ausziehbares Gemisch von Dioxysantonin C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> und seiner Ketosäure, aus dem die erste Verbindung durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° abgetrennt werden kann. Die Ketonsäure erhält man als Hauptprodukt, wenn man 40 g Kaliumpermanganat anwendet. Diese Ketonsäure C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> liefert ein Diphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 100°, das als zweiseitige Säure fungiert. Die Säure scheint mit der von Bargellini bei der Oxydation des Santonins mit Ozon erhaltenen Verbindung identisch zu sein.

Oxydiert man 20 g Santonin, gelöst in 50 ccm 15prozentiger Natriumkarbonatlösung bei 0° mit 120 g Kaliumpermanganat in 2200 ccm Wasser, so entsteht eine Heptantetrakarbonsäure C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>.

Nach Cusmano erhält man bei der direkten Oxydation nur ein Dioxysantonin. Läßt man aber Perbenzoesäure oder Peressigsäure auf Santonin einwirken, so erhält man zwei Monoxysantonine, deren eines mit dem  $\delta$ -Oxysantonin oder Isoartemisins von Wedekind identisch ist, das zweite ist noch unbekannt und wird als  $\varepsilon$ -Oxysantonin bezeichnet. Santonin färbt sich in essigsaurer Lösung bei Einwirkung des Sonnenlichtes gelb. Francesconi und Venditti haben die Ursache dieser Gelbfärbung studiert und sind zu folgendem Ergebnis gekommen:

Die Lösung von Santonin in Essigsäure wird durch die Einwirkung des Sonnenlichtes derartig zerlegt, daß die Doppelbindungen von Ring A in Ring B verlegt werden, und daß das hierdurch entstandene Zwischenprodukt bei Gegenwart von Wasser oder anderen Lösungsmitteln die Elemente des Wassers unter Sprengung eines Kohlenstoffrings addiert und dadurch zwei Säuren entstehen, nämlich Photosantoninsäure und Isophotosantoninsäure:



Da nun die essigsäure Lösung des Santonins gelb wird und erst, wenn das gesamte Santonin in die Säuren übergegangen ist, wieder Entfärbung eintritt, besteht die Annahme, daß das Zwischenprodukt der Träger der Gelbfärbung ist. Piutti hat durch Untersuchungen der Absorptionsspektren beider Formen diese Umwandlung verfolgt.

Zu demselben Ergebnis kam Mayer, der neben Santonin auch noch die Hydrierungs- und Oxydationsprodukte untersucht hat.

Die vom Arzneibuch angegebenen **Eigenschaften** sind durch folgende Angaben zu ergänzen: Santonin dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Für eine Lösung in Chloroform ist  $[\alpha]_D^{20} = -171,37^\circ$ , für eine Lösung in Alkohol  $[\alpha]_D^{20} = -173,8^\circ$ . Kleine Mengen sublimieren bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt ohne erhebliche Zersetzung. Santonin löst sich in 5000 T. kaltem und 250 T. kochendem Wasser, in 3 T. siedendem Weingeist und in etwa 75 T. Äther zu neutral reagierenden Flüssigkeiten. Auch in ätherischen und fetten Ölen ist es mehr oder weniger löslich. Das trockene, befeuchtete oder in Lösung befindliche Santonin nimmt am Licht allmählich eine gelbe Farbe an; am Sonnenlicht tritt diese Gelbfärbung sehr rasch, zuweilen unter Sprengung der Kristalle auf.

**Identitätsreaktion.** Wellmanns empfiehlt folgenden etwas abgeänderten Gang. 0,05 bis 0,1 g Santonin übergießt man in einem trocknen Reagensglase mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure, fügt ebensoviel Alkohol hinzu und schüttelt um, wodurch das Gemisch ins Sieden gerät. Läßt man sofort 2—3 Tropfen Eisenchlorid zufließen, so entsteht eine prachtvolle blutrote, dann rotviolette beständige Färbung.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken: Bei der Probe auf organische Beimengungen ist jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, da sich auch reines Santonin beim Erwärmen mit Schwefelsäure sofort gelb färbt. Man verfährt am besten so, daß man die abgekühlte Schwefelsäure auf ein Uhrglas gießt und etwas Santonin unter Umrühren einträgt. Tritt eine gelbe, rote oder braune Färbung ein, so könnten dem Präparat Salizin, Zucker und ähnliche Körper beigemischt sein. Derartige Verfälschungen würden sich auch schon zeigen, wenn man 1 g des fraglichen Santonins mit der 5—6fachen Menge Chloroform in einem Reagierzylinder schüttelt, da sie ungelöst zurückbleiben, während Santonin in Lösung geht. Zu beachten ist, daß durch die Einwirkung der Säuren die glänzenden Kristalle des Santonins matt werden und zu Pulver zerfallen, das Santonin geht in die Santonsäure über.

Strychnin und Bruzin würden der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösung einen bitteren Geschmack erteilen; es dürfte wohl zu empfehlen sein, alle derartigen Geschmacksproben nicht anzustellen, da sie individuell und wenig beweisend sind, zumal wenn noch eine ausreichende andere Reaktion vorgeschrieben ist. Alkaloide können in dem Santonin nur als zufällige Verunreinigungen enthalten sein. Da Kaliumquecksilberjodidlösung mit fast sämtlichen Alkaloiden reagiert, sind diese durch die angegebene Probe ausgeschaltet. Die Handelspräparate sind häufig mit Artemisin verfälscht, wie Riedel, Massatsch und Langer z. B. festgestellt haben. Diese Verunreinigung ist nach v. Bruchhausen hauptsächlich durch den Schmelzpunkt, sowie durch die Löslichkeit in Chloroform zu erkennen. Die angegebene Prüfung auf Artemisin beruht darauf, daß dieses mit Chloroform ein Chloroformartemisin bildet, welches sich kristallinisch abscheidet und in Chloroform nicht löslich ist.

**Aufbewahrung.** Das Santonin hat, wie oben erwähnt, die Eigentümlichkeit, sich am Lichte gelb zu färben, man muß es daher in braunen, gut verschlossenen Gefäßen aufbewahren.

**Anwendung** s. b. Flores Cinae, das Santonin wird jetzt meist der schlecht schmeckenden Droge vorgezogen, doch ist bei seiner Anwendung bei Kindern besondere Vorsicht nötig. Bei Vergiftung mit Santonin kommt es zum sogenannten „Gelbsehen“ (Xanthopsie).

Die Dosen vom Santonin in der Tierheilkunde sind: für große Tiere 10—25 g, für Ziegen und Schafe 2—4 g, für Hunde und Katzen 0,02—0,2 g.

## Sapones medicati — Arzneiliche Seifen.

Arzneiliche Seifen sind Arzneizubereitungen, deren Grundmasse aus Seife besteht. Sie können von fester, salbenartiger, halbflüssiger oder flüssiger Beschaffenheit sein.

*Unverändert.*

Die arzneilichen Seifen haben sich, seitdem sie durch Unna in ausgedehnter Weise in der dermatologischen Praxis in Gebrauch gezogen wurden, einen festen Platz unter den äußerlichen Arzneizubereitungen gesichert.

Sie sind ihrer Konsistenz nach hart, weich, halb- oder ganz flüssig; man unterscheidet ferner neutrale, alkalische und überfettete Seifen.

Die festen (Natron-) Seifen sind entweder in Stücke geformt oder pulverförmig, sie werden nach Vorschrift von Eichhoff in vielseitiger Zusammensetzung fabrikmäßig hergestellt, ihre Grundlage ist eine neutrale Natronseife, die in ihren Eigenschaften medizinischer Seife entspricht und die durch Trocknung von ihrem Wassergehalte weitgehend befreit ist.

Alkalische Seife enthalten kohlen saure oder Ätzalkalien, die entweder bereits vor der Verseifung oder nachträglich zugesetzt sind, überfettete Seifen enthalten mehr Fett oder Öl, als zur Verseifung nötig war, in emulsionsartiger Bindung.

Die Herstellung flüssiger oder salbenartiger medizinischer Seifen ist ohne besondere maschinelle Hilfsmittel möglich, auch für pulverförmige Seifen gelingt dies dann, wenn sie nur Mischungen von gepulverter medizinischer Seife mit anderen Arzneistoffen darstellen. Arzneiliche Seifen in Stücken lassen sich ausschließlich vermittels maschineller Einrichtungen herstellen, die so umfangreich und kostspielig sind, daß sie nicht für das Apothekenlaboratorium, sondern nur für Spezialfabriken in Frage kommen.

Neuerdings werden von den Ärzten gern salbenartige Seifen als Salbengrundlage verwendet, da sie sich leicht und vollständig in die Haut einreiben lassen. Die folgende Vorschrift liefert eine solche Salbenseife:

50,0 Stearin. albiss.  
10,0 Kali causticum fus.  
60,0 Aqua.  
15,0 Spiritus  
15,0 Glycerin.

Das Stearin wird auf der gleichen Menge Wasser, dem das Glycerin zugesetzt wurde, geschmolzen, wobei nicht bis zum Sieden erhitzt werden soll. Währenddessen löst man das Ätzkali in den Wasserrest — keinesfalls ist vorrätige Lauge zu verwenden —. Man nimmt die Stearinschmelze vom Feuer, gießt die Lauge in einen Guß und unter Rühren zu und setzt das Rühren fort, bis eine gleichmäßige honigdicke Masse entstanden ist. Das Laugengefäß wird mit dem Weingeist nachgespült und dieser dann der Masse einverleibt. Dann wird kalt gerührt. Dieser Grundmasse lassen sich fast alle Arzneistoffe einverleiben, wenn nötig unter leichtem Erwärmen. Ist die Grundmasse für einen bestimmten Zweck zu fest, so kann sie mit Wasser, Glycerin, Öl, Paraffinöl flüssiger gemacht werden. Die Masse ist überfettet. Der Weingeist kann auch durch Glycerin ersetzt werden. Bei der Lagerung wird die Masse härter, ja bröckelig, durch Erwärmen im Wasserbade kann sie wieder weicher gemacht werden, ehe man ihr arzneiliche Zusätze gibt. Sie muß in gut schließenden Gefäßen — nicht Blechdosen — aufbewahrt werden.

## Sapo glycerinatus liquidus

### Flüssige Glycerinseife.

Kaliseife . . . . .	50 Teile
Weingeist . . . . .	9 Teile
Glycerin . . . . .	40 Teile
Lavendelöl . . . . .	1 Teil

Die Kaliseife wird in dem Weingeist und dem Glycerin unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, die Mischung durch ein mit Wasser befeuchtetes, leinenes Tuch geseiht und das Lavendelöl hinzugefügt.

Flüssige Glycerinseife ist gelb bis gelbbraun.

*Neu aufgenommen.*

Es ist zweckmäßig, die Kaliseife nach der bei Sapo kalinus gegebenen Vorschrift frisch zu bereiten und sofort nach erfolgter Verseifung mit dem Weingeist und dem Glycerin zu versetzen. Dann läßt man an einem warmen Orte absetzen. Das vom Arzneibuch vorgeschriebene Kolieren durch ein feuchtes Tuch wird nicht zu einem völlig blanken Erzeugnis führen, wie es von Fabriken kosmetischer Erzeugnisse geliefert wird. Filtration durch Filtrierpapier ist für kleine Mengen, besonders wenn man leicht warm hält, wohl durchzuführen und liefert eine sehr schöne Seife. Größere Mengen filtriere man unter Druck und vermittels Filtergeräten aus Glassintermasse (Schott Gen. Jena) oder Porzellansintermasse (z. B. Staatliche Porzellanmanufaktur Berlin).

## Sapo jalapinus — Jalapenseife.

Fein gepulvertes Jalapenharz . . . . .	1 Teil
Medizinische Seife . . . . .	1 Teil

werden gemischt.

Trockenes, gelblichgraues Pulver.

*Unverändert.*

Der Name dieses Arzneimittels rührt von seiner früheren Bereitungsweise und Konsistenz her. Man hatte das Jalapenharz durch Zusatz von medizinischer Seife und Weingeist löslich gemacht. Jalapenseife war von Extraktkonsistenz und löste sich klar in etwa 15 T. Wasser.

Die Vorschrift ist dann dahin vereinfacht worden, daß die beiden Bestandteile einfach gemischt werden. Diese Vereinfachung war dadurch begründet, daß die Jalapenseife nur zu Pillen Verwendung findet.

Anwendung siehe bei Resina Jalapae.

## Sapo kalinus — Kaliseife.

Gehalt mindestens 40 Prozent Fettsäuren.

Leinöl . . . . .	43 Teile
Kalilauge . . . . .	58 Teile
Weingeist . . . . .	5 Teile

Das Leinöl und die Kalilauge werden auf dem Wasserbad in einem geräumigen, tiefen Zinn- oder Porzellangefäß unter Umrühren auf etwa 70° erwärmt. Alsdann wird der Weingeist hinzugefügt. Die Mischung wird unter Umrühren erwärmt, bis die Verseifung beendet ist und eine Probe der Mischung sich klar in Wasser und fast klar in Weingeist löst. Durch Abdampfen oder durch Zusatz von heißem Wasser wird das Gewicht der Seife auf 100 Teile gebracht.

Kaliseife ist eine gelbbraune, durchsichtige, weiche, schlüpfrige Masse, die in 2 Teilen Wasser oder Weingeist klar oder fast klar löslich ist.

Eine Lösung von 10 g Kaliseife in 30 ccm Weingeist muß nach Zusatz von 0,5 ccm Normal-Salzsäure klar bleiben (Kieselsäure, Harz) und darf sich nach weiterem Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht rot färben (unzulässige Menge freies Alkali).

Gehaltsbestimmung. Die Lösung von 2,5 g Kaliseife in 50 g heißem Wasser wird in einem Arzneiglas mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade so lange erwärmt, bis die ausgeschiedenen Fettsäuren klar auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmen. Der erkalteten Flüssigkeit setzt man 10 ccm Petroläther zu und schwenkt vorsichtig um, bis die Fettsäuren in dem Petroläther gelöst sind. Dann gibt man die gesamte Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, spült das Arzneiglas zuerst mit 10 ccm, dann mit 5 ccm Petroläther nach und schüttelt die im Scheidetrichter vereinigten Flüssigkeiten nochmals kräftig durch. Nach dem Absetzen der wässrigen Flüssigkeit läßt man diese möglichst vollständig abfließen, setzt zu der Petrolätherlösung 25 ccm Wasser hinzu, schüttelt durch und läßt nach dem Absetzen die wässrige Flüssigkeit abermals möglichst vollständig abfließen. Nun gibt man zu der Petrolätherlösung 1 g getrocknetes Natriumsulfat, schüttelt kräftig durch, läßt noch eine halbe Stunde lang ruhig stehen und filtriert dann durch ein Wattebäuschchen in ein gewogenes Kölbchen. Den Scheidetrichter mit dem Natriumsulfat und das Wattebäuschchen spült man zweimal mit je 5 ccm Petroläther nach und destilliert die vereinigten Petrolätherlösungen bei gelinder Wärme auf dem Wasserbad ab. Der hierbei verbleibende Rückstand wird bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Sein Gewicht muß mindestens 1 g betragen, was einem Mindestgehalte von 40 Prozent Fettsäuren entspricht.

*Die Darstellungsweise ist unverändert. Die Bestimmung der Fettsäure wurde verbessert.*

Durch Aufnahme der Kaliseife wollte das Arzneibuch dem Arzte die Möglichkeit geben, ein Präparat von stets gleichmäßiger Beschaffenheit verordnen zu können. „Sapo kalinus“, also das bessere Präparat, ist stets zu dispensieren, wenn der Arzt nicht ausdrücklich durch Beifügung des Wortes „venalis“ das Verlangen zum Ausdruck bringt, daß die käufliche Schmierseife des Handels dispensiert werden soll.



**Darstellung.** Die Darstellungsvorschrift des Arzneibuches weicht in mehreren Punkten von den in der Technik üblichen Methoden ab. Hier ist an erster Stelle zu erwähnen, daß die Technik ohne Weingeistzusatz dafür aber in der Siedehitze arbeitet. Da aber die der Technik zur Verfügung stehenden Einrichtungen, die ein Einleiten von unter hohem Druck stehendem Wasserdampf gestatten, im Apothekenlaboratorium nur schwierig zu schaffen sind, so ist das vom Arzneibuch vorgeschriebene Verfahren als zweckmäßig zu bezeichnen. Nun ist allerdings im allgemeinen Teil des Arzneibuches gesagt, daß unter „Warm“ Temperaturen von 50—60° zu verstehen seien, und es könnte daher aus der Fassung des Arzneibuchtextes geschlossen werden, daß nach Zugabe des Weingeistes höhere Temperaturen zu vermeiden wären. Das ist aber nicht der Fall. Der Weingeist soll lediglich die Verseifung beschleunigen, er kann nicht nur, sondern er sollte sogar verdunsten, denn er ist kein wesentlicher oder auch nur erwünschter Bestandteil der fertigen Seife.

Zur Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Verseifung trägt es wesentlich bei, wenn die Mischung von Kalilauge und Öl eine möglichst vollkommene, emulsionsartige ist. Man arbeitet daher zweckmäßig so, daß man zunächst das Öl für sich erwärmt und dann die Kalilauge heiß (weiter unten wird gezeigt werden, daß ein besonderes Erhitzen hierfür nicht erforderlich ist) unter kräftigem Rühren langsam in das Öl einrührt, wobei besonders anfangs der Laugenzusatz nur ganz langsam erfolgen soll. Dabei entsteht sofort eine Emulsion und die Verseifung vollzieht sich nach dem nun folgenden Weingeistzusatz unter ständigem Erhitzen und Rühren recht schnell. Dabei sind folgende Beobachtungen zu machen. Zunächst ist die Masse ziemlich dünnflüssig und undurchsichtig, sie wird dann dick und dicker — der Seifensieder nennt das „in Verband kommen“ — dann fängt sie an glasig durchscheinend zu werden. Mit der Zunahme der Durchsichtigkeit wird die Seife auch wieder dünnflüssiger. Taucht man ein breites Holzspatel, wie man es am besten zum Rühren verwendet, hinein und zieht es wieder heraus, so muß die Seife, wenn die Verseifung vollendet ist, wie frischer Honig herablaufen, läßt man eine kleine Menge von dem Spatel auf einen Glasscherben fallen, so soll die Seife nicht verlaufen, sondern stehen bleiben, sie soll sich beim Erkalten nicht so weit trüben, daß sie undurchsichtig wird, und sie soll weder von selbst noch beim leichten Drücken mit dem Finger eine wässrige Flüssigkeit abscheiden. Diese Feststellungen lassen sich während des Herstellungsvorganges ganz mühelos treffen, und sie lassen sich dann durch die Löslichkeitsprüfungen des Arzneibuches ergänzen.

Bezüglich der vom Arzneibuche angegebenen Mengenverhältnisse ist zu sagen, daß die genannten Zahlen nur als Richtzahlen gelten können. Das Arzneibuch gibt als Verseifungszahl des Leinöls 187—195 an, d. h. 1 g Leinöl erfordert zur Verseifung 0,187—0,195 g KOH. 43 g Leinöl verbrauchen also 8,051—8,385 g KOH. Die vom Arzneibuche vorgeschriebenen 58 Teile Kalilauge enthalten nun, da ja die Kalilauge einen gewissen Prozentsatz (1,12 Prozent) Kaliumkarbonat enthalten darf, der bei der Titration aber als KOH mit gemessen wird, in Wahrheit nur 8,062—8,178 g KOH. Das Kaliumkarbonat muß aber bei der Verseifung unberücksichtigt bleiben, da es Neutralfett nicht verseift. Wenn man also genau die vom Arzneibuche vorgeschriebenen Mengen verarbeitet, so kann es vorkommen, daß man zu wenig KOH in der Masse hat, und daß die Verseifung nicht ganz vollständig verlaufen kann. Ebenso besteht umgekehrt die Möglichkeit, daß man mehr Kaliumhydroxyd anwendet, als ein Öl mit niedriger Verseifungszahl verbrauchen kann. Es ist also auf jeden Fall zweckmäßig, sich nach der Verseifungszahl des Öls zu richten. Durch Multiplikation dieser Zahl mit 43 erhält man diejenige Menge Kaliumhydroxyd, die zur Verseifung des Öles erforderlich ist.

Was nun die Kalilauge selbst anlangt, so weiß man ja, daß sie sehr leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht, und es wird daher bei älteren Laugen recht leicht vorkommen, daß ihr Karbonatgehalt größer ist, als ihn das Arzneibuch zuläßt. Man muß daher stets die Lauge vor der Verarbeitung nochmals entsprechend prüfen, da wie oben gesagt, der Karbonatgehalt für die Verseifung wertlos ist. Es ist daher viel zweckmäßiger, direkt von festem Ätzkali auszugehen, das den Anforderungen des Arzneibuches entspricht. 10 g Ätzkali des Arzneibuches enthalten 8,125—8,164, Kaliumhydroxyd, es entsprechen also 10 g Ätzkali einer Verseifungszahl von 188,95—189,86 bei 43 g Leinöl. Hat man eine Verseifungszahl  $V$  gefunden, so muß man  $\frac{10 \cdot V}{189}$  g Ätzkali in etwa 50 ccm Wasser lösen. Da diese Lösung frisch bereitet heiß ist, so ist es nicht erforderlich, wie oben bereits angedeutet, die Kalilauge vorzuwärmen.

Arbeitet man so mit berechneten Mengen, so wird man eine tadellose, arzneibuchgerechte Ware erhalten.

**Eigenschaften.** Kaliseife bildet eine gelbbraunliche, durchsichtige, weiche, schlüpfrige Masse, die in Wasser und Weingeist klar oder fast klar<sup>1)</sup> löslich ist, mit Wasser stark schäumt und nur schwach seifenartig riecht. Wird die wässrige Lösung mit Weingeist oder die weingeistige Lösung mit Wasser versetzt, so tritt in beiden Fällen eine Trübung auf. In einem Gemisch von Weingeist und Wasser ist jedoch die Seife klar löslich.

Sapo kalinus enthält außer den fettsauren Kalisalzen und Wasser das bei der Verseifung abgespaltene Glycerin, sowie einen geringen Überschuß an Kaliumhydroxyd und Kaliumkarbonat. Der Gehalt an beiden darf zusammen nicht mehr betragen, als 0,28 Prozent KOH äquivalent sind.

**Prüfung.** Von Wichtigkeit ist zunächst, daß die Kaliseife nur schwach riecht; ein stark hervortretender Geruch würde es wahrscheinlich machen, daß zur Darstellung andere Fette bzw. Öle (z. B. Trane) verwendet wurden. Bezüglich der Prüfung auf Kieselsäure, Harz und unzulässigen Alkaligehalt ist folgendes zu sagen. Die Kieselsäure könnte aus einem in der Technik öfters üblichen Zusatz von Wasserglas zu minderwertigeren Schmierseifen stammen, sie würde sich bereits bei dem Versuche zur Lösung der Seife in Weingeist als gallertige oder körnige Masse zu Boden setzen. Der Nachweis eines etwa geschehenen Harzzusatzes, bei dem es sich nur um Kolophonium handeln könnte, ist mit dieser Reaktion entgegen der Angabe des Arzneibuches, die aus früheren Ausgaben übernommen ist, keinesfalls möglich. Im Gegenteil weist man in roher Weise Harze in Seifen geradezu dadurch nach, daß man das ausgeschiedene Fettsäuregemisch, in dem sich auch die Harzsäuren befinden, mit verdünntem Weingeist auszieht. Dabei gehen nur die viel leichter löslichen Harzsäuren in Lösung, während die Fettsäuren, von denen besonders die festen in alkoholischen Flüssigkeiten viel schwerer löslich, in verdünnten sogar fast unlöslich sind, zurückbleiben. Auch die Harzseife ist in Weingeist löslich.

Eine Prüfung auf Harzseifen ist in der Weise auszuführen, daß man die Seife (etwa 1 g) in Wasser löst und mit Säure die Fettsäure abscheidet. Man nimmt sie in Petroläther auf, verdunstet diesen und behandelt den Rückstand mit 1—2 ccm Essigsäureanhydrid. Die entstandene Lösung wird, wenn nötig, abgegossen und nach dem Erkalten mit 1 Tropfen Schwefelsäure ( $d_{15} = 1,53$ ) versetzt. (Reaktion nach Storch-Morawsky). Vorübergehend auftretende Rotviolett-färbung deutet — allerdings nicht ganz eindeutig, da auch Sterine ähnlich reagieren — auf Harz (Kolophonium) negative Reaktion schließt aber einen Harzzusatz aus.

Um es nochmals zusammenzufassen, eine bei Ausführung der Reaktion nach dem Arzneibuche auftretende Trübung beweist nichts weiter, als daß, die Alkalimenge unter der zulässigen Höchstgrenze liegt, so daß sich freie Fettsäure auszuschcheiden beginnt. Setzt sich schon bei der Lösung im Weingeist ein Bodenkörper ab, so deutet dieser auf Wasserglas.

Wichtig ist, daß der zur Lösung der Seife verwendete Weingeist neutralisiert worden ist, da sonst ein unzulässig hoher Alkaligehalt der Feststellung entgegen könnte.

Die Bestimmung des Fettsäuregehaltes ist nunmehr von der ihr im D. A. B. 5 anhaftenden Fehlern befreit worden, sie liefert einwandfreie Resultate. Man verwende nur Petroläther, der restlos unter 60° übergeht. Beim Trocknen der Fettsäuren sind 2 Punkte zu beachten, einmal daß zu starke und langanhaltender Erhitzung sich Fettsäure verflüchtigt, sodann aber, daß sie Leinölfettsäuren bei längerem Erwärmen Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, also wieder schwerer werden.

**Aufbewahrung.** An einem kühlen, trockenen Orte in gut schließenden Gefäßen aus Porzellan oder Glas. Kaliseife zieht aus feuchter Luft Feuchtigkeit an und nimmt dann an den mit der Luft in Berührung gewesenen Schichten dünnflüssige Konsistenz an.

**Anwendung** siehe bei Sapo kalinus venalis.

## Sapo kalinus venalis — Schmierseife.

Syn.: Sapo viridis, Sapo niger.

Gehalt mindestens 40 Prozent Fettsäuren.

Schmierseife ist eine gelbbraune oder grünliche, durchsichtige, weiche, schlüpfrige Masse, die in 2 Teilen Wasser und in Weingeist klar und fast klar löslich ist.

<sup>1)</sup> Da in der Technik die Seifen unter Verwendung von gewöhnlichem Wasser bereitet werden, so entstehen geringe Mengen Kalk- bzw. Magnesium-Seifen, die bei der Lösung als leichte, manchmal seidig glänzende Trübung auftreten. Tritt eine solche seidig glänzende, Schlieren bildende Trübung in stärkerem Maße auf, so sind wahrscheinlich Fette mit Gehalt von festen Fettsäuren mitverarbeitet worden, deren Alkalisalze bei längerem Stehen zu kristallisieren beginnen.

Löst man 1 g Schmierseife in 10 g heißem Wasser und versetzt 1 Raumteil der erkalteten Lösung mit ein Raumteil Weingeist, so muß die Mischung klar bleiben und darf auch nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure keinen flockigen Niederschlag abscheiden (Stärkekleister, Wasserglas, Harzseifen).

**Gehaltsbestimmung.** Die Lösung von 2,5 g Schmierseife in 50 g heißem Wasser wird in einem Arzneiglas mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade so lange erwärmt, bis die ausgeschiedenen Fettsäuren klar auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmen. Der erkalteten Flüssigkeit setzt man 10 ccm Petroläther zu und schwenkt vorsichtig um, bis die Fettsäuren in dem Petroläther gelöst sind. Dann gibt man die gesamte Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, spült das Arzneiglas zuerst mit 10 ccm, dann mit 5 ccm Petroläther nach und schüttelt die im Scheidetrichter vereinigten Flüssigkeiten nochmals kräftig durch. Nach dem Absetzen der wässrigen Flüssigkeit läßt man diese möglichst vollständig abfließen, setzt zu der Petrolätherlösung 25 ccm Wasser hinzu, schüttelt durch und läßt nach dem Absetzen die wässrige Flüssigkeit abermals möglichst vollständig abfließen. Nun gibt man zu der Petrolätherlösung 1 g getrocknetes Natriumsulfat, schüttelt kräftig durch, läßt noch eine halbe Stunde lang ruhig stehen und filtriert dann durch ein Wattebäuschchen in ein gewogenes Kölbchen. Den Scheidetrichter mit dem Natriumsulfat und das Wattebäuschchen spült man zweimal mit je 5 ccm Petroläther nach und destilliert die vereinigten Petrolätherlösungen bei gelinder Wärme auf dem Wasserbad ab. Der hierbei verbleibende Rückstand wird bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Sein Gewicht muß mindestens 1 g betragen, was einem Mindestgehalte von 40 Prozent Fettsäuren entspricht.

*Die Prüfungsvorschriften wurden erweitert.*

**Allgemeines.** Die Schmierseife des Handels ist ein Produkt von sehr wechselnder Beschaffenheit. Es gibt eine ganze Reihe verschiedener Handelsmarken. Sie werden aus Gemischen von Rüböl mit Leinöl, Tran, Hanföl, Talg, Baumwollsaatöl, oder deren Fettsäuren, auch aus sogenannten Soap Stocks — Speiseölraffinationsrückständen — und Harz bereitet, enthalten in der Regel einen Überschuß von Alkali, sind häufig noch durch Eisenvitriol, Blauholzabkochung, Eisentannat, Indigo und andere Farbstoffen auf eine durch die Neigungen der Käufer bestimmte Färbung gebracht und ebenfalls oft mit sogenannten Füllstoffen, Stärkekleister, Wasserglas, Kaliumkarbonatlösung, Talkum u. a. m. gestreckt.

Die Anforderungen, die das Arzneibuch an die Schmierseife stellt, sind im Hinblick auf die Handelsqualitäten ziemlich hohe. Es kommt nur die als glatte Ölschmierseife gehandelte Ware, die 40 Prozent Fettsäuren enthalten muß, in Frage. Sie darf gelbbraun oder grünlich sein, über den Geruch wird zwar nichts gesagt, trotzdem vermeide man es, stinkende, nach Tran u. a. riechende Sorten anzuschaffen.

5 g Schmierseife sollen sich in 10 ccm heißem Wasser<sup>1)</sup> lösen, wodurch mineralische Zusätze, die ungelöst bleiben würden, ausgeschlossen sind. Schmierseife muß ferner in Weingeist klar oder fast klar löslich sein, dadurch wird ein unzulässiger Gehalt an wasserlöslichen, mineralischen Bestandteilen, insbesondere an Wasserglas sowie an Stärkekleister erkannt. Die Forderung, daß die konzentrierte wässrige Lösung auch auf Zusatz von Weingeist klar bleiben muß, erscheint zu streng. In der Tat tritt fast immer eine Trübung ein. Seifen, die sich klar in Wasser, klar in Weingeist und klar in einer Mischung beider Lösungsmittel lösen, zeigen trotzdem das merkwürdige Verhalten, daß die wässrige Lösung durch Zusatz von Weingeist und die weingeistige durch Zusatz von Wasser getrübt werden.

Die Forderung, daß Harzseifen nicht zugesetzt sein sollen, geht unbedingt zu weit. Der Zusatz von Harz wird zur Erhöhung der Schaumkraft ganz allgemein gemacht und wird auch von den reellsten Handelskreisen nicht beanstandet, wenn er sich innerhalb gewisser Grenzen hält, die schon durch die Konsistenz bedingt sind. Harzseifenzusatz ist jedenfalls keine Verfälschung. Übrigens ist es nicht möglich, mit der Prüfungsmethode des Arzneibuches Harzseife nachzuweisen. Hierüber wie über die Fettgehaltsbestimmung siehe unter Sapo kalinus.

**Anwendung.** Die Schmierseife wird medizinisch vielfach verwendet, so zur Erweichung der Haut bei verschiedenen Hautaffektionen, zur Hautdesinfizierung vor Operationen, bei Krätze, gegen chronische Entzündungen der Drüsen; nach manchen sollen gewisse tuberkulöse Prozesse (tuberkulöse Bauchfellentzündung, Skropheln) besonders gut durch Einreibungen mit grüner Schmierseife beeinflusst werden.

Die günstige Beeinflussung verschiedenartigster Entzündungsprozesse durch die Schmierseife ist wohl auf die starke Hautreizung und demgemäß vermehrte Durchblutung zurückzuführen.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu die Anm. auf S. 439 bei Sapo kalinus.

## Sapo medicatus — Medizinische Seife.

Natronlauge . . . . .	120 Teile
Schweineschmalz . . . . .	50 Teile
Olivendöl . . . . .	50 Teile
Weingeist . . . . .	12 Teile
Natriumchlorid . . . . .	25 Teile
Natriumcarbonat . . . . .	3 Teile
Wasser . . . . .	280 Teile

Zu der auf dem Wasserbad erhitzten Natronlauge setzt man nach und nach die geschmolzene Mischung von Schweineschmalz und Olivendöl hinzu und erhitzt unter Umrühren eine halbe Stunde lang. Darauf fügt man den Weingeist und, sobald die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 Teile Wasser hinzu und erhitzt, nötigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge, weiter, bis ein durchsichtiger, in heißem Wasser ohne Abcheidung von Fett löslicher Seifenleim gebildet ist. Alsdann wird die filtrierte Lösung des Natriumchlorids und des Natriumcarbonats in 80 Teilen Wasser hinzugefügt und die ganze Masse unter Umrühren weiter erhitzt, bis sich die Seife vollständig abgetrennt hat. Die erkaltete, von der Mutterlauge getrennte Seife wird mehrmals mit geringen Mengen Wasser ausgewaschen, dann vorsichtig, aber stark ausgepreßt, in Stücke zerschnitten und an einem warmen Orte getrocknet.

Medizinische Seife ist weiß, nicht ranzig und in Wasser oder Weingeist löslich.

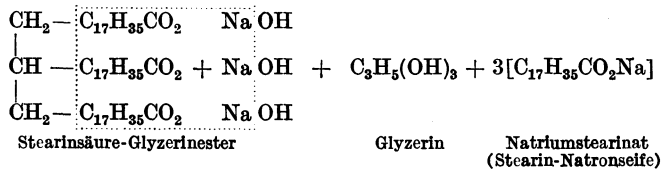
Eine durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung von 1 g medizinischer Seife in 20 ccm Weingeist darf nach Zusatz von 0,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure durch einige Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht gerötet werden (unzulässige Menge freies Alkali); die sauer reagierende Lösung darf durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung nicht verändert werden (Schwermetallsalze).

Medizinische Seife ist zum Gebrauche fein zu pulvern.

*Unverändert bis auf die jetzt erfolgte Zulassung eines bestimmten Gehaltes an freiem Alkali.*

**Geschichtliches.** Seife wird schon im Alten Testamente (Jeremias 2, 22) erwähnt, doch ist es ungewiß, ob darunter das heutige Produkt zu verstehen ist. Die ersten sicheren Angaben finden sich bei Plinius (1. Jahrh. n. Chr.), der angibt, daß die beste Seife aus Holzasche und Ziegentalg bereitet werde. Galenus (2. Jahrh. n. Chr.) sagt, daß die germanische Seife die beste sei, auch kennt er schon harte und weiche Seife. Bis zum 1. Drittel des 19. Jahrhunderts wurde die Seife im Haushalte bereitet. Gegenwärtig wird sie fast ausschließlich im Fabrikbetriebe erzeugt. Um die wissenschaftliche Erforschung der Seifenbildung hat sich besonders der französische Chemiker Chevreuil (geb. 1786) verdient gemacht.

**Allgemeines.** Unter Seifen versteht man Alkalisalze von Fettsäuren. Man gewinnt sie durch Behandeln der natürlich vorkommenden Fette und Öle mit ätzenden Alkalien oder durch Behandlung der auf anderem Wege aus den Ölen und Fetten gewonnenen Fettsäuren mit Alkalikarbonaten. „Bei der Verseifung“ werden die Fette und Öle, die Ester der Fettsäuren mit Glycerin sind, gespalten in die Alkalisalze der Fettsäuren und in Glycerin. Der Vorgang verläuft unter Zugrundelegung des Stearinsäure-Glycerinesters als Beispiel nach folgender Gleichung:



Es ist daher unter Verseifung eines Fettes die Aufspaltung der Fettsäureglycerinester in Fettsäuren und Glycerin zu verstehen.

Die Konsistenz der Seifen richtet sich vor allem nach der Art des in ihnen enthaltenen Alkalis. Das Kali hat die Eigenschaft, weiche, das Natron, harte Seife zu bilden. Daher sind die harten oder sogenannten Kernseifen stets Natronseifen, die weichen oder Schmierseifen stets Kaliseifen. Ammoniak verseift die Fette nur teilweise, die gebildeten Ammoniakseifen (s. Linimente) sind wenig beständig und kommen praktisch als „Seifen“ nicht in Betracht. Andererseits ist die Konsistenz der Seifen auch abhängig von der Natur der in ihnen enthaltenen Fettsäuren. Die hochmolekulare Stearinsäure z. B. liefert härtere Seifen, als die

weniger Kohlenstoffatome enthaltende Laurinsäure. Die Ölsäure bildet Seifen von sehr weicher Konsistenz.

**Darstellung.** Die von dem Arzneibuche gegebene Vorschrift zielt darauf hin, eine möglichst reine Seife zu gewinnen, die frei ist von Metallen, von unverseiftem Fett und von nicht gebundenem Alkali. Die Herstellung erfolgt aus Schweineschmalz, Olivenöl und Natronlauge.

Der Vorschrift des Arzneibuches ist folgendes hinzuzufügen:

Zur Darstellung kleinerer Mengen wählt man zweckmäßig Porzellanschalen, für größere Mengen verwendet die Technik Kessel aus Eisen. Zum Umrühren benutzt man Rührscheite aus hartem Holze. — Für das Gelingen der Seifenherstellung ist es wesentlich, daß die Natronlauge bestimmte Eigenschaften hat. Es ist bekannt, daß Ätzalkalien selbst und besonders auch ihre verdünnten Lösungen, als solche ist die officinelle Natronlauge anzusehen, begierig Kohlen- säure aus der Luft absorbieren unter Bildung von Alkalikarbonat. Das entstehende Karbonat ist aber für den Verseifungsprozeß wertlos, denn die Fettsäureglyzerinester werden nur von Hydroxyd, nicht aber von Karbonat aufgespalten. Man muß daher die Natronlauge vor ihrer Verwendung zur Verseifung vermittels der Kalkwasserprobe prüfen, ob sie nicht unzulässig viel Karbonat enthält. Man kann auch die erforderliche Natronlauge frisch durch Lösen von Ätznatron bereiten oder durch Verdünnen von hochkonzentrierter Lauge, wie sie mit einem Mindestgehalt von 33 Prozent NaOH im Handel ist. Solche hochkonzentrierte Laugen ziehen zwar auch die Kohlensäure an, doch ist das Karbonat in ihnen nicht löslich, so daß es sich als Bodenkörper abscheidet. Die Industrie verfährt im allgemeinen in der Weise, daß von dem „Fett- ansatz“, d. h. dem zur Verseifung kommenden Fettgemisch die Verseifungszahl bestimmt wird. Aus ihr läßt sich der Natronverbrauch für die gesamte Fettmenge berechnen (V. Z. = Menge des zur Verseifung von 1 g Fett erforderlichen Kaliumhydroxydes in Milligrammen). Titriert man dann die Natronlauge und bringt ihren Karbonatgehalt in Abzug, so läßt sich der Verbrauch an Natronlauge genau vorher bestimmen und man erspart es sich, die wirklich erforderliche Menge bei Arbeiten zu ertasten. Man muß die Mengenverhältnisse stets so wählen, daß ein kleiner Überschuß an Ätznatron nach vollendeter Verseifung vorhanden bleibt. Zunächst wird die Natronlauge im Dampfbad erhitzt; wenn sie etwa auf 80° gekommen ist, fügt man unter Umrühren allmählich das geschmolzene heiße Gemisch von Schweineschmalz und Olivenöl hinzu. Die Mischung färbt sich bräunlich und zeigt ein emulsionsartiges Aussehen, allmählich entstehen in ihr körnige Ausscheidungen von gebildeter Natronstearinseife. Auf die Worte „allmählich“ und „unter Umrühren“ ist besonderer Ton zu legen. Es kommt nämlich darauf an den Verseifungsprozeß so einzuleiten, daß er möglichst rasch und möglichst vollständig verläuft. Dazu ist erforderlich, daß eine möglichst feine Emulsion des noch unverseiften Fettes entsteht. Je besser emulgiert ist, um so glatter und rascher verläuft die Verseifung. Gibt man auf einmal zu große Mengen zu, so kann es leicht vorkommen, daß sich Seifenklumpen bilden, in deren Innerem sich naturgemäß unverseiftes Fett befindet. Da aber die Seife selbst in Lauge ziemlich schwer löslich ist, so halten sich diese Klumpen hartnäckig und verhindern die Bildung eines gleichmäßigen Erzeugnisses. Man erhitzt nun unter ruhigem Umrühren  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang im vollen Dampfbade, während welcher Zeit die Verseifung zwar vorschreitet, aber doch nicht zu Ende gebracht wird. Nach dieser Zeit fügt man die vorgeschriebene Menge Wein- geist hinzu und erhitzt nun unter fortgesetztem Rühren so lange, bis sich eine vollständig gebundene Masse gebildet hat, in der unverseiftes Fett nicht mehr enthalten sein soll. Hierzu sind bei mittleren Mengen 1—2 Stunden erforderlich. Sobald die Masse das erwähnte gleich- mäßige (gebundene) Aussehen angenommen hat, setzt man unter Umrühren und in kleinen Anteilen die vorgeschriebene Menge heißes destilliertes Wasser hinzu. Es muß sich nun- mehr ein durchsichtiger, zäher Seifenleim bilden, der sich in heißem Wasser klar und ohne Abscheidung von Fetttröpfchen löst. Ist der Seifenleim trübe, so kann das auf mehrere Ur- sachen zurückzuführen sein: 1. Auf Mangel an Wasser. 2. Auf Gegenwart von noch un- verseiftem Fett. 3. Gegenwart eines Überschusses an Alkali. Im ersten wie im letzten Falle tritt auf Zusatz einer genügenden weiteren Menge destillierten Wassers Klärung ein, im zweiten Falle entsteht mit heißem destillierten Wasser eine trübe Mischung, und in diesem Falle muß unter Zusatz von dünner Natronlauge weiter erhitzt werden. Gerade in diesem Stadium der Herstellung unterliegt der Unkundige jedoch leicht Täuschungen. Es kann vor- kommen, daß der Seifenleim gleichzeitig überschüssiges Alkali und unverseiftes Fett enthält. Es kann auch vorkommen, daß der Seifenleim in heißem Wasser ohne deutliche Fettabschei- dung löslich ist, und daß trotzdem unverseiftes Fett vorhanden ist, das später zum Auftreten von Ranzidität führt. Es empfiehlt sich daher, vor Beginn des Aussalzens die folgende Probe anzustellen. 20 ccm Weingeist werden mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und

so viel  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge versetzt, daß eine eben bemerkbare Rosafärbung entsteht, dann werden etwa 1—2 g des Seifenleims zugefügt, und es wird in der Kälte unter Umschütteln Lösung bewirkt. Die Lösung muß intensiv rot gefärbt sein. Ist sie es nicht, so fehlt es der Seife noch an Lauge. Ist tiefe Rotfärbung vorhanden, so gebe man mit einem Glasstabe vorsichtig ein wenig  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zu derart, daß die Farbe noch deutlich rot bleibt, aber der Umschlagpunkt nahe liegt. Nunmehr erhitzt man in der Flammenspitze des Bunsenbrenners zum Sieden und erhält einige Minuten in gelindem Sieden. Dabei darf sich das Gemisch nicht entfärben oder auch nur wesentlich heller werden. Ist dies der Fall, so ist noch unverseiftes Fett vorhanden. Es kommt gelegentlich vor, daß kleine Anteile unverseiften Fettes der Verseifung größten Widerstand entgegenzusetzen, läßt man sie aber unverseift, so riecht die Seife bald ranzig und wird fleckig. Man setzt in solchem Falle noch etwas Lauge zu, läßt, ohne zu rühren, gut zugedeckt, damit möglichst wenig Abkühlung erfolgt, mehrere Stunden evtl. über Nacht, stehen. Hat der Seifenleim den vorgeschriebenen Zustand erreicht, so setzt man die von dem Arzneibuch vorgeschriebene filtrierte Lösung von Natriumchlorid und Natriumkarbonat hinzu. Die Seife scheidet sich nun auf der Oberfläche der Flüssigkeit, die in der Technik Unterlauge genannt wird, ab, weil sie selbst in verdünnter Kochsalzlösung unlöslich ist. Der Zusatz von Natriumkarbonat zu der Kochsalzlösung ist vorgeschrieben, um das in dem Kochsalz stets anwesende Magnesiumchlorid, das zur Bildung unlöslicher Magnesiumseife Veranlassung geben würde, vorher abzuscheiden. Man rührt eine kurze Zeit um, erhält dann die Masse, damit die Seife sich an der Oberfläche sammeln kann, ohne Umrühren heiß und läßt sie schließlich erkalten.

Nach dem Erkalten schwimmt die Seife auf der außer Salzen das gesamte Glycerin enthaltenden Unterlauge als fester Kuchen; man hebt diesen ab, spült ihn mehrmals mit destilliertem Wasser ab und preßt ihn schließlich zwischen leinenen Tüchern (nicht Filtrierpapier scharf ab. Die Preßkuchen schneidet man in dünne Scheiben, die nach dem Trocknen im Trockenschranke zum Teil in dieser Form aufbewahrt, zum Teil in feines Pulver verwandelt werden. 100 T. Fettsubstanz geben etwa 105 T. trockne Seife. Das fertige Pulver ist nachzutrocknen.

Die Technik wendet andere Methoden der Seifenherstellung an, als die hier beschriebene. Sie verwendet vor allem keinen Weingeist, verfährt auch oft in anderer Reihenfolge, indem sie dem erhitzten Fettansatz die Lauge in kleinen Anteilen zusetzt. Schließlich arbeitet sie vielfach mit den billigeren Karbonaten und mit Fettsäuren an Stelle von Fetten, da auf diese Weise die Glyceringewinnung wirtschaftlicher ist. Ohne die besonderen Einrichtungen der Seifenfabriken läßt sich jedoch die Seifenherstellung am besten nach dem vom Arzneibuche beschriebenen Verfahren ausführen.

**Pulverung.** Der Seifenstaub wirkt ätzend auf die Schleimhäute, daher soll der Arbeiter, der die Pulverung besorgt, ein feuchtes Tuch vor Nase und Mund binden, auch eine Staubbrille aufsetzen, oder eine Staubkappe über den Kopf ziehen.

**Eigenschaften.** Gut ausgetrocknet in Stücken, sowie auch gepulvert, bildet die medizinische Seife eine weiße, wenig hygroskopische, fast geruchlose oder schwach seifig riechende, in Weingeist völlig klar, in Wasser wegen der teilweisen Spaltung in freie Fettsäuren und Lauge (Hydrolyse) fast klar lösliche, schwach alkalisch reagierende Substanz. Sie besteht annähernd aus 91 Prozent Fettsäure, 7 Prozent Natron und 3 Prozent Wasser.

**Prüfung.** Medizinische Seife sei weiß, nicht ranzig, in Wasser fast klar und in Weingeist klar löslich. Eine Färbung der Seife könnte entweder auf mangelhafte Sorgfalt bei der Darstellung oder auf mangelhafte Beschaffenheit des Ausgangsmaterials zurückzuführen sein. Ranzidität würde durch den Geruch zu erkennen sein.

Man löse 1 g Seife in 20 ccm Weingeist, der zuvor neutralisiert wurde, unter gelindem Erwärmen. Die Lösung darf nach Zugabe von 0,5 ca.  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure durch einige Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht gerötet werden, was auf unzulässig hohen Alkaliüberschuß schließen ließe, die saure Lösung darf dann durch Natriumsulfidlösung nicht verändert werden.

**Aufbewahrung.** Man bewahrt medizinische Seife ausgetrocknet in kleinen Stücken (zur Bereitung des Opodeldoks), die gepulverte Seife als feines Pulver in gut verschlossenen Glasgefäßen auf. Ist das Pulver feucht, oder wird es in mangelhaft verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, so nimmt es leicht ranzigen Geruch an.

Nach dem Wortlaute des Arzneibuches könnte es scheinen, als ob die medizinische Seife unter allen Umständen nur als Pulver verwendet werden müsse; es unterliegt indessen keinem Zweifel, daß z. B. zur Bereitung des Opodeldoks medizinische Seife auch in kleineren Stücken benutzt werden darf.

**Anwendung.** Seife innerlich gebraucht regt die Darmbewegungen an, auch ist sie gegen Gallensteine empfohlen worden. Als Suppositorium wirkt sie abführend. — Bei Säurevergiftung können Seifenlösungen als Antidot dienen. — Die Seife wird außerdem vielfach als Zusatz zu Zahnpulver verwendet. Da Seife ein vorzügliches Emulgens ist, wird sie äußerlich anzuwendenden Emulsionen, Limenten und Salbenkörpern, vielfach zugesetzt.

## Saturationes — Saturationen.

Saturationen sind kohlenstoffhaltige Arzneimischungen, die durch Sättigung der Lösung einer Säure mit einem Alkalicarbonat bereitet werden.

Wird eine Saturation ohne Angabe der Bestandteile verordnet, so ist Rivière'scher Trank abzugeben.

*Unverändert.*

Das Deutsche Arzneibuch, 5. Ausgabe, gab zum ersten Male eine Definition für den Begriff „Saturation“. Als Säure wird gewöhnlich Zitronensäure, Zitronensaft oder Essigsäure, seltener Weinsäure in Betracht kommen. Die Vorschrift für Rivière'schen Trank findet sich im Arzneibuch.

Die Saturationen, mit Ausnahme des Rivière'schen Trankes, sind unter nachstehenden Gesichtspunkten zu bereiten:

1. Einer der zu sättigenden Stoffe, Säure oder Alkalicarbonat, wird in der Wassermenge, die die Saturation enthalten soll, gelöst oder damit verdünnt, hierauf der andere Stoff in Stücken, Pulver oder Lösung allmählich dazu gegeben. — 2. Die Mischung geschieht unter sanfter Agitation der nicht geschlossenen Flasche. — 3. Eine Kolatur oder Filtration darf nicht stattfinden, daher empfiehlt es sich, beide Stoffe getrennt zu lösen, zu filtrieren und dann die Saturation vorzunehmen.

Saturations-Tabelle der Alkalien.

Es saturieren		Acetum g	Acidum citricum <sup>1)</sup> g	Acidum tartaric. g	Succus Citri recens g
Ammon. carbon. <sup>2)</sup>	10 g	169,0	12,0	12,54	135,2
„ „	5 g	84,5	6,0	6,27	67,6
„ „	4 g	67,6	4,8	5,0	54,1
Kal. carbon. pur. <sup>3)</sup>	10 g	144,72	10,13	10,8	116,0
„ „ „	5 g	72,36	5,07	5,4	58,0
„ „ „	4 g	57,9	4,05	4,34	46,4
Liquor Kali carbon.	10 g	48,3	3,38	3,62	38,7
„ „ „	9 g	43,5	3,07	3,26	34,8
„ „ „	6 g	29,0	2,03	2,17	23,2
„ „ „	5 g	24,1	1,69	1,8	19,3
Kal. bicarbonic.	10 g	100,0	7,0	7,5	80,0
„ „	5 g	50,0	3,5	3,75	40,0
„ „	4 g	40,0	2,8	3,00	32,0
Magnes. carbon. <sup>4)</sup>	10 g	200,0	14,0	15,0	160,0
„ „	5 g	100,0	7,0	7,5	80,0
„ „	4 g	80,0	5,6	6,0	64,0
Natr. carbon. crist.	10 g	70,0	4,9	5,24	56,0
„ „ „	5 g	35,0	2,45	2,62	28,0
„ „ „	4 g	28,0	1,96	2,09	22,4
Natr. bicarbonic.	10 g	119,0	8,34	8,93	95,2
„ „	5 g	59,5	4,17	4,46	47,6
„ „	4 g	47,6	3,33	3,57	38,1
Lithium carbonicum	1 g	27,0	1,90	2,0	22,0

<sup>1)</sup> Berechnet auf die kristallwasserhaltige Säure des Arzneibuches.

<sup>2)</sup> Die Zahlenangaben beziehen sich auf dasjenige Präparat, das zu etwa gleichen Teilen aus Ammoniumbikarbonat und Ammoniumkarbaminat besteht. Reines Bikarbonat verbraucht etwa 60 Prozent von den angegebenen Mengen.

<sup>3)</sup> Berechnet auf reines 100prozentiges Kaliumkarbonat, das Arzneibuch begnügt sich mit 95prozentigem, zu dessen Sättigung man also etwas weniger Säure braucht.

<sup>4)</sup> Die Zahlenangaben beziehen sich auf ein Arzneibuchpräparat mit 24 Prozent Magnesium, entsprechend 40 Prozent Magnesiumoxyd.

Saturations-Tabelle der Säuren.

Es saturieren		Ammon. <sup>1)</sup> carbon.	Kalium <sup>2)</sup> carbon.	Kalium bicarbon.	Magnes. <sup>3)</sup> carbon.	Natr.carb. crist.	Natrium bicarbon.
		g	g	g	g	g	g
Acetum	100 g	5,9	6,9	10,0	5,0	14,3	8,4
„	60 g	3,54	4,14	6,0	3,0	8,58	5,0
„	30 g	1,79	2,07	3,0	1,5	4,29	2,5
„	10 g	0,59	0,69	1,0	0,5	1,43	0,84
Acid. citricum <sup>4)</sup>	10 g	8,33	9,87	14,3	7,1	20,4	12,0
„	5 g	4,17	4,93	7,14	3,64	10,2	6,0
„	4 g	2,53	3,95	5,7	2,86	8,2	4,8
Acid. tartaric.	10 g	7,87	9,2	13,3	6,67	19,06	11,2
„	5 g	3,93	4,6	6,66	3,34	9,5	5,6
„	4 g	3,14	3,68	5,3	2,67	7,6	4,48
Succ. Citri rec.	100 g	7,37	8,62	12,5	6,25	17,9	10,5
„	60 g	4,42	5,17	7,5	3,75	10,7	6,36
„	50 g	3,68	4,31	6,25	3,13	8,95	5,25
„	10 g	0,74	0,86	1,25	0,63	1,79	1,05
Succ. Citri rec. usque ad vim saturatoriam							
Aceti aqua dilutus	100 g	5,9	6,9	10,0	5,0	14,3	8,4
„	60 g	3,54	4,14	6,0	3,0	8,58	5,0
„	30 g	1,79	2,07	3,0	1,5	4,29	2,5
„	10 g	0,59	0,69	1,0	0,5	1,43	0,84

Der natürliche frische Zitronensaft ist durchschnittlich von der Stärke, daß man ihn, um ihn auf die Sättigungsstärke des Essigs zu bringen, mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes Wasser verdünnen muß. 4,0 g Liquor Kalii carbonici geben mit Zitronensaft in der Regel gerade 20 g Sättigung.

## Scopolaminum hydrobromicum Scopolaminhydrobromid. Loco Hyoscinum hydrobromicum.

(C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N) HBr + 3 H<sub>2</sub>O Mol.-Gew. 438,2.

Farblose, rhombische Kristalle. Scopolaminhydrobromid löst sich in Wasser und in Weingeist leicht zu einer farblosen, bitter und zugleich kratzend schmeckenden Flüssigkeit, die Lackmuspapier schwach rötet. In Äther und in Chloroform ist es nur wenig löslich.

Die wässrige Lösung dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links. Für eine 5prozentige wässrige Lösung, berechnet auf wasserfreies Scopolaminhydrobromid, ist  $[\alpha]_D^{20} = -24,75^\circ$ .

Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Scopolaminhydrobromids gegen 190°.

In je 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 19) wird durch Silbernitratlösung ein gelblicher Niederschlag, durch Natronlauge nur eine vorübergehende, weißliche Trübung, durch Ammoniakflüssigkeit keine Veränderung hervorgerufen. Werden wenige Milligramm Scopolaminhydrobromid mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure in einem Porzellanäschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so hinterlassen sie einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, der nach dem Erkalten mit weingeistiger Kalilauge eine violette Färbung annimmt.

Werden 5 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) mit 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so darf die rote Färbung innerhalb 5 Minuten nicht verschwinden (Apoatropin).

0,2 g Scopolaminhydrobromid dürfen durch Trocknen bei 100° höchstens 0,025 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

<sup>1)</sup> Die Zahlenangaben beziehen sich auf dasjenige Präparat, das zu etwa gleichen Teilen aus Ammoniumbikarbonat und Ammoniumkarbaminat besteht. Reines Bikarbonat verbraucht etwa 60 Prozent von den angegebenen Mengen.

<sup>2)</sup> Berechnet auf reines 100prozentiges Kaliumkarbonat, das Arzneibuch begnügt sich mit 95prozentigem, zu dessen Sättigung man also etwas weniger Säure braucht.

<sup>3)</sup> Die Zahlenangaben beziehen sich auf ein Arzneibuchpräparat mit 24 Prozent Magnesium, entsprechend 40 Prozent Magnesiumoxyd.

<sup>4)</sup> Berechnet auf die kristallwasserhaltige Säure des Arzneibuches.



Lösungen, die Skopolaminhydrobromid enthalten, dürfen nicht erhitzt werden. Wird Hyoscinum hydrobromicum verordnet, so ist Skopolaminhydrobromid abzugeben.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,001 g. Größte Tagesgabe 0,003 g.**

*Die Maximaldosen sind nunmehr doppelt so hoch als bisher. Neu ist die Angabe, daß die Lösungen des Skopolamins nicht erhitzt werden dürfen. Sonst im wesentlichen unverändert.*

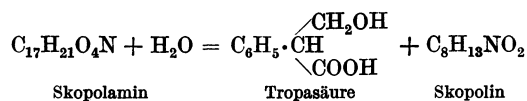
**Geschichtliches.** Im Jahre 1880 fand Ladenburg in den Mutterlaugen von der Atropin- und Hyoszyamindarstellung eine mit diesen Alkaloiden isomere Base  $C_{17}H_{23}O_3N$  auf, die er Hyoszin nannte. Die mydriatisch wirkenden Eigenschaften dieses Hyoszins wurden von Völkers festgestellt; innerlich wurde es zuerst von Edlessen angewendet. Als Hyoscinum hydrobromicum wurde das bromwasserstoffsäure Salz 1890 in das Deutsche Arzneibuch aufgenommen. 1892 teilte dann E. Schmidt mit, daß das Hyoszin des Handels im wesentlichen das bromwasserstoffsäure Salz einer Base  $C_{17}H_{21}O_4N$  darstelle, daß sie also ein Sauerstoffatom mehr und zwei Wasserstoffatome weniger enthalte, als der von Ladenburg aufgestellten Formel entsprach. Dieser Befund wurde im gleichen Jahre von O. Hesse bestätigt. Auf diese Veröffentlichungen gab Ladenburg zwar zu, daß das Hyoszinhydrobromid des Handels im wesentlichen das Salz einer Base  $C_{17}H_{21}O_4N$  sei, aber er hielt daran fest, daß die von ihm 1880 untersuchte und Hyoszin genannte Base die Formel  $C_{17}H_{23}O_3N$  gehabt habe. Auf Vorschlag von E. Schmidt wurde deshalb für das offizielle Salz der Name Scopolaminum hydrobromicum statt des bisherigen Hyoscinum hydrobromicum angenommen.

**Vorkommen.** Das Skopolamin ist neben Hyoszyamin in vielen Solaneen enthalten, meist allerdings tritt es diesem gegenüber an Menge zurück. Das Verhältnis, in dem die Menge der Basen zueinander stehen, ist übrigens wechselnd und abhängig vom Alter und der Vegetationsperiode der betreffenden Pflanze, so daß unter Umständen eine Pflanze, die zur Blütezeit hauptsächlich Skopolamin enthält, später mehr Hyoszyamin enthalten kann (*Datura arborea*). Das Alkaloid findet sich in den Samen von *Hyoscyamus niger* zu ca. 0,02—0,03 Prozent, ferner kommt es vor in den Samen von *Datura stramonium*, dann in den Blättern von *Duboisia myoporoides*, ferner in den Wurzeln von *Scopolia japonica* und *atropoides*, in *Atropa mandragora* und schließlich in *Datura alba*, *fastuosa*, *arborea* und *Metel*. Die *Datura*-arten, besonders die letzte, enthalten als Hauptalkaloid das Skopolamin.

**Darstellung.** Zur Gewinnung benutzt man entweder die Mutterlaugen, die bei der Darstellung des Hyoszyamins aus Bilsenkraut oder Stechapfelsamen abfallen, oder man stellt aus Blättern von *Duboisia* oder Wurzeln von *Scopolia*-Arten in ähnlicher Weise, wie das beim Atropin beschrieben ist, die Rohalkaloide dar.

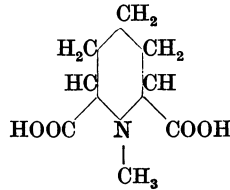
Die Auflösungen der so erhaltenen Basengemische in verdünnter Schwefelsäure macht man dann mit Natrium- oder Kaliumbikarbonat schwach alkalisch und zieht mit Chloroform aus. Dabei geht die Gesamtmenge des Skopolamins neben färbenden Bestandteilen in das Chloroform über, während das stärkere basische Hyoszyamin fast völlig in der wässrigeren Lösung bleibt. Von geringen Mengen Hyoszyamin, die in das Chloroform mit übergehen, kann man das Alkaloid durch Wiederholung dieser Prozedur befreien. Die so erhaltene Skopolaminlösung wird durch Abdestillieren von Chloroform befreit, der sirupöse, alkalisch reagierende Rückstand mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert und das sich bald abscheidende Skopolaminhydrobromid durch Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol gereinigt. Enthalten die betreffenden Drogen, die auf das Alkaloid verarbeitet werden, neben diesem nur wenig Hyoszyamin, so genügt zur Reindarstellung das Umkristallisieren des bromwasserstoffsäuren Salzes (Hesse).

**Chemie.** Das Skopolamin wird durch Hydrolyse mit Alkalien, Ätzbaryt oder Salzsäure gespalten in Tropasäure und Skopolin, es ist demnach Tropyloskopolin.

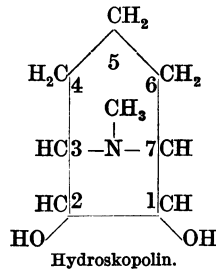


Mit der Aufklärung der Konstitution des Skopolins haben sich eine ganze Anzahl Forscher beschäftigt, wie Schmidt, Luboldt, King, Heß, Gadamer, Willstätter und Steffens. Sie ist jetzt restlos gelungen. Nach den Arbeiten von Schmidt, Luboldt und Heß wird dem Skopolin als Grundskelett ein kombiniertes System aus einem Piperidin- und einem Pyrrolidinring zugeschrieben. Es ist ferner festgestellt, daß das eine der beiden Sauerstoffatome als Hydroxylgruppe vorliegt. Die Lage des zweiten Sauerstoffatoms war jedoch noch sehr umstritten.

Schmidt ließ auf Skopolin konzentrierte Bromwasserstoffsäure bei 130° einwirken und gelangte dabei zu Körpern, deren Entstehung so zu erklären war, daß das zweite Sauerstoffatom Bromwasserstoffsäure unter Bildung einer Oxoniumverbindung anlagerte, wonach sich diese spaltete unter Bildung einer neuen Hydroxylgruppe. Danach müßte das zweite Sauerstoffatom in ätherartiger Bindung im Molekül vorhanden sein. Um die Lage festzustellen, wurde das Bromwasserstoffadditionsprodukt des Skopolins mit Zinkstaub und Schwefelsäure reduziert und dabei Hydroskopolin  $C_8H_{15}NO_2$  gewonnen. Durch Oxydation dieses Körpers gelangte man zu der zweibasischen N-Methyl- $\alpha$ -,  $\alpha_1$ -Piperidindikarbonsäure von folgender Formel:

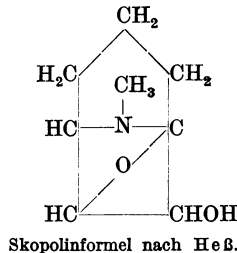
N-Methyl- $\alpha$ -,  $\alpha_1$ -Piperidindikarbonsäure.

Es wurde daraus gefolgert, daß die beiden Hydroxylgruppen, von denen eine durch Aufspaltung der ätherartigen Bindung des zweiten Sauerstoffatoms entstanden war, am Pyrrolidinring sitzen mußten. Demzufolge wurde dem Hydroskopolin folgende Konstitutionsformel zugeschrieben:



Heß gelangte durch Oxydation mit Chromsäure zu derselben Säure und nannte sie Skopolinsäure. Es war nun aufzuklären, nach welchem Kohlenstoffatom die Sauerstoffbrücke übergreift, wenn man die ursprünglich vorhandene Hydroxylgruppe am C-Atom 1 und als Ausgangspunkt für die Sauerstoffbrücke das C-Atom 2 annimmt.

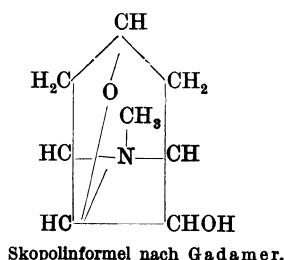
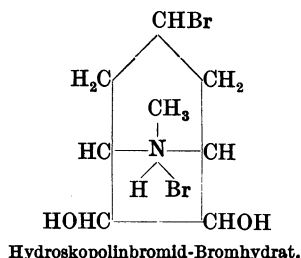
Heß kam auf Grund seiner Arbeiten, bei denen die Beobachtungen, die beim Hoffmannschen Abbau des Skopolins gemacht wurden, Verwertung fanden, zu dem Ergebnis, daß die Sauerstoffbrücke von C-Atom 2 nach C-Atom 7 geht. Dem Skopolin würde danach folgende Konstitutionsformel zukommen:



Es würde zu weit führen, die einzelnen Abbauprodukte, die beim Hoffmannschen Abbau entstanden und die Folgerungen, die aus diesen Produkten gezogen wurden, näher zu erläutern.

Die Heßsche Auffassung der Lage der Sauerstoffbrücke wurde durch die Arbeiten von Gadamer und Hammer in Frage gestellt, die auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Resultat kamen, daß sich die Sauerstoffbrücke zwischen C-Atom 2 und C-Atom 5 befindet. Durch die Verwendung von optisch aktivem Skopolin als Ausgangsmaterial für ihre Untersuchung erhielten die letztgenannten Forscher neue Gesichtspunkte für die Prüfung der strittigen Kon-

stitutionsfrage. Bei der Bromierung des l-Skopolin mit Bromeisessig erhielten sie als Reaktionsprodukte neben l-Skopolinbromhydrat i-Hydroskopolinbromid-Bromhydrat  $C_8H_{14}BrNO_2$ . Wenn nun die Sauerstoffbrücke sich zwischen C-Atom 2 und C-Atom 7 befinden würde, müßte ein l-Hydroskopolinbromid-Bromhydrat entstehen. Die Bildung einer inaktiven Verbindung ließ sich aber nur dann erklären, wenn die Sauerstoffbrücke im Molekül so liegt, daß nach ihrer Sprengung und Bromwasserstoffanlagerung ein symmetrisch gebautes Molekül entsteht und dies ist in der Tat nur der Fall, wenn die Brücke von 2 nach 5 geht. Brom geht an C-Atom 5 und Hydroxyl an C-Atom 2. Daß dies der Fall ist, wurde schon durch die Bildung der N-Methyl- $\alpha$ -,  $\alpha_1$ -Piperidindikarbonsäure bei der Oxydation des Hydroskopolins von Schmidt bewiesen. Es wurde demzufolge dem Hydroskopolinbromid-Bromhydrat folgende Konstitutionsformel gegeben. Daraus ergibt sich für das Skopolin nachstehende Konstitutionsformel:

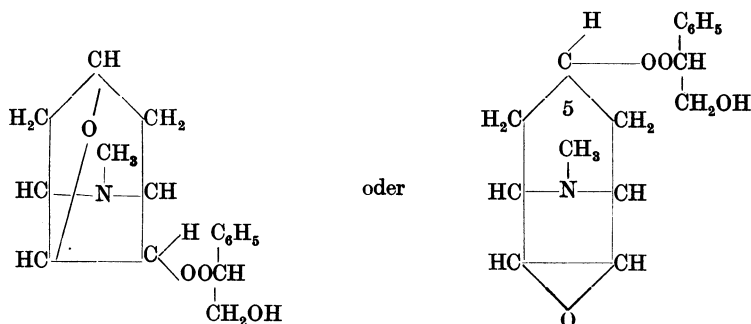


Auf diese Formel haben schon Pyman und Reynolds hingewiesen, ohne sie bewiesen zu haben. Erneute Untersuchungen an Skopolamin führten schließlich auch K. Heß dazu, die Skopolinformel von Gadamer anzuerkennen, so daß die Konstitutionsfrage des Skopolins als gelöst zu betrachten ist.

Das Skopolin bildet farblose nadelförmige Kristalle, die bei  $110^\circ$  schmelzen und bei  $241$ — $243^\circ$  sieden. Es ist optisch inaktiv. Es kann jedoch durch Ueberführung in das Bitartrat in die beiden optisch aktiven Komponenten gespalten werden (King).

Es wurde ferner die Vermutung ausgesprochen, daß sich das Skopolin der angegebenen Formel nicht fertig gebildet im Skopolamin befindet, sondern erst bei dessen Spaltung entsteht.

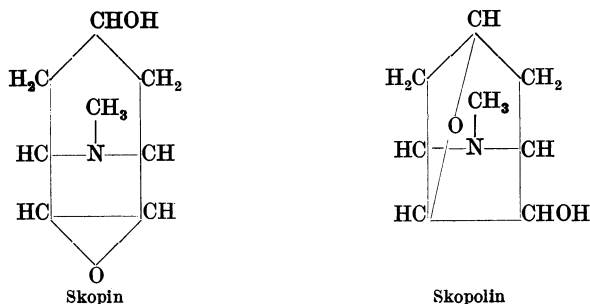
Aufgeklärt war noch nicht, an welchem C-Atom die Tropasäure verestert ist. Es wurde vermutet, daß dies am C-Atom 1 der Fall ist, aber nicht für ausgeschlossen gehalten, daß dies auch am C-Atom 5 der Fall sein kann (Gadamer). Dem Skopolamin würde demnach eine der folgenden 2 Formeln zukommen:



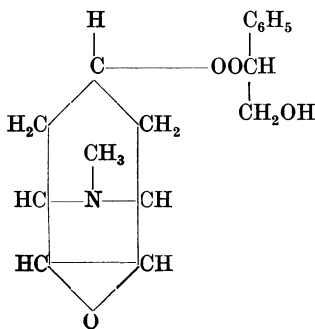
Die endgültige Aufklärung der Formel des Skopolamins gelang Willstätter und Berner, die das schon von Gadamer vermutete, aber nicht erhaltene Zwischenprodukt, die basische Komponente des Skopolamins, die sie Skopin nennen und die sich erst in zweiter Linie in Skopolin umlagert, isolierten. Dieses Zwischenprodukt wurde erhalten beim Erwärmen einer Lösung von Skopolamin in  $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammoniumchloridlösung und  $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammoniaklösung 9 Tage lang auf  $30^\circ$ . Beim Versetzen der eingeeengten Lösung mit 20proz. Ammoniaklösung und 10maligem Ausschütteln mit Chloroform wurde neben Skopolamin, das sich in den ersten Fraktionen befand, ein stärker basischer Körper, das Skopin  $C_8H_{13}O_2N$ , erhalten.

Da dieser Körper stärker basisch ist, ließ er sich von Skopolamin leicht durch Ausäthern der kohlendioxidgehaltigen wässrigen Lösung trennen. Er bildet Nadeln, die bei  $76^\circ$  schmelzen und

geht durch Umlagerung des  $\alpha$ -Oxydrings äußerst leicht in ein  $\gamma$ -Oxyd, in das bekannte Skopolin, über.



Willstätter und Berner kommen also auf Grund dieser Arbeit zu der von Gadamer vermuteten Skopolaminformel, der demnach folgende Konfiguration zukommt:



**Eigenschaften des Skopolamins.** Die freie Base bildet ansehnliche Kristalle, die bei  $59^{\circ}$  schmelzen und in Wasser wenig, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich sind. In wässriger Lösung verseift sich die Base allmählich selbst zu tropasaurem Skopolin, in alkoholischer verändert sie sich nicht. Das Skopolamin ist schwächer basisch als Hyoszyamin und Atropin, seine Salze, die meist gut kristallisieren, reagieren deshalb schwach sauer. Das Skopolamin ist linksdrehend,  $\alpha_{D}^{20} - 28^{\circ}$  in wässriger Lösung. Durch ätzende Alkalien, auch durch Silberoxyd wird das Skopolamin razemisiert, es geht in inaktives Skopolamin über, das in seinen Eigenschaften mit dem l-Skopolamin im wesentlichen übereinstimmt. Das i-Skopolamin bildet zwei Hydrate  $C_{17}H_{21}O_4N + 1 H_2O$ , Schmelzpunkt  $56-57^{\circ}$  und  $C_{17}H_{21}O_4N + 2 H_2O$ , Schmelzpunkt  $37^{\circ}$ . Das zweite Hydrat stellt das Atroszin von Hesse dar. Die Skopolaminpräparate des Handels enthalten häufig neben dem natürlichen l-Skopolamin etwas i-Skopolamin, das sich wohl während der Darstellung aus dem ersten bildet. Inaktives Skopolamin kommt, wie es scheint, nicht präformiert in den Pflanzen vor. Das Euskolol Riedel ist inaktives Skopolaminbromhydrat.

In seinen Reaktionen ist das Skopolamin dem Atropin und dem Hyoszyamin sehr ähnlich. Wie diese gibt es mit den meisten Alkaloidfällungsmitteln Niederschläge. Charakteristisch für das Skopolamin ist sein Goldsalz  $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuCl_4$ . Es fällt beim Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Base direkt kristallinisch aus. Unter dem Mikroskop erweist sich der Niederschlag als aus federbartartigen Kristallen bestehend. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser stellt es breite gelbe glänzende Nadeln dar, die bei  $212-214^{\circ}$  schmelzen. Das Goldsalz der inaktiven Base ist ganz ähnlich, es schmilzt bei ca.  $208^{\circ}$ . Ebenso wie das Atropin wirkt auch das Skopolamin erweiternd auf die Pupille des menschlichen Auges.

**Eigenschaften des Skopolaminhydrobromids.** Der Schmelzpunkt des reinen Skopolaminhydrobromids liegt bei  $193-194^{\circ}$ . i-Skopolaminhydrobromid schmilzt bei  $180-181^{\circ}$ . Gemische beider Salze nähern sich in ihrem Schmelzpunkt dem des inaktiven Salzes. Durch die Anwesenheit von i-Skopolaminhydrobromid wird die optische Aktivität erheblich herabgedrückt.

Skopolaminhydrobromidlösungen erleiden beim Stehen keine hydrolytische Spaltung, wie Willstätter und Hug festgestellt haben. Es erscheint deshalb auch der von Straup empfohlene Zusatz von Mannit zu diesen Lösungen nicht unbedingt erforderlich.

**Identitätsreaktionen.** Mit Silbernitrat fällt natürlich Bromsilber aus. Durch Natronlauge wird freies Skopolamin ausgefällt, der Niederschlag verschwindet bald, da das Skopolamin durch das Alkali in Skopolin und Atropasäure gespalten wird. Tritt durch Ammoniak eine Trübung ein, so sind fremde Basen, wie Apoptropin oder Belladonna zugegen.

Die Vitalische Reaktion, die in der Violettfärbung des mit Kalilauge behandelten Abdampfrückstandes der salpetersauren Lösung besteht, teilt das Skopolamin mit dem Atropin und Hyoszyamin. Als geeignete Reagenzien zum Nachweis des Skopolamins werden noch Perhydroschwefelsäure empfohlen, mit der sich Skopolamin intensiv laubgrün färbt und p-Dimethylamidobenzaldehyd, mit dem sich das Alkaloid intensiv kirschrot bis violettrot färbt. Atropin und Hyoszyamin geben dieselben Farbenreaktionen.

**Anwendung.** Skopolamin (Hyoszin) ähnelt in vielen Teilen seiner Wirkung dem Atropin; es erweitert die Pupille, lähmt die Sekretion der Speichel- und Schleimdrüsen u. a.; im Gegensatz zu Atropin lähmt aber Skopolamin schon in sehr kleinen Dosen die schmerzempfindenden Stellen des Großhirns. Auf dieser Wirkung beruht seine therapeutische Verwendung als Beruhigungs- und Schlafmittel bei Nerven- und besonders bei Geisteskrankheiten. — In den letzten Jahren wird es in Verbindung mit Morphin häufig vor Operationen gebraucht; die durch diese Kombination erzeugte Narkose („Dämmer Schlaf“) reicht für viele Zwecke aus, so daß Chloroform oder Äther gar nicht oder nur in geringen Mengen gegeben zu werden braucht. — Dieser Dämmer Schlaf ist eine Zeitlang in der Geburtshilfe viel verwendet worden und wurde zur Erzielung einer schmerzlosen Geburt auch teilweise auf sehr viele Stunde ausgedehnt. Es sind jedoch trotz der geringen Skopolamindosis schwere Vergiftungen, sogar Todesfälle, bei dieser Art Narkose vorgekommen.

In der Tierheilkunde ist Skopolamin als Sedativum nicht brauchbar, findet dagegen Anwendung als Herzexzitans (z. B. bei Chloroformvergiftung) und als Pupillen erweiterndes Mittel; für Pferde nimmt man subkutan bis zu 50 mg, für Hunde bis zu 10 mg.

## Sebum ovile — Hammeltalg.

Das durch Ausschmelzen des fetthaltigen Zellgewebes gesunder Schafe gewonnene Fett. Hammeltalg ist eine weiße, feste Masse, die schwach eigenartig riecht.  
Schmelzpunkt 45° bis 50°.

Zodzahl 33 bis 42. Säuregrad nicht über 5.

Hammeltalg darf weder ranzig noch widerlich oder brenzlich riechen.

Die Untersuchung des Hammeltalges richtet sich außer nach den in den „Allgemeinen Bestimmungen“ angegebenen Untersuchungsverfahren nach den Ausführungsbestimmungen zu dem Geleße, betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3. Juni 1900.

*Sachlich unverändert.*

**Abstammung und Gewinnung.** Der offizielle Hammeltalg ist meist das Fett des männlichen, durch Kastration zum Hammel gemachten Schafes. Dieses gehört zu der großen Abteilung der mit Plazenta versehenen Säugetiere, der Placentalia, zu den Wiederkäuern (Ruminantia) und unter diesen zu den Cavicornia. Die Wiederkäuer selbst bilden eine Untergruppe der mit paarigen Zehen versehenen Placentalia.

In physiologischer Beziehung ist jeder tierische Talg nichts anderes als Fett und wird nur wegen seiner festeren Beschaffenheit mit einem besonderen Namen belegt. Im tierischen Körper liegt er in den Zellen des Fettgewebes mehr oder weniger durch den ganzen Körper verteilt, speichert sich aber in bestimmten Teilen besonders auf, so daß man in der Technik für diese Ansammlungen bestimmte Bezeichnungen hat. So spricht man von Eingeweidefett, Herzfett, Taschenfett (von den Genitalien), Lungenfett, Stichfett oder Kammfett (von den Halsteilen), endlich vom Netzfett, welches für die pharmazeutische Verwendung in Betracht kommt.

Alle genannten Fettablagerungen nennt man in der Technik „Rohkern“ und unterscheidet davon als „Rohausschnitt“ das Fett der Beine.

Das Arzneibuch verlangt ausdrücklich das Fett des gesunden Schafes. Da das später dem Talg nicht anzusehen ist, wird der Apotheker gut tun, seinen Vorrat selbst herzustellen, zumal es zur Zeit mit Sicherheit nicht möglich ist, zubereiteten Rindertalg und Hammeltalg voneinander zu unterscheiden oder Gemische beider zu erkennen.

Das Ausschmelzen im pharmazeutischen Laboratorium geschieht nach Entfernung der Blutmassen, Waschen und Zerkleinern des Fettgewebes durch Erwärmen im Wasserbade. Erwärmen über 55° soll vermieden werden, da es die Qualität beeinträchtigt. Gewebsteile, die an die Oberfläche kommen, werden mit dem Schaumlöffel abgeschöpft. Nach etwa 2stündigem

Erhitzen fügt man unter Rühren etwa 5 Prozent vom Fettgewichte an feinpulverigem Kochsalz zu, wodurch die Trennung des flüssigen Fettes von Wasser und Grieben beschleunigt wird. Nach dem in der Wärme erfolgten Absetzen wird dekantiert und das dekantierte flüssige Sebum mit 5 Prozent seines Gewichtes an getrocknetem Natriumsulfat versetzt. Man rührt etwa  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde, läßt absetzen und kann nun die Hauptmenge des Sebum völlig blank abgießen. Den Rest filtriert man durch Papier unter Anwendung eines Warmwassertrichters. Zur Aufbewahrung gieße man das flüssige Fett in reine, ganz trockene Steinguttöpfe, die ganz gefüllt sein sollen und die mit gut schließenden Überfalldeckeln aus Blech versehen sind. Sollen die Töpfe nur zugebunden werden, so nehme man zwei Pergamentpapierbogen, zwischen die man eine Folie Stanniol legt.

In der Industrie schmilzt man in Kesseln, in denen eine Dampfmaschine liegt oder gar über freiem Feuer, wodurch weniger gute Talge erzielt werden.

**Handelsware.** Große Mengen Talg kommen aus Holland, Rußland, Polen, Süd- und Nordamerika, Australien, Irland. Die Hauptmenge dieses Talges besteht aus Rindertalg oder Mischtalg. Diese finden jedoch nur in der Technik, die zwischen besserem oder Lichtertalg und schlechterem oder Seifentalg unterscheidet, Verwendung. Aus guten importierten Talgsorten wird auch durch Raffination eine Ware hergestellt, die für Speise- (und also auch Arzneibuch-) Zwecke in den Handel gebracht wird. Zu diesem Zweck wird der geschmolzene Talg mit einigen Prozent starker Natronlauge durchgearbeitet, wobei die freien Fettsäuren gebunden werden. Dann wird mit starker heißer Kochsalzlösung besprengt und nach dem Absetzen abgezogen. Beim Talghandel spielt der „Talgtitert“, auch „Titertest“ genannt, eine große Rolle, d. h. der Erstarrungspunkt der durch Verseifen gewonnenen, getrockneten Fettsäuren. Je höher der Talgtiter liegt, für um so wertvoller wird der Talg angesprochen.

**Eigenschaften.** Die Talgarten sind wie die übrigen Fette Triglyzeride der Fettsäuren. Sie unterscheiden sich untereinander durch ein Mehr oder Weniger von Glyceriden fester oder weniger fester Fettsäuren. Selbst der Talg des nämlichen Tieres ist an verschiedenen Körperteilen nicht immer gleichmäßig zusammengesetzt. Hierin dürfte auch mit der Grund dafür zu erblicken sein, daß der Schmelzpunkt der Talgarten stets etwas schwankt. Ebenso gibt Trockenfütterung härteren, Fütterung mit Abfällen aus Brennereien weicheren Talg. Guter Hammeltalg ist weiß und ohne ranzigen, scharfen Geruch, auf dem Bruche ist er kristallinisch. Er löst sich in 80 T. Weingeist, ferner leicht in Äther, Benzin und Amylalkohol.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist der Hammeltalg ein Gemenge von Palmitinsäure-Glycerinester ( $C_{16}H_{31}O_2$ )<sub>3</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, Stearinsäure-Glycerinester ( $C_{18}H_{35}O_2$ )<sub>3</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> und Ölsäure-Glycerinester ( $C_{18}H_{33}O_2$ )<sub>3</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> in wechselnden Verhältnissen.

**Prüfung.** Für die Prüfung des Hammeltalgs gilt unter Berücksichtigung der besonderen Anforderungen des Arzneibuches alles bei Adeps suillus Gesagte. Nicht auszuführen ist die Prüfung auf Pflanzenöle nach Bellier, die nur für Schmalz gilt.

**Aufbewahrung und Dispensation.** Völlig trockener Talg hält sich bei gutem Luftabschluß ziemlich lange, ohne ranzig zu werden.

Zur Dispensation gießt man ihn in Tafeln aus oder füllt ihn in Metall Dosen mit herauschiebbarem Boden.

Eine sehr hübsche gleichmäßige Einteilung der Tafeln erhält man ohne jede umständliche Vorrichtung, wenn man die Papierkapseln durch Einknicken des Bodens in Quadrate teilt, die nach dem Hinlegen der Kapseln auf den Boden durch feine aufrechtstehende Falze zu erkennen sind. Diese Marken drücken sich in dem warmen Talg genügend ab, um eine Einteilung zu ermöglichen.

Die Abgabe des Hammeltalges an Stelle des Hirschtalges ist ebenso verwerflich wie die des Schweinefettes für seltene Fettarten. Soweit derartige Volksmittel zu erlangen sind, führe man sie und kläre über die unmöglichen Sachen das Publikum nach Kräften auf.

## Sebum salicylatum — Salicyltalg.

Salicylsäure . . . . .	2 Teile
Benzoesäure . . . . .	1 Teil
Hammeltalg . . . . .	97 Teile.

Die Säuren werden in dem auf dem Wasserbade geschmolzenen Hammeltalg gelöst. Salicyltalg ist weiß und darf nicht ranzig riechen.

Erwärmt man 1 g Salizyltalg mit 5 cem verdünntem Weingeist, gießt nach dem Erkalten den Weingeist ab und versetzt ihn mit 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9), so muß eine violette Färbung entstehen.

*Sachlich unverändert.*

Die Prüfung des alkoholischen Auszuges mit Eisenchlorid bezweckt den qualitativen Nachweis der Salizylsäure.

Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes. Man löst 10 g Salizyltalg in einer zuvor neutralisierten Mischung von je 25 cem Äther und Alkohol und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge. Es sollen zur Rötung 22,7 cem alkoholische  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden. Zu dieser Vorschrift ist allerdings zu bemerken, daß sie den Säuregrad des Hammeltalges unberücksichtigt läßt. Säuregrad 5 heißt: Verbrauch von 5 cem  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge auf 10 g Talg.

**Anwendung.** Salizyltalg wird äußerlich bei Hautschunden, Wundsein und ähnlichem und vor allen Dingen zur Fußpflege gebraucht.

## Secale cornutum — Mutterkorn.

### Secale cornutum P. I.

Syn.: Fungus secalis.

Gehalt mindestens 0,05 Prozent wasserunlösliche Mutterkornalkaloide; der Berechnung wird das Mol.-Gew. 600 zugrunde gelegt.

Das auf der Roggenpflanze gewachsene, bei gelinder Wärme getrocknete Eklerotium von *Claviceps purpurea* (Fries) *Tulasne*.

Mutterkorn ist schwärzlichviolett, oft matt bereift, gerade oder gekrümmt, stumpf dreikantig, beiderseits verzüngt, oft längsgefurcht, zuweilen querrissig, 10 bis 35 mm lang und 2,5 bis 5 mm dick. Die Querschnittsfläche ist glatt, am Rande tiefviolett, in der Mitte weißlich, hellrotlich oder blaßviolett.

Mutterkorn riecht eigenartig und schmeckt fade.

Mutterkorn besteht aus einem derbrovandigen Scheinparenchyme mit kurzen, unregelmäßigen, auf dem Querschnitt ungleich großen, 3 bis  $12\ \mu$  weiten, gerundeten oder gerundet-eckigen Hyphen, die reichlich fettes Öl und in den äußersten Schichten einen dunkelvioletten, in Kalilauge leicht löslichen Farbstoff enthalten.

Wird zerkleinertes Mutterkorn mit heißem Wasser übergossen, so darf es keinen ammoniakalischen oder ranzigen Geruch zeigen.

Gehaltsbestimmung. 100 g grob gepulvertes Mutterkorn werden in einer Flasche von etwa 1000 cem Inhalt mit 4 g gebrannter Magnesia und 40 cem Wasser vermischt. Nach Zusatz von 300 g Äther läßt man das Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln 3 Stunden lang stehen, gibt 100 cem Wasser und nach weiterem Umschütteln 10 g Traganth hinzu und schüttelt bis zum Zusammenballen des Mutterkorns. Die Ätherlösung gießt man durch einen mit einem Wattebüschchen verschlossenen Trichter in ein Arzneiglas von 500 cem Inhalt, setzt 1 g Talk und nach 3 Minuten langem Schütteln etwa 20 cem Wasser hinzu, schüttelt kräftig durch, läßt bis zur völligen Klärung stehen und filtriert die ätherische Lösung durch ein Faltenfilter von etwa 15 cm Durchmesser. Zu 180 g des Filtrats (= 60 g Mutterkorn) gibt man in einem Scheidetrichter 50 cem mit Wasser verdünnte Salzsäure (1 + 99) und schüttelt 3 Minuten lang kräftig durch. Nach vollständiger Scheidung läßt man die salzsaure Lösung in einen Kolben abfließen und wiederholt das Ausschütteln in derselben Weise zunächst mit 10 cem Wasser und darauf nochmals mit 20 cem der mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 + 99).

Die vereinigten salzsauren Auszüge stellt man zur Entfernung der Hauptmenge des gelösten Äthers etwa 20 Minuten lang in Wasser von 50°, filtriert sie nach dem Abkühlen durch ein mit Wasser angefeuchtetes Faltenfilter in ein Becherglas, wäscht Kolben und Filter zweimal mit je 5 cem Wasser nach und versetzt das klare Filtrat unter Umrühren vorsichtig mit so viel Natriumcarbonatlösung (1 + 9), daß die Flüssigkeit Lackmuspapier bläut und der entstehende Niederschlag sich nicht mehr verstärkt. Man stellt zum Absetzen des Niederschlags 12 Stunden lang an einen kühlen Ort, filtriert darauf durch ein glattes, gehärtetes Filter von 9 cm Durchmesser und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, bis das ablaufende Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Zusatz von Silbernitratlösung höchstens eine Opaleszenz zeigt.

Den noch feuchten Niederschlag spritzt man unter Verwendung von etwa 30 cem Wasser in einen weithalsigen Kolben, fügt 3 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und 3 Tropfen Methyloangelösung

hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlage. Hierzu dürfen höchstens 2,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 0,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 0,05 Prozent wasserunlöslichen Mutterkornalkaloiden entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,0600 g Alkaloide, Methyloorange als Indikator).

Zu 10 ccm der titrierten Flüssigkeit gibt man in einem Scheidetrichter einige Tropfen Natriumcarbonatlösung und 5 ccm Essigäther hinzu und schüttelt kräftig durch. Nach völliger Klärung läßt man die wässrige Flüssigkeit abfließen. Fügt man zu 1 ccm der Essigätherlösung 1 ccm Essigsäure und 1 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (1 + 99) hinzu, so muß sich beim Unterschichten mit Schwefelsäure an der Berührungsoberfläche der beiden Flüssigkeiten eine kornblumenblaue Zone bilden.

Mutterkorn ist über gebranntem Kalk zu trocknen und in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Mutterkorn darf nicht länger als 1 Jahr aufbewahrt und nicht in gepulvertem Zustand vorrätig gehalten werden.

#### **Vorsichtig aufzubewahren.**

Die Weite der Hyphen wird angegeben und der Farbstoff als in Kalilauge leicht löslich gekennzeichnet. Neu ist die Gehaltsbestimmung; in der titrierten Flüssigkeit wird eine Identitätsreaktion vorgenommen, und zwar der Kornutinmachweis nach Keller-Fromme.

**Geschichtliches.** Mutterkorn, bereits Dioskurides und Galen bekannt, scheint auch in Deutschland seit den ältesten Zeiten als Volksmittel bei Blutungen gebraucht worden zu sein. Seine Stellung in der geburtshilflichen Praxis begann es sich jedoch erst zu Ende des 17. Jahrhunderts zu eringen, wo es von Camerarius in Tübingen empfohlen wurde; indessen scheinen es die Chinesen nach dieser Richtung schon sehr frühzeitig angewendet zu haben. Die genaue Kenntnis seiner Wirkung und damit die allgemeine Anerkennung in der Therapie verdankt es zwei Amerikanern, Preskott und Stearns (etwa 1820). Thalius in Nordhausen nennt es 1588 Rockenmutter und wußte, daß es blutstillend wirkt. Die ganze Entwicklung des Pilzes wurde zuerst von Tulasne (1853) erkannt und Kühn zeigte (1863), daß die Askosporen (siehe Entwicklung) auf der Blüte des Roggens wieder Mutterkorn erzeugen.

**Abstammung.** Das Mutterkorn ist das Dauermyzelium oder Sklerotium von *Claviceps purpurea* (Fries) Tulasne, einem zu den *Ascomycetes*, Unterreihe *Pyrenomycetes*, Familie der *Hypocreaceae*, gehörigen Pilze.

Da der Pilz zu seiner Entwicklung der Gramineenblüte bedarf, so findet er sich auf verschiedenen Vertretern dieser Familie ebenso kosmopolitisch, wie die Gramineen selbst. Insbesondere auf Roggen, Weizen, Hafer, Gerste, der Quecke, *Bromus*-Arten, *Lolium*-Arten, *Poa*, *Phleum* usw. Die auf *Molinia coerulea*, *Nardus stricta*, *Phragmites*, *Glyceria fluitans*, *Heleocharis*, *Scirpus* vorkommenden Sklerotien gehören anderen Arten zu. Er findet sich auf Getreide desto häufiger, je nachlässiger der Ackerbau betrieben wird, durch ganz Europa bis zum 69. Breitengrade. Ebenso in Asien (Indien), Nord- und Südamerika.

**Beschreibung und Entwicklung.** (Abb. 107 u. 108.) Die Sporen des Pilzes *Claviceps purpurea* gelangen, vom Winde verweht, auf die Grasblüte und treiben einen Keimschlauch, der in den Fruchtknoten eindringt und sich dort lebhaft verzweigt. Nach einiger Zeit ist der Fruchtknoten mit Myzel vollständig erfüllt, das jetzt die Fruchtknotenwand an der Spitze sprengt und ein schwammiges Gewebe außerhalb derselben hervorbringt. Von diesem werden zahllose Vermehrungssporen (Konidien) hervorgebracht, die in einem süßen Saft (Honigtau des Roggens) schwimmen, der ebenfalls vom Myzel produziert wurde. Diese Sporen werden von Insekten verschleppt und auf andere Grasblüten übertragen, wodurch die Krankheit immer weiter verbreitet wird. Dieses Stadium der Entwicklung wurde früher als ein besonderer Pilz, *Sphacelia segetum* Léveillé, angesehen, weshalb man noch jetzt von der Sphazeliaform der *Claviceps purpurea* spricht.

Beim weiteren Wachstum stopft das Myzel immer mehr und mehr den Fruchtknoten aus; die Myzeläste werden zahlreicher, dicker und verflechten sich sehr dicht miteinander, bis der Fruchtknoten endlich völlig zerstört und an seiner Stelle ein festes, dunkles, pseudoparenchymatisches Gewebe, das Mutterkorn oder die Sklerotiumform, früher ebenfalls als selbständiger Pilz mit dem Namen *Sclerotium clavus* DC. bezeichnet, entstanden ist.

Die Abschnürung der Konidien hat nun aufgehört, eine äußere, härtere, dunklere Partie hat sich als Rinde ausgebildet. Die Dauerform, das Sklerotium oder Dauermyzel, diejenige Form, in der der Pilz überwintert, hat seine Entwicklung erreicht und entspricht nun der Beschreibung des Arzneibuches (Abb. 109). Oft sitzen an seiner Spitze Reste der Sphazeliaform als Haube auf, mitunter auch Reste des Fruchtknotens, oder es sind im Innern solche vor-



handen. Das findet dann statt, wenn bereits reifere Fruchtknoten befallen oder die Entwicklung des Myzels durch Trockenheit unterbrochen wurde. Die hin und wieder auftauchende Nachricht, daß Stärke im Mutterkorn enthalten sei, ist auf solche Vorkommnisse zurückzuführen.

Aus dem Sklerotium keimen im nächsten Frühjahr kleine, gestielte Köpfchen, bis zu 30. Es sind dies die Fruchtkörper der *Claviceps purpurea*, die einen weißen Stiel und einen purpurroten, kugeligen Kopf besitzen. In dessen Oberfläche eingesenkt liegen birnenförmige Gebilde, die Perithezien, auf deren Boden zahlreiche Schläuche mit je acht fadenförmigen Sporen sich entwickeln. Diese treten, nachdem die Schläuche (Aszi) geplatzt sind, aus der Peritheziummündung heraus und bilden, durch den Wind auf die Gramineenblüte gelangt, wieder das im Anfange erwähnte Myzel der Sphazeliaform. Das Mutterkorn geht bei der Bildung und Ernährung der Fruchtkörper zugrunde.

Damit ist die Entwicklung dieses Pilzes abgeschlossen.

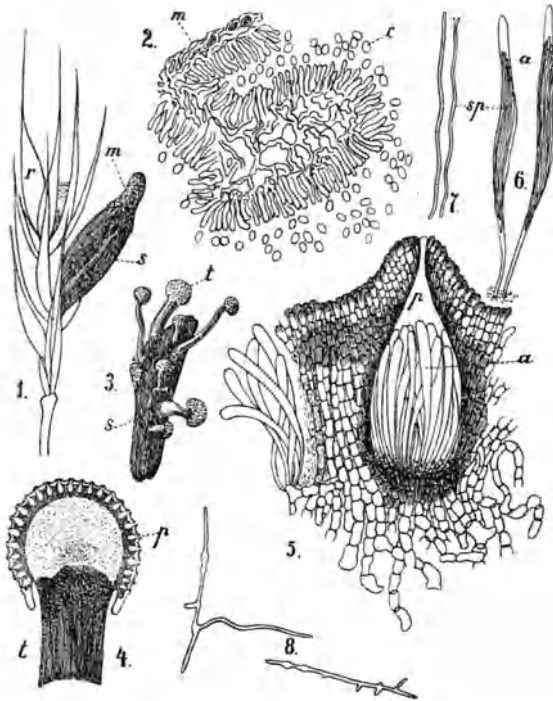


Abb. 107. 1. Teil einer Roggenähre mit einem Sklerotium *s*, auf dessen Spitze Reste der Sphazelia *m*. 2. Sphazeliaform. *m* das Myzelium derselben, *c* von den Hyphenenden abgeschnürte Konidien. 3. Sklerotium, das die Köpfe des Klavizeps hervortreibt. 4. Ein Köpfchen im Längsschnitt. *p* Die Perithezien. 5. Schnitt durch ein Perithezium *p*, *a* die Sporenschläuche (Aszi). 6. Zwei Aszi mit fadenförmigen Sporen. 7. Zwei solche Askosporen. 8. Dieselben keimend. (2. 5. 6. 7. 8. stark, 4. schwach vergrößert.) (Tulasne.)



Abb. 108. Roggenähre mit mehreren in Mutterkorn umgewandelten Früchten (3/4). (Gilg.)

Die Beschreibung des Arzneibuches ist erschöpfend und gut. Am besten erkennt man ein eigenartiges Einsinken der Flächen bis ins Innere des Gewebes auf mäßig dünnen Querschnitten. Man sieht dann deutlich die dichtere und dunklere Rindenschicht, die sich an einzelnen Stellen in Form tiefer Buchten in das mittlere Gewebe hineinsenkt.

Dieses selbst besteht scheinbar aus rundlich-polyedrischen Zellen, die mit zahlreichen Öltröpfchen angefüllt sind und, den Eindruck eines parenchymatischen Gewebes machend, ein Pseudoparenchym bilden. In Wahrheit sind es, wie oben angeführt, sehr dicht verschlungene, fadenförmige Hyphen (Abb. 110).

Das erwähnte Einschneiden der Rindenschicht in das Innere tritt am deutlichsten bei größeren Exemplaren des Mutterkorns hervor, so daß solche Stücke auf dem Querbruch viel-lappig erscheinen. Es wird diese Erscheinung durch den Druck hervorgerufen, den die rasch wachsenden und sich verhärtenden Hyphen des Myzels aufeinander ausüben.

**Handelsware.** Während die Pharm. Germ. I nur die Verwendung von Mutterkorn des Roggens gestattete, ließen Pharm. Germ. II und III. jedes Mutterkorn zu, die 4.—6. Ausgabe schreiben aber wieder das Mutterkorn des Roggens vor.

Das Arzneibuch stellt keinerlei Forderungen darüber auf, in welchem Reifestadium des Sklerotiums oder der Wirtspflanze die Droge zu sammeln ist. Daß die Notwendigkeit solcher Angaben schon seit langem erkannt wurde, beweisen die folgenden Ausführungen Hagers in seinem Kommentar zur Pharmacopoea Germanica I. (1874):

„Ueber die Zeit der Einsammlung geht die Pharmakopoe mit Stillschweigen hinweg. Gerade die Zeit und Art der Einsammlung ist bei dem vorliegenden Medicament von Wichtigkeit, insofern es die pharmaceutische Pflicht gebietet, jedes Medicament von bester Wirkung vorrätig zu halten. Es bleibt nun nichts weiter übrig, als hier dasselbe mitzuteilen, was in dieser Beziehung von mir bereits im Commentar zur Ph. Bor. ed. VII, 1865, erwähnt ist:

Nach meinen Erfahrungen hat sich das circa eine Woche vor der Erndte des Roggens eingesammelte Mutterkorn stets vorzüglich wirksam gezeigt, und weiß ich, daß das Mutterkorn anderer Apotheken, welche es vom Droguisten bezogen, von den Hebammen nicht gelobt wurde.

Die Einsammlung von den noch nicht liegenden Halmen ist zwar wenig ergiebig, doch die Wichtigkeit des Medicaments erfordert sie. Beim Reinigen der Roggenfrucht auf der Dreschteme wird das Mutterkorn in Massen gewonnen. Dies ist aber nicht heilkräftig genug. Diese Waare ist es auch, welche in die Hände der Droguisten gelangt. Viele Apotheker gehen mit ihren Familien vor der Erndte des Roggens spazieren und sammeln dabei das Mutterkorn, gewiß der einfachste und sicherste Weg, zu einer guten Waare zu gelangen. Das eingesammelte Mutterkorn wird auf Papier im Schatten in laulicher Temperatur langsam getrocknet und, wenn es hart und trocken bricht, in dicht zu verstopfenden Flaschen oder Blechgefäßen aufbewahrt. Nicht gehörig trocknes unterliegt dem Milbenfraße.“



Abb. 109. Mutterkorn, etwa dreifach vergrößert. (Gilg.)

Die heutige Handelsware ist wohl lediglich beim Dreschen gesammeltes Mutterkorn. Da aber einmal auch von anderen Autoren als Hager das vor der

Reife des Roggens gesammelte Mutterkorn für das wirksamste gehalten wird, und da andererseits das Ausdreschen des Getreides zu ganz verschiedenen Zeiten stattfindet, so kann man sich nicht wundern, wenn die Handelsware bezüglich ihrer Wirksamkeit die größten Schwankungen aufweist.

**Bestandteile.** Die Chemie des Mutterkorns ist außerordentlich kompliziert, einmal deshalb, weil die Inhaltsstoffe zum Teil sehr labil und schwer zu isolieren sind, so daß Misch- und Zersetzungsprodukte in vielen Fällen für reine Inhaltsstoffe angesehen wurden, dann aber auch aus dem Grunde, weil Mutterkorn in verschiedener Richtung wirksam ist, wobei an der gesamten Wirkung wiederum mehrere Stoffe, die teils in der Droge präformiert sind, teils erst als Abbauprodukte auftreten, beteiligt sind. Da ferner von einer Reihe von Inhaltsstoffen nicht mit Sicherheit zu sagen ist, ob sie und wenn ja, an welchen Wirkungen sie und in welchem Grade beteiligt sind, so wird der Gesamtüberblick noch weiter erschwert. Ehe daher auf die einzelnen Inhaltsstoffe eingegangen wird, sei die Wirkung des Mutterkorns kurz erläutert.

Mutterkorn wirkt einmal kontrahierend auf den Uterus, zweitens kontrahierend auf die peripheren, besonders die kleineren Arterien, es wirkt ferner teils blutdrucksteigernd (adrenalinartig), teils blutdrucksenkend. In großen Mengen erzeugt es die als Ergotismus beschriebene, auf einer Vergiftung beruhende Krankheit, die früher häufiger auftrat. Durch die dabei öfters beobachteten Aborte ist die uteruskontrahierende Wirkung des Mutterkornes entdeckt worden (man verwendete es anfangs als wehenerregendes, also die Geburt beschleunigendes Mittel). Da die Wirkung auf den Uterus sowohl als auf die kleinen Arterien eine spastische, langanhaltende ist, so führt die Anwendung des Mutterkorns leicht zu krampfartigen Kontraktionen, die die Geburt nicht nur nicht fördern, sondern die Ausstoßung der Frucht geradezu hindern können, so daß man Mutterkorn jetzt therapeutisch nur noch nach, nicht aber vor oder während der Geburt anwendet. Infolge der Arterienkontraktion ist die Droge imstande, eine andere Folge-

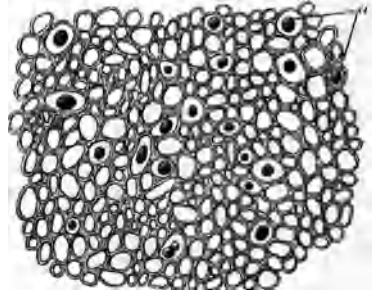


Abb. 110. Querschnitt durch das Mutterkorn, das Pseudoparenchym zeigend; a Zellen mit Öltröpfchen. Vergr.  $\frac{200}{1}$ . (Gilg.)

erscheinung auszulösen, nämlich Gangrän bestimmter Organe gewisser Tiergattungen, so z. B. der Hahnenkämme. Man hat versucht, diese letzte Erscheinung zu einer physiologischen Wertbestimmungsmethode auszubauen, ist jedoch davon abgekommen, weil die Gangrän erzeugenden Bestandteile, vornehmlich das Ergotoxin, an der erwünschten, uteruskontrahierenden Wirkung nicht oder nur unwesentlich beteiligt sind. Erwünscht sind bei der Verwendung des Mutterkorns zu Blutstillungen in der Nachgeburtsperiode, und das ist seine derzeitige Hauptindikation, die uteruskontrahierende und die den Blutdruck beeinflussende Wirkung, sei es die blutdrucksteigernde, adrenalinartige, oder die blutdrucksenkende.

Wenn also im folgenden von wirksamen bzw. unwirksamen Stoffen gesprochen wird, so ist darunter die Wirksamkeit in bezug auf die geschilderten Zwecke gemeint. Bei den wirksamen Inhaltsstoffen des Mutterkorns unterscheidet man dann noch zwischen „spezifischen“ und „unspezifischen“ wirksamen Stoffen, wobei jedoch die Spezifität nicht, wie dieser Ausdruck medizinisch sonst gebraucht wird, relativ zur Wirkung, sondern zur Droge gemeint ist. Als spezifische wirksame Substanzen bezeichnet man heute die beiden Alkaloide Ergotamin und Ergotoxin, also zwei in der Droge präformierte für sie spezifische Körper, während als unspezifisch wirksame Tyramin, Histamin, Agmatin und Azetylcholin zu nennen sind, also Eiweißspaltprodukte, von denen das Mutterkorn und seine Zubereitungen je nach Alter und äußeren Umständen eine große Zahl enthalten können, so werden noch in der Literatur genannt: Methylamin, Äthylamin, Trimethylamin, Isoamylamin, Tetra- und Pentamethylendiamin, Cholin, Betain u. a. m. Aus dem Mutterkorn sind isoliert worden:

1. Anorganische Salze, insbesondere solche der Phosphorsäure. Der Aschengehalt betrage 3,5—5,0 Prozent, der Phosphorsäuregehalt der Asche wird zu 12,5—23,0 Prozent angegeben.

2. Fettiges Öl und Sterine. Der Gehalt an fettem Öl beträgt etwa 18—40 Prozent. Nach Matthes und Schütz (Arch. Pharm. 1927) bestehen die Fettsäuren aus etwa 50 Prozent Ölsäure, etwa 45 Prozent Oxyölsäure und etwa 5 Prozent Linolsäure. Das Unverseifbare beträgt meist etwas weniger als 0,5 Prozent, und es sind aus ihm isoliert worden Ergosterin, Ergosterol und Fungisterol (Tanret).

3. Harze z. B. Sphazelinssäure (Kobert) und Sphazelotoxin (Jakoby), die sogar an der Mutterkornwirkung beteiligt sein sollten.

4. Enzyme. Schindelmeiser (Ap. Ztg. 1909) hat zwei Enzyme nachgewiesen, von denen das eine diastatische das andere fettspaltende Eigenschaften besaß. Auch Gadamer (Pharm. Post. 1927) nimmt das Vorhandensein von Enzymen an und zwar einer Lipase und eines die Basen hydrolysierenden Enzyms.

5. Eiweißstoffe. Von ihren Spaltprodukten war bereits oben die Rede und wird noch weiter unten näheres zu sagen sein. Sie dürften in engen Wechselbeziehungen zu den Mutterkornalkaloiden stehen.

6. Kohlehydrate. Nachgewiesen sind Mannan, vermutlich identisch mit dem Skleromuzin von Dragendorff, Mannit sowie Glukose als Produkte der Hydrolyse eines Glykosides Klavizepsin, weiter Vernin ( $C_{10}H_{13}N_5O_5 + 2 H_2O$ ), ein Pentosid des Guanins. Es ist noch in anderen Pflanzen enthalten (Wicken, Rotklee, Luzerne im Jugendstadium) und dürfte an der Wirkung des Mutterkorns unbeteiligt sein. Außerdem wurde gefunden Mykose, die vermutlich mit Trehalose identisch ist, ferner Pilzzellulose.

7. Farbstoffe. Hier sind die folgenden Stoffe zu nennen, die in der Droge vorgebildet sein dürften: Sklererythrin, ein roter, von Tschirsch in tiefvioletten Kristallen isolierter Farbstoff, und das ebenfalls rote, in Alkalien lösliche Sklerojodin, das zu dem vorgenannten Farbstoffe in naher Beziehung stehen dürfte. Von gelben Farbstoffen werden in der Literatur genannt Skleroxanthin, das möglicherweise mit der gelben Sekalonsäure (Kraft) identisch ist und vielleicht auch zu dem Ergoxanthin (Wenzell) in naher Beziehung steht. Auch das farblose Sklerokristallin wird von dem Skleroxanthin abgeleitet. Die von Dragendorff beschriebene Fukosklerotinsäure, die ebenfalls gelbe Farbe aufweist, dürfte dagegen als sekundäres Produkt anzusehen sein.

8. Alkaloide und verwandte Stoffe. Es sind eine große Anzahl von solchen Verbindungen von den verschiedenen Forschern gefunden worden. Fast jeder hat andere Namen eingeführt. Die meisten dieser Stoffe haben sich nachher als Gemische herausgestellt. Das Ergotin (Wiggers) war kaum etwas anderes als ein Mutterkornauszug. Die Alkaloide Ekbolin und Ergotin von Wenzell waren keine einheitlichen Stoffe. Das gleiche trifft zu bei dem Pikrosklerotin (Dragendorff), dem Kornutin (Kobert) und dem von diesem verschiedenen Kornutin Kellers. Das Ergotinin (Tanret) oder richtiger die Ergotinine Tanrets, denn dieser Forscher hat eine amorphe und eine kristallisierte Base isoliert, waren dagegen einheit-

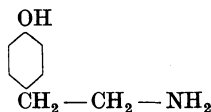
liche Körper. Die von Jakoby erwähnten Stoffe Chrysotoxin, Ergochrysin, Sekalintoxin, Sphazelotoxin, Sekalin usw. können ebensowenig wie das Klavin (Vahlen) als einheitliche Stoffe angesehen werden. Die Arbeiten von Kraft einerseits und von Barger, Carr und Dale andererseits brachten Resultate, die besser auswertbar sind. Schließlich sind die Arbeiten von Stoll zu erwähnen, die weitere Klarheit in die Chemie der Mutterkornalkaloide brachten.

Folgende Übersicht möge zeigen, welche Alkaloide nach dem jetzigen Stande als im Mutterkorn nachgewiesen anzusehen sind:

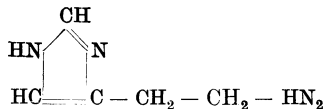
1. Ergotamin (Stoll)  $C_{33}H_{35}N_5O_5$ . Physiologisch wirksam.
2. Ergotoxin—amorphes Ergotoxin (Barger)—Hydroergotin (Kraft)—amorphes Ergotin (Tanret)  $C_{35}H_{41}N_5O_6$ . Weißes, amorphes Pulver F. P. 160—162°. Physiologisch wirksam.
3. Ergotin — Krist. Ergotoxin (Barger) — Ergotin (Kraft) — Krist. Ergotin (Tanret),  $C_{35}H_{39}N_5O_5$ . F. P. 219°. Physiologisch unwirksam.
4. Ergothionin — Ergothionein (Tanret)  $C_9H_{15}N_3O_2S + 2H_2O$ . F. P. 290°. Es hat Betainstruktur und ist physiologisch unwirksam.

Von diesen Stoffen sei noch über das Ergotamin, dem die Hauptwirkung zukommen dürfte, folgendes ausgeführt. Die von Stoll 1918 ausgeführte Isolierung erfordert ein besonderes Verfahren, damit das labile Alkaloid nicht zerstört werde. Zunächst wird durch Aluminiumsulfatlösung die Wasserstoffionenkonzentration im Gewebe des Mutterkorns so eingestellt, daß das Alkaloid auf der Gewebesubstanz fixiert bleibt, während durch geeignete Lösungsmittel etwa 40 Prozent vom Gesamtgewicht an extrahierbaren Stoffen entfernt werden. Dann wird alkalisch gemacht und die Base selbst extrahiert. Der Gehalt an Ergotamin schwankt von 0,02—0,2 Prozent. Es bildet farblose, im Exsikkator verwitternde Kristalle, die sich beim Erhitzen stark zersetzen. In Lösungen dreht es bald rechts, bald links, beim Stehen der alkoholischen Lösungen lagert es sich zu dem stark rechtsdrehenden, physiologisch weit weniger wirksamen Ergotaminin um.

Die oben besprochenen Alkaloide und gewisse Eiweißstoffe bezeichnet Tschirch als die sogenannten Anfangsbasen des Mutterkorns, durch ihren teilweisen oder völligen Zerfall entstehen Zwischenbasen bzw. Endbasen, Amine, von denen einige an der sogenannten unspezifischen Mutterkornwirkung beteiligt sind. Zu ihnen gehören neben Agmatin und Azetylcholin vor allem Tyramin, p-Oxyphenyläthylamin,  $C_8H_{11}NO$ ,



das adrenalinartig, also blutdrucksteigernd wirkt, sowie Histamin,  $\beta$ -Imidazolyläthylamin, Amido-Äthylglyoxalin,



das blutdrucksenkend wirkt.

Ausführliche Zusammenstellungen über Mutterkorn und seine Inhaltsstoffe finden sich in Tschirchs Handbuch der Pharmakognosie Bd. III, Leipzig 1923 und in Schmidt-Gadamer, Lehrbuch der Pharm. Chemie, Bd. II 2, Braunschweig 1923.

**Gehaltsbestimmung.** Die Gehaltsbestimmung ist neu. Sie ist ausführlich dargestellt. Bezüglich zweier Punkte ist allerdings besondere Aufmerksamkeit erforderlich. Mutterkorn enthält bekanntlich reichliche Mengen fettes Öl. Wenn dieses Öl, was bei älterer Droge leicht vorkommen kann, teilweise hydrolytisch gespalten ist, so entstehen bei der Gehaltsbestimmung auf Zugabe der Magnesia Magnesiumsalze der Fettsäuren, die, da sie in Äther löslich sind, den ferneren Gang der Bestimmung empfindlich stören können. In solchen Fällen ist noch Gadamer (Pharm. Post 1927) vorherige Entfettung des Analysenmaterials mit Petroläther zu empfehlen.

Ferner ist bei der in einem späteren Stadium der Bestimmung vorzunehmenden Neutralisation der sauren Auszüge mit Natriumkarbonat zu beachten (s. Rapp und Lechler Pharm. Ztg. 1928, S. 76), daß, wenn die Wasserstoffionenkonzentration der Alkaloidfällungsflüssigkeit über  $p_H = 7,7$  nach der alkalischen Seite hinausgeht, mit Wiederauflösung von Alkaloidanteilen

gerechnet werden muß. Da Lackmus innerhalb des Intervalls  $p_H = 5-8$  umschlägt, Phenolphthalein aber erst bei  $p_H = 8,2$  umzuschlagen beginnt, so ist die Fällung mit größter Vorsicht vorzunehmen; will man wirklich zuverlässige Resultate erzielen, so sollte ein entsprechender Indikator (s. Rapp und Lechler l. c.) verwendet werden.

An Stelle der quantitativen Alkaloidbestimmung schlägt Tschirch zur Identifizierung und approximativen Wertbestimmung folgendes Verfahren vor: Wird 1 g grob gepulvertes Mutterkorn mit 20 ccm Äther übergossen, dann 10 Tropfen Ammoniak und 20 ccm Wasser hinzugefügt, so erhält man eine rote wässrige Lösung (Sklererythrin). Wird dann der nach mehrmaligem Umschwenken überstehende Äther nach zwei Stunden abgetrennt und verdunstet, der Rückstand mit Eisessig aufgenommen und nach dem Filtrieren mit eisenchloridhaltiger, konzentrierter Schwefelsäure sehr vorsichtig unterschichtet, so muß an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine blauviolette Zone (Ergotamin), aber keine oder doch nur eine sehr schwache gelbe (proteinogene Anime) auftreten und die Essigsäureschicht grün fluoreszieren (Ergosterin).

Diese Wertbestimmung setzt voraus, daß das Mutterkorn wenigstens 0,2 ‰ Ergotamin und keine oder nur Spuren von proteinogenen Aminen enthält, gelingt die Reaktion noch bei Verwendung von 0,4 g (Peyer), so ist 0,5 ‰ Ergotamin vorhanden.

**Präparation.** Bei wenigen Drogen ist die Art ihrer pharmazeutischen Zurichtung von solchem Einfluß, wie bei dem Mutterkorn.

Ganz abgesehen davon, daß nach Hager und nach Lazarski die beste Droge 4—5 Wochen vor der Getreideernte gesammelt werden sollte, eine Forderung, für deren Erfüllung keinerlei Gewähr besteht, ist der Apotheker selten in der Lage zu beurteilen, wie lange sich seine Ware schon beim Grossisten befunden hat. Alle Mutterkornpräparate verlieren in Jahresfrist bedeutend an Wirksamkeit. Dasselbe ist auch vom Mutterkorn selbst beobachtet worden, und es ist daher zweckmäßig, nur aus Quellen zu beziehen, die Garantien für die Zeit des Sammelns geben, und die Droge nach sorgsamster Trocknung nicht über ein Jahr lang aufzubewahren.

Es wurde schon gesagt, daß die wirksamen Inhaltstoffe aller Wahrscheinlichkeit nach einem enzymatischen Abbau unterliegen. Man müßte dann fordern, daß die Droge selbst möglichst rasch nach der Ernte schonend aber weitgehend getrocknet werden muß. Es liegen noch keine Versuche vor, ob die gelinde Trocknung nach der Sammlung und die Trocknung über Kalk nach dem Eintreffen in der Apotheke als ausreichende Trocknungsmaßnahmen anzusehen sind. Es liegen aber auch keine Untersuchungen darüber vor, ob und in wie weit die Enzyme in den flüssigen (wässrig-alkoholischen) Mutterkornauszügen noch wirksam sind, ob also Auszüge, bei denen die Enzyme nicht durch Erhitzen oder sonstwie inaktiviert worden sind, bei der Lagerung an Wirksamkeit abnehmen.

Die große Anzahl verschiedener Extrakte, abgeschiedener Bestandteile und Gemische dieser, denen stets die sicherste Wirkung zugeschrieben wurde, sind der beste Beweis für die unsichere Stellung, in der Arzt und Apotheker der Droge gegenüberstanden und zum Teil noch stehen.

Auch die in neuester Zeit erschienenen Arbeiten zu diesem Thema, Eschenbrenner (Pharm. Ztg. 1928, S. 13), Bümring und Kroll (Pharm. Ztg. 1928, S. 16), Prybill und Maurer (Pharm. Ztg. 1928, S. 46), Brieger (Pharm. Ztg. 1928, S. 60) und Rapp und Lechler (Pharm. Ztg. 1928, S. 76) u. a. m. können die Frage, wie ein Extractum Secalis cornuti fluidum am besten zu bereiten ist, noch nicht endgültig klären. Nach den Vorschlägen von Rapp (l. c.) wird einmal das Extraktionsverfahren erheblich abgekürzt, dann wird die Neutralisation mit Hilfe eines Wolffschen Folienkolorimeters vorgenommen, wobei Alkaloidverluste durch zu weitgehende Alkalisierung vermieden werden. Die Extraktion beschreiben Rapp und Lechler wie folgt:

„Man stellt sich zunächst lege artis seinen Vorlauf her. Nachdem man die vorgeschriebene Menge von 85 Teilen Vorlauf erhalten hat, nimmt man das Perkulationsgut aus dem Perkolator und preßt es leicht aus. Dann wird das Preßgut mit dem Menstruum gründlich durchgearbeitet bei großen Mengen mit Hilfe der Knet- und Mischmaschine), wieder überschichtet und nach 12stündigem Stehen wieder leicht gepreßt. Dieses Verfahren wird noch einmal wiederholt. Es ist hernach sicher zu erwarten, daß keine wirksamen Sekalealkaloide im Preßrückstande mehr enthalten sind. Diese so gewonnenen kleinen Mengen des Nachlaufes verursachen relativ weniger Schwierigkeiten beim Eindampfen im Vakuum.“

**Nachweis des Mutterkorns.** Da der Apotheker zuweilen in die Lage kommt, Mehl oder Backware auf Mutterkorn zu untersuchen, so sei das Wichtigste kurz mitgeteilt: Im Mehl ist es meist nicht schwer, kleine Partikel der dunkelgefärbten Rindenpartien des Pilzes aufzufinden, wenn man eine Probe des Mehles in Wasser anrührt; die dunkeln Partikel schwimmen obenauf,

und man hat sich dann mit dem Mikroskop zu überzeugen, daß man es mit Mutterkorn und nicht etwa mit Stückchen dunkelgefärbter Samenschalen von Unkrautsamen (z. B. Raden) zu tun hat. Schwieriger ist es, die inneren, hellgefärbten Teile des Pilzes mikroskopisch nachzuweisen, ob schon das Pseudoparenchym, aus dem sie bestehen, recht charakteristisch ist. Es empfiehlt sich, vorher die Stärke durch Kochen einer Messerspitze des Mehles mit etwa 100 ccm 1 prozentiger Salzsäure zu entfernen, dann absetzen zu lassen und nach 24 Stunden den Absatz zu untersuchen. Zum chemischen Nachweis extrahiert man mit wässrigem Alkali, säuert den Auszug schwach an und schüttelt mit Äther aus. Bei nicht zu geringer Menge des Mutterkornes ist der ätherische Auszug dann rot (bei altem Mutterkorn mehr orangefarben). Hat man Sorge getragen, möglichst wenig Säure zu verwenden, so kann man dem ätherischen Auszug das Sklererythrin, auf dessen Nachweis es in allen Fällen ankommt, mit wenigen Tropfen einer wässrigen Lösung von Natriumbikarbonat entziehen, die, wenn sie sich nach dem Umschütteln am Grunde gesammelt hat, bei nur 0,0004 g Mutterkorn noch deutlich rötlich ist. Diese Färbung ist noch zu erkennen, wenn die ätherische Lösung farblos war. Ist der letztere, wie oben angegeben, gefärbt, so empfiehlt sich der spektroskopische Nachweis: man erkennt im Spektrum folgende Bänder: ein deutliches Band zwischen *D* und *E*, ein zweites zwischen *b* und *F* und ein wenig deutliches zwischen *F* und *G*. Da zwei dieser Bänder mit solchen des Chlorophylls, das natürlich in einem Mehl leichter vorhanden sein kann, große Ähnlichkeit haben, so ist einige Vorsicht geboten, wenschon die Färbung des ätherischen Auszugs vor Täuschungen einigermaßen schützt.

**Anwendung.** *Secale cornutum* wirkt wehenbefördernd und blutstillend und wird sowohl als frisch bereitetes Pulver, wie auch in Infusen und als *Extractum Secalis cornuti fluidum* angewendet. Über seine Wirkung s. a. Bd. I, S. 583.

## Semen Arecae — Arekasamen.

Syn.: *Nuces Arecae*. Arekanuß. Betelnuß.

Gehalt mindestens 0,4 Prozent Alkaloid, berechnet auf Arekolin ( $C_8H_{13}O_2N$ , Mol.-Gew. 155,11).

Die reifen, möglichst vollständig von den Resten der Fruchtwand befreiten Samen von *Areca catechu* *Linné*.

Arekasamen ist bis 3 cm lang und bis 2 cm dick, stumpf kegelförmig oder seltener mehr oder weniger abgeflacht kugelig, stets mit einer etwas verbreiterten Grundfläche versehen. Auf dieser liegt, etwas abseits von der leicht eingesenkten Mitte, der hellere, etwa halbkreisförmige Nabel, von dem zahlreiche, die Samenschale durchziehende Leitbündel auslaufen, und dem häufig noch Reste der faserigen Fruchtschale anhängen. Die Oberfläche ist hell- bis zimtbraun und von einem unregelmäßigen, helleren Netze vertieften Adern durchzogen. Stellt man einen Längsschnitt durch den sehr harten Samen her, so erkennt man in der Nähe der Grundfläche die Höhlung des winzigen, meist nicht mehr erhaltenen Keimlings und darüber, in der Mitte des Samens, eine mehr oder weniger zerklüftete Höhlung. Vom Rande her sieht man das rotbraune Gewebe der Samenschale in zahlreichen Falten, die mit dem Adernetze der Oberfläche in Verbindung stehen und mehr oder weniger tief in das weiße Endosperm eindringen.

Arekasamen ist geruchlos und schmeckt schwach zusammenziehend.

Die von zahlreichen Leitbündeln durchzogene Samenschale besteht, wie das Faltengewebe, meist aus dünnwandigen, rotbraunen Zellen, zwischen denen sich in den äußeren Teilen nicht selten mehr oder weniger stark einseitig verdickte Steinzellen finden. Das den größten Teil des Samens ausmachende, weiße Endosperm besteht aus großen, isodiametrischen Zellen mit sehr derber, knotig verdickter, nicht scharf getüpfelter, aus Reservezellulose bestehender Wand, die spärlich fettes Öl und Neuronkörner enthalten.

Arekasamenpulver ist hellrotbraun und gekennzeichnet durch die Bruchstücke der Endospermzellen, die braunen Trümmer der Samenschale und des Faltengewebes und die verholzten, vorwiegend gestreckten, oft einseitig verdickten Steinzellen.

Arekasamenpulver darf Stärke nicht, Fasern der Fruchtwand und Pilzsporen nur in Spuren enthalten.

1 g Arekasamen darf nach dem Verbrennen höchstens 0,025 g Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** 8 g mittelfein gepulverten Arekasamen übergießt man in einem Arzneiglas von 150 ccm Inhalt mit 80 g Äther sowie nach kräftigem Umschütteln mit 4 g Ammoniakflüssigkeit und schüttelt das Gemisch 10 Minuten lang kräftig durch. Nach Zusatz von 10 g getrocknetem Natriumsulfat schüttelt man nochmals 5 Minuten lang durch, gießt die ätherische Lösung sofort nach dem Absetzen in ein Arzneiglas von 150 ccm Inhalt, gibt 0,5 g Zink und nach 3 Minuten

langem Schütteln 2,5 ccm Wasser hinzu. Nachdem man das Gemisch 3 Minuten lang durchgeschüttelt hat, läßt man es bis zur Klärung stehen, filtriert 50 g der ätherischen Lösung (= 5 g Arekasamen) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa zwei Drittel des Äthers ab. Den erkalteten Rückstand bringt man in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen dreimal mit je 5 ccm Äther nach und gibt 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und 5 ccm Wasser in den Scheidetrichter. Hierauf schüttelt man 3 Minuten lang, läßt die salzsaure Lösung nach vollständiger Klärung in ein Kölbchen abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch dreimal in derselben Weise mit je 5 ccm Wasser. Nun setzt man zu der salzsauren Lösung 2 Tropfen Methylnatriumlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlage. Hierzu dürfen höchstens 3,71 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 1,29 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 0,4 Prozent Alkaloiden, berechnet auf Arecolin, entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,015511 g Arecolin, Methylnatrium als Indikator).

Die Beschreibungen wurden etwas erweitert, die Prüfung des Pulvers und die Aschenbestimmung wurde neu aufgenommen. Neu ist ferner die Wertbestimmung.

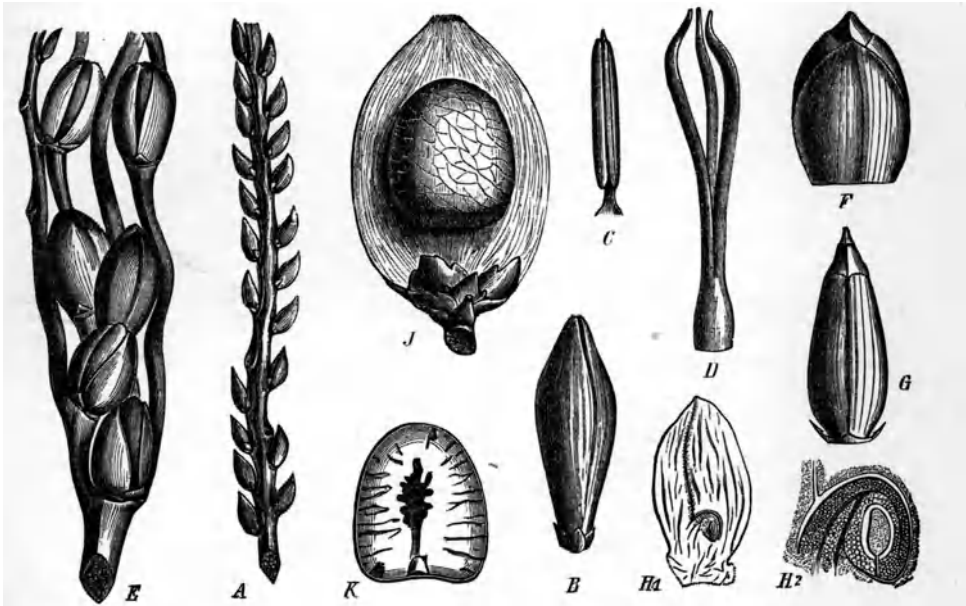


Abb. 111. *Areca catechu*. A oberer Teil eines männlichen Blütenzweiges, B einzelne männliche Blüte, vergrößert, C Staubblatt. D Rudiment eines unfruchtbaren Fruchtknotens, E untere Kolbenverzweigung mit vier unten weibliche Blüten tragenden Zweigen (oberer männlicher Teil siehe A), F einzelne weibliche Blüte aus den Deckblättchen herausgenommen, den Kelch zeigend, G Fruchtknoten und rudimentäre Staubblätter. H<sub>1</sub> Längsschnitt durch den einsächerigen Fruchtknoten, H<sub>2</sub> dessen Samenanlage stärker vergrößert, J Beere mit zur Hälfte aufgeschnittenem faserigem Fruchtfleisch, um den Samen mit den netzförmig darüber ausgebreiteten Rapheästen zu zeigen, K Samen im Längsschnitt. (Drude.)

**Geschichtliches.** Die Verwendung der Arekanuß als Zusatz zum Betelkauen läßt sich bis in die ersten Jahrhunderte unserer Zeitrechnung zurückverfolgen; vielleicht war die Palme schon dem Theophrast (4. Jahrh. v. Chr.) bekannt.

**Abstammung.** *Areca catechu* L., Familie der *Palmae*, Unterfamilie der *Ceroxyloideae* — *Areceae* — *Aricinae*, ein schlanker Baum von 12—15 m Höhe und geringeltem Stamm. Zwischen den Blättern, deren verschmolzene Endfiedern durch den gestutzten, ausgefressen gezähnten Rand auffällig sind, hängt der reich verzweigte Kolben mit abstehenden Ästen herab. Männliche und weibliche Blüten mit zwei dreizähligen Perigonkreisen, die männlichen innerhalb der Staubblätter (3—6) mit rudimentärem Pistill, die weiblichen innerhalb eines Kreises von Staminodien mit drei sitzenden Narben. Der Kolben zweifach verzweigt, weibliche Blüten einseitwendig nur am Grunde der Äste. — Die Heimat der Arekapalme ist nicht mehr festzustellen; jetzt wird sie kultiviert auf Ceylon, in Südindien, Bengalen, Hinterindien und Südchina (bis Formosa und den japanischen Liu-kiu), auf den Philippinen, Sundainseln, Karolinen usw. Westlich ist sie bis Sokotra und Mauritius beobachtet worden. Man pflanzt die Palme

durch den Samen fort; die jungen Palmen fangen mit dem 6.—9. Jahre an zu tragen, die Hauptertragszeit dauert 25—30 Jahre, ein höheres Alter wie 70 Jahre scheint der Baum nicht zu erreichen.

**Beschreibung.** Die Reifedauer der Frucht beträgt sechs Monate. Die anfangs weißen, vom bleibenden Perigon gestützten Früchte werden durch grün und gelbgrün gelb und orange, das anfänglich fleischige, später faserige Fruchtfleisch umgibt das dünne, kräftige oder häutige Endokarp. Die Früchte sind etwa hühnereigroß, am Scheitel genabelt. Der vom Endokarp sich leicht trennende Samen ist halbkugelig, kugelig oder kegelförmig, bald abgerundet, bald rundlich zugespitzt, immer aber an der Basis abgeflacht oder sogar



Abb. 112. Verschiedene Formen von Semen Arecae in natürlicher Größe, das mittlere Exemplar im Längsschnitt.

etwas vertieft (Abb. 112). Im übrigen braucht der sehr ausführlichen Beschreibung des Arzneibuchs nichts hinzugefügt zu werden. Sie wird durch die Abb. 113 und 114 am besten erläutert.

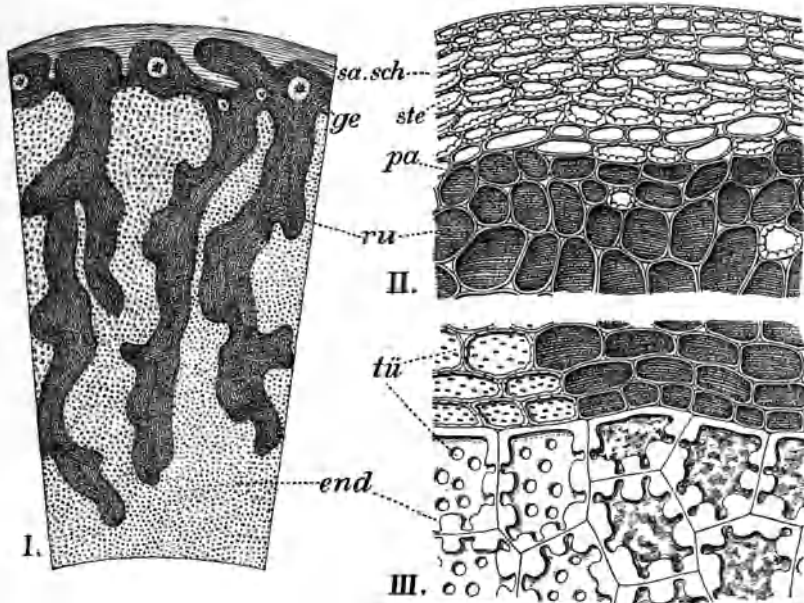


Abb. 113. Semen Arecae. I. Teil eines Querschnitts, Lupenbild. II. Stück aus der Randpartie. III. Stückchen aus dem Innern des Samens, stark vergrößert. *sa.sch* Samenschale, *ge* Gefäßbündel, *ste* Steinzellen, *pa* Parenchymzellen, *ru* Ruminationsgewebe, *tü* Tüpfel in demselben und in den stark verdickten Zellen des Endosperms (*end*). (Gilg.)

**Pulver.** Das rotbraune oder hellrotbraune, feine Pulver (Sieb VI) besteht zum großen Teil aus fein zermahlener Bruchstückchen der dicken, grob getüpfelten, farblosen Endospermzellwände, von kleineren oder größeren Fetzen des meist dünnwandigen, deutlich spaltenförmig getüpfelten, bräunlichen bis rotbraunen Faltengewebes, meist farblosen freiliegenden Aleuronkörnern und farblosen bis bräunlichen Protoplasmakörnchen oder -klümpchen. Dazwischen finden sich reichlich kleinere oder größere Gewebefetzen mit wohlerhaltenen Zellen. Die meisten von diesen stammen aus dem Endosperm; die Endospermzellen sind ansehnlich groß, polygonal, aber in der Gestalt sehr stark wechselnd, mit sehr dicker, farbloser, meist eigenartig glänzender, dicht grob getüpfelter Wandung und meist dichtem, zähem, zu größeren oder kleineren, unregelmäßigen Kugeln zusammengeballtem, Aleuronkörner umschließendem, farblosem bis bräunlichem Protoplasmahalt; die Aleuronkörner sind farblos. 5—40  $\mu$  groß,



mehr oder weniger kugelig und umschließen mehrere Kristalloide und winzig kleine Globoide. Häufig sind auch Fetzen des Faltengewebes; sie bestehen aus ziemlich langen, unregelmäßig rechteckigen, ziemlich dünnwandigen, reichlich spaltenförmig getüpfelten, inhaltslosen, meist bräunlichen bis rotbraunen Zellen. Nicht selten trifft man ferner Stückchen der Samenschale, die meist bräunlich bis rotbraun gefärbt sind; sie bestehen aus ansehnlich großen, ziemlich starkwandigen, rundlich polygonalen oder seltener faserartig gestreckten, größere oder kleinere Interzellularen aufweisenden, dicht spaltenförmig getüpfelten, inhaltslosen Zellen. Nur selten werden beobachtet: gleichmäßig oder ungleichmäßig verdickte, grob getüpfelte Steinzellen, sowie kleine, quadratische, dicht zusammenhängende, ungetüpfelte, einen einschichtigen Ring bildende Zellen aus der Samenschale, beide von bräunlicher bis rotbrauner Farbe; endlich enge Gefäße und Tracheiden mit poröser oder ringförmiger oder spiraliger Wandverdickung (vgl. Abb. 114).

Besonders charakteristisch für das Pulver sind die sehr dickwandigen, eigenartig grob getüpfelten, meist seidenartig glänzenden Zellen des Endosperms mit ihrem Inhalt von Plasmaballen und Aleuronkörnern, sowie die bräunlichen bis rotbraunen Elemente des Faltengewebes und der Samenschale.

Stärke, Haare, echte Fasern, Pilzsporen, Kristalle dürfen im Pulver nicht vorhanden sein.

Das Pulver wird untersucht in Glycerinwasser, in Wasser nach Zusatz von etwas Jodjodkaliumlösung, sowie in Chloralhydratlösung.

#### Bestandteile. E.

Jahns hat in den Arekanüssen folgende Alkaloide nachgewiesen: Arekolin  $C_8H_{13}NO_2$  Guvazin

$C_6H_9NO_2$ , Arekain und

Arekaidin  $C_7H_{11}NO_2$ , und außerdem Cholin  $C_5H_{15}NO_2$ . Das Arekain dürfte als mit Arekaidin

identisch zu streichen sein. Bezüglich der Chemie der Areka-Alkaloide siehe *Arecolinum hydrobromicum* (Bd. I, S. 266). Flückiger und Hanbury fanden 14,77 Prozent einer roten, gerbsäureartigen Materie. Nach Lewin beträgt der Fettgehalt der Samen 14 Prozent (Ceylon) bis 18 Prozent (Atchin). Es fanden sich darin Ölsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und wahrscheinlich Palmitinsäure, ferner eine Spur sehr angenehm riechenden, ätherischen Öles. Die Arekanüsse enthalten kein Katechin (s. b. Katechu), doch wird nach Lewin durch Eindampfen eines wässerigen Auszuges der Nüsse in Indien eine dem Katechu ähnliche Substanz hergestellt, die wie der echte Katechu als Zusatz beim Betelkauen benutzt wird. — Das Arekolin, das sich zu etwa 0,4 Prozent in der Droge findet, ist der wirksame Bestandteil. Es ist sehr stark giftig.

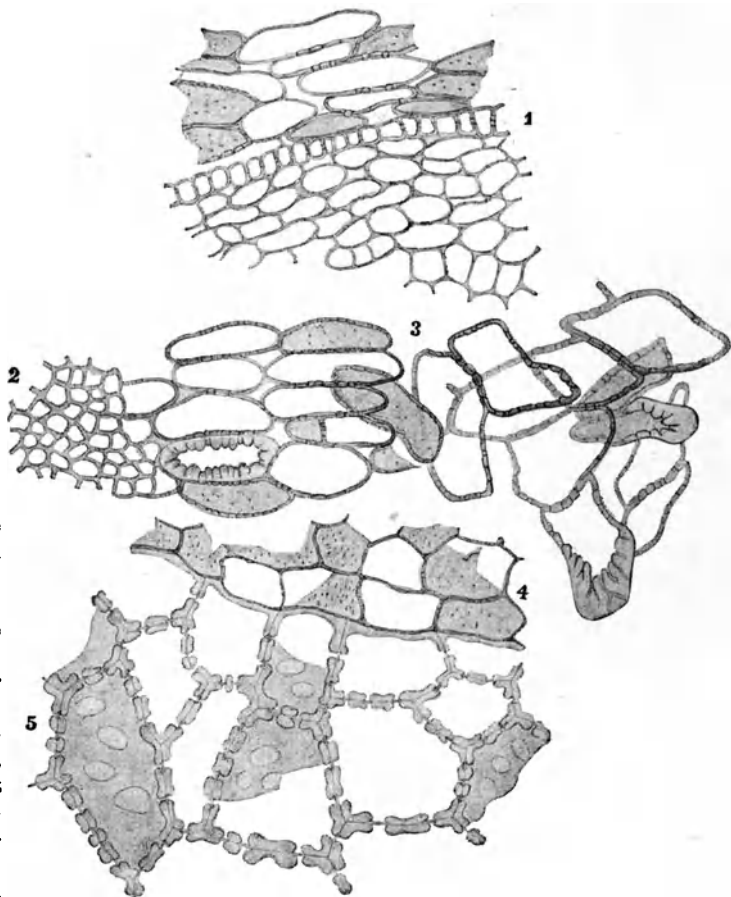


Abb. 114. Semen Arecae. 1 Samenschale im Querschnitt, in der Mitte die sog. Palisadenschicht. 2 Palisadenschicht in der Flächenansicht. 3 Oberflächliches, verschiedenartig verdicktes Parenchym der Samenschale. 4 Parenchym (unverdickt) in einer Endospermfalte (Ruminationsgewebe). 5 Endosperm. Vergr. ca.  $\times 300$ . (Moeller.)

**Gehaltsbestimmung.** Gegenüber der Methode des Schweizer Arzneibuches und der nach Keller-Fromme zeigt die vorliegende Gehaltsbestimmung verschiedene Vorteile. Der Übelstand, daß nach beiden oben genannten Methoden trübe ätherische Lösungen erzielt werden, konnte durch die Talkklärung behoben werden. Die Mazerationsdauer wurde gegenüber Keller-Fromme auf 10 Minuten abgekürzt. Um die Fehlerquelle, die auf der großen Löslichkeit des Arekolins in Wasser beruht, auszuschalten, wird dieses durch entwässertes Natriumsulfat gebunden. Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes erfolgt maßanalytisch. Durch Ausführung der Titration mit einer Feinbürette konnte die anzuwendende Samenmenge auf 8 g herabgesetzt werden. Die 5 g Samen entsprechende Alkaloidmenge gelangt zur Titration.

**Anwendung.** Als Wurmmittel, hauptsächlich in der Tierheilkunde.

## Semen Colchici — Zeitlosensamen. Semen Colchici P. I.

Gehalt mindestens 0,4 Prozent Kolchizin.

Die reifen Samen von *Colchicum autumnale* Linné.

Zeitlosensamen ist fast kugelig, oft etwas kantig, durch den Nabelstrangrest etwas zugespitzt, 2 bis 3 mm dick, matt rotbraun und sehr hart. Unter der Lupe erscheint die Oberfläche feingrubig punktiert oder feintrunzelig. Die dünne Samenschale umschließt ein dichtes, hornartiges, grauweißliches Endosperm. In diesem liegt der sehr kleine, gerade Keimling nahe der Samenschale schräg gegenüber dem Nabelstrangreste.

Zeitlosensamen schmeckt sehr bitter und kratzend.

Die Samenschale besteht aus einer großzelligen Epidermis und einigen Schichten brauner, zum Teil zusammengefallener Zellen, das Endosperm aus strahlig angeordneten, dickwandigen, mit rundlichen, scharfkantigen Lüpfeln versehenen, fettes Öl und Neuronkörner führenden Zellen, Der Nabelstrangrest enthält bisweilen Stärkekörner.

1 g Zeitlosensamen darf nach dem Verbrennen höchstens 0,045 g Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** 20 g mittelfein gepulverter Zeitlosensamen werden in einem Arzneiglas von 300 ccm Inhalt mit 200 ccm Wasser übergossen und 1 Stunde lang bei 50° bis 60° im Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten und Absetzen fügt man zu 140 g der in ein Arzneiglas von 300 ccm Inhalt abgegossenen wässrigen Flüssigkeit (= 14 g Zeitlosensamen) 14 g Bleiessig hinzu, schüttelt die Mischung 3 Minuten lang kräftig durch und filtriert sie durch ein trockenes Faltenfilter von 12 cm Durchmesser in ein Arzneiglas von 200 ccm Inhalt. Zu dem Filtrate gibt man 4 g zerriebenes Natriumphosphat, schüttelt 3 Minuten lang kräftig durch und filtriert die Lösung durch ein trockenes Faltenfilter von 12 cm Durchmesser. 110 g des Filtrats (= 10 g Zeitlosensamen) versetzt man in einem Scheidetrichter mit 30 g Natriumchlorid, gibt nach dessen Lösung 50 g Chloroform hinzu und schüttelt die Mischung 5 Minuten lang kräftig durch. Nach vollständiger Klärung filtriert man die Chloroformlösung durch ein kleines, glattes, doppeltes Filter. 40 g dieser Lösung (= 8 g Zeitlosensamen) läßt man in einem gewogenen Kölbchen verdunsten und trocknet den Rückstand bei 70° bis 80° bis zum gleichbleibenden Gewichte. Die Menge des Rückstandes muß mindestens 0,032 g betragen, was einem Mindestgehalte von 0,4 Prozent Kolchizin entspricht.

Löst man diesen Rückstand in 5 Tropfen Schwefelsäure und fügt ein Körnchen Kaliumnitrat hinzu, so treten beim Umschwenken blauviolette, rasch verblassende Schlieren auf.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Der qualitative Kolchizinnachweis in einer Abkochung wurde gestrichen, da eine Wertbestimmung aufgenommen wurde und das isolierte Alkaloid zum Identitätsnachweis verwandt wird. Neu ist ferner die Aschenbestimmung. Eine Pulverbeschreibung wurde nicht aufgenommen, da das Pulver nicht vorrätig gehalten wird.*

**Geschichtliches.** Der Name „Zeitlose“ ist aus dem italienischen *Cittola*, Mädchen, und *osa*, dreist, entstanden, mit Beziehung auf die nackend, ohne Blätter, erscheinende Blüte, mittelhochdeutsch *Siidelosse*; aus derselben Anschauung heißt die Pflanze z. B. bei Bremen „nackte Jungfer“. Die Knollen orientalischer *Colchicum*arten wurden als „Hermodaktyli“ seit dem Altertum verwendet, die Samen der deutschen Art sind zuerst 1820 von Dr. Williams in Ipswich empfohlen.

**Abstammung.** *Colchicum autumnale* L., Familie der *Liliaceae* — *Melanthioideae* — *Colchiceae*, treibt im Herbst die bekannte krokusähnliche Blüte, der im nächsten Frühjahr dann die Blätter und die Früchte folgen. Der oberständige Fruchtknoten sitzt während der Blütezeit tief im Boden und wird erst im nächsten Frühjahr durch Verlängerung des Stengels über den

Boden emporgehoben. Die Früchte sind dreifächerige Kapseln, deren im Spätsommer weit aufgeblasene, runzelige Karpelle sich bei der Reife an den inneren Nähten spreizend öffnen. In der Kapsel sitzen zentralwinkelständig die zahlreichen Samen. Heimisch auf Wiesen im mittleren Westeuropa, dem Mittelmeergebiet und dem Südkaukasus.

**Beschreibung.** Der ausführlichen Beschreibung des Arzneibuchs ist kaum etwas hinzuzufügen. Sie sei hier durch die Abb. 115 kommentiert.

**Bestandteile.** Die Samen sind geruchlos, schmecken aber sehr bitter und kratzend. Ihr medizinisch wirksamer Bestandteil ist das Alkaloid Kolchizin, das sich in allen Teilen der Pflanze (Samen mindestens 0,4 Prozent, Knollen 0,08—0,2 Prozent, frische Blüten und Blätter 0,01—0,03 Prozent) findet, sich aber in den Samen verhältnismäßig am wenigsten schnell zersetzt, weshalb man diese auch jetzt wohl allein verwendet. Das Kolchizin besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, seine Formel ist nach Zeisel  $C_{22}H_{26}NO_6$ . Für den mikrochemischen Nachweis sei erwähnt, daß sich Schnitte mit Salzsäure und unterchlorigsaurem Natron rosenschwarz färben, worauf sich später ein körniger Niederschlag bildet. Außer dem Kolchizin enthalten die Samen 6 bis 8 Prozent fettes Öl, 7 bis 20 Prozent Eiweißsubstanzen, 5 Prozent Zucker, Gallussäure, Phytosterin, in der Samenschale Gerbstoff und Stärke. Der Aschengehalt beträgt etwa 2,7 Prozent.

Die Gehaltsbestimmung des Arzneibuchs beruht darauf, daß man eine wässrige Lösung des Kolchizins durch Mazeration mit heißem Wasser gewinnt, die Extraktivstoffe durch Bleiessig entfernt, das Blei wiederum durch Natriumphosphat abscheidet, dann das Kolchizin mit Chloroform ausschüttelt, nachdem man vorher zur wässrigen Lösung Kochsalz hinzugefügt hat, weil das Kolchizin in Kochsalzlösung nur sehr schwer löslich ist, ferner wird durch Kochsalz-Zusatz die Trennung vom Chloroform erleichtert und dieses selbst wasserfrei gemacht. Die Bestimmung erfolgt gewichtsanalytisch. Das gewogene Alkaloid wird zu der Identitätsreaktion verwandt.

**Einsammlung, Aufbewahrung.** Die Kolchikumsamen werden im Juni eingesammelt, auf einem Tuche ausgebreitet, unter Abschluß des Sonnenlichtes an einem nur lauwarmen Orte getrocknet und in dicht geschlossenen Glasgefäßen, vor Sonnenlicht geschützt, in der Reihe der starkwirkenden Arzneistoffe aufbewahrt. Bei guter Aufbewahrung behalten sie wohl 3—4 Jahre hindurch ihre Wirksamkeit. Unreife und blaßfarbige Samen sind zu verwerfen, ebenso Samen, die man nur in Holzkästen über ein Jahr hinaus aufbewahrte.

**Pulverung.** Die Zeitlosensamen sind sehr hart und wegen ihres hornartigen Nährgewebes schwer zu pulvern. Sie werden nur unzerkleinert vorrätig gehalten und, wenn sie zur Anwendung



Abb. 115. Semen Colchici. Elemente des Pulvers. 1 Samenschale und Nährgewebe im Querschnitt, 2 Oberhaut der Samenschale in der Flächenansicht, 3 Parenchym der Samenschale in der Flächenansicht, 4 Stärkekörner aus dem Funikularrest. Vergr. ca.  $\times 200$ . (Moeller.)

kommen, zuvor auf einer Kaffeemühle geschrotet und dann durch Zerstoßen in ein grobes Pulver verwandelt, um daraus die officinellen Auszüge zu machen.

**Anwendung.** Gegen Gicht, Rheumatismus usw. vor allem in Form der Tinktur, als Vinum, sowie in zahlreichen Spezialitäten.

## Semen Foenugraeci — Bockshornsamem.

Syn.: Semen Faenugraeci.

Die reifen Samen von *Trigonella foenum graecum* Linné.

Bockshornsamem ist sehr hart, in der Gestalt wechselnd, gewöhnlich flach rautenförmig bis unregelmäßig gerundet, 3 bis 5 mm lang, 2 bis 3 mm breit und dick, von hellbrauner oder gelblichgrauer bis graurötlicher Farbe, mit der Lupe betrachtet, sehr feinkörnig punktiert. Etwa in der Mitte der einen langen Schmalseite findet sich der etwas vertiefte, helle Nabel; ein durch eine flache, vom Nabel ausgehende, diagonale Furche gefennzeichneter, kleinerer Abschnitt birgt das Würzelchen des Keimlings in sich, während in dem anderen, größeren Abschnitt des Samens die flachkonvexen Keimblätter des hakig gekrümmten, hellgelben Keimlings liegen.

Bockshornsamem riecht stark, eigenartig, wird beim Kauen rasch schleimig und schmeckt bitter.

Die Epidermis der Samenschale besteht aus schlanken, dickwandigen Palisaden mit annähernd flaschenförmigem Lumen. Auf sie folgt nach innen die Trägerzelle; diese setzt sich zusammen aus Zellen, die mit dünnen, aber durch radial verlaufende Verdichtungstreifen ausgesteiften Wänden versehen sind und außen große Interzellularräume zwischeneinander zeigen. Die Samenschale wird innen durch mehrere Schichten dünnwandiger Zellen abgeschlossen. Unter der Samenschale liegt eine schmale, glasige Endospermenschicht, die von großen, durch zarte Mittellamellen, aber sehr dicke sekundäre Schleimmembranen ausgezeichneten Zellen gebildet wird. Der Keimling setzt sich aus kleinen, isodiametrischen Zellen zusammen, die fettes Öl, Aleuronkörner und zuweilen geringe Mengen von sehr kleinen Stärkekörnern enthalten.

Bockshornsamempulver ist hellgelb und gefennzeichnet durch die Trümmer des Keimlings, die in Wasser stark quellenden Teilchen des Schleimendosperms und die Bruchstücke der Samenschale mit den eigenartigen Palisaden und Trägerzellen.

Bockshornsamempulver darf Fasern und sonstige verholzte Zellformen, chlorophyllhaltige Zellen, Gefäße, Kristalle und über 10  $\mu$  große Stärkekörner nicht, kleinere Stärkekörner nur in geringer Menge enthalten.

1 g Bockshornsamem darf nach dem Verbrennen höchstens 0,05 g Rückstand hinterlassen.

Die anatomische und Pulverbeschreibung wurde etwas erweitert, die Pulverprüfung und die Aschebestimmung neu aufgenommen.

**Geschichtliches.** Die Bockshornsamem sind ein uraltes Arzneimittel, sie finden sich erwähnt in ägyptischen Papyri, die ins 2. Jahrtausend v. Chr. zurückgehen; freilich ist die Deutung nicht ganz sicher. Später dienten sie reichlich auch als Gewürz, Nahrungs- und Futtermittel. Für Deutschland wurde der Anbau der Pflanze durch das Capitulare de villis Karls des Großen angeordnet und ist speziell nach dem 16. Jahrh. geübt worden. Der Name *Foenum graecum*, griechisches Heu, findet sich zuerst bei Cato.

**Abstammung.** *Trigonella foenum graecum* L., Familie der *Leguminosae*, Unterfamilie *Papilionatae* — *Trifolieae*, ein 1 jähriges, bis 50 cm hohes Kraut. Blätter mit 3eckig lanzettlichen Nebenblättern, 2 kurzgestielten Fiederblättchen und einem länger gestielten Endblättchen. Die Blättchen sind länglich, gestutzt und am Vorderend gezähnt. Die gelblich-weißen Blüten sitzen einzeln, selten zu zweien, ungestielt in den Blattachsen. Kelch halb so lang wie die Krone, Schiffchen sehr kurz. Ursprünglich heimisch vom Nordwesten Indiens bis Kleinasien, von da z. B. durch ganz Südeuropa durch die Landwirtschaft verbreitet. Gegenwärtig kultiviert in Indien, Ägypten, Marokko, Südfrankreich, Deutschland (Kölleda, Mühlhausen i. Th., bei Ulm, im Elsaß), Schweiz, Italien usw.

Abb. 116. Semen Foenugraeci. A Samen in natürlicher Größe. B ein einzelner Samen vergrößert, C im Längsschnitt, D im Querschnitt ( $\frac{1}{2}$ ). (Gilg.)

**Beschreibung.** Die Frucht ist eine 10—20samige, schwach sichelförmig gekrümmte Hülse, die sich allmählich in einen geraden Schnabel verschmälert. Der sehr genauen Beschreibung der Samen, die das Arzneibuch gibt, ist nichts hinzuzufügen. Sie wird durch die Abb. 116, 117 und 118 erläutert.

**Pulver.** Das hellgelbe, feine Pulver (Sieb VI) besteht zum größten Teil aus dünnen, farblosen Zellwandtrümmerchen, denen manchmal noch gelbliches Ölplasma und Aleuronkörner an-

hängen, schollenförmigen Trümmern von farblosen Schleimzellen, massenhaft freiliegenden, farblosen Aleuronkörnern und farblosen Protoplasmakörnchen. Dazwischen sind reichlich kleinere oder größere Gewebefetzen zu erkennen. Diese stammen allermeist vom Embryo und bestehen aus dünnwandigen, ungetüpfelten, meist deutliche Interzellularen aufweisenden Zellen, die entweder palisadenartig (schmal und ziemlich lang) oder aber schwammparenchymartig (mehr oder weniger kugelig) ausgebildet sind (aus den Kotyledonen stammend) und oft noch von der Epidermis bedeckt sind; seltener sind die Zellen mehr oder weniger deutlich polygonal und liegen in deutlichen Längsreihen (aus der Radikula stammend); alle diese Zellen sind erfüllt mit einem dichten, gelblichen Ölplasma, das meist in Form von Tropfen im Präparat austritt, ferner massenhaften kleinen, kugeligen, meist 5—12  $\mu$  großen, ein Globoid und oft auch ein Kristalloid enthaltenden Aleuronkörnern; Stärke ist nur in Spuren und in Form winziger Körnchen vorhanden. Häufig werden ferner die gelblichen bis gelben, selten bräunlichen, sehr charakteristische, inhaltslosen Bruchstücke der Samenschale beobachtet; ihre einzelnen Schichten sind meistens noch miteinander im Zusammenhang, seltener findet man sie getrennt; die palisadenförmigen Epidermiszellen erscheinen in der Querschnittsansicht als schmale (10—5  $\mu$  breite), lange (50—80  $\mu$  lange), fest zusammenhängende, sich nach außen zuspitzende Zellen

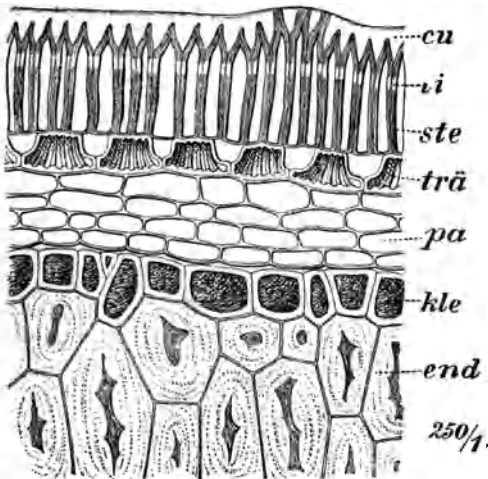


Abb. 117. Semen Foenugraeci. Querschnitt durch die Randpartie des reifen Samens, *cu* Kutikula, darunter die Palisadenzellen (*ste*), die in der oberen Hälfte eine helle Linie, Lichtlinie (*li*), zeigen, *trä* Trägerzellenschicht, *pa* Parenchymgewebe, *kle* Kleber- oder Ölzellenschicht, *end* Endosperm ( $250/1$ ). (Gilg.)

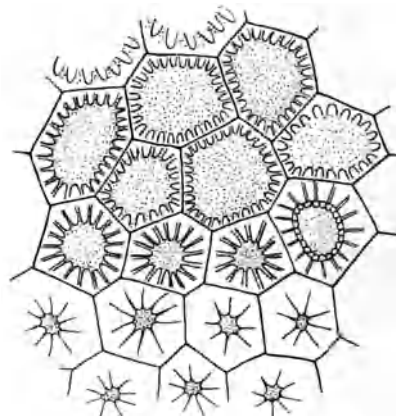


Abb. 118. Semen Foenugraeci. Trägerzellen in der Aufsicht bei verschieden hoher Einstellung.

mit innen dünner, außen dicker Wandung; in der Oberflächenansicht erscheinen sie je nach höherer oder tieferer Einstellung des Mikroskops

als sehr stark oder stark verdickte und eigenartig poröse oder aber als mehr oder weniger dünnwandige, porenfreie, polygonale Zellen; die Trägerzellen zeigen sich in der Querschnittsansicht als ziemlich dünnwandige Zellen, deren Wandung aber durch längsverlaufende Verdickungsstreifen ausgesteift ist; an der Basis schließen diese Zellen fest zusammen, nach oben (gegen die Palisadenschicht zu) verschmälern sie sich jedoch stark, so daß hier ansehnliche Interzellularräume vorhanden sind; in der Oberflächenansicht tritt der Unterschied zwischen oberem und unterem Umfang der Zellen, sowie die Streifung der Wand sehr deutlich in die Erscheinung. Das Innengewebe der Samenschale besteht aus dünnwandigen, mehrschichtigen, oft zusammengefallenen und undeutlichen Zellen. Seltener oder selten werden beobachtet: Bruchstücke der gelblichen Kleberschicht, einer einzelligen Lage von ziemlich dickwandigen, mehr oder weniger kubischen, kleinen Zellen, die in einem dichten Ölplasma winzige Aleuronkörnchen führen; Stücke des als Schleimgewebe ausgebildeten, farblosen Endosperms, dessen sehr große Zellen eine dünne primäre und eine sehr dicke sekundäre, im trockenen Zustand hornartige, bei Wasserzutritt stark quellende Wandung besitzen; poröse, enge Gefäße und Tracheiden.

Besonders charakteristisch für das Pulver sind die massenhaft freiliegenden Aleuronkörner und Schleimschollen, die dünnwandigen Bruchstücke des Embryos, deren Zellen mit Ölplasma und Aleuronkörnern erfüllt sind, die auffallenden Zellschichten der Samenschale, die sehr großen, meist zerbrochenen Zellen des Schleimendosperms, die ziemlich dickwandigen, kubischen Zellen der Kleberschicht.

Mechanische Elemente, wie Steinzellen und Bastfasern, dürfen im Pulver nicht vorhanden sein; Stärke kommt höchstens in Spuren vor.

Das Pulver wird untersucht in Glycerin (dem Präparat wird am Rande später Wasser zugesetzt, um die Quellung der Schleimschollen und der Endospermzellen zu beobachten!), in Wasser, in Jodjodkaliumlösung (Gelbfärbung der Aleuronkörner, Nachweis der höchstens in Spuren vorhandenen Stärke!), sowie in Chloralhydratlösung (besonders zur Untersuchung der Samenschalenpartikelchen geeignet).

**Bestandteile.** Der Samen riecht eigentümlich und schmeckt den meisten Papilionazeensamen ähnlich (bohnenartig), aber etwas bitter. Die Kotyledonen enthalten einen gelben Farbstoff, 6 Prozent fettes Öl, dem ein im reinen Zustande unangenehm riechendes ätherisches Öl beigemischt ist, 22 Prozent Aleuron, 28 Prozent Schleim. Jahns fand in den Samen 0,05 Prozent Cholin  $C_5H_{15}NO_2$ , 0,13 Prozent Trigonellin  $C_7H_7NO_2$ , das das methylierte Betain der Nikotinsäure ist. Obschon es nicht alkalisch reagiert, verbindet es sich mit Säuren zu kristallisierten Salzen und verhält sich zu den Gruppenreagenzien wie die Mehrzahl der Alkaloide. Ferner fand Jahns 10,4 Prozent Wasser, 3,7 Prozent Asche, die fast zu  $\frac{1}{4}$  aus Phosphorsäure besteht. Das fette Öl enthält nach Heckel und Schlagdenhauffen Phytosterin und Lezithin. Der Aschengehalt beträgt höchstens 5 Prozent.

**Anwendung.** Bockshornsamensamen wird in der Humanmedizin nicht mehr, in der Tierheilkunde als expektorierendes Mittel bei Pferden angewendet.

## Semen Lini — Leinsamen.

Syn.: Flachssamen.

Die reifen Samen von *Linum usitatissimum* Linné.

Leinsamen ist länglich-eiförmig, flach, scharfrandig, an einem Ende etwas zugespitzt und fein genabelt, 4 bis 6 mm lang, 2 bis 3 mm breit, 1 mm dick. Die gelbe bis rotbraune, glänzende, unter der Lupe fein punktiert erscheinende Schale ist spröde und umschließt den von einem dünnen Endosperm umgebenen, fleischigen Keimling. In Wasser gelegt, umgibt sich Leinsamen mit einer Schleimschicht.

Leinsamen ist geruchlos, wird beim Kauen schleimig und schmeckt mild ölig.

Die Samenschale ist aus 5 Schichten zusammengesetzt. Die Epidermis besteht aus großen, prismatischen Zellen, deren Außen- und Seitenwände durch Schleimauflagerung bis zum Schwinden des Lumens verdickt sind. Hierauf folgen 2 bis 3 Reihen dünnwandiger, in der Flächenansicht runder Parenchymzellen und dann eine Lage stark verdickter, im Querschnitt fast quadratischer, in der Längsrichtung des Samens faserartig gestreckter Stabzellen. Unter der Faserschicht liegen rechtwinklig zu ihr angeordnet mehrere Reihen dünnwandiger, stark zusammengedrückter Zellen. Den inneren Abschluß der Samenschale bildet eine einreihige Pigmentschicht aus etwa tafelförmigen Zellen mit sehr fein getüpfelter Wand und braunen Inhaltskörpern. Endosperm und Keimling bestehen aus dünnwandigem, reichlich fettes Öl und Aleuron enthaltendem Parenchyme.

Leinsamenpulver ist graugelblich, von gelb- bis rotbraunen Teilchen durchsetzt und gekennzeichnet durch die fett- und aleuronreichen Trümmer des Keimlings und des Endosperms und durch die meist in flächenförmigen Verbänden auftretenden Elemente der Samenschale. Besonders auffällig ist die Faserschicht, der oft noch auf der einen Seite runde, auf der anderen rechtwinklig zum Faserverlaufe gestreckte, dünnwandige Parenchymzellen aufliegen, und die Pigmentschicht, aus deren Zellen die meist viereckigen, tafelförmigen, braunen Inhaltskörper häufig herausgefallen sind, ferner die Schleimepidermis.

Leinsamenpulver darf Teile anderer Samen und klein förmige Stärke nur in sehr geringer Menge enthalten. Es darf weder ranzig riechen noch ranzig schmecken.

1 g Leinsamen darf nach dem Verbrennen höchstens 0,05 g Rückstand hinterlassen.

Die Beschreibungen wurden ausführlicher gestaltet. Im Pulver werden sehr geringe Mengen anderer Samen und kleinkörnige Stärke jetzt zugelassen; es handelt sich meist um *Loliumfrüchte*, die fast stets im Lein vorkommen.

**Geschichtliches.** Die Benutzung des Leins ist außerordentlich alt, für die Schweiz und Österreich ist sie in der Steinzeit schon bezeugt; neben der Verwendung der Fasern der Pflanze zu Geweben, dienten ihre Samen schon damals als Nahrungsmittel. Weiter nach Norden (Norddeutschland) ist die Verwendung des Flachses kaum vor dem Beginn unserer Zeitrechnung gedungen. In Ägypten fanden sich Leinkapseln in einem Grabe, das 2—3000 Jahre v. Chr. angelegt war. — Dioskurides verwendete Leinsamen bereits medizinisch.

**Abstammung.** *Linum usitatissimum* L., Familie der *Linaceae*, ist eine 1jährige Pflanze mit aufrechtem, kahlem Stengel und spitzen, kahlen, graugrün bereiften Blättern. Blüte 5zählig, Korolle himmelblau, die Kronblätter spatelförmig. Staubbeutel blau. Frucht eine 6—7mm im Durchmesser haltende, kahle Kapsel mit 5 Fächern und 5 falschen Scheidewänden, so daß sie dadurch 10fächerig erscheint; in jedem Fach ein Samen.

Man unterscheidet 2 Hauptformen: a) *vulgare* Schübler et Martens, den Dreschlein, dessen Kapseln sich nicht von selbst öffnen, der daher „ausgedroschen“ werden muß; b) *crepitans* Schübler et Martens, den Springlein, dessen Kapseln septizid und lokalizid aufspringen. Wild nicht mehr nachzuweisen, wahrscheinlich ursprünglich im Mittelmeergebiet und Vorderasien heimisch. Wird mit Ausnahme der äquatorialen Länder überall, bis über den Polarkreis hinaus, kultiviert.

**Beschreibung.** Der sehr ausführlichen und genauen Beschreibung des Arzneibuchs ist kaum etwas hinzuzufügen. Sie sei hier nur

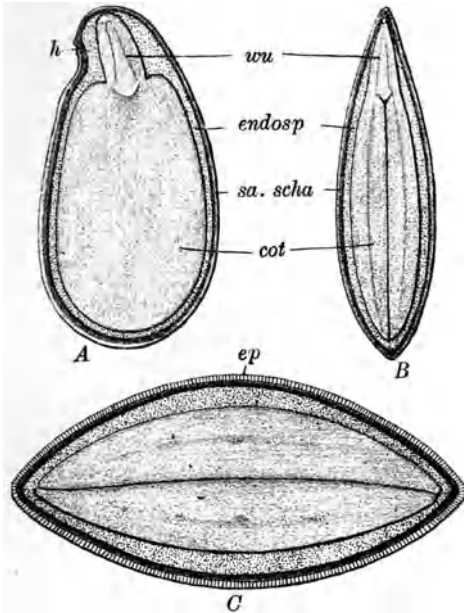


Abb. 119. Semen Lini. A Längsschnitt parallel der Breitseite des Samens; B Längsschnitt parallel der Schmalseite C Querschnitt des Samens. *sa. scha* Samenschale, *ep* Epidermis dieser, *endosp* Endosperm, *cot* Keimblätter und *wu* Stämmchen des Embryos. A und B Vergr.  $10/1$ , C  $25/1$ . (Gilg.)

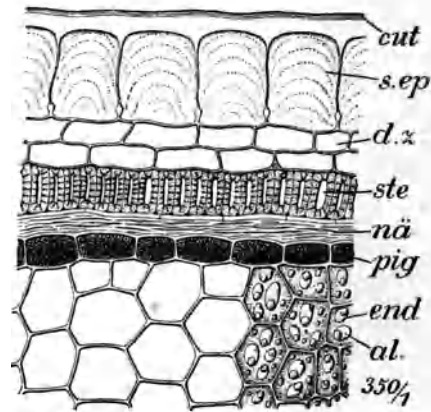


Abb. 120. Semen Lini. Querschnitt durch den Rand des reifen Samens. *cut* Kutikula der Schleimepidermis (*s.ep*), *d.z* dünnwandiges Parenchym, sog. Querzellen, *ste* Stabzellschicht oder Faserschicht, *nä* Nährschicht der Samenschale, *pig* Pigmentschicht, *end* Endosperm, in den Zellen neben ölhaltigem Protoplasma Aleuronkörner (*al.*). (Gilg.)

durch die Abb. 119, 120, 121 erläutert. Nach Schürhoff kommt in den Querzellen regelmäßig Stärke bis zu  $40 \mu$  Durchmesser in mehr oder weniger großer Menge vor.

**Pulver.** Das meist gebrauchte grobe (Sieb IV) oder mittelfeine (Sieb V), graue bis graugelbliche Pulver besteht zum Teil aus fein zermahlene Trümmern kugelig bis polygonaler farbloser Zellen aus dem Embryo und dem Endosperm, deren dünnen Zellwänden häufig ein dichtes Ölplasma mit Aleuronkörnern eingelagert oder angelagert ist, ferner aus Stückchen der rechteckigen oder polygonalen Pigmentzellen mit kräftiger, dicht getüpfelter, farbloser Wand und gelblichbraunem bis rotbraunem, festem Inhalt, der auch sehr häufig freiliegend in den Zellen entsprechender Form und Größe angetroffen wird, weiter aus Bruchstücken der dicken, farblosen Außenwand der Epidermiszellen, endlich aus reichlichen freiliegenden Aleuronkörnern und winzigen Protoplasma-Körnchen oder -klümpchen. Dazwischen trifft man in großer Menge größere oder kleinere Gewebefetzen mit wohl erhaltenen Zellelementen. Diese stammen zum größten Teil aus dem Embryo; sie bestehen aus sehr dünnwandigen, kugelig, polygonalen oder (unter der Epidermis) manchmal aus palisadenartig schwach gestreckten, farblosen Zellen, die in einem dichten Ölplasma reichlich kleine Aleuronkörner führen; die Aleuronkörner sind meist nur  $8-15 \mu$  groß, selten größer oder kleiner, kuglig oder seltener eiförmig und enthalten meist ein Globoid und mehrere kleine Kristalloide. Die ebenfalls nicht selten auftretenden und denselben Inhalt führenden Zellfetzen aus dem Endosperm bestehen aus kräftigwandigen, rechteckigen bis polygonalen Zellen, die manchmal eine Anordnung in Reihen erkennen lassen. Besonders charakteristisch sind die in großer Menge auftretenden Bruchstücke der Samen-

schale. Die in trockenem Zustande von Schleim erfüllten, farblosen Epidermiszellen sind sehr groß, in der Querschnittsansicht viereckig bis rechteckig, in der meist zu beobachtenden Flächenansicht scharf polygonal ( $30-50 \mu$  im Durchmesser) und zeigen im Wasserpräparat eine kräftige Außenwand und dünne Innen- und Radialwände; der Schleim ist im Wasserpräparat verquollen und läßt sich im Tuschepräparat leicht in Form von Kugeln sichtbar machen. Die unter der Epidermis liegenden Schichten von Parenchym bestehen aus locker gelagerten und deutliche Interzellularen aufweisenden, kräftigwandigen, in der Querschnittsansicht flachen und etwas gestreckten, in der meist zu beobachtenden Flächenansicht großen, runden ( $20-40 \mu$  im Durchmesser), gelblichen bis bräunlichen, inhaltslosen Zellen. Die darauf folgende Schicht der Steinzellen oder Stabzellen setzt sich zusammen aus im Querschnitt quadratischen oder rechteckigen, in der meist zu beobachtenden Flächenansicht langen, schmalen, seltener etwas breiteren, stark oder sehr stark verdickten, reichlich zart getüpfelten, gelblichen bis bräunlichen Zellen. (An den Kanten des Samens ist diese Schicht aus in der Querschnittsansicht radial gestreckten, in der Flächenansicht polygonalen, sehr stark verdickten und ein Lumen kaum zeigenden Zellen zusammengesetzt; man findet solche Partien im Pulver nur sehr selten.) Die sich nach innen anschließende Querschnittsansicht tritt auf der Querschnittsansicht kaum

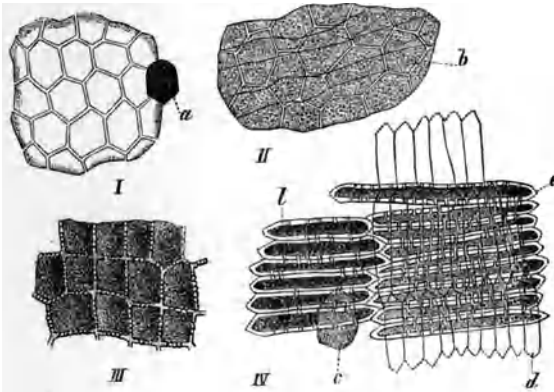


Abb. 121. Semen Lini. Die wichtigsten Bestandteile des Pulvers. I Parenchym mit anhängendem Inhalt einer Farbstoffzelle (a), II Kutikula der Epidermis mit Sprunglinien (b), III Pigmentzellen, IV Stabzell- oder Faserschicht (l) mit darüber hinweglaufenden Querzellen (d) und anhängender Epidermiszelle (c). Vergr.  $150\times$ . (Gillg, mit Benutzung einer Abbildung von Moeller.)

in die Erscheinung, ist auf dem Flächenbild aber sehr deutlich, weil ihre dünnwandigen, farblosen, langgestreckten Zellen im rechten Winkel zu der Stabzellenschicht verlaufen. Innen wird die Samenschale durch die Pigmentschicht abgeschlossen; diese besteht aus derbwandigen, deutlich feingetüpfelten, in der Querschnittsansicht rechteckigen, in der meist zu beobachtenden Flächenansicht rechteckigen bis polygonalen,  $20-40 \mu$  großen, einen festen, gelblich-braunen bis rotbraunen Farbstoffkörper enthaltenden Zellen (man findet im Pulver die einzelnen Schichten der Samenschale selten noch sämtlich miteinander vereinigt, sondern meist vereinzelt oder zu zweien oder dreien im Verband).

Besonders charakteristisch für das Pulver sind die mit fettem Öl und Aleuronkörnern erfüllten Zellen des Embryos

und des Endosperms, sowie von den Elementen der Samenschale hauptsächlich die Epidermis, die Stabzellen und die Pigmentzellen mit ihrem im Pulver auch sehr häufig freiliegenden, festen, gelbbraunen Inhalt.

Stärke darf im Pulver nur in Spuren vorhanden sein.

Leinsamenpulver wird untersucht in Glycerinwasser, in Jodjodkaliumlösung (Abwesenheit von Stärke, Färbung der Aleuronkörner), in Glycerin, worauf dann vom Rande ein Zusatz von Wasser erfolgt, sowie in Terpentinöl (Studium der Aleuronkörner), in konzentrierter, wässriger Bismarckbraunlösung (Färbung der entstehenden Schleimkügelchen), endlich in Chloralhydratlösung (Untersuchung der Elemente der Samenschale, Auftreten von massenhaften Öltropfen aus den Geweben des Embryos und des Endosperms).

**Bestandteile.** Medizinisch und sonst wichtige Bestandteile sind:

1. Der in der Samenschale enthaltene Schleim dessen Zusammensetzung der Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}$  bzw.  $C_8H_{10}O_5$  entspricht. Er beträgt fast 6 Prozent des Samengewichtes, wird durch Jod und Schwefelsäure nicht blau gefärbt, von Kupferoxydammoniak nicht gelöst und bildet mit Salpetersäure Schleimsäure.

2. Das fette Öl des Endosperms und Embryos (vgl. Oleum Lini). Aus deutschem Samen erhielt Flückiger 35,5 Prozent, aus weißem, indischem Samen 39,2—40,0 Prozent.

3. Der Stickstoffgehalt beträgt 4 Prozent, was etwa 25 Prozent Proteinstoffen entspricht.

4. Ein Glykosid, das „Linamarin“, das mit Phaseolunatin aus Phaseolus lunatus identisch sein dürfte und bei der Hydrolyse Dextrose, Zyanwasserstoffsäure und einen azetonartigen Körper liefert. Keimender Leinsame liefert erheblich größere Blausäuremengen als nichtkeimender.



5. Asche höchstens 5 Prozent, darin 44 Prozent Phosphorsäure und über 30 Prozent Kali, neben ungefähr 14 Prozent Magnesia.

**Prüfung.** Wennschon das Arzneibuch natürlich nur reinen Leinsamen ohne jede Verunreinigung voraussetzt, so ist doch die Handelsware nie ganz rein; Verunreinigungen bis 3 Prozent dürften schwer zu vermeiden sein. Sie bestehen aus allen möglichen Unkrautsamen. Nobbe konstatierte in einer Sorte, die 2,84 Prozent Verunreinigungen enthielt, 41 verschiedene Samen. Nach von Lingelsheim sollen gelegentlich erheblich Verunreinigungen mit den Samen von *Lolium temulentum* vorkommen, eine Verunreinigung, die als bedenklich und gefährlich anzusehen ist.

Als Leinmehl sollte nicht der gepulverte Preßkuchen dispensiert werden, dem das Öl entzogen ist. Zu Teemischungen, bei denen es nur auf den Schleim ankommt, wird der Samen unzerquetscht verwendet.

**Anwendung.** Gemahlener Leinsamen dient als mildes, ölig-schleimiges Mittel zu Umschlägen oder auch innerlich in der Tierheilkunde. Auch wird der durch Wasser daraus ausgezogene Schleim gegen Husten eingenommen. Durch Pressen gewinnt man das Oleum Lini.

## Semen Papaveris — Mohnsamen.

Syn.: Magsamen.

Die reifen, weißen Samen von *Papaver somniferum* Linné.

Mohnsamen ist nierenförmig, 1 mm, seltener bis 1,5 mm lang. Die Oberfläche der Samenschale erscheint unter der Lupe von einem meist sechseckigen Maschen bildenden Leistenetze bedeckt. In der Einbuchtung des Samens erkennt man den gelben, schwach erhöhten Nabel. Im Innern des Samens liegt der gekrümmte Keimling, der von weißem, ölfreichem und stärkefreiem Endosperm umgeben ist.

Mohnsamen muß fast geruchlos sein und darf nur mild ölig, nicht ranzig schmecken.

Sachlich unverändert.

**Geschichtliches und Abstammung.** *Papaver somniferum* L., Fam. der *Papaveraceae*, ist im östlichen Mittelmeergebiet heimisch, wird aber jetzt, meist wegen ihrer ölreichen Samen, aber auch wegen ihres Opiumgehaltes, in allen wärmeren und gemäßigten Gebieten der Erde gebaut. Die Samen dienten schon zur Steinzeit (Pfahlbauten) dem Menschen als Nahrung, wurden auch von den Griechen und Römern medizinisch angewandt.

**Abstammungen.** *Papaver somniferum* L., Familie *Papaveraceae*, *Papaveroideae*-*Papaverede*, der Schlafmohn, ist heimisch im östlichen Mittelmeergebiet, wird aber in Mittel- und Südeuropa und besonders in Asien in großen Mengen kultiviert. Die Pflanze besitzt hermaphroditische, strahlige Blüten, die sich besonders durch Zweizähligkeit ihrer Blattkreise auszeichnet; auffällig sind die zwei Kelchblätter, die beim Entfalten der Blüte meist abfallen und daher nur an den Knospen zu finden sind. Die vier Blumenblätter liegen in der Knospe zerknittert, Staubgefäße sehr zahlreich. Die zahlreichen Fruchtblätter sind nur mit ihren Rändern verwachsen und bilden einen einfächerigen Fruchtknoten, in dem die zahlreichen, winzigen Samenanlagen an den wandständigen Plazenten sitzen. Die Frucht ist eine aufgeblasene oft mit Löchern an der Spitze aufspringende Kapsel. Die Samen sind bei den zahlreichen Varietäten sehr verschieden, von reinem Weiß bis dunkelblau, gefärbt. Das Arzneibuch läßt nur die rein weißen Samen zu.



Abb. 122. Samen Papaveris, zwölffach vergrößert.



Abb. 123. Samen Papaveris im medianen Längsschnitt. Vergr.  $\frac{10}{1}$ . (Moeller.)

**Beschreibung.** Der Beschreibung des makroskopischen Baues, welchen das Arzneibuch gibt, braucht hier nichts hinzugefügt zu werden. Vgl. dazu Abb. 122 und 123. Die Epidermis der Samenschale besteht aus 4- bis 6eckigen Zellen, die von einer Kutikula überlagert sind und die, stellenweise emporgewölbt, die deutlichen, erhabenen Maschen bilden. Daran schließt sich eine Schicht von Zellen, die mit kleinen Oxalatkristallen angefüllt sind. Darauf folgen eine Schicht in der Längsrichtung des Samens gestreckter Zellen, eine Schicht stark zusammengefallener und eine Schicht Zellen mit porös verdickten Wandungen, denen sich endlich eine Schicht dünnwandiger Zellen anschließt. Diese Schichten sind im reifen Samen meist schwer zu unterscheiden. Das dünnwandige Gewebe des Endosperms und Embryos enthält außer Plasma Fett und Aleuronkörner.

Die letzteren, die bis zu  $7 \mu$  groß werden, enthalten meist zahlreiche Globoide und kleine Kristalloide.

**Verwechslungen.** Da das Arzneibuch nur die weißen Samen zuläßt, sind Verwechslungen mit gefärbten anderen Samen (z. B. Sem. Hyocyani) ausgeschlossen.

**Bestandteile.** Die Mohnsamen enthalten keine Opiumalkaloide, dagegen bis 50 Prozent fettes Öl (Ol. Papaveris), 6—7,7 Prozent Asche, darin hauptsächlich Kalziumphosphat, 23 Prozent Schleim, 12 Prozent Eiweiß, 6 Prozent Zellulose, aber keine Stärke.

**Anwendung.** Sie dienen zur Bereitung von Emulsionen, welche als einhüllendes Mittel gegeben werden, sowie zum Küchengebrauch. Da sie leicht dem Milbenfraß ausgesetzt sind, sind sie in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Ihr Vorrat ist jedes Jahr zu erneuern, da bei längerem Aufbewahren das Öl leicht ranzig wird.

## Semen Sabadillae — Sabadillfrüchte.

Die reifen Samen von *Schoenocaulon officinale* (*Schlechtendal et Chamisso*) *Asa Grey*.

Sabadillfrüchte ist länglich-lanzettlich bis lanzettlich, 5 bis 9 mm lang, bis 2 mm dick, an einem Ende abgerundet, am andern scharf zugespitzt, etwas gekrümmt, unregelmäßig kantig, mit fein längsrunzeliger, glänzend schwarzbrauner, dünner Samenschale versehen. An einem medianen Längsschnitt läßt sich mit der Lupe erkennen, daß unter der sehr dünnen Samenschale ein umfangreiches, hornartiges, weißliches bis graubräunliches Endosperm liegt, das an der abgerundeten Basis einen kleinen Keimling umschließt.

Sabadillfrüchte ist geruchlos und schmeckt anhaltend bitter und scharf. Das Pulver wirkt niesen-erregend.

Die Oberhaut der dünnen Samenschale besteht aus in der Längsrichtung des Samens gestreckten, kurz-prismatischen, in der Oberflächenansicht vieleckigen, weiten Zellen, deren tiefbraune Außenwand stark verdickt ist. Die darauffolgenden Schichten der Samenschale sind dünnwandig. Das Endosperm besteht aus vieleckigen Zellen, deren derbe Wände unregelmäßig knotig verdickt, nicht scharf getüpfelt, ungefärbt und glänzend sind, und die fettes Öl, Neuronkörner und vereinzelte kleine Stärkekörner enthalten. Die Raphe enthält spärlich Fasern.

Sabadillfrüchtepulver ist braun und gefennt gezeichnet besonders durch die Stückchen des Endosperms, die braunen Teilchen der Samenschalenepidermis und die spärlich vorkommenden Fasern.

Sabadillfrüchtepulver darf feinkörnige Stärke nur in geringer Menge enthalten.

1 g Sabadillfrüchte darf nach dem Verbrennen höchstens 0,08 g Rückstand hinterlassen.

### Vorsichtig aufzubewahren.

Als Autor für den Pflanzennamen wurde noch Chamisso eingefügt. Neu ist die Prüfung des Pulvers und die Aschenbestimmung. Eine Gehaltsbestimmung wurde nicht aufgenommen.

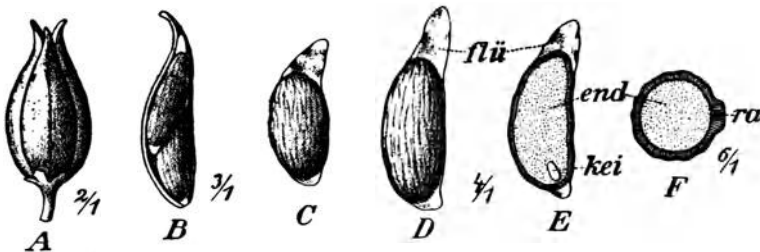


Abb. 124. *Schoenocaulon officinale*. A ganze dreiteilige Frucht; B ein Fruchtfach mit 2 Samen, C ein kurzer, D ein langer Samen mit den flügelartigen Anhängseln (*flü*); E Längs- und F Querschnitt durch den Samen, *end* Endosperm, *kei* Keimling, *ra* Raphe. (Gilg.)

**Geschichtliches.** Im 16. und 17. Jahrhundert erschienen die ersten Mitteilungen über die Droge und ihre Stammpflanze. Aber erst im 18. Jahrhundert wurde der Sabadillfrüchte besser bekannt und als Mittel zur Vertilgung von Ungeziefer sehr geschätzt. Von allgemeinem Interesse ist, daß im Anschluß an die im Jahre 1818 durch W. Meissner erfolgte Darstellung des basischen Stoffes (Sabadillin) der Droge zuerst (1821) die Bezeichnung „Alkaloid“ Verwendung fand. Da die Stammpflanze ursprünglich mit dem Namen *Veratrum officinale* bezeichnet wurde, gaben Pelletier und Caventou einem ihrer wichtigsten Inhaltsstoffe, der auch jetzt noch im Großen aus der Droge hergestellt wird, den Namen Veratrin; Veratrin kommt in der Droge *Rhizoma Veratri* nicht vor.

**Abstammung.** Die Droge stammt ab von *Schoenocaulon officinale* Schlechtendal et Asa Gray (Syn. *Veratrum officinale* Schlechtendal, *Veratrum sabadilla* Schiede, *Sabadilla officinarum* Brandt, *Helonias officinale* D. Don, *Asagraea officinalis* Lindley), einer stattlichen, zwiebel-führenden Staude, die auf den Anden von Venezuela, Guatemala und Mexiko einheimisch ist. Die Samen (manchmal auch die ganzen Früchte) werden meist von der wildwachsenden Pflanze gesammelt, manchmal aber auch in Kulturen, die in den Ländern ihres wilden Vorkommens angelegt worden sind, gewonnen.

**Beschreibung.** Die ausführliche Beschreibung des Arzneibuchs wird durch die hier beigegebenen Abbildungen (Abb. 124 und 125) erläutert. Es hätte vielleicht angegeben werden können, daß in dem braunen, subepidermalen Parenchym der Samenschale, besonders in dem Parenchym der flügelartigen Anhängsel, Raphiden gefunden werden.

**Pulver.** Das meist gebrauchte mittelfeine, braune Pulver (Sieb V) besteht zum großen Teil aus fein zermahlenden Trümmern der Endospermzellen mit ihren farblosen, dickwandigen, grob getüpfelten, perlchnurartig ausgebildeten, glänzenden Wänden, Bruchstückchen der braunen Zellen der Samenschale und der dicken Außenwand der Epidermiszellen, sowie in Menge freiliegenden Aleuronkörnern, vereinzelt Stärkekörnchen, Raphidennadeln und dünnwandigen Fasern. Dazwischen finden sich in Menge größere oder kleinere Gewebefetzen mit wohl erhaltenen Zellelementen. Die meisten stammen aus dem Endosperm; sie bestehen aus

ansehnlich großen, unregelmäßig polygonalen Zellen mit ungefärbter, eigenartig glänzender, dicker, sehr reichlich getüpfelter, perlchnurartig ausgebildeter (die Tüpfel sind nicht scharf abgesetzt!) Wandung und enthalten in einem zähen Ölplasma reichlich kleine Aleuronkörner, gelegentlich auch vereinzelt, sehr kleine Stärkekörner. Reichlich treten auch Fetzen der Samenschale im Pulver auf, die durch ihre braune Farbe auffallen und die allermeist in der Flächenansicht beobachtet werden; die großen Epidermiszellen besitzen eine dicke Außenwand, sind in der Querschnittsansicht etwas gestreckt rechteckig, in der Flächenansicht sehr großlumig, scharf polygonal, mit tief braunen, ziemlich dicken, geraden Wänden, ungetüpfelt; die darauf folgenden drei Schichten der Samenschale bestehen aus ziemlich großen, runden oder schwach polygonalen, kräftigwandigen, kleine Interzellularen aufweisenden, sehr fein getüpfelten, hellbraunen Zellen, von denen einzelne ein Raphidenbündel enthalten; die Innenschicht der Samenschale endlich setzt sich zusammen aus ansehnlich gestreckten, schmalen, vielfach in Reihen angeordneten, ziemlich dünnwandigen, deutlich fein getüpfelten, hellbraunen Zellen; alle diese Zellen der Samenschale sind inhaltslos. In braunen, ziemlich dünnwandigen Gewebefetzen, die aus dem Raphewulst stammen, trifft man englumige, dicht poröse oder ringförmig oder spiralig verdickte Gefäße und in ihrer Nachbarschaft gelegentlich ziemlich langgestreckte Fasern mit schwach verdickter Wand, daneben auch einzelne, etwas vergrößerte Parenchymzellen mit einem Raphidenbündel.

Besonders charakteristisch für das Pulver sind die farblosen Bruchstücke des harten Endosperms mit ihren perlchnurartig oder knotig verdickten, fettes Öl, Aleuronkörner und sehr spärliche Stärkekörnchen enthaltenden Zellen, sowie die braunen bis dunkelbraunen Fetzen der Samenschale.

Reichliche, feinkörnige Stärke, die auf unreife Samen schließen läßt, oder gar grobkörnige Stärke, dickwandiges Gewebe mit scharf abgesetzten Tüpfeln, farbloses, dünnwandiges Gewebe, Steinzellen und Fasern in nennenswerter Menge dürfen in dem Pulver nicht vorhanden sein.

Das Pulver wird untersucht in Glycerinwasser, in Wasser nach Zusatz von Jodjodkaliumlösung (Feststellung der geringen Menge von Stärke, Färbung der Aleuronkörner), sowie in Chloralhydratlösung (zur Aufhellung und Entfärbung der Samenschalenelemente ist das Präparat evtl. mehrmals unter dem Deckgläschen stark zu erwärmen!).

**Bestandteile.** Die Samen besitzen bis 4 Prozent Alkaloidgehalt, bestehend aus einem Alkaloidgemisch, dem officinellen Veratrin. Das Hauptalkaloid dieses Gemisches ist das Zevadin

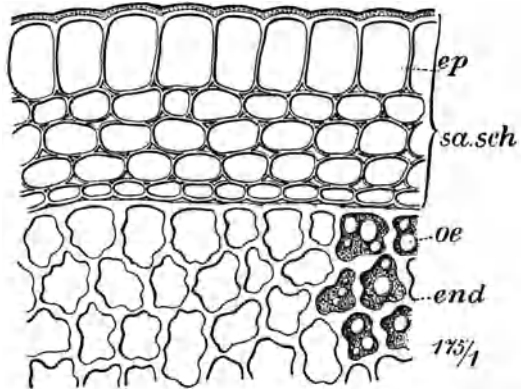


Abb. 125. Samen Sabadillae. Querschnitt durch den reifen Samen. Vergr.  $175\times$ . ep Epidermis, sa. sch Samenschale, oe Öltropfen und Aleuronkörner in den Zellen des Endosperms (end). (Gilg.)

(= kristallisiertes Veratrin) von der Formel  $C_{32}H_{49}NO_9$ , F. P. 205<sup>0</sup>. Es ist eines der heftigsten Gifte. Begleitet wird es von einigen Nebenalkaloiden, so dem amorphen Veratrin (Veratridin); ferner sind in geringerer Menge Zevadillin (Sabadillin), Sabadin und Sabadinin darin enthalten. Das amorphe Veratrin ist wasserlöslich, das kristallisierte nicht. Die von älteren Autoren erwähnten Säuren Sabadillsäure und Zevadinsäure sind keine einheitlichen Stoffe. Beim Behandeln der Alkaloide mit Alkalien werden Angelikasäure, die sich leicht in Methylkrotonsäure umlagert und Veratrumssäure abgespalten. Endlich finden sich in den Samen Veratramarin, Fett (9—17 Prozent) und ätherisches Öl. Der Aschengehalt beträgt bei guter Droge 2 bis 3 Prozent, das Arzneibuch läßt aber bis 8 Prozent zu.

**Gehaltsbestimmung.** 7 g Sabadillsamenpulver übergießt man in einer Arzneiflasche von 150 ccm Inhalt mit 70 g Äther und schüttelt während 1 Stunde öfters um. Alsdann fügt man 7 g Liq. Ammon. caust. zu und schüttelt während 2 Stunden häufig und kräftig um. Nach dem Absetzen gießt man von der klaren ätherischen Lösung durch einen Bausch gereinigter Watte 50 g in einen Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt ab und destilliert den Äther ab. Den Rückstand löst man nun in 5 g Alkohol absolut., fügt 3 Tropfen Hämatoxylinlösung und 30 ccm Äther hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure bis zur Rotfärbung. Dann setzt man 30 ccm Wasser zu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure unter kräftigem Schütteln so weit, bis eine zitronengelbe Farbe eintritt. Es sollen nicht weniger als 2,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure gebraucht werden, was einem Minimalgehalt von 3,5 Prozent Alkaloiden entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,0625 Alkaloide).

**Beispiel.** Gebraucht sind zur Sättigung 2,8  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure; mit 0,0625 multipliziert ergibt das 0,175. Den Prozentgehalt erhält man durch Multiplikation dieser Zahl mit 20 = 3,5 Prozent.

**Anwendung.** Die Droge findet hauptsächlich zur Bereitung des Acetum Sabadillae als Mittel zur Vertilgung von tierischen Schmarotzern Verwendung; sie wird auch in größerem Maße zur Herstellung von Veratrin gebraucht.

## Semen Sinapis — Schwarzer Senf.

Syn.: Semen Sinapis nigrum. Grüner Senf.

Gehalt mindestens 0,7 Prozent Allylsenöl ( $C_3H_5 \cdot NCS$ , Mol.-Gew. 99,12).

Die reifen Samen von Brassica nigra (Linné) Koch.

Schwarzer Senf ist fast kugelig, 1 bis 1,5 mm im Durchmesser groß. Die Samenschale ist hellrotbraun bis dunkelrotbraun und erscheint unter der Lupe stark nezig-grubig, manchmal weißschülferig. Entfernt man die Samenschale des in Wasser gequollenen Samens, so erkennt man, daß ein Nährgewebe vollständig fehlt, daß das eine Keimblatt des grünlichgelben Keimlings das andere vollständig umhüllt, daß beide in der Mittellinie gefaltet sind und daß in der durch die Faltung entstandenen Höhlung das unterhalb der Keimblätter scharf umgebogene Würzelchen verläuft.

Schwarzer Senf ist geruchlos, riecht aber, mit Wasser zerstoßen, nach Senföl. Er schmeckt anfangs mild ölig und schwach säuerlich, darauf brennend scharf.

Die Epidermis der Samenschale besteht aus im Querschnitt schmalen, in der Flächenansicht isodiametrischen Schleimzellen. Darunter liegt eine Schicht dünnwandiger, lufthaltiger Großzellen und unter diesen die Palisaden- oder Steinzellschicht aus radial gestreckten, ungleich hohen, außen dünnwandigen, auf der Innenseite stark verdickten, gelbbraunen Zellen. Letztere sind derart angeordnet, daß sie Mulden bilden, deren jede von einer der Großzellen der vorhergehenden Schicht ausgefüllt wird. Die auf die Palisaden folgende Pigmentschicht setzt sich aus dünnwandigen, einen dunkelbraunen Farbstoff enthaltenden Zellen zusammen. Nach innen wird die Samenschale durch eine einreihige Aleuronenschicht und die aus zusammengefallenen Zellen gebildete Nährschicht abgeschlossen. Der Keimling besteht aus dünnwandigen Zellen, die fettes Öl und Aleuron enthalten.

Das Pulver des schwarzen Senfes ist grünlichgelb, von rotbraunen Teilchen durchsetzt und gekennzeichnet durch die öl- und aleuronreichen Trümmer des Keimlings und die Bruchstücke der Samenschale. Letztere fallen besonders durch die gelbbraunen, in der Flächenansicht vieleckigen 4 bis 10  $\mu$  breiten Palisaden auf. Größere Bruchstücke der Samenschale zeigen auf der Außenseite ein durch die verschiedene Höhe der Palisaden verursachtes Schattennetz aus großen fünf- bis sechseitigen Maschen. Kennzeichnend sind außerdem die Zellen der Schleimepidermis.

Das Pulver des schwarzen Senfes darf Schalenteilchen mit ungefärbten oder gelblichweißen Palisaden (weißer Senf), Stärke und in einem mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Weingeist hergestellten Präparate rot gefärbte Teilchen (Kurkumawurzel) nicht zeigen.

1 g schwarzer Senf darf nach dem Verbrennen höchstens 0,05 g Rückstand hinterlassen.

Bestimmung des Senföls. 5 g gepulverter schwarzer Senf werden in einem Kolben von etwa 300 ccm Inhalt mit 100 ccm Wasser von 20° bis 25° übergossen. Den verschlossenen Kolben läßt man unter wiederholtem Umschwenken 2 Stunden lang stehen und destilliert unter sorgfältiger Kühlung. Zur Verhütung des Schäumens erhitzt man zunächst sehr langsam mit kleiner Flamme bis zum Sieden und dann mit größerer Flamme weiter. Die zuerst übergehenden 40 bis 50 ccm werden in einem Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt, das 10 ccm Ammoniakflüssigkeit und 10 ccm Weingeist enthält, aufgefangen und mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung versetzt. Dem Kölbchen wird ein kleiner Trichter aufgesetzt und die Mischung 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen mit Wasser bis zur Marke dürfen für 50 ccm des klaren Filtrats nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure und 5 ccm Ferriammoniumsulfatlösung bis zum Farbumschlag höchstens 6,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 0,7 Prozent Allylsenöl entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung = 0,004956 g Allylsenöl, Ferriammoniumsulfat als Indikator).

Die anatomische und Pulverbeschreibung wurde erweitert, die Pulverprüfung und Aschenbestimmung neu aufgenommen. Die Bestimmungsmethode blieb sachlich unverändert.

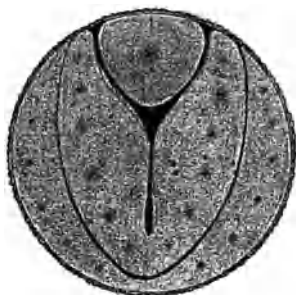


Abb. 126. Semen Sinapis, Querschnitt ca. 25fach vergrößert. Man erkennt die beiden gefalteten, das Stämmchen einhüllenden Keimblätter. (Gillg.)

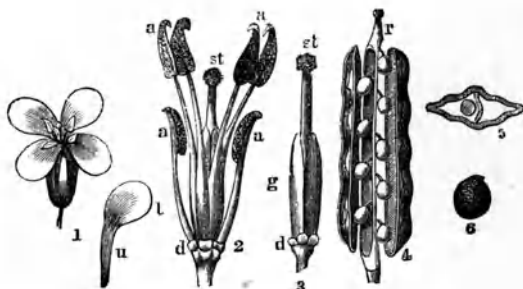


Abb. 127. Brassica nigra. 1 Blüte, 2 Gynaeceum und Androeceum von den Blumenblättern befreit, vergrößert, 3 Fruchtknoten, 4 Schote, 5 Querschnitt derselben, 6 Samen. a Staubblätter, st Narbe, g Fruchtblätter, d Honigwulst, r Schnäbelchen (Griffel).

**Geschichtliches.** Die Verwendung des Senfes war den Alten (Theophrastos, Dioskurides, Plinius) wohl bekannt; für Deutschland wurde der Anbau der Pflanze durch Karls d. Gr. Capitulare de villis angeordnet.

**Abstammung.** *Brassica nigra* (L.) Koch (*Sinapis nigra* L.), Familie der *Cruciferae*, Abteilung der *Sinapeae-Brassicinae*, ist eine 1 jährige Pflanze mit aufrechtem, über 1 m hohem, unterwärts zerstreut behaartem Stengel. Die Blätter sind gestielt und grasgrün, die unteren leierförmig gefiedert, die oberen Blätter lanzettlich und ganzrandig. An den Blütentrauben überragen die Knospen die obersten, geöffneten, fast wagerecht auf ihren Stielen abstehenden Blüten. Die anfänglich zusammenneigenden Kelchblätter stehen später wagerecht ab. Schoten verhältnismäßig kurz, etwas holperig, jede Klappe von einem starken Mittelnerven durchzogen, in jeder Schote etwa 8—12 Samen. Die Schoten aufrecht der Traubenachse angedrückt. Vielleicht in den südöstlichen Mittelmeerländern noch wild, vielfach (Holland, Italien, Böhmen, Deutschland, England, Amerika) angebaut. In Indien, Südrubland (Sarepta), Kalifornien, Afrika wird die nahe verwandte *Brassica juncea* (L.) Hooker fil. (*Sinapis juncea* L.) angebaut, die sich durch die viel breitere Spreite ihrer unteren, nur grob gesägten, nicht fiederteiligen Blätter auszeichnet.

**Beschreibung.** Die sehr ausführliche und genaue Beschreibung des Arzneibuchs soll hier nur durch die beigegebenen Abb. 126, 127, 128 und 129 erläutert werden.

**Pulver.** Das grünlichgelbe, von rotbraunen Teilchen durchsetzte feine Pulver (Sieb VI) besteht zum großen Teil aus fein zermahlenden Trümmern der dünnwandigen, farblosen bis gelblichen Zellen des Embryos, denen allermeist Aleuronkörner an- oder einliegen und von denen besonders die Epidermiszellen durch ihre kräftige Außenwand auffallen, ferner aus farblosen Bruchstücken der Schleimepidermis der Samenschale, endlich aus massenhaft freiliegenden Aleuronkörnern, sowie farblosen Protoplasmakörnchen oder -klümpchen. Dazwischen treten in Menge größere oder kleinere Gewebefetzen mit wohl erhaltenen Zellelementen auf. Die meisten von diesen stammen von dem Embryo; sie zeigen eine aus rechteckigen oder quadratischen

Zellen aufgebaute Epidermis, deren Außenwand schwach verdickt ist, während die übrigen Wände sehr dünn sind; das Innengewebe ist ausnahmslos sehr dünnwandig und besteht aus kleinen oder sehr kleinen, polygonalen oder runden, seltener etwas palisadenartig gestreckten (Oberseite der Kotyledonen in der Querschnittsansicht) Zellen, die manchmal von Strängen schmaler, langgestreckter Zellen (Prokambiumsträngen) durchzogen werden; alle Zellen des Embryos sind schwach grünlichgelb gefärbt und enthalten in einem dichten Ölplasma massenhaft dicht gedrängte Aleuronkörner; diese sind in der Gestalt sehr wechselnd, kugelig, eiförmig, fast walzenartig, manchmal gelappt oder schwach gekrümmt, meist 5—15  $\mu$  groß, und enthalten meist zahlreiche, kleine Kristalloide und Globoide. Häufig sind ferner Bruchstücke der Samenschale, die meist in der Flächenansicht beobachtet werden; die farblose Schleimepidermis besteht im Querschnitt aus wurstförmigen oder gestreckt rechteckigen, in der Flächenansicht aus großen (etwa 50—90  $\mu$  im Durchmesser), scharf polygonalen Zellen mit dünner Mittellamelle und fast die ganze Zelle ausfüllender sekundärer Schleimwandschicht, die bei Zutritt von Wasser quillt und bald Schleimkugeln bildet; die unter der Epidermis folgende Schicht (Großzellenschicht) besteht aus farblosen, sehr großen, inhaltslosen Zellen, die im Samenquerschnitt, da sie kollabiert sind, kaum hervortreten, in der Flächenansicht aber sehr deutlich als 70—120  $\mu$  große, polygonale Zellen wahrgenommen werden, die in sehr charakteristischer Weise durch die sich zwischen sie einschiebenden Partien der oberen, hier dünnwandigen Steinzellenschicht voneinander getrennt werden; die darauf nach innen folgende Palisadenschicht besteht aus gelblichen bis gelbbraunen Zellen, die im Samenquerschnitt von schmaler radial gestreckter Gestalt sind, sich durch sehr ungleiche Höhe auszeichnen (die längsten von ihnen erstrecken sich durch die Großzellenschicht hindurch bis zur Epidermis!) und deren Innenwände und inneren Teile der Radialwände stark verdickt sind, während die äußeren Teile der Radialwände ziemlich plötzlich abgesetzt,

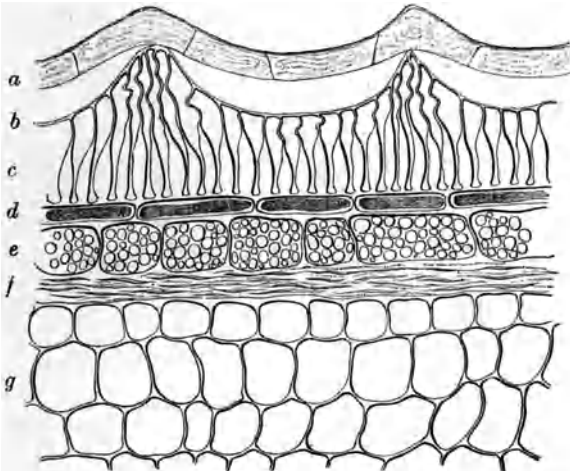


Abb. 128. Semen Sinapis, Querschnitt. *a* Schleimepidermis, *b* dünnwandige, leere Zellen, *c* Palisadenzellschicht, *d* Pigmentschicht, *e* Ölschicht, *f* Nährschicht der Samenschale, aus vollständig kollabierten Zellen bestehend, *g* Gewebe des Embryos, die Inhaltsstoffe der Zellen (fettes Öl und Aleuronkörner) nicht gezeichnet.  
Vergr. ca.  $\frac{250}{1}$ . (Gilg.)

sehr dünn sind; in der Flächenansicht erscheint die Palisadenschicht als zusammengesetzt aus kleinen (6—10  $\mu$  großen), je nach der Mikroskopeinstellung) stark bis sehr stark verdickten, polygonalen, dicht zusammengefügt Zellen; die hierauf nach innen folgende Pigmentschicht ist gebildet aus dünnwandigen, in der Querschnittsansicht schmalen, tangential gestreckten, in der Flächenansicht aus großen, scharf polygonalen Zellen, die mit einem dichten braunen Inhalt erfüllt sind; die Innenschicht der Samenschale (Aleuronschicht) endlich besteht aus kräftigwandigen, farblosen, in der Querschnittsansicht quadratischen bis rechteckigen, in der Flächenansicht polygonalen, 30—40  $\mu$  großen Zellen, die in einem dichten Ölplasma reichliche Aleuronkörner enthalten. (Die Schichten der Samenschale, die, mit Ausnahme der Aleuronschicht, in den Samenschalenpartikelchen des Pulvers meist wohl erhalten sind, werden nur sehr selten voneinander losgelöst, sondern meist zu zweien oder dreien oder sämtlich miteinander vereinigt beobachtet, so daß bei höherer oder tieferer Einstellung des Mikroskops meist die einzelnen Schichten nacheinander in der Flächenansicht beobachtet werden können).

Besonders charakteristisch für das Pulver sind die dünnwandigen Zellen des Embryos mit ihrem schwach grünlichgelben Öl- und Aleuroninhalt, sowie die auffallenden Elemente der Samenschale, besonders der Schleimepidermis, der meist gelbbraunen Palisadenschicht und der braunen Pigmentschicht und endlich das Schattennetz der Großzellen, die durch die gelbbraunen Becherzellen mosaikartig ausgefüllt sind.

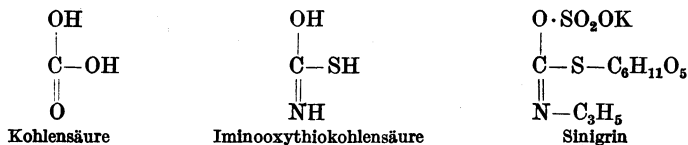
Stärke, dickwandige Fasern, farblose Steinzellen, Kristalle dürfen in dem Pulver nicht vorhanden sein. Bei entölten Pulvern, die häufig ohne besondere Angabe als Senfpulver verkauft werden, fehlen die in normalen Pulvern stets in großer Menge vorhandenen Ölkugeln

vollständig oder fast vollständig. Meistens dienen solche Pulver, die einen Zusatz von Kurkuma und weißem Senf enthalten, zur Herstellung von Mostrich. Solche Mischungen sind sowohl mikroskopisch (s. auch die Schwefelsäurereaktion) als auch an dem erhöhten Aschengehalt leicht zu erkennen. Eine Fettbestimmung, die von der Kritik vorgeschlagen wurde, ist daher überflüssig.

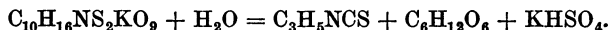
Senfpulver wird untersucht in Glycerin (Feststellung der Farben; Schleimzellen und Schleimschollen noch unverändert!), in Jodjodkaliumlösung (bei sofortiger Beobachtung sind die gefärbten Aleuronkörner deutlich zu erkennen, Fehlen von Stärke!), in gesättigter, wässriger Bismarckbraunlösung (Färbung der sofort entstehenden Schleimkugeln, bzw. unregelmäßigen Schleimfiguren!), in Chloralhydratlösung (die sämtlichen Elemente werden allmählich, besonders nach mehrmaligem, starkem Erwärmen des Präparats unter dem Deckgläschen, deutlicher; die einzelnen Schichten der Samenschale lassen sich mit dem Mikroskop leicht durchdringen!).

**Bestandteile nach Gadam.** Sinigrin oder Kaliummyronat

$C_{10}H_{16}NS_2KO_9$ . Es ist das Kaliumsalz einer Ätherschwefelsäure, die sich von einer hypothetischen Imionoxythiokohlensäure in der Weise ableiten könnte, daß ihre 3 Wasserstoffatome der Reihe nach durch  $SO_2OK$ ,  $C_6H_{11}O_5$  und Allyl ersetzt sind:



Unter dem Einfluß des ebenfalls in dem Samen in besonderen Zellen des Embryos enthaltenen Myrosins, eines Ferments, und bei Gegenwart von Wasser liefert das Sinigrin: Allylsenföl, Traubenzucker und Kaliumbisulfat



Ferner enthalten die Samen: Sinapinsäure  $C_{11}H_{12}O_5$  und Sinapin  $C_{16}H_{25}NO_6$ , einen Ester des Cholins und der Sinapinsäure.

Bestandteile nach Koenig: Wasser 6,30 Prozent, stickstoffhaltige Substanz 27,58 Prozent, flüchtiges Öl 1,33 Prozent, Fett 31,12 Prozent, stickstofffreie Extraktstoffe 12,25 Prozent, Holzfaser 10,40 Prozent, Asche 5,04 Prozent. In der Trockensubstanz: stickstoffhaltige Substanz 29,43 Prozent, Fett und Öl 34,63 Prozent, Stickstoff 4,70 Prozent.

Das Arzneibuch läßt 5 Prozent Asche zu.

Das fette Öl der Samen hat das spez. Gewicht 0,917, es erstarrt bei  $-17,5^\circ$ . Es ist bräunlichgelb, von mildem Geschmack und enthält Glyceride der Behensäure, Erukasäure und flüssiger Fettsäuren.

**Bestimmung des Senföles.** Sie bietet bei genauer Innehaltung der Vorschrift keine Schwierigkeit. Es ist nötig, das Gemisch ganz langsam zu erwärmen und erst, wenn es siedet, verstärkt man die Hitze so, daß die Destillation flott verläuft.

Das Destillationsrohr lasse man in die vorgelegte Ammoniakflüssigkeit tauchen. Der Bestimmungsmethode liegt folgendes zugrunde: Im schwarzen Senfsamen finden sich das

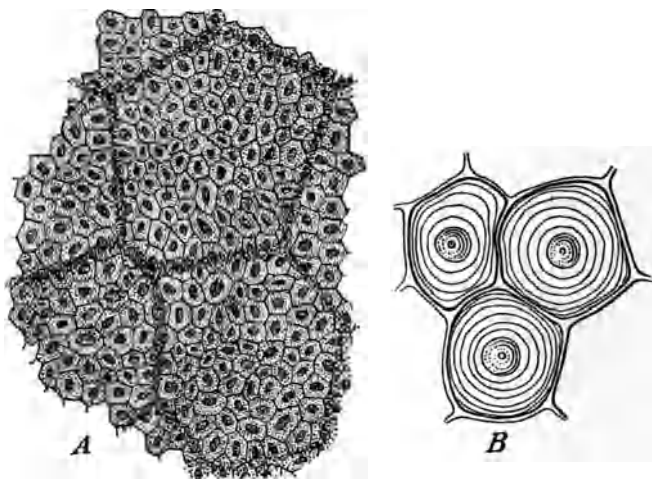
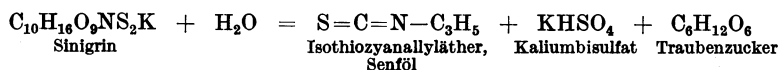
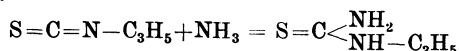


Abb. 129. Samen Sinapis. A Palisadenzellschicht in der Flächenansicht. B Schleimzellen. Beide stark vergrößert.

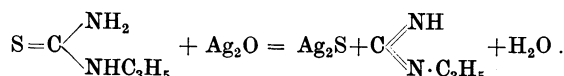
Glykosid Sinigrin (myronsaures Kalium) und das Ferment Myrosin. Das erste ist wasserlöslich. Durch Zerreiben des Samens und Befeuchten mit Wasser geht es in dieses über, trifft in gelöstem Zustande auf das Ferment Myrosin, und dieses bewirkt die Hydrolyse des Glykosides, wobei Allylsenföl, Kaliumbisulfat und Traubenzucker gebildet werden.



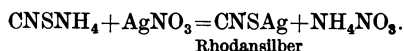
Das mit Wasser- und Spiritusdämpfen leicht flüssige Senföl wird bei der Destillation quantitativ übergetrieben. In der Vorlage trifft es auf Ammoniak, der es in Thiosinamin (Allylthioharnstoff) überführt:



Dem Thiosinamin läßt sich der Schwefel durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung (in der das Silber als Oxyd wirkt) schon in der Kälte, leichter aber in der Wärme entziehen, in dem sich Schwefelsilber unter Bildung von Zyanallylamid ausscheidet:



Wie aus den Gleichungen ersichtlich ist, entsprechen 2 Atome Ag 1 Mol. Senföl, also 1 Atom Silber =  $\frac{1}{2}$  Mol. Senföl. Sein Molekulargewicht ist 99,12. Jedes cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung entspricht demnach  $\frac{0,009912}{2} = 0,004956$  g Senföl. Die Silberlösung wird im Überschuß angewendet, und der nicht an Schwefel gebundene Teil nach der Volhardschen Methode in salpetersaurer Lösung (Eisenammonalaun als Indikator) bestimmt:



Sobald der letzte Rest Silbernitrat in Rhodansilber umgewandelt ist, ruft der nächste Tropfen durch Bildung von Rhodaneisen Rotfärbung hervor.

**Berechnung.** Von dem mit Wasser auf 100 cem gebrachten Destillat werden 50 cem abfiltriert, für die das Senföl aus 2,5 g Samen und 10 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung zur Berechnung kommen. Sind beispielsweise 5,7 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanammoniumlösung zum Wegtitrieren der überschüssigen Silberlösung gebraucht, so sind  $10 - 5,7 = 4,3$  cem  $\frac{1}{10}$ -Silberlösung an den Schwefel aus dem Senföl gebunden. Da 1 cem davon 0,004956 g Senföl, 4,3 also 0,021328 entsprechen, so berechnet sich nach der Gleichung  $2,5 : 0,021328 = 100 : x$  der Gehalt auf 0,853 Prozent Senföl.

**Verwechslungen und Verfälschungen.** Die Samen anderer *Brassica*-Arten sind denen des schwarzen Senfs sehr ähnlich und können leicht mit ihnen verwechselt werden:

*Brassica juncea* (L.) Hook. fil. (Sarepta-Senf). Die Samenschale besitzt eine stärkere Maschenzeichnung wie bei *Brassica nigra*, so daß sie meist schon mit bloßem Auge deutlich zu erkennen ist. Die Samen sind, wie die des schwarzen Senfs, scharf.

*Brassica rapa* L. (Rübsen), 1,5 mm groß, rotbraun, punktiert. Alle außerhalb der Becherzellen liegenden Schichten der Samenschale sind zu einer Haut zusammengefallen. Nicht scharf schmeckend.

*Brassica napus* L. (Raps), 2 mm groß, schwarzbraun. Die Becherzellen der Samenschale sind gleich hoch, weitlumig. Nicht eigentlich scharf schmeckend.

*Brassica oleracea* L. (Kohl), 1,5 mm groß, graubraun, nicht scharf schmeckend, zwischen Epidermis und Becherzellen 2 Schichten.

*Sinapis arvensis* L. Ähnlich wie der vorige.

Die Abwesenheit von Stärke läßt sich leicht konstatieren durch Zusatz von Jodwasser. Eine Blaufärbung würde, da *Brassica* stärkefreie Samen hat, eine Verfälschung anzeigen.

**Anwendung.** Senfsamen dienen zur Bereitung des Senfteiges, des Senfpflasters und zu Bädern.

## Semen Strophanthi — Strophanthusamen.

Gehalt mindestens 4 Prozent wasserfreies g-Strophanthin.

Die von ihrem grannenartigen Fortsatz befreiten, reifen Samen von *Strophanthus gratus* (Wallich et Hooker) Franchet.



Strophanthusamen ist spindelförmig, an der Basis mehr oder weniger abgerundet, manchmal fast scharf abgeknitten, zusammengebrückt; nach oben zu ist er scharfkantig, zuweilen fast geflügelt, zuweilen auch abgerundet, oben zugespitzt und oft mit dem Reste des grannenartigen Fortsatzes gekrönt, 11 bis 19 mm, meist aber 12 bis 15 mm lang, 3 bis 5 mm breit und bis 1,3 mm dick, kahl, gelb bis gelbbraun. Die Oberhaut erscheint unter der Lupe fein gekörnt. Von dem etwas unterhalb der Ansatzstelle des grannenartigen Fortsatzes liegenden Nabel verläuft die Raphe in der Mitte der einen flachen Seite, sich etwas verbreiternd, bis zum unteren Drittel des Samens. An dem in Wasser eingeweichten Samen erkennt man nach Entfernung der Schale ein zähes, durchscheinendes Endosperm, das den helleren Keimling ziemlich fest umhüllt.

Strophanthusamen riecht schwach eigenartig und schmeckt stark und anhaltend bitter.

Werden nicht zu dünne, trockene Samenquerschnitte auf dem Objektträger mit 1 Tropfen 80prozentiger Schwefelsäure bedeckt, so färben sie sich nach wenigen Minuten rötlich. Die Färbung geht allmählich in Rot bis Rotviolett über.

Die dünne Samenschale besteht aus einer großzelligen Epidermis und einer darunter liegenden, vielreihigen, zusammengefallenen Nährschicht. Die tafelförmigen, in der Flächenansicht gestrecktviereckigen, dickwandigen, aber weiten Epidermiszellen besitzen eine feinkörnig-warzige Kutikula und an den Radialwänden einen Ringwulst. Einzelne von ihnen laufen in kurze, kegel- oder eckzahnförmige Papillen aus. Das Endosperm besteht aus sehr derbwandigen, ungetüpfelten Zellen, die neben fettem Öl und Meuron zuweilen auch geringe Mengen kleinförmiger Stärke enthalten. Der Keimling ist aus kleineren, dünnwandigen Zellen zusammengesetzt. Kalziumoxalatkrystalle fehlen.

Strophanthusamenpulver ist bräunlich und gekennzeichnet durch zum größten Teile Öl, Meuron und selten auch geringe Mengen kleinförmiger Stärke enthaltende Trümmer des Endosperms und des Keimlings und besonders durch die hellbraunen, großen, weiten, in der Flächenansicht gleichmäßig dickwandig erscheinenden, gestreckt-viereckigen Epidermiszellen, die zum Teil papillenartig vorgewölbt sind.

Strophanthusamenpulver darf Haare oder Kalziumoxalatkrystalle nicht enthalten (andere Strophanthus-Arten).

Wird eine kleine Menge des Pulvers auf dem Objektträger mit 1 Tropfen 80prozentiger Schwefelsäure bedeckt, so tritt nach einiger Zeit eine rötliche Färbung auf. Lebhaftgrün gefärbte Teilchen dürfen nicht vorhanden sein (andere Strophanthus-Arten).

1 g Strophanthusamen darf nach dem Verbrennen höchstens 0,07 g Rückstand hinterlassen.

Gehaltsbestimmung. 7 g grob gepulverter Strophanthusamen werden in einem gewogenen Kölbchen von 150 ccm Inhalt 1 Stunde lang mit 70 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man mit absolutem Alkohol auf das ursprüngliche Gewicht und filtriert durch ein gut bedecktes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 51,5 g des Filtrats (= 5 g Strophanthusamen) destilliert man in einem gewogenen Kölbchen bis auf etwa 1 bis 2 g ab, ergänt mit absolutem Alkohol auf 5 g und versetzt ohne Filtration unter Umschwenken mit 30 g Petroleumbenzin und, falls innerhalb einer halben Stunde kein Absetzen erfolgt ist, unter kräftigem Umschütteln mit 2 bis 3 Tropfen verdünntem Weingeist. Alsdann läßt man das Kölbchen so lange stehen, bis der flockige Niederschlag fest an dem Boden des Kölbchens haftet, gießt die Alkohol-Petroleumbenzinlösung vorsichtig ab, wäscht das Kölbchen unter gelindem Umschwenken zweimal mit je 5 g Petroleumbenzin nach und läßt das schräg gestellte Kölbchen an der Luft trocknen. Hierauf

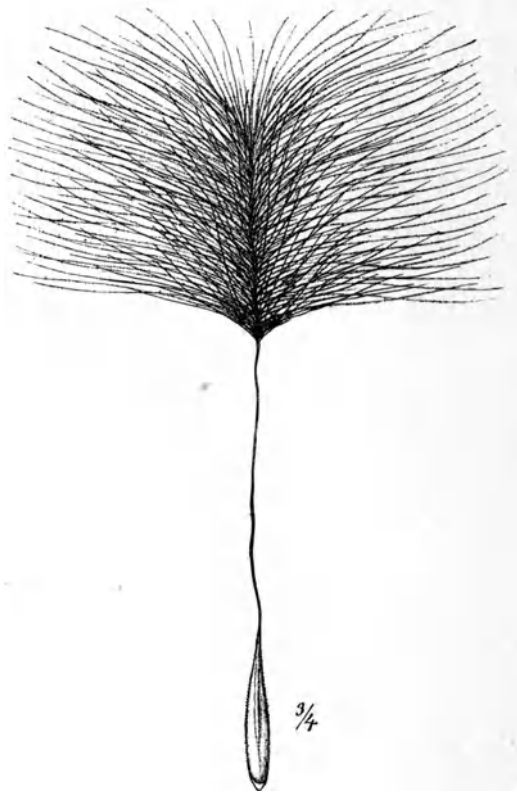


Abb. 130. Semen Strophanthi mit der bei der Droge stets entfernten, beschopften Granne. Gilg.)

erwärmt man den Niederschlag unter wiederholtem Umschwenken auf dem Wasserbade mit 10 ccm Wasser, gibt zu der heißen Lösung 5 bis 6 Tropfen Bleiessig hinzu und erwärmt einige Minuten lang. Die heiße Lösung filtriert man durch ein glattes Filter von 6 cm Durchmesser in ein Kölbchen von 50 ccm Inhalt und wäscht Kölbchen und Filter viermal mit je 5 g heißem Wasser nach. In das warme Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, erwärmt 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, filtriert durch ein glattes Filter von 6 cm Durchmesser in eine Porzellanschale von 100 ccm Inhalt und wäscht Kölbchen und Filter zweimal mit 5 g heißem Wasser nach. Die filtrierte Lösung dampft man auf dem Wasserbade bis auf etwa 5 g ein, führt sie in ein gewogenes zylindrisches Gläschen von etwa 4 cm Durchmesser und 2 cm Höhe über, spült die Porzellanschale dreimal mit je 1 g heißem Wasser nach und dampft auf dem Wasserbade bis auf etwa 2 bis 2,5 g ein. Nun

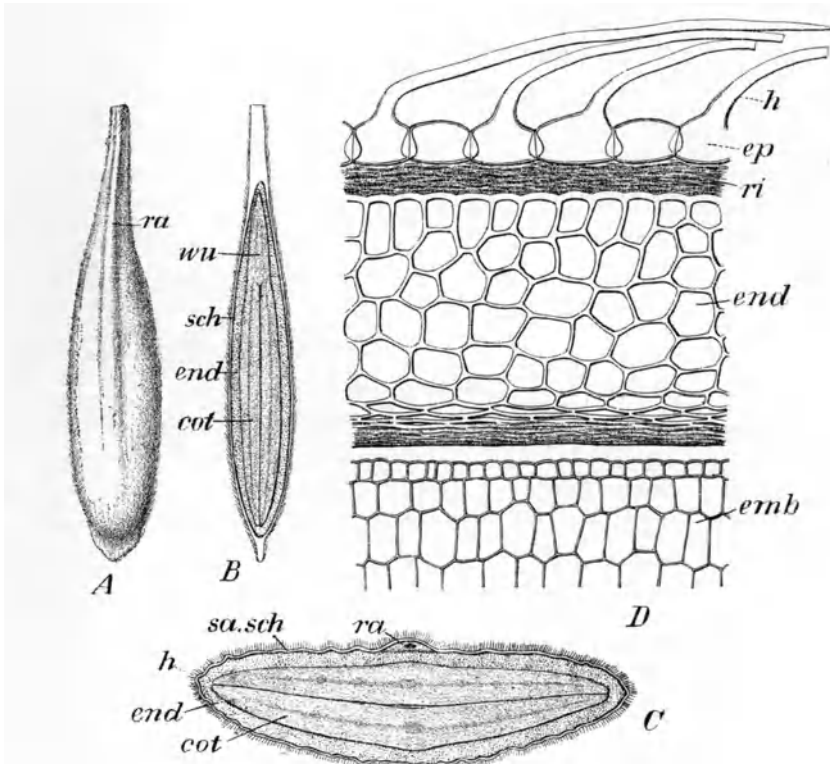


Abb. 131. Samen Strophanthi Komba. A Samen von der Bauchseite gesehen: *ra* Raphe. Vergr.  $\frac{3}{1}$ . — B Samen im Längsschnitt: *sch* Samenschale, *end* Nährgewebe, *cot* Keimblätter und *wu* Stämmchen des Embryos. Vergr.  $\frac{3}{1}$ . — C Querschnitt durch den Samen: *ra* Raphe, *sa.sch* Samenschale mit Haaren (*h*), *end* Nährgewebe, *cot* Keimblätter des Embryos. Vergr.  $\frac{15}{1}$ . — D Längsschnitt durch den Samen bei stärkerer Vergrößerung: *ep* Epidermiszellen der Samenschale in Haare (*h*) auslaufend, *ri* Nährschicht der Samenschale, aus obliterierten Zellen bestehend, *end* Nährgewebe, *emb* Gewebe der Kotyledonen des Embryos. Vergr.  $\frac{175}{1}$ . (Gllg.)

läßt man zur Kristallisation etwa 24 Stunden lang stehen, bis das Gewicht auf ungefähr 1 g zurückgegangen ist, gießt die Mutterlauge vorsichtig ab und schwenkt dreimal mit je 0,5 ccm Wasser leicht um und gießt die Waschlösung vorsichtig ab, so daß kein Verlust an Strophanthinkristallen entsteht. Der nach 2stündigem Trocknen bei 105° bis 110° hinterbleibende Rückstand muß mindestens 0,2 g betragen, was einem Mindestgehalte von 4 Prozent wasserfreiem Strophanthin entspricht.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

Es ist jetzt der Samen von *Strophanthus gratus* officinell geworden. Dieser ist einerseits durch das Fehlen von Haaren und von Kalziumoxalat gekennzeichnet, so daß eine Verwechslung mit anderen Arten nicht möglich ist, und andererseits ist das *gratus*-Strophanthin gut kristallisierbar und ermöglicht dadurch eine gute Bestimmung und für die Therapie eine gute Dosierung. Bei der Schwefelsäurereaktion des Samenquerschnittes tritt nunmehr Rotfärbung ein. Die Beschreibung wurde sinngemäß geändert, die Pulverbeschreibung, Pulverprüfung und Aschenbestimmung neu aufgenommen.

Die Schwefelsäurereaktion des Querschnittes sowie des Pulvers wird jetzt mit 80 prozentiger Schwefelsäure vorgenommen. Neu ist endlich die Strophanthinbestimmung.

**Geschichtliches.** Strophanthussamen werden in Afrika verschiedentlich zur Herstellung von Pfeilgiften verwendet. Eine der ersten Nachrichten darüber gelangte um 1860 durch den berühmten Reisenden Livingstone nach Europa, und Kirk ermittelte 1861, daß das Gift aus Strophanthussamen bereitet wurde. Die ersten Versuche, sie in der Medizin als teilweisen Ersatz der Digitalis anzuwenden, datieren seit 1865.

**Abstammung.** Die Gattung *Strophanthus*, Familie der *Apocynaceae*, Unterfamilie der *Echitoideae*, Abteilung der *Echitideae*, bildet hochklimmende Sträucher mit großen Blättern und meist schön gefärbten Blüten, deren Kronlappen in der Knospe gewöhnlich gedreht und zuweilen bis zu 20 cm langen Fortsätzen ausgezogen sind (daher der Name *Strophanthus* von *στροφειν*, drehen, *ἄνθος*, Blüte). Die Früchte bestehen aus paarweise beieinander stehenden Kapseln, die bei der Reife weit gespreizt sind und an der Bauchnaht aufspringen. Die reifen Samen sind nach oben in einen langen Fortsatz ausgezogen, der einen schönen spreuwedelartigen Schopf trägt; am entgegengesetzten Ende tragen sie ebenfalls einen, aber ungestielten, Haarschopf, der sehr leicht, schon in der Frucht, abbricht. Einheimisch im tropischen Afrika und Asien. Die vom Arzneibuch genannte Art ist im tropischen Ostafrika heimisch.

**Beschreibung.** Der ganze Samen besteht aus dem vom Arzneibuch genauer beschriebenen Teil; dieser verschmälert sich nach oben in einen bis 10 cm langen Fortsatz, der einen zierlichen, nach allen Seiten abstehenden Haarschopf trägt (Abb. 130). Die Haare dieses Schopfes legen sich bei feuchter Witterung glatt an den Fortsatz nach oben und spreizen bei trockener Luft. Ursprünglich trägt der Samen auch am Grunde einen Schopf ohne Fortsatz, der von dem reifen Samen meist schon in der Frucht abbricht. — Die sehr ausführliche und genaue Beschreibung des Arzneibuchs soll hier nur durch Abb. 131 und 132 erläutert werden.

**Bestandteile.** Der Geruch der Samen ist besonders beim Zerreiben eigentümlich schwach narkotisch, der Geschmack sehr bitter. Der wichtigste Bestandteil ist das Glykosid g-Strophanthin von der Formel  $C_{30}H_{46}O_{12} + 9H_2O$ . Weiter enthalten die Samen bis 23,5 Prozent fettes Öl, das durch Chlorophyll grün gefärbt ist; spez. Gewicht bei 21° 0,9247, von schwach narkotischem Geruch, der von einer geringen Menge ätherischen Öles herrührt. Endlich führen sie Eiweißstoffe, Schleim und Harz und etwas Saponin. Der Aschengehalt beträgt nicht mehr als 5 Prozent.

**Sorten und Verfälschungen.** Die Samen gelangen ohne Fruchtwand und ohne Haarschopf in den Handel (200 kg frische Kapseln sollen nur 500 g trockene Samen liefern). Es sind so viele Sorten in den letzten Jahren in den Handel gekommen, daß deren Beschreibung unzulässig ist. Eine interessante vergleichende Arbeit über verschiedene *Strophanthus*-arten hat Peyer in dem Jahresbericht für 1926 von Caesar und Loretz veröffentlicht, dort findet sich auch die *Strophanthus*-literatur zusammengestellt. Bei der Beurteilung muß der Apotheker sich streng an die Forderungen des Arzneibuchs halten. Alle behaarten Samen sind jetzt vom Arzneibuch ausgeschlossen, also auch die früher officinellen Kombe- bzw. Hispidus-Samen. Die Samenquerschnitte dürfen sich also mit 80prozentiger Schwefelsäure nicht zuerst grün färben. Es sollen aber auch Samen vorgekommen sein, denen der größte Teil der wirksamen Bestandteile mit Alkohol entzogen war. Solche Samen schmecken wenig oder gar nicht bitter. — Ferner

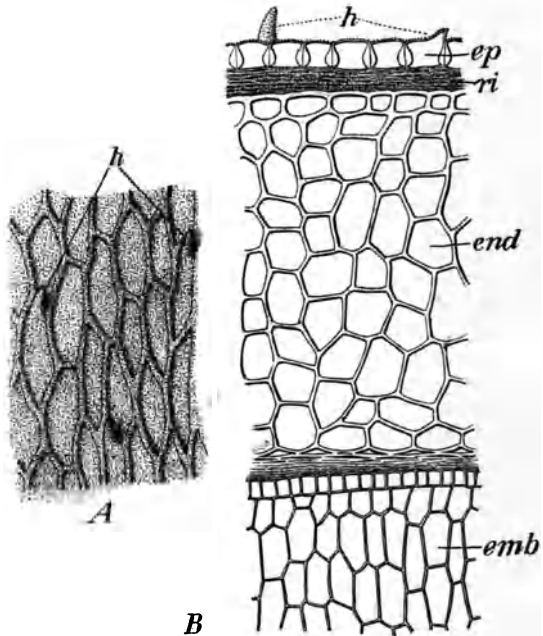


Abb. 132. Semen *Strophanthi grati*. A Oberflächenansicht der Samenschale; h kurze, papillenartige Haare. Vergr.  $100/1$ . — B Querschnitt durch den Samen: ep Epidermis, in kurze papillenartige Haare (h) auslaufend, ri Nährschicht der Samenschale, aus obliterierten Zellen bestehend, end Nährgewebe, emb Gewebe der Kotyledonen des Embryos. Vergr.  $100/1$ . (Gilg.)

sind den echten Samen die Samen von *Kickxia africana* Bth. untermengt vorgekommen; diese sind dunkelbraun, kahl an beiden Seiten zugespitzt. Auf dem Querschnitt erscheinen die Kotyledonen eingerollt.

Zu der genauen Gehaltsbestimmung des Arzneibuches sei nur noch zugefügt, daß bei anderen *Strophanthus*-Arten die Gehaltsbestimmung auf der Spaltung des Strophanthins durch Salzsäure in Strophanthidin und Rhamnose basiert, während man hier von der guten Kristallisation des *gratus*-Strophanthins Gebrauch macht, nachdem durch Petroläther das Fett, durch Bleiessig die Strophanthinsäure (ein Saponin), das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde.

**Anwendung.** Die Wirkung des Semen Strophanthi ist auf seinen Gehalt an Strophanthin zurückzuführen. Die Anwendung entspricht daher der Anwendung des reinen Glykosides (siehe bei Strophanthinum). Als Anwendungsform kommt die Tinktur (s. d.) in Frage.

## Semen Strychni — Brechnuß.

Syn.: *Nux vomica*. Krähenauge.

Gehalt mindestens 2,5 Prozent Alkaloide, berechnet auf Strychnin ( $C_{21}H_{22}O_2N_2$ ) und Bruzin ( $C_{23}H_{26}O_4N_2$ ); der Berechnung wird das Mol.-Gewicht 364,2 zugrunde gelegt.

Die reifen Samen von *Strychnos nux vomica* Linné.

Brechnuß ist scheibenförmig, annähernd kreisrund, oft etwas verbogen, etwa 2 bis 2,5 cm breit und 3 bis 5 mm dick, graugelb oder grünlichgrau, durch strahlig nach außen gerichtete, anliegende Haare seidenglänzend, sehr hart, aber nach dem Aufweichen in warmem Wasser leicht spaltbar. In der Mitte der einen Fläche erkennt man den Nabel, von dem eine wenig erhabene Haarleiste zu einer am Rande gelegenen, warzenförmigen Erhöhung läuft. Unter dieser Erhöhung endigt das Würzelchen des etwa 7 mm langen Keimlinges, während die beiden herzförmigen Keimblätter in die spaltenartige, kreisrunde Höhlung des weißlichgrauen, hornartigen, etwas durchscheinenden Endosperms, das die Hauptmasse des Samens ausmacht, hineinragen.

Brechnuß ist geruchlos und schmeckt sehr bitter.

Die Epidermiszellen der dünnen Samenschale sind sämtlich zu einzelligen, derben, etwa 1 mm langen, verholzten Haaren ausgewachsen, die über der grob spaltenförmig getüpfelten Basis nach dem Samenrande hin scharf umgebogen und durch zahlreiche innere Längsleisten ausgezeichnet sind. Der Rest der Samenschale besteht aus mehreren Lagen zusammengefallener, brauner Zellen. Die Neuron und etwas fettes Öl enthaltenden Endospermzellen besitzen sehr dicke, in Wasser aufquellende, von zahlreichen feinen, durch Jodlösung deutlich werdenden Plasmodiesmen durchzogene, farblose Wände. Beim Einlegen eines Endospermteilchens in einen Tropfen rauchende Salpetersäure färbt sich der Inhalt der Zellen orangegefärbt.

Brechnußpulver ist hellgelblichgrau und gefennzeichnet durch die dickwandigen Endospermzellen, die zahlreich vorhandenen, stäbchenförmigen, verholzten Bruchstücke der Haarleisten und die stark verdickten Basalteile der Haare. Mit Jodlösung entsteht ein feinkörniger, gelbbrauner Alkaloidniederschlag; außerdem werden an den Endospermtrümmern die Plasmodiesmen erkennbar.

Brechnußpulver darf keine Stärke enthalten (andere Samen).

1 g Brechnuß darf nach dem Verbrennen höchstens 0,03 g Rückstand hinterlassen.

Gehaltsbestimmung. 3 g mittelfein gepulverte Brechnuß übergießt man in einem Arzneiglas mit 20 g Äther und 10 g Chloroform sowie nach kräftigem Umschütteln mit 3 g Natrium-

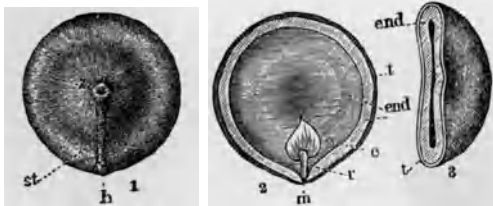


Abb. 133. Semen Strychni. 1 Von der Außenseite. 2 Im Längsschnitt. 3 Samen in Querschnitt, das klaffende Endosperm zeigend. e Samenschale. end Endosperm. c Kotyledonen. r Radikula des Embryo. h in 1 und m in 2 die Mikropyle. st die Mikropyle und Hilum verbindende Linie.

hierauf nach Zusatz von noch so viel Äther, daß die Äther-Chloroformlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man die salzsaure Flüssigkeit in ein Kölbchen abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch zweimal in

nach kräftigem Umschütteln mit 3 g Natriumcarbonatlösung und läßt das Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine halbe Stunde lang stehen. Alsdann fügt man 7 g Wasser hinzu, schüttelt einige Minuten kräftig durch, filtriert nach vollständiger Klärung 20 g der Äther-Chloroformlösung (= 2 g Brechnuß) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa zwei Drittel davon ab. Den erkaltenen Rückstand bringt man in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen einmal mit 5 ccm Chloroform und zweimal mit je 5 ccm Äther nach, gibt 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und 5 ccm Wasser zu der Lösung und schüttelt

derselben Weise mit je 5 ccm Wasser. Nun titriert man nach Zugabe von 2 Tropfen Methylrotlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Nalilauge bis zum Farbumschlage. Hierzu dürfen höchstens 3,62 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Nalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 1,38 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 2,5 Prozent Alkaloiden entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,03642 g Alkaloide, berechnet auf Strychnin und Bruzin, Methylrot als Indikator).

Versetzt man 2 ccm der titrierten Flüssigkeit mit 0,5 ccm verdünntem Bromwasser (1 + 4), so färbt sich die Lösung vorübergehend rot; nach weiterem Zusatz von 0,5 ccm verdünntem Bromwasser (1 + 4) entsteht eine milchiggelbe Trübung. Unterschichtet man dieses Gemisch mit dem gleichen Raumteil Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche eine rötlichviolette Färbung, die sich beim Stehen der ganzen Lösung mitteilt.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,1 g. Größte Tagesgabe 0,2 g.**

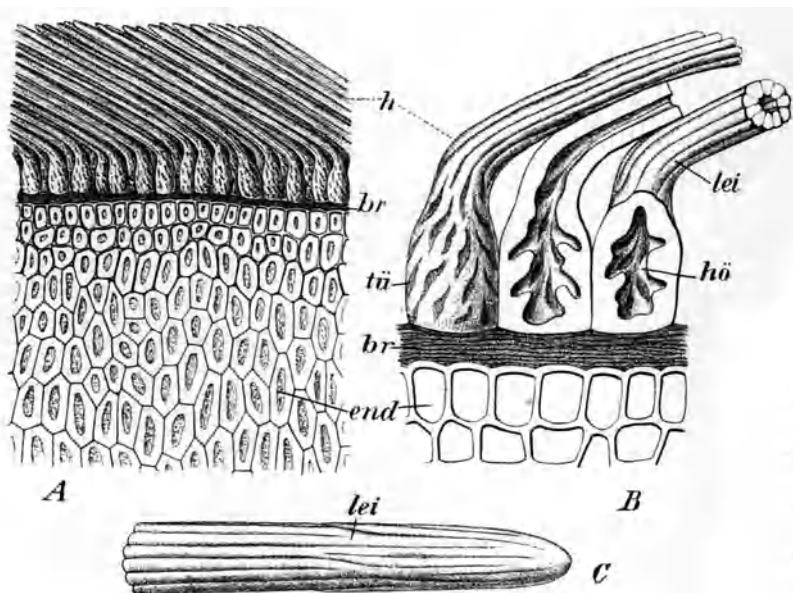


Abb. 134. Semen Strychni. *A* Querschnitt durch den äußeren Teil des Samens, *h* Epidermishaare, *br* obliterierte Schichten der Samenschale (Nährschicht), braun gefärbt, *end* Nährgewebe. Vergr.  $\frac{75}{1}$ . — *B* Querschnitt durch die äußersten Teile des Samens, stärker vergrößert; *h* Epidermishaare, im untersten Teil stark getüpfelt (*tü*), im oberen Teil mit starken Leisten (*lei*) versehen (das Haar links von außen gesehen, die beiden anderen ganz oder halb im Längsschnitt, das basale Lumen (*hö*) der Haarzelle zeigend), *br* Nährschicht der Samenschale, aus braunen obliterierten Zellen bestehend, *end* Nährgewebe. Vergr.  $\frac{250}{1}$ . — *C* Das Ende eines Haars von oben gesehen; *lei* Verdickungsleisten. Vergr.  $\frac{300}{1}$ . (Gilg.)

Die Beschreibung, besonders die Pulverbeschreibung, wurde erweitert und umredigiert. Neu ist die Prüfung des Pulvers auf Stärke. Die Identitätsreaktion wird jetzt, statt im weingeistigen Auszug, in der Titrationsflüssigkeit vorgenommen. Da sich die bisherige Identitätsreaktion nur auf das unwichtige Logenin erstreckte, wurde sie jetzt auch auf Bruzin und Strychnin ausgedehnt. Bei der Gehaltsbestimmung wurde die Menge von 15 g auf 3 g verringert. Als Indikator wird Methylrot verwendet.

**Geschichtliches.** Die Bekanntheit des Abendlandes mit der Brechnuß läßt dich mit Sicherheit nicht weiter als bis zum 15. Jahrhundert verfolgen. Der außerordentlichen Giftigkeit wegen ist die Verwendung lange Zeit gering gewesen.

**Abstammung.** *Strychnos nux vomica* L., Familie der *Loganiaceae* — *Loganioideae* — *Strychneae*, ist ein kurzstämmiger Baum mit kurzgestielten, eiförmigen, derben, 3—5nervigen Blättern. Blütenstand eine gipfelständige Trugdolde, Blüten meist 5zählig, grünlich-gelb, stiel-tellerförmig, mit sitzenden Antheren, Röhre der Korolle innen am Schlunde kurzhaarig. Die Beeren sind kleinen Orangen ähnlich, aber derbschalig; sie enthalten in einer weißen, gallertartigen Pulpa 1—8 aufrecht gestellte Samen. — Heimisch in Ostindien, Ceylon, Hinterindien, Nordaustralien. Die Samen werden aus Bombay, Cochinchina, Madras und Kalkutta meist nach London gebracht.

**Beschreibung.** Zur Erläuterung der sehr genauen und ausführlichen Beschreibung des Arzneibuchs mögen die hier beigegebenen Abbildungen (Abb. 133, 134, 135, 136 und 137 dienen

**Pulver.** Das graue oder hellgelblichgraue, feine Pulver (Sieb VI) besteht zum Teil aus fein zermahlenern Trümmern des farblosen, dickwandigen, scheinbar ungetüpfelten Endospermgewebes, sowie aus meist als gerade oder etwas gebogene Leisten oder Stäbchen auftretenden farblosen, seltener bräunlichen Bruchstücken der Haare, ferner zahlreichen Protoplasmakörnchen oder -klümpchen und ziemlich spärlichen Aleuronkörnern. Dazwischen findet man in Menge Gewebefetzen, sowie mehr oder weniger wohlerhaltene Haare. Der Hauptteil des Pulvers besteht aus dem Gewebe des Endosperms; seine Zellen besitzen eine dicke, farblose Wandung, die ohne besondere Behandlung ungetüpfelt erscheint und sich aus drei Schichten zusammensetzt, einer sehr zarten Mittellamelle, einer dicken, verschleimenden Sekundärschicht und einer sehr feinen, wenig auffallenden inneren Tertiärschicht; die äußeren Zellen des Endosperms sind ziemlich klein, nicht sehr dickwandig, quadratisch, rechteckig, die inneren nehmen allmählich an Größe zu, werden dickwandiger (mit meist etwas gewellten Wänden) und zeigen eine polygonale oder etwas gestreckte Gestalt; sie enthalten in einem farblosen oder gelblichen bis bräunlichen, klumpigen Ölplasma ziemlich spärlich farblose oder bräunliche Aleuronkörner

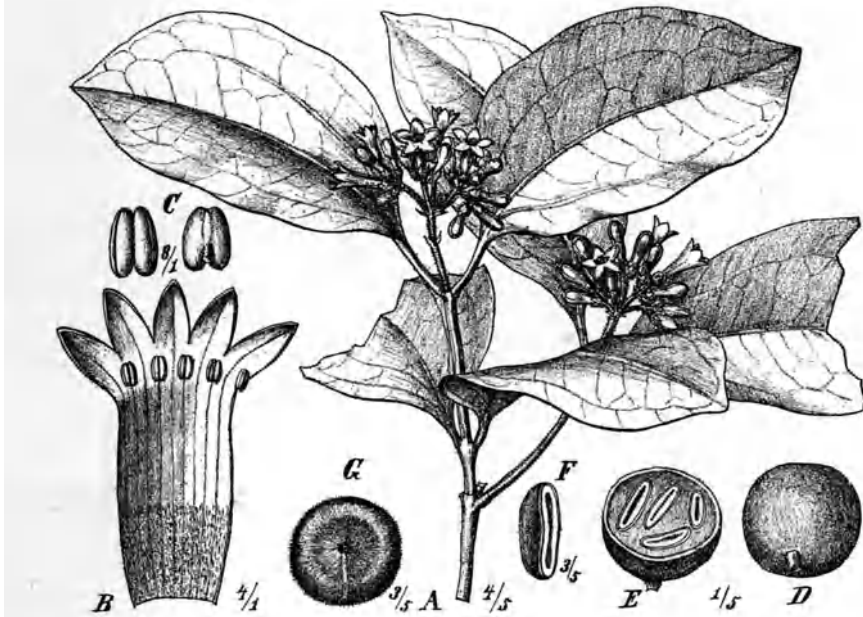


Abb. 135. *Strychnos nux vomica*. A Blühender Zweig, B Blüte aufgeschnitten und ausgebreitet, C Antheren, D Frucht, E Frucht im Querschnitt, F Samenquerschnitt, G Samen. (Gilg.)

von sehr wechselnder Größe (15—30  $\mu$  groß) und Gestalt (kugelig, eiförmig, spindelförmig, gelappt), in denen sich meist mehrere Globoide, aber keine Kristalloide nachweisen lassen. Sehr häufig und charakteristisch im Pulver sind ferner die Epidermishaare der Droge; diese sind nur äußerst selten einmal mehr oder weniger ganz als lange, schmale Schläuche erhalten, sondern allermeist von ihrer Basalpartie abgebrochen und der obere Teil zersplittert; die Basalpartien sind von grünlich- oder gelblichbräunlicher Farbe, enthalten manchmal einen gelblichbraunen bis bräunlichen Inhalt und erscheinen in der Oberflächenansicht (manchmal hängen mehrere Haarbasen fest zusammen) polygonal, mit dicker Zellwand, die von zylindrischen Tüpfeln durchzogen wird, in der Längsansicht als dickwandige, dicht und grob spaltenförmig getüpfelte Partie, die nach oben hin in ein mehr oder weniger zerfasertes Haar ausläuft; die oberen Teile des Haares sind inhaltslos und von grünlichbräunlicher Farbe; ihre dünne Wandung mit den nach innen aufgesetzten, starken Verdickungsleisten ist allermeist in der verschiedenartigsten Weise zersplittert oder zerfaserter, nur die an der Spitze abgerundeten Endstücke sind häufig noch im Zusammenhang erhalten und zeigen die charakteristische, auf die Verdickungsleisten zurückführende Längsstreifung. Nur ziemlich spärlich werden beobachtet gelblichbraune bis braune Fetzen von der Nährschicht der Samenschale, die aus vollständig oder fast vollständig kollabierten, dünnwandigen, sehr undeutlichen Zellen bestehen.

Besonders charakteristisch für das Pulver sind die dickwandigen, scheinbar ungetüpfelten, in einem klumpigen Ölplasma Aleuronkörner führenden Zellen und Zellkomplexe des Endosperms, sowie die Bruchstücke der auffallenden Haare. — Stärke kommt im Pulver nicht vor.

Das Pulver wird untersucht in Glycerin (Wandung der Endospermzellen ungequollen!), in Glycerin nach Zusatz von verdünnter wässriger Bismarckbraunlösung (Färbung der Proto-plasmakörnchen oder -klumpen, sowie der Aleuronkörner!), in Chloralhydratlösung (Quellung der sekundären Wand-schichten der Endospermzellen, Auftreten von Öltröpfchen bei Erwärmung, Deutlichwerden der Haarbasen!), und in Jodjodkaliumlösung (Hervortreten der Plasmodesmen und Prüfung auf Stärke!).

Zum Nachweis der Plasmaverbindungen (Plasmodesmen) durch die dicke Wandung der Endosperm-

zellen verfährt man folgendermaßen: Man bringt etwas von dem Pulver in einen großen Tropfen Alkohol, der mit etwas Jodjodkaliumlösung versetzt worden ist, und saugt mit Hilfe von Löschpapier nach kurzer Zeit einige seitlich dem Präparat zugesetzte Tropfen Wasser durch das Präparat, bis daß dieses ziemlich entfärbt worden ist. Nun erkennt man beim Betrachten von Endospermbruchstücken mit einer starken Vergrößerung deutlich, daß die gesamten Wandungspartien zwischen je zwei Lumina der Endospermzellen von zahllosen, äußerst feinen und einander parallelen Kanälchen durchzogen werden, durch die das Plasma der Zellen in offener Verbindung steht.

Nach Teufer bewährt sich besonders folgende Methode: Einen in absolutem Alkohol gehärteten Schnitt wäscht man nach Behandeln mit Jodlösung mit Wasser aus, legt ihn in einen Tropfen Wasser, gibt an den Rand des Deckgläschens etwa 75 Prozent starke Schwefelsäure und saugt diese durch das Präparat. Sofort treten die Plasmodesmen aufs deutlichste hervor. In analoger Weise verfährt man bei der Untersuchung des Pulvers.

**Bestandteile.** Die Samen sind sehr giftig und schmecken stark und anhaltend bitter, was sie ihrem Gehalt an Strychnin und Bruzin verdanken. Der Gehalt an beiden Alkaloiden beträgt 2,75—5,34 Prozent (Samen von Ceylon), und zwar finden sie sich meist in ungefähr gleichen Mengen. Die Alkaloide sind in den Samen an eine Gerbsäure gebunden, die sog. Igasursäure oder Strychnossäure, die mit Kaffeegerbsäure identisch ist und zu der Chlorogensäure, die im Samen Coffeae und auch im Samen Strychni nachgewiesen wurde, in naher Beziehung stehen dürfte. Bei der Hydrolyse entsteht Kaffeesäure (Dioxyzimtsäure). Außerdem enthalten die Samen das Glykosid Loganin. Der Fettgehalt beträgt 3,1—4,1 Prozent, F. Meyer hat darin Öl-, Palmitin-, Kaprin-, Kapron- und Buttersäure gefunden. Ferner erhalten sie 11 Prozent Protein und Seminose  $C_6H_{12}O_6$ , eine nicht kristallisierende Zuckerart.

**Gehaltsbestimmung.** Die jetzige Vorschrift zur Gehaltsbestimmung von Brechnuß ist gegen die des vorigen Arzneibuches insofern verbessert worden, als die anzuwendende Drogenmenge auf den fünften Teil herabgesetzt werden konnte.

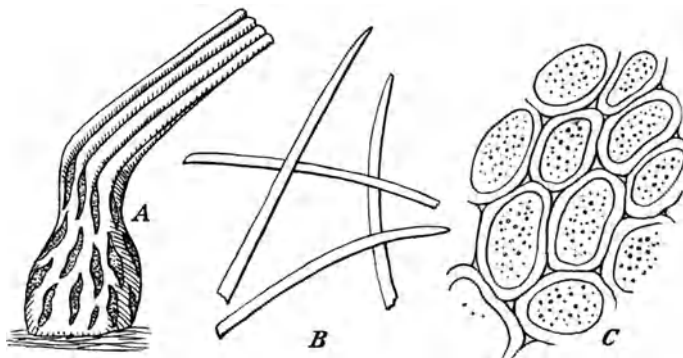


Abb. 136. Semen Strychni. Bestandteile des Pulvers. A Haarbasis. B Haarleisten. C Endospermzellen.

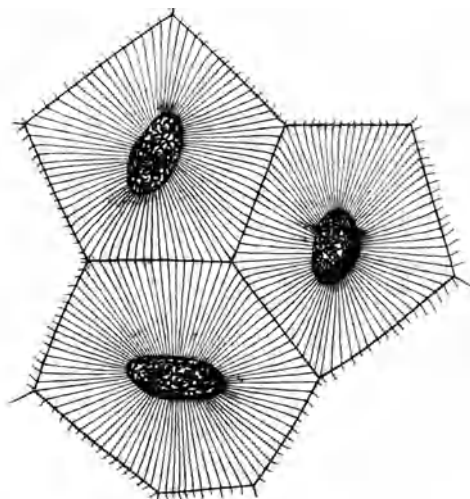


Abb. 137. Semen Strychni. Endospermzellen in Jodlösung, die Plasmodesmen zeigend. Schematisch.

Im Gegensatz zu vielen anderen Drogen lassen sich hier die Alkaloide nicht gravimetrisch bestimmen, da indifferenten Stoffe durch den ganzen Gang der Analyse mitgeschleppt und als Alkaloide dann mitgewogen werden. Die gravimetrische Bestimmung liefert deshalb zu hohe Resultate.

**Berechnung.** Das Arzneibuch läßt die beiden Alkaloide der Brechnuß, Strychnin und Bruzin, bestimmen, und da dieselben annähernd zu gleichen Mengen in der Brechnuß sich finden, so wird das durchschnittliche Mol.-Gewicht mit 364,21 der Berechnung zugrunde gelegt. Zu den zur Titration kommenden 50 ccm wässriger Flüssigkeit sind 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure = 50 ccm  $\frac{1}{100}$ -Normalsalzsäure und die Alkaloide aus 5 g Brechnuß vorhanden. Werden zur Neutralisation der überschüssigen Säure 15,6 ccm  $\frac{1}{100}$ -Normalkalilauge verbraucht, so sind 50 — 15,6 = 34,4 ccm  $\frac{1}{100}$ -Normalsalzsäure an Alkaloide gebunden. 1 ccm  $\frac{1}{100}$  Säure entspricht 0,00364 g Brechnußalkaloiden. Die Multiplikation von 34,4 mit 0,00364 ergibt mit 0,125216 g die in 5 g Brechnuß enthaltene Alkaloidmenge, und die Multiplikation dieser Zahl mit 20 einem Prozentgehalt von 2,50432, abgerundet 2,5.

Siehe auch: Alkaloidbestimmungen, Bd. I, S. 57.

Die **Prüfung** der Droge mit rauchender Salpetersäure hat den Zweck, die infolge des Bruzin-gehaltes entstehende Gelbfärbung darzutun. Das zweite Alkaloid der Samen, das Strychnin, kann man in der Droge selbst nachweisen, wenn man einen Querschnitt in Vanadin-Schwefelsäure einlegt; die Inhaltkörper aller Zellen werden dann violett. Zum Nachweis des Loganins kocht man 1 g Pulver 1 Minute lang mit 10 g Spir. dilutus. Von dem bitteren Filtrat verdampft man 5 Tropfen mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade; man erhält eine violette, auf Wasserzusatz verschwindende, nach dem Wiedereindampfen wiedererscheinende Färbung.

Im **Handel** unterscheidet man verschiedene Sorten der Droge:

Bombayware gilt als die beste, ihr Alkaloidgehalt wird auf 3,3—4 Prozent angegeben. Cochinchinaware mit schwächerer Behaarung, Alkaloidgehalt zwischen 3 und 3,5 Prozent. Madrasware unbedeutend behaart, Alkaloidgehalt 2,6—3,3 Prozent.

**Aufbewahrung.** Der Strychnossame ist giftig. Er wird mit Vorsicht geraspelt, grob- und feingepulvert, das Pulver in geschlossenen Flaschen aufbewahrt.

**Pulverung.** Das Pulvern der Strychnossamen ist wegen der zähen, hornartigen Konsistenz des Nährgewebes etwas schwierig, und die meisten Apotheker entnehmen daher die geraspelte und gepulverte Droge aus dem Großhandel. Um den Schwierigkeiten des Pulvers zu begegnen sind die verschiedensten Vorschläge gemacht worden. Die einen weichen zuerst die Brechnüsse in Branntwein oder Wasser ein und trocknen sie hierauf, die anderen wenden eine zu starke Hitze zum Trocknen an oder rösten sie wohl gar, andere wieder weichen sie in heißem Wasser ein und entfernen die Samenhaut oder überziehen sie mit Tragantenschleim und trocknen sie dann. Diese und vielleicht noch andere Manipulationen verdünnen oder entziehen zum Teil dem Samen wirksame Stoffe oder verändern diese in ihrer Beschaffenheit und Wirksamkeit. Man kann sich das Pulvern erleichtern, wenn man die Samen in einem Siebe mehrere Stunden der Einwirkung der Wasserdämpfe von 100° aussetzt, bis sie weich geworden sind. Dann zerstoßt man sie zu kleinen Stückchen, die man scharf trocknet und in ein feines Pulver verwandelt. Man erreicht auch denselben Zweck, wenn man die Samen einige Tage in den Trockenofen legt, dann im Stoßmörser derart durchstoßt, daß sie teils zerbrechen, teils Risse bekommen. Nun schüttet man sie in einen Kessel des Dampfapparates und rührt zuweilen um. Hier trocknen sie in ein paar Tagen so vollständig, daß ihre Pulverung aufhört schwierig zu sein. Zuerst stößt sich die Samenhaut ab, die ein wolliges Pulver gibt. Wenngleich sie nichts von den wirksamen Stoffen enthält, so ist ein Entfernen dieses wolligen Pulvers nicht statthaft, und erst am Schlusse der Pulverung wird der im Siebe verbleibende wollige Rest beseitigt. Eine Scheidung der gepulverten Masse durch das Sieb in feines und grobes Pulver ist ebensowenig erlaubt, vielmehr muß die Pulverung bis auf den letzten Rest durchgeführt werden. Daher ist das in den Handel gebrachte *Plv. Strychni sine epidermide*, das sich durch fast weiße Farbe auszeichnet und natürlich einen relativ hohen Alkaloidgehalt hat, nicht anzuwenden. Das Strychnossamenpulver hat eine hellgelbliche Farbe. Eine schmutziggraue oder eine bräunliche deutet auf schlechte Bereitung oder verwerfliche Beimischungen, zu denen verschiedene bittere Stoffe, sowie auch die gepulverte schwarze und weiße Nieswurz gehören. Die längere Berührung des Pulvers mit der bloßen Haut bewirkt bei manchen Personen das Auftreten von Blasen oder Ausschlag. Beim Pulvern muß der Stößer sich hüten, den Staub einzuatmen.

**Anwendung.** Zur Herstellung von Extractum und Tinctura Strychni, über die Wirkung siehe bei Strychninum nitricum.



## Sera — Schutz- und Heilsera.

Blutsera von Pferden oder von anderen Tieren, die mit Krankheitsserregern oder mit Stoffwechselprodukten oder mit Giftstoffen von solchen immunisiert sind.

Die Schutz- und Heilsera dürfen nur in staatlich anerkannten und unter staatlicher Aufsicht stehenden Herstellungsstätten hergestellt werden. Zu ihrer Gewinnung dürfen nur Tiere verwendet werden, die frei von übertragbaren Krankheiten sind und fortlaufend tierärztlich überwacht werden.

Schutz- und Heilsera, die einer staatlichen Prüfung unterliegen, dürfen nur in den Handel gebracht werden, nachdem sie einer staatlichen Prüfungsstelle nach den für die einzelnen Sera angegebenen besonderen Verfahren auf Unschädlichkeit, auf Keimfreiheit, auf den etwaigen Gehalt an Konservierungsmitteln sowie auf ihren Gehalt an wirksamen Stoffen staatlich geprüft sind.

Schutz- und Heilsera werden in Fläschchen, die mit Gummistopfen oder Gummikappen verschlossen sind, oder in zugeschmolzenen Ampullen in den Handel gebracht. Zum Gebrauch in der Tierarztpraxis dürfen zum Verschließen der Fläschchen auch Korkstopfen verwendet werden. Die Gefäße, in denen staatlich geprüfte Schutz- und Heilsera in den Verkehr gebracht werden, müssen mit Plombenverschluß oder Abstempel versehen sein. Der die staatliche Prüfung kennzeichnende Verschluß der Fläschchen besteht aus einem über dem Stopfen oder der Kappe angebrachten Deckpapiere, das mit einem Plombenverschlusse festgehalten wird. Die Plombe, die mit Bindfaden oder Spiraldraht festgehalten wird, muß das Hoheitszeichen des Staates zeigen, in dem die Herstellungsstätte des Serums gelegen ist. Außerdem tragen die Fläschchen die Aufschrift „Staatlich geprüft“. Erfolgt die Abfüllung in Ampullen, so wird die staatliche Prüfung entweder durch Anbringung der Plombe am Ampullenhalse gekennzeichnet, der zu diesem Zwecke eine Einschnürung tragen muß, oder durch einen Abstempel, der um das staatliche Hoheitszeichen die Aufschrift „Staatliche Kontrolle“ zeigt.

Die Gefäße und ihre Verpackung tragen eine Aufschrift, die außer der Bezeichnung der Herstellungsstätte, der Angabe des Inhalts in Kubikzentimeter oder Gramm, des Wirkungswerts des Serums und der Kontrollnummer noch Vermerke enthält, aus denen die Prüfungsstätte, der Tag der staatlichen Prüfung sowie der späteste Zeitpunkt der Verwendbarkeit des Serums zu ersehen sind.

Die Schutz- und Heilsera sind gelbe Flüssigkeiten; sie sind klar und enthalten höchstens einen geringen Bodensatz und haben keinen Geruch oder nur den des Konservierungsmittels. Flüssige Schutz- und Heilsera mit bleibender Trübung oder mit stärkerem Bodensatz dürfen nicht abgegeben werden.

Feste Schutz- und Heilsera sind getrocknete, hochwertige Sera, die keinerlei antiseptische oder sonstige differente Zusätze enthalten und in Vakuumröhrchen aufbewahrt werden. Sie stellen durchsichtige Plättchen oder gelblichweiße Pulver dar, die sich in 10 Teilen Wasser von Zimmertemperatur langsam wieder zu einer dem flüssigen Serum in Farbe und Aussehen entsprechenden Flüssigkeit lösen. Die Lösung ist durch Zusatz von 10 Teilen sterilisiertem Wasser in einem sterilisierten Fläschchen vor der Abgabe ohne Erwärmen jedesmal frisch zu bereiten; sie muß bis auf kleine Einweißplättchen klar sein.

Schutz- und Heilsera einer bestimmten Kontrollnummer, deren Einziehung verfügt wurde, dürfen nicht abgegeben werden.

Schutz- und Heilsera sind kühl, aber frostoffrei und vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Allgemeines.** Blutserum nennt man die klare, gelbliche Flüssigkeit, die bei der Blutgerinnung aus dem Blutkuchen ausgepreßt wird.

Bei manchen Infektionskrankheiten macht man die Erfahrung, daß ein Überstehen der Krankheit gegen eine Neuinfektion schützt. Dieser Schutz beruht auf dem Auftreten von gewissen Stoffen (Schutzstoffe, Antikörper), die man besonders leicht aus dem Blut gewinnen kann.

Diese Schutzstoffe kann man nach der Wirkungsart in zwei Gruppen einteilen, a) Schutzstoffe, die direkt auf die Krankheitserreger wirken: antibakterielle (antiinfektiöse) Schutzstoffe b) Stoffe, welche die von gewissen Bakterien ausgeschiedenen Toxine entgiften (Antitoxine). Diese zwei Arten von Schutzstoffen sind nicht immer scharf zu trennen, es gibt viele Fälle, wo sie nebeneinander auftreten.

Man kann unter den antibakteriellen Antikörpern verschiedene Arten unterscheiden:

1. Agglutinine, d. h. Antikörper, welche die Fähigkeit besitzen, die betreffenden Bakterien zusammenzuklumpen.

2. Lysine, d. h. Antikörper, die die betreffenden Bakterien aufzulösen vermögen.

3. Opsonine (Tropine), d. h. Antikörper, welche bestimmte weiße Blutkörperchen anregen, Bakterien in sich aufzunehmen und zu verdauen.

4. Komplementbindende Antikörper, deren Vorhandensein dadurch nachweisbar ist, daß sie bei Gegenwart derjenigen Bakterien, die den Anstoß zu ihrer Entstehung gegeben haben, das Komplement, d. h. ein gewisses Ferment des Blutes binden.

Die antitoxischen Antikörper führen zu einer Entgiftung der von gewissen Bakterien (z. B. Diphtheriebazillen, Tetanusbazillen) abgesonderten Gifte (Toxine).

Bei jeder Infektionskrankheit treten bald die einen, bald die anderen der genannten Antikörper in mehr oder weniger großer Menge auf.

Man kann diese Antikörper aber auch künstlich erzeugen durch Einspritzung von Bakterien und Bakterienprodukten in gesunde Menschen oder Tiere. Durch systematische Gestaltung dieser Einspritzungen kann man bei Tieren die Immunität sehr hoch treiben. Große praktische Bedeutung haben diese Beobachtungen gewonnen durch die Entdeckung der Antitoxine durch Behring im Jahre 1890, welche zur fabrikmäßigen Herstellung des Diphtherieheilsersums, des Tetanusheilsersums und anderer antitoxischer (und antibakterieller) Seren geführt hat. Das Prinzip dabei ist, daß geeignete Tiere (Pferde, Rinder, Schafe) zunächst mit allerkleinsten und dann mit steigenden Dosen des Giftes behandelt werden, bis sie infolge der sich bildenden Antitoxine das 100 bis 1000fache der ersten Giftmenge vertragen. Den Tieren wird dann Blut entnommen; das sich nach der Gerinnung ausscheidende Serum wird unter sterilen Kautelen gesammelt, auf seinen Antitoxinwert in der staatlichen Prüfungsanstalt geprüft und dann — meist in Ampullen — abgefüllt in den Handel gebracht. Die Einspritzung solchen Heilsersums verleiht dem Empfänger eine Immunität, die man als passive Immunität bezeichnet, im Gegensatz zur aktiven Immunität, die ein menschlicher oder tierischer Körper durch Überwindung der ihm einverlebten Bakterien oder Bakteriengifte in sich selbst hervorbringt.

Bei der aktiven Immunisierung tritt nach einer kurzen Abnahme der Widerstandskraft (negative Phase) eine allmähliche Erhöhung derselben (Schutzwirkung) infolge der Antikörperbildung ein (frühestens nach 8—10 Tagen) und hält lange Zeit an.

Bei der passiven Immunisierung übernimmt der geimpfte (passiv immunisierte) Organismus ohne eigene Arbeitsleistung die Schutzstoffe. Die höchste Schutzwirkung ist sofort nach der Serumeinspritzung erreicht, sie nimmt aber verhältnismäßig rasch ab und ist meist nach etwa vier Wochen wieder verschwunden. Man hat deshalb auch versucht, beide Arten der Immunisierung miteinander zu vereinigen.

Die aktive Immunisierung wird in der menschlichen Therapie hauptsächlich bei Pocken, Cholera, Typhus, Ruhr, Pest, Tollwut und Tuberkulose, sowie bei Milzbrand und bei Infektionen mit Staphylo- und Streptokokken usw. in Form der Behandlung mit den verschiedenen spezifischen, bakteriellen Impfstoffen (Vakzine) angewendet. Bei der Serumtherapie handelt es sich dagegen um eine passive Immunisierung, die sich im allgemeinen bei den antitoxischen Seren als wirksamer erwiesen hat als bei den antiinfektionösen bzw. den antibakteriellen Seren.

Die Schutz- oder Heilsera sind Blutsera von Pferden oder anderen Tieren, die mit Krankheitserregern oder deren Leibessubstanzen oder deren Giftstoffen aktiv immunisiert sind. Zur Serumgewinnung dürfen in Deutschland nur gesunde Tiere verwandt werden, die fortlaufend unter tierärztlicher Bewachung stehen. Der staatlichen Prüfung unterliegen zur Zeit:

- |                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| 1. Diphtherieserum,    | 4. Schweinerotlaufserum, |
| 2. Tetanusserum,       | 5. Geflügelcholeraserum. |
| 3. Meningokokkenserum, |                          |

Provisorisch staatlich geprüft werden: Dysenterieserum, Antistreptokokkenserum u. a., ferner das Tuberkulin. Die Prüfung findet im Staatlichen Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. statt und erstreckt sich auf den Nachweis der Unschädlichkeit der Seren, sowie des Wirkungswertes. Für jedes Serum sind besondere Prüfungsverfahren ausgearbeitet (siehe bei den einzelnen Seren). Unschädlich ist ein Serum, wenn es völlig klar, geruchlos und frei von gröberen Niederschlägen ist, keine bakteriellen Verunreinigungen enthält, wenn ferner der Zusatz von Phenol 0,5 Prozent oder von Trikresol 0,4 Prozent nicht übersteigt, und kein Toxin (Tetanusgift) nachweisbar ist. Außerdem darf der Eiweißgehalt der Seren in Deutschland 12 Prozent nicht übersteigen. Die Serumprüfung findet statt: 1. „vor der Zulassung zum Handelsverkehr, 2. sechs Monate später, 3. nach zwei Jahren, falls die Sera dann noch im Handel sind. Fünf Jahre nach der ersten Prüfung wird jedes Schutz- oder Heilserum

eingezogen. Zweck der Beaufsichtigung und Prüfung ist, eine sachgemäße Herstellung und Aufbewahrung, sowie die Unschädlichkeit und Gleichwertigkeit der Sera zu garantieren.

Die Sera müssen in vorgeschriebener Verpackung, mit Plombenverschluß und Ätztempel der Prüfungsstelle und mit vorgeschriebener Aufschrift über Herstellung, Inhalt usw., in den Handel gebracht werden (s. Deutsches Arzneibuch 1926). Der Aufbewahrungsort der Sera soll kühl, aber frostfrei und vor Licht geschützt sein.

### 1. Diphtherie-Serum.

Blutserum von Pferden oder Maultieren oder von Rindern oder Hammeln, die mit Diphtheriegift immunisiert sind. Diphtherie-Serum darf nur in den Handel gebracht werden, nachdem es durch das Staats-Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. auf seinen Gehalt an Immunisierungseinheiten (=  $\text{J.-E.}$ ), auf Unschädlichkeit, auf Keimfreiheit und auf den Gehalt an Konservierungsmitteln (Phenol oder Eritreol) geprüft und zum Verkaufe zugelassen worden ist.

Diphtherie-Serum wird in flüssiger und in fester Form in Fläschchen, die mit Gummistopfen oder Gummifappen verschlossen sind, oder in zugeschlossenen Glasampullen in den Handel gebracht.

Die Aufschrift der Gefäße und ihrer Verpackung enthält die Angaben über den Inhalt in Kubikzentimeter oder Gramm, über den Inhalt an  $\text{J.-E.}$  und den Antitoxingehalt eines Kubikzentimeter oder eines Zehntel Gramm.

In 1 ccm flüssigem Diphtherie-Serum müssen mindestens 350  $\text{J.-E.}$  enthalten sein, wenn das Serum von Pferden oder Maultieren gewonnen ist; Diphtherie-Serum, das von Rindern oder Hammeln gewonnen ist, braucht nur 100  $\text{J.-E.}$  in 1 ccm enthalten. Solches Diphtherie-Serum wird hauptsächlich verwendet, wenn es sich um eine vorbeugende Anwendung, eine Schutzimpfung, handelt.

Diphtherie-Serum, das 500 und mehr  $\text{J.-E.}$  in 1 ccm enthält, gilt als hochwertiges Serum. Gefäße, die solches Serum enthalten, müssen in der Aufschrift durch ein D gekennzeichnet sein.

Die am meisten gebräuchlichen Füllungen enthalten

Nr. II	= 1000 $\text{J.-E.}$	} in 1 ccm weniger als 500 $\text{J.-E.}$
Nr. III	= 1500 $\text{J.-E.}$	
Nr. IV	= 2000 $\text{J.-E.}$	
Nr. V	= 3000 $\text{J.-E.}$	
Nr. IIID	= 1500 $\text{J.-E.}$	} in 1 ccm 500 oder mehr $\text{J.-E.}$
Nr. IVD	= 2000 $\text{J.-E.}$	
Nr. VIID	= 4000 $\text{J.-E.}$	

Festes Diphtherie-Serum ist getrocknetes, hochwertiges Diphtherie-Serum, das in 1 g mindestens 5000  $\text{J.-E.}$  enthält.

Die verschiedenen Füllungen von Diphtherie-Serum werden hinsichtlich ihres Gehalts an  $\text{J.-E.}$  außer durch die Aufschrift durch die Farbe der Umhüllung gekennzeichnet, die Farbe ist bei

200 bis 499 $\text{J.-E.}$	gelb,
500 " 999	grün,
1000 " 1499	weiß,
1500 " 1999	rot,
2000 " 2999	violett,
3000 " 3999	blau,
4000 " 5999	weiß mit gelbem Querstreifen,
6000 " 7999	weiß mit grünem Querstreifen,
8000 und mehr	weiß mit rotem Querstreifen.

**Allgemeines.** 1884 entdeckte Löffler den Diphtheriebazillus als Erreger der Diphtherie. In den nächsten Jahren fand man, daß nicht die lokale Bakterieninfektion im Gaumen oder Rachen das schwere Krankheitsbild der Diphtherie hervorruft, sondern die von den Bazillen abgesonderten Gifte (Toxine), die Löffler, Roux und Yersin im Blut von Diphtheriekranken und in von den Bakterien befreiten Kulturflüssigkeiten nachweisen konnten. Behring und Wernicke gelang es 1892, durch Einspritzung der Diphtherietoxine Tiere künstlich gegen Diphtherie zu immunisieren und dabei Antitoxine im Serum nachzuweisen. Durch Einspritzung des antitoxischen Serums konnten sie die Immunität gegen künstliche Infektion auch auf andere Tiere übertragen. Seit 1894 wird die Diphtherieserumtherapie beim Menschen mit Erfolg angewendet. Es zeigte sich bald, daß die Wirkung der therapeutischen Seruminjektion abhängig ist von der möglichst bald nach der Infektion erfolgenden Einspritzung und von der Dosierung

(1500—15000 I.-E. und mehr). Zur prophylaktischen Serumeinspritzung verwendet man möglichst Rinder- oder Hammelserum (250—500 I.-E.), um bei eventuell später noch notwendiger Verabreichung von Diphtherie-Pferdeserum die Anaphylaxiegefahr und die sog. Serumkrankheit zu vermeiden. Die passive Schutzimpfung durch Injektion von Diphtherieserum gibt gute Resultate, doch hält der Impfschutz nur drei bis vier Wochen an. Zur Erzielung eines länger dauernden Schutzes gegen Diphtherie hat man nach dem Vorgehen von Behring die aktive Immunisierung eingeführt, indem man Diphtherietoxin-Antitoxingemische einspritzt. Man erzielt so einen hohen Antitoxingehalt und langdauernden Schutz.

**Darstellung.** Diphtherieserum wird in Deutschland von den Behringwerken in Marburg, von der J. G. Farbenindustrie in Höchst, von der Firma Merck in Darmstadt, Ruete-Enoch in Hamburg, Schering in Berlin und von den Sächsischen Serumwerken in Dresden und von Bram-Oelzschau hergestellt. Zur Erzeugung der Antitoxine im Blutserum der Pferde spritzt man keimfreie Filtrate virulenter Diphtheriebazillenkulturen zunächst in sehr kleinen Mengen den Tieren unter die Haut (subkutan). Die darauf erfolgende leichte Intoxikation ruft die Bildung von Antitoxin hervor. Die Toxindosen werden dann allmählich gesteigert und so erzeugt man einen immer höheren Gehalt an Gegengiften (Antitoxinen) im Blutserum der so behandelten Tiere. Hat der Antitoxingehalt die gewünschte Höhe erreicht, so wird den Pferden ca. fünf Liter Blut steril entnommen, das sich absetzende Serum wird abgehebert, mit 0,5 Prozent Phenol versetzt und steril aufbewahrt. Nach Prüfung des Serums im staatl. Inst. f. exp. Therapie in Frankfurt a. M. auf den Antitoxingehalt und die Unschädlichkeit wird das Serum in den Handel gebracht. Die Heil- bzw. Schutzwirkung des Diphtherieserums geht seinem Antitoxingehalt parallel.

**Prüfung.** Der Antitoxingehalt eines Serums kann nur indirekt festgestellt werden, indem man bestimmt, wieviel Serum nötig ist, um eine bestimmte Menge Diphtherietoxin zu binden, d. h. zu neutralisieren. Eine Prüfungsmethode wurde zuerst von Behring zusammen mit Wernicke und später eine andere, jetzt gültige zusammen mit Ehrlich ausgearbeitet. Als Toxin-einheit bezeichnete man die Giftmenge, die imstande ist, 100 Meerschweinchen (von 250 g) zu töten. Dementsprechend ist eine Antitoxineinheit (I.-E.) die Menge Antitoxin, die eine Toxin-einheit neutralisiert. Wegen der Abschwächung der Toxine bei längerer Aufbewahrung durch Umwandlung in weniger giftige Toxone oder Toxoide, benutzt das Prüfungsinstitut jetzt zur Serumprüfung ein Testantitoxin von genau bekanntem Immunisierungswert, das nach einem, von Ehrlich ausgearbeiteten Verfahren im Vakuum getrocknet aufbewahrt wird und so lange haltbar bleibt. Mit dem Testantitoxin werden zuerst die Testtoxine ausgewertet; die Testtoxine werden dann mit dem zu prüfenden Serum in einer den Angaben der Fabrik entsprechenden Verdünnung in Reagenzglas in gleichen Mengen gemischt und dann Meerschweinchen eingespritzt. Erliegt das Tier schon vor Ablauf von vier Tagen dem Diphtherietoxin-Antitoxingemisch, so hat die Antitoxinmenge des Serums zur Neutralisation des Toxins nicht ausgereicht, das Serum hat also geringeren Antitoxingehalt als angenommen. Bleibt das Tier genau 4 Tage lang am Leben, so hat das Serum den erwarteten Wert. Bleibt es länger als 4 Tage am Leben, so hat es höheren Gehalt an Antitoxin. Der vorgeschriebene Mindestantitoxingehalt von 350 I.-E. in 1 ccm Serum genügt also zur Neutralisation einer Toxinmenge, die  $(350 \times 100)$  35000 Meerschweinchen in 4 Tagen töten würde. Ferner erfolgt eine Prüfung auf Unschädlichkeit des Diphtherieserums, dabei wird festgestellt, ob das Serum klar und keimfrei ist, der Phenolgehalt 0,5 Prozent und der Eiweißgehalt 12 Prozent nicht übersteigt.

Von der Standardisierungskommission des Völkerbundes ist die deutsche I.-E. Einheit des Diphtherieserums als internationale Einheit angenommen worden.

**Anwendung.** Antitoxisches Diphtherieserum wird subkutan oder intramuskulär, in schweren Fällen auch intravenös eingespritzt. Es soll möglichst frühzeitig einverleibt werden, da es versagt, wenn die Toxine im erkrankten Organismus schon zu fest gebunden sind. Die üblichen Dosen sind in leichten Fällen 1500—3000 I.-E., in mittleren 5—6000 I.-E., in schweren 10000 und mehr I.-E.; eventuell injiziert man mehrmals. Zum sofortigen Schutze diphtheriegefährdeter, noch nicht erkrankter Kinder spritzt man 250—500 I.-E. Diphtherieserum subkutan (Rinder- oder Hammelserum!). Seit einigen Jahren wird die aktive Schutzimpfung mit Diphtherietoxin-Antitoxingemischen (subkutan zweimal im Abstand von 10—14 Tagen) empfohlen.

## 2. Meningokokken-Serum. Genickstarre-Serum.

Blutserum von Pferden oder Maultieren, die mit Meningokokken immunisiert sind.  
Meningokokken-Serum darf nur in den Handel gebracht werden, nachdem es durch das Staatsinstitut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. auf seinen Wirkungsgrad, auf Unschädlich-

feit, auf Keimfreiheit und auf den Gehalt an Konservierungsmitteln (Phenol oder Trifresol) geprüft und zum Verfaufe zugelassen worden ist.

Meningokokken-Serum wird in flüssiger Form in Fläschchen, die mit Gummistopfen oder Gummifappen verschlossen sind, oder in zugeschmolzenen Glasampullen in den Handel gebracht. Die Aufschrift der Gefäße und ihrer Verpackungen enthält die Angabe über den Inhalt in Kubikzentimeter und über die Wertigkeit des Serums.

Einfaches Meningokokken-Serum muß in Komplementbindungsversuche mindestens den Titer 1 : 100, im bakteriotropen Probierrohrversuche mindestens den Titer 1 : 1000 haben.

Meningokokken-Serum mit dem doppelten, dem 4fachen oder 8fachen Wertgehalte dieses Mindesttiters wird als 2faches, 4faches oder 8faches Meningokokken-Serum bezeichnet.

Meningokokken-Serum wird in Fläschchen oder Ampullen von 10 ccm und von 20 ccm Inhalt in den Handel gebracht.

**Allgemeines.** Der Erreger der epidemischen Genickstarre ist der Meningococcus intracellularis (Weichselbaum). Die Versuche, ein wirksames Heilserum gegen Genickstarre und eine brauchbare Prüfungsmethode zur Feststellung des Heilwertes eines solchen Serums zu gewinnen, gehen bis auf das Jahr 1904 zurück. Die serologische Verschiedenheit der Meningokokken und ihre fehlende oder geringe Pathogenität für Tiere schaffen sehr große Schwierigkeiten; und so ist es noch nicht gelungen, ein ganz befriedigendes Prüfungsverfahren zu finden.

**Darstellung.** Meningokokkenserum wird in Deutschland von den Behringwerken in Marburg, von Merck-Darmstadt, von der J. G. Farbenindustrie-Höchst, von Ruete-Enoch-Hamburg, von Bram-Oelzschau und vom Sächsischen Serumwerk Dresden hergestellt. Das Serum ist polyvalent, es richtet sich gegen viele und verschiedenartige Stämme von Meningokokken. Dies wird dadurch erreicht, daß man zur Immunisierung der Pferde eine große Zahl verschiedener Meningokokkenstämme verwendet, um möglichst verschiedenartige und vielseitig wirksame Antikörper zu erhalten. Ist die Immunisierung weit genug vorgeschritten, so wird den Pferden Blut steril entnommen und das Serum genau wie beim Diphtherieserum gewonnen und weiter verarbeitet.

**Prüfung.** Da es sich beim Meningokokkenserum um kein antitoxisches, sondern um ein anti-infektiöses Serum handelt, und die Meningokokken kaum tierpathogen sind, bereitet die Prüfung des Serums auf seinen Wirkungs- und Heilwert gewisse Schwierigkeiten. Die Prüfung geschieht zunächst nach den allgemeinen Bestimmungen auf Unschädlichkeit. Der Gehalt an wirksamen Stoffen wird in Deutschland bei der amtlichen Prüfung festgestellt, a) durch Ermittlung des Gehalts an komplementbindenden Antikörpern durch den Komplementbindungsversuch und b) durch Ermittlung des sog. bakteriotropen Titers, durch Feststellung, bis zu welcher Verdünnung das zu prüfende Serum noch die Freßfähigkeit der weißen Blutzellen (die sog. Phagozytose) anzuregen imstande ist. Der im Arzneibuch vorgeschriebene Komplementbindungstiter 1 : 100 bedeutet, daß das Serum mindestens in einer Verdünnung 1 : 100 Komplement binden muß. Bei der Prüfung des bakteriotropen Titers wird untersucht, ob das Meningokokkenserum noch mindestens in einer Verdünnung 1 : 1000 imstande ist, die Fähigkeit der weißen Blutkörperchen zu verstärken, Meningokokken in sich aufzunehmen und zu zerstören (Phagozytose). Meningokokkenserum muß bei beiden Prüfungsarten den Mindesttiter erreichen. Bei der Prüfung wird eine Vergleichsprüfung mit getrocknetem Standardserum angestellt. Das Meningokokkenserum kommt als einfaches oder Normalheilserum, als 2faches, 4- und 8faches Meningokokkenserum in den Handel, wenn es den entsprechenden Wertgehalt gegenüber dem Standardserum bei der Prüfung zeigt. Die Nachprüfung der Meningokokkenserum findet in gleicher Weise nach einem Jahre statt, drei Jahre nach der Zulassung unterliegt es der Einziehung.

**Anwendung.** Über Wert und Wirksamkeit des Meningokokkenserums gehen die Ansichten noch auseinander. Doch wird es von der Mehrzahl der Autoren empfohlen. Man spritzt Erwachsenen, die an akuter Meningitis epidemica erkrankt sind, 30—40 ccm, Kindern 10—20 ccm in den Wirbelkanal ein, nachdem man eine entsprechende Menge Rückenmarkflüssigkeit abgelassen hat. Die Einspritzungen werden unter Umständen täglich wiederholt und müssen möglichst frühzeitig vorgenommen werden. Bei chronischer, epidemischer Meningitis ist eine Serumbehandlung zwecklos.

### 3. Tetanus-Serum.

Blutserum von Pferden oder Maultieren, die mit Tetanus-Gift immunisiert sind. Tetanus-Serum darf nur in den Handel gebracht werden, nachdem es durch das Staats-Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. auf seinen Gehalt an Antitoxineinheiten (= A.-E.), auf Unschädlichkeit, auf Keimfreiheit und auf den Gehalt an Konservierungsmitteln (Phenol oder Trifresol) geprüft und zum Verfaufe zugelassen worden ist.

**Tetanus-Serum** wird in flüssiger und in fester Form in Fläschchen, die mit Gummistopfen oder Gummifappen verschlossen sind, oder in zugeschmolzenen Glasampullen in den Handel gebracht.

Die Aufschrift der Gefäße und ihrer Verpackung enthält die Angaben über den Inhalt in Kubikzentimeter oder Gramm, über den Gehalt an A.-E. und den Antitoxingehalt eines Kubikzentimeter oder eines Zehntel Gramm.

4faches Tetanus-Serum muß in flüssiger Form in 1 ccm mindestens 4 A.-E., in fester Form in 1 g mindestens 40 A.-E. enthalten.

6faches Tetanus-Serum muß in flüssiger Form in 1 ccm mindestens 6 A.-E., in fester Form in 1 g mindestens 60 A.-E. enthalten.

Es können auch höhervertige Tetanus-Sera hergestellt und in den Handel gebracht werden.

Tetanus-Serum kommt in 6 Füllungen in den Handel:

Füllung I enthält 20 A.-E., entsprechend 5 ccm eines 4fachen flüssigen oder 0,5 g eines 40fachen festen Tetanus-Serums;

Füllung II enthält 100 A.-E., entsprechend 25 ccm eines 4fachen flüssigen oder 2,5 g eines 40fachen festen Tetanus-Serums;

Füllung III enthält 200 A.-E., entsprechend 50 ccm eines 4fachen flüssigen oder 5 g eines 40fachen festen Tetanus-Serums;

Füllung IV enthält 400 A.-E., entsprechend 100 ccm eines 4fachen flüssigen oder 10 g eines 40fachen festen Tetanus-Serums;

Füllung ID enthält 20 A.-E., entsprechend  $3\frac{1}{3}$  ccm eines 6fachen flüssigen oder  $\frac{1}{3}$  g eines 60fachen festen Tetanus-Serums oder verhältnismäßig geringere Mengen eines mehr als 6fachen flüssigen oder eines mehr als 60fachen festen Tetanus-Serums;

Füllung IID enthält 100 A.-E., entsprechend  $16\frac{2}{3}$  ccm eines 6fachen flüssigen oder  $1\frac{2}{3}$  g eines 60fachen festen Tetanus-Serums oder verhältnismäßig geringere Mengen eines mehr als 6fachen flüssigen oder eines mehr als 60fachen festen Tetanus-Serums.

**Allgemeines.** Die Tetanusbazillen (Nicolai, Rosenbach, Carle und Ratione) sind überall im Erdreich verbreitet, so daß jede mit Erde verschmutzte Wunde zur Tetanusinfektion führen kann. 1889 gelang Kitasato die künstliche Züchtung der Tetanusbazillen in sauerstoff-freien Nährboden. Gleichzeitig konnte Kitasato den Nachweis des Tetanustoxins erbringen, indem er bewies, daß man mit den von Bazillen befreiten Kulturflüssigkeiten Tetanus erzeugen kann. Behring und Kitasato gelang es bald darauf, Tiere durch Einspritzung von zunächst sehr kleinen, allmählich steigenden Dosen von Tetanustoxin aktiv gegen Tetanus zu immunisieren und durch Einspritzung des Immuserums diese Immunität auf andere Tiere zu übertragen.

**Darstellung.** Die Erzeugung des Tetanustoxins erfolgt im wesentlichen nach demselben Verfahren wie die des Diphtherieantitoxins. Wegen der hohen Giftigkeit des Tetanustoxins für Pferde muß bei der Immunisierung besonders vorsichtig vorgegangen werden. Die Erzeugung eines genügend hohen Antitoxingehalts im Serum dauert bei Pferden monatelang. Die Blutentnahme und Verarbeitung des Tetanusserums ist dieselbe wie beim Diphtherieserum. Tetanusserum wird in Deutschland von den Behringwerken in Marburg, der J. G. Farbenindustrie in Höchst, von Bram-Oelzschau, von Ruete-Enoch-Hamburg, von Gans-Oberursel und vom Sächsischen Serumwerk Dresden hergestellt. Vor der Prüfung muß es erst mehrere Monate ablagern, da sein Antitoxingehalt in den ersten zwei Monaten noch sinken kann.

**Prüfung.** In Deutschland wird die Prüfung des Tetanusserums an weißen Mäusen vorgenommen. (Institut f. exp. Therapie in Frankfurt a. M.). Als Einheit für das Tetanustoxin galt bisher in Deutschland die von Behring eingeführte Tetanustoxineinheit, d. h. diejenige Toxinmenge, die imstande ist, vier Millionen weiße Mäuse von je 10 g Gewicht in vier Tagen an Wundstarrkrampf zu töten. Als Antitoxineinheit (1 A.-E.) wurde die entsprechende Menge Antitoxin, die eine Toxineinheit unschädlich macht, bezeichnet. Die Prüfung wird unter Verwendung von getrockneten Standardseren vorgenommen. Tetanusserum mußte in Deutschland mindestens 4 A.-E. in 1 ccm enthalten. Tetanusserum kam bisher in sechs Füllungen von 20 bis 400 A.-E. in den Handel (s. D. A. B. 1926).

Durch das Hygienekomitee des Völkerbundes ist die Einführung einer neuen internationalen Tetanus-Antitoxineinheit (1 I.-E.) beschlossen worden. Diese neue Einheit, die auch in Deutschland vom 1. Januar 1928 in der Weise zur Einführung gelangt ist, daß die nach diesem Zeitpunkt zur Prüfung kommenden Tetanussera nach der neuen Einheit bezeichnet werden, entspricht ungefähr der Hälfte der bisherigen amerikanischen Einheit. Die alte deutsche Einheit verhält sich zur neuen internationalen Einheit wie 1:125 (abgerundet, genau 1:132), so daß das bisher vierfache Tetanusserum etwa 500 I.-E. in 1 ccm Serum, das sechsfache Tetanusserum

etwa 750 I.-E. in 1 ccm Serum enthält. Packungen mit der alten Bezeichnung bleiben bis zum Ablauf der staatlichen Gewährdauer zugelassen.

**Anwendung.** Tetanusserum wirkt schützend und heilend durch seinen Antitoxingehalt. Die Schutzkraft ist sehr beträchtlich. Bei schon ausgebrochenem Tetanus tritt dagegen die Heilwirkung nur ein bei hoher Dosierung und bei nicht zu spät nach der Infektion erfolgenden Seruminjektion. Es empfiehlt sich daher, bei allen mit Erde verschmutzten Wunden prophylaktisch subkutan Tetanusserum zu spritzen bzw. pulverisiert in die Wunden zu streuen. Bei ausgebrochenem Tetanus soll man möglichst bald Tetanusserum injizieren (mindestens 250—500 A.-E.), in schweren Fällen auch intravenös, in die Hauptnerven oder am besten in den Wirbelkanal. Unter Umständen sind die Seruminjektionen täglich zu wiederholen. Bei schon ausgebrochenem schweren Tetanus ist die Serumwirkung unsicher.

#### 4. Schweinerotlauf-Serum.

Blutserum von Pferden oder Maultieren, die mit Schweinerotlaufbazillen immunisiert sind. Schweinerotlauf-Serum darf nur in den Handel gebracht werden, nachdem es durch das Staats-Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. oder durch das Hygienische Institut der tierärztlichen Hochschule in Berlin auf seinen Gehalt an Immunisierungseinheiten (= F.-E.), auf Unschädlichkeit, auf Keimfreiheit und auf den Gehalt an Konservierungsmitteln (Phenol oder Trifresol) geprüft und zum Verlaufe zugelassen worden ist.

Schweinerotlauf-Serum wird in flüssiger Form in Fläschchen, die mit Gummistopfen oder Gummiflappen verschlossen sind, oder in zugeschmolzenen Glasampullen in den Handel gebracht. Zum Gebrauch in der Tierarzneikunde dürfen zum Verschließen der Fläschchen auch Korkstopfen verwendet werden. Die Aufschrift der Gefäße und ihrer Verpackung enthält die Angaben über den Inhalt in Kubikzentimeter und über den Gehalt an F.-E.

In 1 ccm müssen mindestens 100 F.-E. enthalten sein.

Schweinerotlauf-Serum wird in Fläschchen oder Ampullen von 10 und mehr Kubikzentimeter Inhalt in den Handel gebracht.

**Allgemeines.** Der Schweinerotlauf ist eine akut verlaufende Infektionskrankheit der Schweine, bei der der Rotlaufbazillus (Löffler 1885) im Blut und fast allen Organen der erkrankten Tiere nachgewiesen werden kann. Pasteur arbeitete ein Schutzimpfungsverfahren aus, indem er gefährdete Schweine erst mit abgeschwächten, dann mit virulenteren Rotlaufbazillen aktiv immunisierte. In Deutschland ist ein kombiniertes Immunisierungsverfahren (Lorenz) üblich. Zuerst wird den Schweinen hochwertiges Pferdeimmunserum injiziert und dadurch eine passive Immunität gegen Rotlauf erzeugt, gleich danach oder fünf Tage später und dann nochmals nach weiteren acht Tagen werden die Schweine durch Injektion lebender Rotlaufbazillen noch aktiv immunisiert, wodurch der Impfschutz verstärkt und verlängert wird. Dieses Verfahren hat gegenüber dem Pasteurschen den Vorzug, daß man es auch bei rotlaufkranken Schweinen anwenden kann.

**Darstellung.** Pferden wird subkutan Rotlaufbazillenkultur in steigenden Dosen eingespritzt, bis sie einen genügend hohen Antikörpergehalt im Antiserum haben. Es wird dann das Blut entnommen und das Serum wie bei allen anderen Seren gewonnen. Das Rotlaufserum wirkt antiinfektiös. In Deutschland wird Rotlaufserum in einer großen Zahl von Fabriken hergestellt.

**Prüfung.** Die Prüfung auf Unschädlichkeit und Wirksamkeit findet für Ostdeutschland im Hyg. Institut der Tierärzt. Hochschule in Berlin, für Westdeutschland im Staatl. Inst. f. exp. Therapie in Frankfurt a. M. statt. Die Prüfung des Serums (Lorenz und Marx) findet an weißen Mäusen statt. Den Tieren wird eine Dosis von 0,01 ccm Rotlaufbazillenkultur intraperitoneal eingespritzt, die in spätestens  $3 \times 24$  Stunden Mäuse (Kontrollen) töten muß. Die Prüfung auf Wirksamkeit erfolgt dann in der Weise, daß festgestellt wird, bis zu welcher Verdünnung das zur Prüfung gestellte Serum im Vergleich zu einem Standardserum Mäuse gegen eine Stunde nach der Serumverabreichung erfolgende intraperitoneale Infektion mit virulenten Schweinerotlaufbazillen schützt. Der Schutzwert von 1 ccm Standardserum wird 100 I.-E. gleichgesetzt. Es wird verlangt, daß ein Rotlaufserum einen Mindestgehalt von 100 I.-E. in 1 ccm hat. Die staatliche Gewährdauer beträgt ein Jahr.

**Anwendung.** Bei rotlaufkranken oder gefährdeten Schweinen, sowie bei rotlaufkranken Menschen wird in Deutschland das oben beschriebene Lorenzsche Immunisierungsverfahren mit bestem Erfolg angewendet.

#### 5. Geflügelcholera-Serum.

Blutserum von Pferden oder von anderen Einhufern, die mit Geflügelcholera-Bazillen immunisiert sind. Geflügelcholera-Serum darf nur in den Handel gebracht werden, nachdem es durch

das Staats-Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. oder durch das Hygienische Institut der tierärztlichen Hochschule in Berlin auf seinen Gehalt an Immunisierungseinheiten (= I.-E.), auf Unschädlichkeit, auf Keimfreiheit und auf den Gehalt an Konservierungsmitteln (Phenol oder Trifresol) geprüft und zum Verkaufe zugelassen worden ist.

Geflügelcholera-Serum wird in flüssiger Form in Fläschchen, die mit Korkstopfen verschlossen sind, oder in zugehörigmolzenen Glasampullen in den Handel gebracht. Die Aufschrift der Gefäße und ihrer Verpackung enthält die Angaben über den Inhalt in Kubikzentimeter und über den Gehalt an I.-E.

In 1 cem müssen mindestens 100 I.-E. enthalten sein.

Geflügelcholera-Serum wird in Fläschchen oder Ampullen von 10 und mehr cem Inhalt in den Handel gebracht.

**Allgemeines.** Die Hühnercholera ist eine akut verlaufende Infektionskrankheit des Geflügels, bei der Hühnercholera-bazillen im Blut und in den Organen der erkrankten Tiere in großer Zahl auftreten. Pasteur fand ein Verfahren zur Abschwächung der Geflügelcholera-kulturen und eine aktive Immunisierungsmethode, welche auf der Vorbehandlung von geeigneten Tieren zuerst mit abgeschwächten, später mit vollvirulenten Geflügelcholera-bazillen beruht. Das Serum von aktiv immunisierten Pferden wirkt antiinfektiös und vermag Hühner gegen die Infektion mit virulenten Keimen zu schützen. Der Impfschutz dauert aber nur kurze Zeit.

**Darstellung.** Pferde werden Hühnercholera-bazillen in steigenden Mengen subkutan injiziert, bis der Immunitätstitel im Serum genügend hoch ist. Die Blutentnahme und Serumverarbeitung geschieht wie bei den übrigen Seren. Hühnercholeraserum wird von zahlreichen Serumfabriken hergestellt.

**Prüfung.** Die staatliche Prüfung des Geflügelcholeraserums wird in den gleichen Instituten vorgenommen wie die des Schweinerotlaufserums. Auch die Prüfungsmethode entspricht im wesentlichen der beim Schweinerotlaufserum üblichen, indem festgestellt wird, bis zu welcher Verdünnung das zu prüfende Serum im Vergleich zu einem Standardserum Mäuse gegen eine 24 Stunden später erfolgende intraperitoneale Infektion mit virulenten Geflügelcholera-bazillen schützt. Der Schutzwert von 1 cem Standardserum wird gleich 100 I.-E. gesetzt; durch Vergleich mit diesem Standardserum ergibt sich der Gehalt an I.-E. für das zu prüfende Serum.

**Anwendung.** Das Serum hat bei schon ausgebrochener Hühnercholera nur geringen Heilwert. Dagegen ist die prophylaktische Schutzimpfung bei gefährdetem Geflügel recht wirksam, doch muß die Serumeinspritzung wegen der kurzdauernden Schutzwirkung sehr häufig wiederholt werden.

## Sirupi — Sirupe.

Syn.: Syrupi.

Sirupe sind dickflüssige Lösungen von Zucker in wässerigen, weingeist- oder weinhaltigen Flüssigkeiten.

Sirupe werden, sofern nicht ein anderes Verfahren vorgeschrieben ist, in der Weise bereitet, daß man den Zucker in der betreffenden Flüssigkeit bei gelinder Wärme löst, die Lösung einmal aufkocht, mit frisch abgekochtem, noch heißem Wasser auf das vorgeschriebene Gewicht bringt und dann heiß filtriert oder durchsiebt.

Sirupe müssen klar sein.

*Neu aufgenommen ist die Vorschrift zur Ergänzung des beim Kochen eingetretenen Wasserverlustes sowie die Anweisung zur Filtration bzw. zum Durchsiehen. Die Vorschrift der kühlen Aufbewahrung ist in Fortfall gekommen.*

**Nomenklatur.** Der Name „Sirup“ oder „Syrup“ wird von den Einigen von *σίρω*, ziehe und *ἄσος*, Saft abgeleitet. Andere leiten diesen Namen von *Siruph*, *Sirab*, *Scharab* ab, arabische Wörter, die Trank bedeuten. Im Spanischen heißt *zarabe* ebenfalls Sirup. Die Überzeugung, daß die Ableitung aus dem Arabischen die richtigere sei, mag der Grund dafür gewesen sein, daß das Arzneibuch III die früher übliche Schreibart „*Syrupi*“ in „*Sirupi*“ abgeändert hat.

**Allgemeines.** Die medizinischen Sirupe sind dickflüssige, in einem bestimmten Verhältnisse mit Zucker versetzte Pflanzenaufgüsse, Pflanzensäfte, Lösungen und Mischungen von Arzneimitteln. Ihre Bereitung beruht auf der Erfahrung, daß sonst leicht veränderliche Pflanzensäfte nicht verderben, insbesondere nicht in Gärung oder Fäulnis übergehen, wenn sie in hinreichendem Maße mit Zucker versetzt werden. Wissenschaftlich wird diese konservierende Eigenschaft des Zuckers durch die Annahme erklärt, daß eine konzentrierte Zuckerlösung deswegen kein Nährboden für Mikroorganismen ist, weil eine solche von diesen nicht nur nicht



aufgenommen werden kann, sondern den Mikroorganismen sogar Wasser (Zellsaft) entzieht und sie hierdurch tötet. Die Richtigkeit dieser Annahme ergibt sich daraus, daß verdünnte Zuckerlösungen oder Sirupe der Gärung verhältnismäßig leicht unterliegen. Während man aber früher annahm, daß schon eine gewisse Konzentration ausreiche, um den Befall mit Mikroorganismen bzw. ihre Entwicklung zu verhüten, kann jetzt als festgestellt gelten, daß dies nur für gesättigte Zuckerlösungen zutrifft. Solche liegen aber bei der Mehrzahl der pharmazeutisch verwendeten Sirupe nicht vor, so daß nur die wenigsten als dauernd haltbar bezeichnet werden können. Es kommt noch hinzu, daß selbst gesättigte Zuckerlösungen dem Verderben anheimfallen können. Das wird besonders dann der Fall sein, wenn sie Temperaturschwankungen unterliegen. Es kommt dann nicht gar zu selten vor, daß selbst aus nicht völlig gesättigten Zuckerlösungen ein Teil des Zuckers auskristallisiert. Die überstehende Lösung wird dadurch immer zuckerärmer, und bald ist der Punkt erreicht, der Mikroorganismen die Vermehrung gestattet. Aus den angeführten Gründen wird man mit einer Haltbarkeit von Sirupen über längere Zeiten hin nur bei der Aufbewahrung unter sterilen Verhältnissen rechnen können, falls man es nicht vorzieht, dem Sirup Konservierungsmittel zuzusetzen. Darüber wird im Abschnitt „Aufbewahrung“ weiteres ausgeführt werden.

**Darstellung.** Die Auflösung des Zuckers hat nach dem Arzneibuche in der Regel in der Weise zu geschehen, daß man den Zucker in der betreffenden Flüssigkeit zunächst bei gelinder Wärme löst und diese Lösung einmal aufkocht. Damit ist die Darstellung der Sirupe im Wasserbade, wie sie für gewisse Sirupe, z. B. *Sirupus Aurantii Corticis*, von Einigen für vorteilhaft angesehen wird, ausgeschlossen. Die Vorschrift des „Aufkochens“ ist darauf zurückzuführen, daß erfahrungsmäßig die aufgekochten Sirupe klarer ausfallen, auch haltbarer sind, als die nur im Wasserbade erhitzten. Da beim Aufkochen Wasser (bzw. Weingeist) entweicht, ist vorgeschrieben, daß vor dem Durchsiehen oder Filtrieren durch Zusatz von frisch abgekochtem, noch heißem Wasser ein bestimmtes Gewicht herzustellen ist. Man muß also die Kesseltara wie auch das Gewicht des Inhalts feststellen.

Als Zuckersorte für Bereitung der Sirupe wähle man ungeblaute Raffinade oder ungeblauten Kristallzucker. Die Auflösung der Raffinade in Stücken erfolgt am besten dadurch, daß man die Stücke mit der Flüssigkeit betröpfelt (nicht hastig übergießt), so daß sie sich vollständig vollsaugen. Läßt man dann diese Stücke noch einige Zeit stehen, so werden sie so mürbe, daß sie bei Anwendung geringer Wärme in Lösung gehen. Als Kochgefäße wähle man blankgeschleuerte kupferne Kessel oder Emailleschalen mit ganz unbeschädigter Emaille. Auch blankes Aluminiumkessel können Verwendung finden. Es sei daran erinnert, daß man Sirupe wohl in blanken Aluminium- oder Kupferkesseln kochen kann, aber nicht in denselben erkalten lassen darf, weil während des Erkalten der Sirupe Luftsauerstoff aufgenommen wird, der im Verein mit etwa vorhandener Säure lösend auf die Metalle einwirkt.

Um klare Sirupe zu erzielen, ist es durchaus notwendig, die Pflanzenauszüge nur in ganz blank filtriertem Zustande zu verwenden. Kochkessel aus Zinn oder verzinnem Eisen oder zinnhaltiger Emaille können im allgemeinen an Stelle der kupfernen benutzt werden, doch beeinflussen sie häufig die Färbung gewisser Sirupe wie z. B. des *Sirupus Cerasorum* und des *Sirupus Rubi Idaei*.

Bei Eintritt des Kochens steigt die Zuckerlösung infolge des Freiwerdens der absorbierten Luft in die Höhe; man füllt daher den Kessel nur etwa zur Hälfte seines Fassungsvermögens an. Sobald das Steigen beginnt, nimmt man den Kessel einen Augenblick vom Feuer, setzt ihn, nachdem der Schaum gefallen ist, wieder auf und erhitzt weiter, bis der Sirup in ruhiges Wallen gerät. Dieses (nicht das Steigen) ist unter dem „einmaligen Aufkochen“ zu verstehen. Die Innehaltung dieser Arbeitsweise ist natürlich nur möglich, wenn der Kessel eine gewisse Größe nicht übersteigt und wenn man nicht, wie das jetzt vielfach der Fall sein wird, mit gespanntem Dampf in doppelwandigen Kesseln kocht. Kocht man mit Dampf, so kann man das Abheben des Kessels durch Abstellen des Dampfes ersetzen. Außerdem gelingt es stets fast, das Übersteigen von Sirup zu verhindern, wenn man ein kurzes, aber recht breites Spatel aus Holz bereit hält, ähnlich einem Paddelholz mit kurzem Stiel. Sobald der Kesselinhalt zu steigen beginnt, führt man die Arbeit des „Wehrens“ aus, die darin besteht, daß man durch rasche, nur wenig in die Tiefe sondern mehr seitwärts verlaufende Schöpfbewegungen gewissermaßen den Schaum ständig zur Seite streicht. Für Notfälle, die gelegentlich eintreten können, hält man eine Mensur mit kaltem Wasser bereit, das man aber bei Bedarf nicht in einem Gusse in die schäumende Flüssigkeit hineingießt, sondern durch eine kreisende Bewegung der Hand seitlich darüber hinschwappt. Es gelingt dann schon mit geringen Wassermengen, das Übersteigen zu verhüten. Ganz besonders zum Überkochen neigen *Sirupus Althaeae*, *Sirupus Cerasorum*, *Sirupus Aurantii*, *Sirupus Rhei* und *Sirupus Rubi Idaei*.

Die während des Aufkochens an der Oberfläche sich abscheidenden Unreinigkeiten, Schmutz und Eiweißstoffe, sind mit Hilfe eines Schaumlöffels abzuschöpfen. Ist das Aufkochen erfolgt, so nimmt man den Kessel vom Feuer oder aus dem Dampfbade, ergänzt den Gewichtsverlust auf der Waage mit frisch abgekochtem, möglichst noch siedend heißem Wasser und gießt den Inhalt nach etwa 10 Minuten durch ein trockenes wollenes Seiltuch oder man filtriert ihn. Ein Auspressen des Seiltuches ist unstatthaft. Zur Filtration wählt man am besten ein besonderes Filtrierpapier „zur Sirupfiltration“ und man führt sie am besten vermittels Heißwasser- oder Dampftrichters aus.

Bei einiger Sorgfalt und bei Verwendung guten Zuckers erzielt man durch das einfache Kolieren direkt blanke Sirupe. Wenn es nicht durchaus nötig ist, so vermeide man das Filtrieren der fertigen Säfte, weil diese dadurch an Haltbarkeit einbüßen.

Nach der im Arzneibuch beschriebenen Methode werden bereitet, und zwar:

a) unter Beachtung einer besonderen Aufbewahrungsvorschrift: Sirupus Althaeae, Mannae, Menthae piperitae, Rhei, Senegae, Sennae und Simplex;

b) ohne Beachtung einer besonderen Aufbewahrungsvorschrift Sirupus Aurantii, Gerasi, Cinnamomi, Rhamni cathartici und Rubi Idaei.

Bei den übrigen Sirupen des Arzneibuches ist die Bereitungsvorschrift anders, und zwar in der Hauptsache derart, daß kalte Pflanzenauszüge, die schon selbst Weingeist enthalten, gegebenenfalls noch unter Weingeistzusatz mit Zuckersirup vermischt werden. Der Weingeistzusatz ist allerdings seiner Menge nach wohl nur ausnahmsweise in der Lage, sichere Haltbarkeit zu gewährleisten.

**Aufbewahrung.** Das Arzneibuch gibt Aufbewahrungsvorschriften lediglich für die Sirupe der oben unter a) zusammengefaßten Gruppe. Für diese ist Vorschrift, daß sie sofort nach der Herstellung noch heiß in dem Verbrauch angemessene kleine Gefäße abzufüllen und luftdicht verschlossen aufzubewahren sind. Hierbei ist nun Verschiedenes zu beachten.

1. Sirupe sollen stets in vollkommen trockene Gefäße abgefüllt werden. Feuchte Gefäße enthalten immer etwas Wasser, das sich aber beim Einfüllen nicht mit dem spezifisch viel schwereren Sirup mischt, sondern unvermischt in die Höhe steigt. Dadurch bildet sich an der Oberfläche eine ganz verdünnte Zuckerlösung, die als gutes Nährmedium für Mikroorganismen anzusehen ist. Es ist zweckmäßig, die Aufbewahrungsgefäße nicht durch Auslaufen trocknen zu lassen, sondern sie durch Erhitzen im Lufttrockenschrank auf mindestens 105°, besser auf etwa 120°, zu sterilisieren.

2. Wenn der Sirup auch heiß abgefüllt wird, so ist damit doch nicht gewährleistet, daß er nicht bereits durch Mikroorganismen befallen ist, deren Keimfähigkeit erhalten bleibt. Das wird besonders dann der Fall sein, wenn man einen Sirup hergestellt hat, der nur langsam koliiert oder filtriert. Selbst bei gutem luftdichten Verschuß kann dann ein Verderben nicht immer ausgeschlossen bleiben.

3. Füllt man heißen Sirup in Flaschen und verschließt sofort danach mit einem Stopfen, so wird sich zwischen Sirupoberfläche und Stopfen ein Luftraum befinden. Das läßt sich auch dann nicht vermeiden, wenn man möglichst voll füllt und ohne Luftblase verschließt, denn bei der Abkühlung entsteht dann ein luftleerer Raum, der sich entweder mit durch die Poren des Stopfens nachdringender (keimhaltiger) Luft füllt, oder, wenn der Verschuß tatsächlich dicht schließt, als Vakuum bestehen bleibt. Wie dem auch immer sei, stets wird sich der zwischen Sirup und Stopfen entstehende Raum mit Wasserdampf sättigen, und es wird sich dann bei der Abkühlung in diesem Raume Wasser kondensieren, das auf dem Sirup schwimmt und das Wachstum von Mikroorganismen begünstigt. Daher muß man zum mindesten nach dem Erkalten durch Schütteln gut mischen, damit das niedergeschlagene Wasser, das ja aus dem Sirup stammt, von ihm wieder aufgenommen wird.

Aus alledem ergibt sich, daß man am besten den Sirup in zuvor sterilisierte Flaschen abfüllt und dann nach Aufsetzen eines mit etwas Mull umhüllten Wattebausches in strömendem Wasserdampf nachsterilisiert. Nach dem Erkalten vertauscht man rasch den Wattebausch mit einem gut passenden, zuvor frisch ausgekochten Korkstopfen und überzieht diesen dann sofort mit Paraffin, durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffinum solidum. Nach etwa 12 bis 24 Stunden mischt man dann nochmals durch Umschütteln. Ist dieses Verfahren nicht ausführbar, so soll auch das folgende gute Ergebnisse zeitigen. Man füllt den recht heißen Saft in die sterilisierten Flaschen, und zwar bis zum Überlaufen und legt dann sofort einige Scheibchen Filtrierpapier auf, die sich mit dem Sirup vollsaugen müssen. Der binnen kurzem auskristallisierende Zucker soll dann einen völlig dichten Verschuß bilden.

Wie schon gesagt, gibt das Arzneibuch die besonderen Aufbewahrungsvorschriften nur

für eine Reihe von Sirupen, aber es besteht kein Grund, warum man nicht in der oben beschriebenen Weise bei sämtlichen heiß bereiteten Sirupen verfahren sollte.

Über die Verwendung von Konservierungsmitteln sagt das Arzneibuch nichts. Es läßt allerdings eine Reihe von Sirupen auf den Zusatz von Salizylsäure prüfen, deren Verwendung als Konservierungsmittel unstatthaft ist. Für die kalt durch Mischen zu bereitenden Sirupe wäre es jedenfalls recht erwünscht, wenn ein geeignetes Konservierungsmittel, wie z. B. Nipagin, zugelassen würde. Dieser Methyl ester der p-Oxybenzoesäure soll bezüglich Wirksamkeit und Unschädlichkeit allen Anforderungen entsprechen (Sabalitschka, Pharm. Z., H. 1927).

Der zur Herstellung der Sirupe verwendete Rohrzucker geht namentlich bei den Sirupen, die freie Säuren enthalten, — also insbesondere bei den Frucht sirupen — zum größten Teile in Invertzucker über. In manchen Jahren, in denen die Säurebildung in den Früchten zurückgeblieben ist, kann ein recht störendes Auskristallisieren von Zucker aus den Fruchtsäften beobachtet werden. Wiebelitz (Pharm. Z. 1927) empfiehlt für solche Fälle den Zusatz von etwas Zitronensäure, um die Inversion zu beschleunigen.

**Anwendung.** Sirupe kommen entweder nur als Geschmack verbessernde Mittel, oder entsprechend den den Heilanzeigen der in ihnen enthaltenden wirksamen Substanzen zur Anwendung, es sei daher jeweils auf die Ausgangsmittel verwiesen.

## Sirupus Althaeae — Eibischsirup.

Grob zerschnittene Eibischwurzel . . . . .	2 Teile
Weingeist . . . . .	1 Teil
Wasser . . . . .	45 Teile
Zucker . . . . .	63 Teile.

Die mit Wasser abgewaschene Eibischwurzel wird auf einem Filter mit dem Weingeist und den 45 Teilen Wasser übergossen und 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur in der Weise ausgezogen, daß die ablaufende Flüssigkeit wiederholt auf das Filter zurückgegossen wird. Aus 37 Teilen des auf diese Weise erhaltenen Auszugs wird mit dem Zucker der Sirup bereitet.

Eibischsirup ist gelblich und schleimig.

Eibischsirup ist heiß in dem Verbrauch angemessene Gefäße zu füllen und luftdicht verschlossen aufzubewahren.

*Die Wassermenge ist vermindert.*

Das Abwaschen der Eibischwurzel erfolgt zweckmäßig auf einem Durchschlage; nicht gewaschene Eibischwurzel gibt eine weniger klare Kolatur. Das Mazieren der Eibischwurzel hat mit kaltem Wasser zu geschehen. Bei Verwendung von warmem Wasser erhält man einen sehr schleimigen, fadenziehenden Sirup. — Da der Eibischsirup beim Kochen stark aufschäumt, so darf das Kochgefäß nur bis zur Hälfte angefüllt sein. Während des Kochens schäume man sorgfältig ab.

Will man einen völlig blanken Sirup, so ist die Filtration des Eibischauszuges über Talkum empfehlenswert.

## Sirupus Aurantii — Pomeranzensirup.

### Sirupus Aurantii Corticis.

Fein zerschnittene Pomeranzenschalen . . . . .	1 Teil
Weißwein . . . . .	9 Teile
Zucker . . . . .	12 Teile.

Die Pomeranzenschalen werden 2 Tage lang mit dem Weißwein bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln in einem verschlossenen Gefäß ausgezogen und hierauf ausgepreßt. Aus 8 Teilen der filtrierten Flüssigkeit wird mit dem Zucker der Sirup bereitet.

Pomeranzensirup ist gelblichbraun.

*An Stelle der „grob gepulverten“ Pomeranzenschale ist jetzt „fein zerschnittene“ zu verwenden.*

Durch den Ersatz des groben Pulvers durch fein zerschnittene Droge wird ein klarerer Sirup erhalten. In der deutschen Bezeichnung ist insofern eine Änderung hier eingetreten, als sie nicht mehr Pomeranzenschalsirup, sondern Pomeranzensirup lautet.

## Sirupus Cerasi — Kirschsirup.

### Sirupus Cerasorum.

Kirschsaft . . . . .	7 Teile
Zucker . . . . .	13 Teile

Frische, saure, schwarze Kirschen werden mit den Kernen zerstoßen und, lose bedeckt, bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umrühren so lange stehen gelassen, bis 10 ccm einer abfiltrierten Probe des Saftes sich mit 5 ccm Weingeist ohne Trübung mischen. Alsdann preßt man die Masse aus, läßt den Saft absetzen, filtriert und bereitet aus dem vollkommen klaren Saft mit dem Zucker den Sirup.

Kirschsirup ist dunkel-purpurrot.

Werden 50 ccm Kirschsirup mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Äther und Petroläther ausgeschüttelt, so darf der beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Schicht verbleibende Rückstand mit verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 99) feine violette Färbung geben (Salzylsäure). 10 ccm Kirschsirup werden mit 10 ccm Wasser versetzt und durch Kochen mit medizinischer Kohle entfärbt. Wird 1 ccm des wasserhellen Filtrats mit 2 Tropfen rauchender Salzsäure versetzt, gut umgeschüttelt und mit 10 ccm absolutem Alkohol gemischt, so darf die Mischung nicht milchig getrübt werden (Stärkeisirup).

Werden 20 ccm Kirschsirup mit 60 ccm Wasser und 0,5 g Kaliumbifulfat versetzt und darauf mit einem etwa 15 cm langen Faden aus weißer, entfetteter Wolle in einer Porzellanschale eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbad erhitzt, so darf der Wollfaden nach dem Auswaschen mit Wasser nur schwach rötlich gefärbt sein. Beim Befeuchten mit Ammoniakflüssigkeit muß sich der Faden grünlich färben; eine Rotfärbung darf nicht bestehen bleiben (Teerfarbstoffe).

Die Prüfung auf Teerfarbstoffe ist abgeändert.

**Darstellung.** Der gemeine Sauerkirschenbaum, *Prunus cerasus* Linné, var. *β-austera* Ehrh. (*Rosaceae-Prunaeae*) liefert die sauren schwarzen Kirschen, Weichseln, Morellen. Gegen Mitte des Monats Juli werden die reifen sauren Kirschen eingesammelt. Sie geben durch Pressen 55—60 Prozent eines sauren purpurroten, durch Alkalien grün werdenden Saftes.

Der Saft enthält freie Äpfelsäure, Zitronensäure, Pektinstoffe, Kalziumsalze. Die Samenkernchen enthalten Amygdalin, Emulsin, Eiweiß, Kalziumphosphat.

Behufs Verarbeitung auf Kirschsirup sollen die sauren Kirschen samt den Samenkernen zerstampft werden. Dies läßt sich sehr leicht durch Zerquetschen mittels eines Quetschwalzwerkes, wie es die Destillateure anwenden, ausführen, für kleinere Mengen genügen die im Handel erhältlichen Fruchtpressen „Tutti-Frutti“ vollständig. Das Zerstampfen im steinernen Mörser mit hölzerner Keule (ein eiserner darf nicht angewendet werden) ist wegen des Spritzens des Saftes eine recht unangenehme Arbeit. Man umgeht sie, wenn man die Kirschen in ihrem Fruchtfleische zerdrückt, durch einen verzinnten Durchschlag reibt und die zurückbleibenden Kerne besonders zerquetscht. Die Kirschkerne enthalten kleine Mengen Amygdalin; durch dessen Spaltung Benzaldehydzyanhydrin entsteht.

Der käufliche, mit 5—6 Prozent Weingeist versetzte Kirschsaft darf nicht zur Darstellung des Sirups Verwendung finden. Das Kochen des Sirups geschieht in einem blanken kupfernen (nicht in einem verzinnten oder zinnernen) Kessel. Der Kirschsirup hält sich fast zwei Jahre gut, doch empfiehlt es sich, alljährlich einen neuen Vorrat zu kochen. Bei sehr langer Aufbewahrung geht er bei starker Konzentration unter gänzlicher Überführung des Rohrzuckers in Invertzucker in eine starre kristallinische Masse über.

Im übrigen gilt für die Herstellung und Prüfung das bei Sirupus Rubi Idaei Gesagte. Zum Nachweis der aus den Kernen stammenden Blausäure werden von 50—100 g Sirup 5—10 ccm Flüssigkeit abdestilliert, zu dem Destillat 2 Tropfen Guajakholztinktur und 1 Tropfen einer 1/2-prozentigen Kupfersulfatlösung zugesetzt. Nach Zusatz von 1 ccm Chloroform wird umgeschüttelt; bei Gegenwart von Blausäure färbt sich das Chloroform blau. Guajakholztinktur wird durch Mazeration von Guajakholz und 50prozentigen Alkohol im Verhältnis von 1 + 5 während einer Stunde gewonnen.

Zu dieser Prüfung ist zu bemerken, daß ein Zusatz von verdünnter Blausäure oder von künstlichem Bittermandelwasser zum Saft die Mitverarbeitung der Kerne vortäuschen kann.

**Sirupus Cinnamomi — Zimtsirup.**

Fein zerschnittener Ceylonzimt . . . . .	2 Teile
Weingeist . . . . .	1 Teil
Wasser . . . . .	10 Teile
Zucker. . . . .	12 Teile

Der Ceylonzimt wird 2 Tage lang mit dem Weingeist und dem Wasser bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln in einem verschlossenen Gefäß ausgezogen und hierauf ausgepreßt. Aus 8 Teilen der filtrierten Flüssigkeit wird mit dem Zucker der Sirup bereitet.

Zimtsirup ist rötlichbraun.

An Stelle von grob gepulvertem wird fein zerschnittener Ceylonzimt verwendet und an Stelle von Zimtwasser Weingeist und Wasser.

**Sirupus Ferri jodati — Jodeisensirup.****Sirupus Ferri jodati P. I.**

Gehalt annähernd 5 Prozent Eisenjodür ( $\text{FeJ}_2$ , Mol.-Gew. 309,68) entsprechend annähernd 4,1 Prozent Jod.

Gepulvertes Eisen . . . . .	12 Teile
Jod . . . . .	41 Teile
Wasser . . . . .	50 Teile
Zitronensäure . . . . .	1 Teil
Zuckersirup . . . . .	850 Teile.

Das Eisen wird in einem Glaskolben mit dem Wasser übergossen und in das Gemisch das Jod unter fortwährendem Umschwenken, nötigenfalls unter Kühlung, nach und nach eingetragen. Die entstandene grünliche Lösung wird durch ein kleines Filter in den kalten Zuckersirup, in dem vorher die Zitronensäure gelöst wurde, filtriert. Durch Nachwaschen des Filters mit Wasser wird das Gewicht des Sirups auf 1000 Teile gebracht.

Jodeisensirup ist farblos oder hellgrünlich.

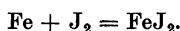
Nach längerem Aufbewahren darf Jodeisensirup höchstens schwach gelblich gefärbt sein. 1 g Jodeisensirup wird mit etwa 50 g Wasser verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung in geringem Überschuß gefällt. Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wird mit 5 cem Ammoniakflüssigkeit kräftig durchgeschüttelt; das Filtrat darf beim Übersättigen mit Salpetersäure höchstens eine schwach weißliche Trübung zeigen (Salzsäure, Bromwasserstoffsäure).

Gehaltsbestimmung. Etwa 5 g Jodeisensirup werden in eine etwa 200 cem fassende Glasstöpselflasche mit der Vorsicht gebracht, daß der Hals und die Wandungen der Flasche davon nicht benetzt werden; das Gewicht des Sirups wird genau festgestellt. Sodann fügt man 4 g Eisenchloridlösung hinzu, mischt durch sanftes Umschwenken und läßt das Gemisch 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang gut verschlossen stehen. Hierauf verdünnt man mit 100 cem Wasser, fügt 10 cem Phosphorsäure und nach dem Umschwenken 1 g Kaliumjodid hinzu und titriert sogleich mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthio-sulfatlösung. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes dürfen für je 5 g Jodeisensirup nicht weniger als 15,8 und nicht mehr als 16,2 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthio-sulfatlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 4,01 bis 4,11 Prozent Jod entspricht (1 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthio-sulfatlösung = 0,012692 g Jod, Stärkelösung als Indikator).

Jodeisensirup ist in kleine, dem Verbrauch angemessene Gefäße zu füllen und an einem möglichst hellen Orte aufzubewahren.

Es ist nunmehr Zusatz von 0,1 Prozent Zitronensäure vorgeschrieben. Die Beschreibung der Herstellung ist verbessert. Die Aufbewahrungsvorschrift ist neu aufgenommen.

Die Bereitung der Eisenjodürlösung erfolgt in der vom Arzneibuch eingehend beschriebenen Weise. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

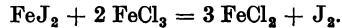


Durch den Zusatz von Zitronensäure ist es nunmehr möglich, einen Sirup herzustellen, der nicht nur bei der Aufbewahrung im Lichte und in ganz gefüllter verschlossener Flasche, sondern auch in der Hand des Patienten haltbar ist.

Die Zitronensäure wirkt in der Weise, daß sie einen Teil des Rohrzuckers invertiert, und die so entstandene Glukose reduziert sich bildende Ferrisalze. Damit ist einer Forderung der Praxis nunmehr hinreichend Rechnung getragen. Eschenbrenner (Pharm. Ztg. 1927) bemerkt zu der

Herstellungsvorschrift, daß er mit 41 Teilen Jod keinen Sirup mit 4,01 Prozent Jod erhalten konnte, hingegen entsprach der Gehalt der Arzneibuchforderung bei Anwendung von 42 Teilen Jod.

Die **Gehaltsbestimmung** gründet sich auf ein von Rupp und Schirmer (Apoth.-Ztg. 1909, S. 160) ausgearbeitetes Verfahren, nach dem zunächst aus Eisenjodür durch Eisenchlorid Jod in Freiheit gesetzt wird



Damit nun bei der Titration des Jodes ein Überschuß von Eisenchlorid nicht stört, so wird dieses durch Zusatz von Phosphorsäure zu Phosphat umgesetzt, das auf Jodide nicht zersetzend einwirkt. Nach Zusatz der Phosphorsäure enthält das Reaktionsgemisch außer Jod keine gefärbten Substanzen, so daß der Farbumschlag bei der jodometrischen Bestimmung scharf beobachtet werden kann. Man beachte die Reihenfolge der Zusätze und die im Arzneibuch angegebenen Zeiten, und man führe die Titration **sofort** nach der Verdünnung aus. Das zur Verdünnung vorgeschriebene Wasser sollte möglichst luftsaurestofffrei sein. Man erreicht das, indem man es kurz vor der Verwendung auskocht und dann rasch abkühlt, für sehr genaue Bestimmungen sollte man im Kohlensäurestrome erkalten lassen. Sauerstoffhaltiges Wasser bedingt durch Oxydation von etwas Jodkalium zu Jod leicht einen Überwert, der sich besonders dann bemerkbar macht, wenn nicht sofort titriert wird.

## Sirupus Ferri oxydati — Eisenzuckersirup.

Gehalt 0,9 bis 1 Prozent Eisen (Fe, Atom-Gew. 55,84).	
Eisenchloridlösung . . . . .	100 Teile
Wasser . . . . .	nach Bedarf
Natriumcarbonat . . . . .	70 Teile
Zucker . . . . .	400 Teile
Kaliumtartrat . . . . .	5 Teile
Vanillin . . . . .	0,02 Teile
Aromatische Tinktur . . . . .	2 Teile
Pomeranzentinktur . . . . .	8 Teile
Zimtinktur . . . . .	2 Teile
Essigäther . . . . .	8 Tropfen.

Die Eisenchloridlösung wird mit 2500 Teilen Wasser verdünnt und nach und nach unter Umrühren mit der filtrierten Lösung des Natriumcarbonats in 1500 Teilen Wasser derart versetzt, daß bis nahe zum Ende der Fällung vor jedem neuen Zusatz die Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags abgewartet wird. Den Niederschlag läßt man dann absetzen, zieht die überstehende, klare und farblose Flüssigkeit soweit als möglich ab, sammelt den Niederschlag auf einem leinenen Spitzbeutel und läßt über Nacht abtropfen. Der Niederschlag wird mit einem Holzpatel abgestreift, mit dem Zucker und dem Kaliumtartrat versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die halb erkaltete Lösung wird sodann mit einer Lösung des Vanillins in den Tinkturen und dem Essigäther versetzt und mit Wasser auf 1000 Teile gebracht.

Eisenzuckersirup ist dunkelrotbraun.

**Gehaltsbestimmung.** Etwa 3 g Eisenzuckersirup werden genau gewogen und mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zum vollständigen Verschwinden der rotbraunen Farbe erwärmt. Nach dem Erkalten der Lösung setzt man halbprozentige Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen, kurze Zeit bestehen bleibenden Rötung hinzu. Nach wiederingetretener Entfärbung setzt man 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt 1 Stunde lang in einem verschlossenen Glase stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes müssen für je 3 g Eisenzuckersirup 4,83 bis 5,37 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiojulfatlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 0,9 bis 1 Prozent Eisen entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiojulfatlösung = 0,005584 g Eisen, Stärkelösung als Indikator).

*Die Herstellungsvorschrift ist abgeändert, eine Gehaltsbestimmung neu aufgenommen.*

**Bereitung.** Die Herstellungsvorschrift ist der für Ferrum oxydatum cum saccharo gegebenen angepaßt, doch wird aus viel stärker verdünnter Lösung gefällt. Das Arzneibuch legt bei dem Eisenzuckersirup keinen Wert darauf, daß der Eisenniederschlag ausgewaschen wird, was bei Eisenzucker sehr sorgsam ausgeführt werden muß. Während bei Eisenzucker durch Natronlaugezusatz gelöst wird, wird hier Kaliumtartrat verwendet.

**Gehaltsbestimmung.** Sie ist in genau derselben Weise wie bei Eisenzucker auszuführen.

## Sirupus Ipecacuanhae — Brechwurzelisirup.

### Sirupus Ipecacuanhae P. I.

Brechwurzelstinctur . . . . .	1 Teil
Zuckerisirup . . . . .	9 Teile.

werden gemischt.

Brechwurzelisirup ist gelblich.

Unverändert.

## Sirupus Kalii sulfoguajacolicum — Sulfoguajacolisirup.

Guajacol-sulfosaures Kalium . . . . .	6 Teile
Zuckerisirup . . . . .	86 Teile
Pomeranzenschalenflüßigkeits-Extrakt . . . . .	3 Teile
Weingeist . . . . .	5 Teile.

Das guajacol-sulfosaure Kalium wird in dem Zuckerisirup unter Erwärmen gelöst und die Lösung nach Zusatz des Pomeranzenschalenflüßigkeits-Extraktes und des Weingeistes filtriert.

Sulfoguajacolisirup ist gelbbraun.

Neu aufgenommen.

Bei der Herstellung dieses Sirups sind verschiedene Punkte zu beachten, wenn ein haltbares Präparat erhalten werden soll. Kalium sulfoguajacolicum (siehe diesen Artikel Bd. I, S. 840) ist ein Gemisch verschiedener Salze, deren Löslichkeit in Wasser verschieden groß ist. Die Mehrzahl der Sulfoguajacolsirupvorschriften, z. B. auch die des Ergänzungsbuches zum Deutschen Arzneibuch, 4. Ausgabe, schreibt einen Gehalt von 7 Prozent Kalium sulfoguajacolicum vor. Da dieser Gehalt ziemlich nahe an der Grenze der Löslichkeit dieses Salzes liegt, hat das Arzneibuch den Gehalt auf 6 Prozent festgelegt, wodurch die arzneiliche Wirkung nicht beeinträchtigt wird. Die Verwendung sogenannter „leichtlöslicher“ Kaliumsulfoguajacolate, wie sie im Handel angeboten werden, ist unzulässig, da die Zusammensetzung dieser Salze anderer Art ist als die des officinellen. Die Klarstellung dieser Verhältnisse ist von Rupp und von Brixen (Arch. Pharm. 1926) erfolgt. Diese Autoren haben ferner auch nachgewiesen, daß die Qualität des Pomeranzenschalenflüßigkeits-Extraktes von ausschlaggebender Bedeutung für die Haltbarkeit des Sirups insofern ist, als im Handel oft Extrakte mit sehr hohem Säuregehalt angetroffen werden (siehe hierzu den Artikel Extractum Aurantii fluidum). Solche sauren Extrakte führen aber den aus Dikaliumsalz bestehenden Teil des Kaliumsulfoguajacolat in das schwerer lösliche Monokaliumsalz über bzw. scheiden die noch schwerer lösliche freie Säure ab. Ein nach der Arzneibuchvorschrift selbst hergestelltes Pomeranzenschalenflüßigkeits-Extrakt dürfte niemals unangemessen hohe Säuremengen enthalten.

## Sirupus Liquiritiae — Süßholzwurzelisirup.

Fein zerschnittenes Süßholz . . . . .	4 Teile
Ammoniakflüßigkeit . . . . .	1 Teil
Wasser . . . . .	20 Teile
Weingeist . . . . .	2 Teile
Zuckerisirup . . . . .	nach Bedarf.

Das Süßholz wird mit der Ammoniakflüßigkeit und dem Wasser 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln in einem verschlossenen Gefäß ausgezogen und alsdann ausgepreßt; die abgepreßte Flüssigkeit wird im Wasserbad auf 2 Teile eingedampft. Der Rückstand wird mit dem Weingeist versetzt, die Mischung nach dem Absetzen filtriert und das Filtrat durch Zusatz von Zuckerisirup auf 20 Teile gebracht.

Süßholzwurzelisirup ist braun.

An Stelle von grob gepulvertem wird jetzt fein zerschnittenes Süßholz vorgeschrieben, sonst unverändert.

Während das Glyzyrrhizin in kaltem Wasser schwer löslich ist, löst sich das neutrale Ammonium-Glyzyrrhizinat leicht in Wasser. Daher hat der Zusatz von Ammoniak den Zweck, daß in der Süßholzwurzel enthaltene Glyzyrrhizin in die Form von leicht löslichem neutralen

Glyzyrrhizinat zu bringen. Das im Überschuß vorhandene Ammoniak verflüchtigt sich beim Abdampfen des Auszuges. Die Operation hat im Wasserbade zu erfolgen, damit das neutrale Ammoniumsalz der Glyzyrrhizinsäure nicht zersetzt und das schwer lösliche saure Salz abgeschieden wird. Die Arbeit des Eindampfens kann auch vorteilhaft in der Vakuumapparatur ausgeführt werden, zumal ja die Koagulation von Eiweiß später durch Weingeistzusatz erfolgt. Zeigen sich während des Eindampfens Flocken, so kann man diese durch Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit wieder in Lösung bringen. Der Zusatz von Weingeist zu der eingedampften Flüssigkeit erfolgt, um die trübenden Bestandteile (Schleim, Eiweiß) auszufällen.

### Sirupus Mannae — Mannasirup.

Manna . . . . .	10 Teile
Weingeist . . . . .	2 Teile
Wasser . . . . .	33 Teile
Zucker. . . . .	55 Teile.

Die Manna wird in dem Wasser gelöst und der Weingeist hinzugefügt. Aus der filtrierten Lösung wird mit dem Zucker der Sirup bereitet.

Mannasirup ist gelblich.

Mannasirup ist heiß in kleine, dem Verbrauch angemessene Gefäße einzufüllen und luftdicht verschlossen aufzubewahren.

*Sachlich unverändert, die Aufbewahrungsvorschrift ist neu aufgenommen.*

### Sirupus Menthae piperitae — Pfefferminzsirup.

Fein zerschnittene Pfefferminzblätter . . . .	2 Teile
Weingeist . . . . .	1 Teil
Wasser . . . . .	10 Teile
Zucker. . . . .	13 Teile.

Die Pfefferminzblätter werden mit dem Weingeist befeuchtet, mit dem Wasser 1 Tag lang bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln in einem verschlossenen Gefäß ausgezogen und hierauf ausgepreßt. Aus 7 Teilen der filtrierten Flüssigkeit wird mit dem Zucker der Sirup bereitet.

Pfefferminzsirup ist grünlichbraun.

Pfefferminzsirup ist heiß in kleine, dem Verbrauch angemessene Gefäße zu füllen und luftdicht verschlossen aufzubewahren.

*An Stelle von grob gepulvertem werden fein zerschnittene Pfefferminzblätter verwendet, die Aufbewahrungsvorschrift ist neu aufgenommen.*

### Sirupus Rhamni catharticae — Kreuzdornbeerirup.

Kreuzdornbeerjast . . . . .	7 Teile
Zucker. . . . .	13 Teile.

Frische Kreuzdornbeeren werden zerstoßen und, lose bedeckt, bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umrühren so lange stehengelassen, bis 10 ccm einer abfiltrierten Probe des Saftes sich mit 5 ccm Weingeist ohne Trübung mischen. Alsdann preßt man die Masse aus, läßt den Saft absetzen, filtriert und bereitet aus dem vollkommen klaren Saft mit dem Zucker den Sirup.

Kreuzdornbeerirup ist violettrot.

*Sachlich unverändert.*

Ende September und Anfang Oktober gibt es reife Kreuzdornbeeren. Sie werden zerquetscht und, wie unter Sirupus Cerasorum angegeben ist, der Gärung überlassen. Der ausgepreßte, von den Pektinstoffen befreite Saft wird nach 2tägigem Stehenlassen filtriert. 100 T. Beeren geben 110—120 T. eines bitterlich schmeckenden, rotvioletten Sirups.

Die Farbe des Sirups wird durch Säuren in Rot, durch Alkalien in Grün übergeführt.

Die Kreuzdornbeeren, Fructus Rhamni catharticae, sind nicht mehr officinell, ihr wirksamer Bestandteil ist Oxymethylantrachinon (Emodin).



**Sirupus Rhei — Rhabarbersirup.**

In Scheiben zerschnittener Rhabarber . . .	10 Teile
Kaliumkarbonat . . . . .	1 Teil
Wasser . . . . .	80 Teile
Zimtwasser . . . . .	20 Teile
Zucker . . . . .	120 Teile.

Der Rhabarber und das Kaliumkarbonat werden mit dem Wasser übergossen und 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umrühren stehengelassen. Die durch Abseihen gewonnene Flüssigkeit wird bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt. Aus 60 Teilen der nach dem Erkalten filtrierten Flüssigkeit und dem Zimtwasser wird mit dem Zucker der Sirup bereitet.

Rhabarbersirup ist braunrot.

Rhabarbersirup ist heiß in kleine, dem Verbrauch angemessene Gefäße zu füllen und luftdicht verschlossen aufzubewahren.

*An Stelle von mittelfein zerschnittenem wird in Scheiben zerschnittener Rhabarber angewendet. Die Gewinnung des Auszuges geschieht jetzt ohne Pressen. Die Aufbewahrungsvorschrift ist neu aufgenommen.*

Durch Verwendung von Rhabarber in Scheiben und durch Abseihen ohne Auspressen wird leichter ein völlig klarer Auszug erhalten. Da es vorkommen kann, daß ohne Pressen nur weniger als 60 Teile Auszug erhalten werden, so empfiehlt es sich, sofort nach dem Abseihen das Gewicht der ablaufenden Flüssigkeit festzustellen und, falls erforderlich, mit etwas Wasser die auf dem Sehtuch befindliche Droge nachzuwaschen. Das Aufkochen des Auszuges vor der Filtration ist zur Koagulation von Eiweißstoffen erforderlich.

Rhabarbersirup steigt beim Kochen leicht über. Beim Kochen dieses Sirups ist sorgfältig abzuschäumen.

**Sirupus Rubi Idaei — Himbeersirup.**

Himbeersaft . . . . .	7 Teile
Zucker. . . . .	13 Teile.

Frische rote Himbeeren werden zerdrückt und, lose bedeckt, bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umrühren so lange stehengelassen, bis 10 ccm einer abfiltrierten Probe des Saftes sich mit 5 ccm Weingeist ohne Trübung mischen. Alsdann preßt man die Masse aus, läßt den Saft absetzen, filtriert und bereitet aus dem vollkommen klaren Saft mit dem Zucker den Sirup.

Himbeersirup ist rot.

Werden 50 ccm Himbeersirup mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Äther und Petroläther ausgeschüttelt, so darf der beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Schicht verbleibende Rückstand mit verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 99) feine violette Färbung geben (Salzylsäure). 10 ccm Himbeersirup werden mit 10 ccm Wasser versetzt und durch Kochen mit medizinischer Kohle entfärbt. Wird 1 ccm des wasserhellen Filtrats mit 2 Tropfen rauchender Salzsäure versetzt, gut umgeschüttelt und mit 10 ccm absolutem Alkohol gemischt, so darf die Mischung nicht milchig getrübt werden (Stärkejirup).

Werden 20 ccm Himbeersirup mit 60 ccm Wasser und 0,5 g Kaliumbisulfat versetzt und darauf mit einem etwa 15 cm langen Faden aus weißer, entfetteter Wolle in einer Porzellanschale eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbad erhitzt, so darf der Wollfaden nach dem Auswaschen mit Wasser nur schwach rötlich gefärbt sein. Beim Befeuchten mit Ammoniaqlösung muß sich der Faden grünlich färben; eine Rotfärbung darf nicht bestehen bleiben (Teerfarbstoffe).

*Die Prüfungsvorschrift auf Teerfarbstoffe ist geändert, sonst unverändert.*

**Darstellung.** Die Vorschrift ist unverändert aus dem Arzneibuch 5 übernommen.

Wenn es sich um die Herstellung kleinerer Mengen des Sirups handelt, ist zu der Vorschrift nichts zu bemerken; für die Verarbeitung größerer Mengen von Himbeeren empfiehlt es sich, von vornherein die Gärung durch Zusatz von etwa 2 Prozent Zucker zu unterstützen, nach 2 Tagen bereits abzupressen, mit dem Saft Glasballons zu  $\frac{3}{4}$  des Rauminhalts zu füllen und diese mit lose aufgesetztem Spund bei 20—25° bis zur Beendigung der Gärung stehen zu lassen.

Durch den Zuckerzusatz wird eine schnellere Gärung, reichlichere Alkoholbildung, bessere Fällung der Eiweißstoffe und leichtere Filtrierbarkeit des Saftes erzielt; außerdem wird durch die Beschränkung des Luftzutritts die Gefahr des Mißfarbigwerdens des Saftes vermieden.

Vor der Filtration läßt man absitzen und bringt den Satz getrennt aufs Filter.

Ein Zusatz von etwas Talkum trägt zur Erzielung eines blanken Filtrats wesentlich bei, die Auswahl eines geeigneten Filtrierpapiers ist zur Abkürzung der Filtration von Wichtigkeit.

Im Großbetriebe sind andere, rascher arbeitende Filtriervorrichtungen erforderlich, die jedoch für die Filtration im kleinen nicht anwendbar sind.

**Verfälschungen.** Von Verfälschungen des Himbeersaftes kommen nach den bisherigen Erfahrungen folgende in Betracht:

1. Zusatz von Wasser (Nachpresse).
2. „ „ Konservierungsmitteln.
3. „ „ Kirschsafft.
4. „ „ Stärkesirup.
5. „ „ Teerfarbstoffen.

Das Arzneibuch nimmt auf die Verfälschung mit Nachpresse und Kirschsafft keine Rücksicht, und zwar wohl aus folgenden Gründen:

Für den Nachweis der Wässerung würde die Bestimmung der Mineralstoffe und der Alkalität der Asche heranzuziehen sein.

Da nun nicht alle Himbeersäfte in demselben Verhältnis eingekocht sind, so würde eine Extraktbestimmung nötig sein, um Vergleiche zwischen der Asche und dem ursprünglichen Fruchtsafft ziehen zu können. Das Verfahren würde sich sehr umständlich gestalten, dazu kommt, daß auch schon die Fruchtsäfte verschiedener Jahrgänge in ihrer Beschaffenheit oft erheblich voneinander abweichen, und bestimmte Normalzahlen sich gar nicht aufstellen lassen würden.

Was den Nachweis einer Färbung mit Kirschsafft anlangt, so hat sich durch Nachprüfung erwiesen, daß die Beurteilung der Farbe des Filtrats von der Fällung des Saftes mit Bleiessig keinen praktischen Wert hat, da auch Himbeersafft ein schwach gefärbtes Filtrat gibt.

Will man den Nachweis einer Kirschsafftärbung dadurch führen, daß man das Destillat des Saftes nach Langkopf (Z. H. 1900) auf Blausäure mit Guajakholzinkturst prüft, so ist Voraussetzung, daß bei der Herstellung des zur Auffärbung benutzen Kirschsafftes auch die Kerne mit zerquetscht worden sind, sonst enthält der Kirschsafft auch keine Blausäure. Die Prüfung ist in folgender Weise auszuführen. Man destilliert aus 50 ccm Sirup einige Kubikzentimeter ab. 2—3 ccm des Destillates mischt man mit 5 ccm einer Kupfersulfatlösung (1:10000) und mit 2 ccm Weingeist und fügt 1—2 Tropfen frischer alkoholischer Guajakharzinkturst (1:25) hinzu. Blaufärbung beweist die Anwesenheit von Blausäure, also Kirschsafft. Negativer Ausfall ist aus den oben angegebenen Gründen nicht für Abwesenheit von Kirschsafft beweisend.

**Prüfungen.** Zu dem vom Arzneibuch aufgenommenen Prüfungen ist zu bemerken daß Salizylsäure in Spuren als natürlicher Bestandteil der Himbeeren aufgefunden wurde, es dürfen daher nicht mehr als 50 g Saft für die Prüfung verbraucht werden. Auf andere Konservierungsmittel läßt das Arzneibuch nicht prüfen, als solche kommen in Frage: Ameisensäure, auf die im Wasserdampfdestillat mit Silbernitrat (Reduktion) zu prüfen wäre, Benzoesäure, die im Ätherextrakt als Diamidobenzoessäure (Nitrieren mit  $\text{KNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Reduktion mit  $\text{NH}_3$  und Hydroxylaminchlorhydrat) nachgewiesen wird, sowie Flußsäure, die mit Kalkmilch als Kalziumfluorid gefällt und im Glührückstand des Niederschlags an der Anätzung von Glas erkannt wird, wenn der Glührückstand in einem Platintiegel, der mit einer angefeuchteten Glasplatte bedeckt ist, mit Schwefelsäure erwärmt wird.

Die bisherige Prüfung auf Teerfarbstoff mit Amylalkohol hat zu zahlreichen Fehlanalysen Anlaß gegeben. Sie ist jetzt durch die Wollfadenprobe ersetzt, die eindeutiger Resultate liefert. Stärkesirup verrät sich durch eine Trübung mit Alkohol.

Gartenhimbeeren geben einen dunkleren Saft und größere Ausbeute als Waldhimbeeren, das Aroma der fertigen Sirupe, das sich erst allmählich entwickelt, ist gleichwertig.

## Sirupus Senegae — Senegasirup.

Grob gepulverte Senegawurzel . . . . .	1 Teil
Weingeist . . . . .	1 Teil
Wasser . . . . .	9 Teile
Zuder. . . . .	12 Teile.

Die Senegawurzel wird 2 Tage lang mit dem Weingeist und dem Wasser bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln in einem verschlossenen Gefäß ausgezogen und hierauf ausgepreßt. Aus 8 Teilen der filtrierten Flüssigkeit werden mit dem Zuder 20 Teile Sirup bereitet.

Senegasirup ist gelblich.

Senegasirup ist heiß in kleine, dem Verbrauch angemessene Gefäße zu füllen und luftdicht verschlossen aufzubewahren.

*Sachlich unverändert, neu aufgenommen ist die Aufbewahrungsvorschrift.*

Senegasirup ist der einzige Sirup, der noch aus grob gepulverter Droge hergestellt wird.

### Sirupus Sennae — Sennasirup.

Mittelfein zerschnittene Senneblätter . . . . .	10 Teile
Zerquetschter Fenchel . . . . .	1 Teil
Weingeist . . . . .	5 Teile
Wasser . . . . .	60 Teile
Zucker . . . . .	65 Teile.

Die Senneblätter und der Fenchel werden mit dem Weingeist befeuchtet, mit dem Wasser 1 Tag lang bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln in einem verschlossenen Gefäß ausgezogen und alsdann ohne Pressung abgeseiht. Der Auszug wird bis zum einmaligen Auflocken erhitzt und in einem bedeckten Gefäße zum Erkalten stehengelassen. Aus 35 Teilen der filtrierten Flüssigkeit wird mit dem Zucker der Sirup bereitet.

Sennasirup ist braun.

Sennasirup ist heiß in kleine, dem Verbrauch angemessene Gefäße zu füllen und luftdicht verschlossen aufzubewahren.

Wird Sennasirup mit Manna verlangt, so ist eine Mischung aus gleichen Teilen Senna- und Mannasirup abzugeben.

*Sachlich unverändert, neu aufgenommen ist die Aufbewahrungsvorschrift.*

Wiebelitz teilt bezüglich der Herstellungsvorschrift mit (Pharm. Ztg. 1927), daß es nicht möglich sei, aus den angegebenen Gewichtsmengen und ohne Pressung 35 Teile Filtrat zu erhalten. Man muß dann durch Nachwaschen mit Wasser die Flüssigkeitsmenge auf das richtige Gewicht bringen.

### Sirupus simplex — Zuckersirup.

Syn.: Weißer Sirup.

Zucker . . . . .	3 Teile
Wasser . . . . .	2 Teile.

Aus dem Zucker und dem Wasser wird der Sirup bereitet und heiß filtriert.

Zuckersirup darf sich nach Zusatz einer gleichen Raummenge Weingeist nicht trüben (Stärke-sirup). Wird eine Mischung von 0,5 g Zuckersirup, 5 ccm Wasser und 5 ccm alkalischer Kupfer-tartratlösung bis zum einmaligen Auflocken erhitzt, so darf nicht sofort eine gelbe oder rötliche Ausscheidung erfolgen (reduzierende Zucker).

Zuckersirup ist heiß in dem Verbrauch angemessene Gefäße zu füllen und luftdicht verschlossen aufzubewahren.

*Neu aufgenommen wurde die Aufbewahrungsvorschrift.*

Zur Bereitung dieses Sirups wähle man entweder einen sehr reinen Kristallzucker oder „ungeblaute Raffinade in Hutform“. Im Handel wird eine sog. flüssige Raffinade angepriesen, die 80 Prozent Invertzucker enthält. Dieses Produkt liefert durch Verdünnen mit Wasser kein dem Sirupus simplex gleiches Präparat.

Das Arzneibuch läßt auf Substitution durch ein derartiges Produkt prüfen.

### Sirupus Thymi compositus — Thymian-Hustensaft.

Thymianflüßigkeits-Extrakt . . . . .	150 Teile
Ammoniakflüßigkeit . . . . .	3 Teile
Kaliumbromid . . . . .	6 Teile
Natriumbromid . . . . .	6 Teile
Ammoniumbromid . . . . .	3 Teile
Zuckersirup . . . . .	832 Teile.

Das Thymianflüßigertrakt und die Ammoniakflüssigkeit werden gemischt; die Mischung wird mehrere Tage lang beiseitegestellt. Dann wird filtriert und die Lösung der Salze in dem Zucker-sirup hinzugefügt.

Thymian-Süßensaft ist klar, dunkelbraun; er riecht und schmeckt kräftig nach Thymian.  
*Neu aufgenommen.*

## Solutio Natrii chlorati physiologica Physiologische Kochsalzlösung.

Natriumchlorid . . . . . 9 Teile.  
Wasser . . . . . 991 Teile.

Das Natriumchlorid wird in dem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und im Dampftopf sterilisiert. Physiologische Kochsalzlösung darf nur keimfrei, völlig klar, insbesondere auch frei von Schwebestoffen, die meist aus dem Glase stammen, abgegeben werden.

**Allgemeines.** Sämtliche Zellen des tierischen und menschlichen Organismus sind von einer Flüssigkeit durchtränkt, die dieselben anorganischen Salze enthält wie die Blutflüssigkeit, das Blutserum. In vielen Zellen ist auch die Konzentration dieser Salze die gleiche wie im Blutserum, alle Zellen aber befinden sich im osmotischen Gleichgewichte mit diesem; sowie im Blute der Gehalt an den Salzen oder an einem von diesen sich ändert, wird dieses Gleichgewicht gestört: Ist im Blute zu viel Salz vorhanden, so tritt Wasser aus den Geweben ins Blut hinüber (zum Teil auch Salz in die Gewebe), und wenn umgekehrt im Serum die Konzentration gesunken, der Wassergehalt erhöht ist, so besteht das Bestreben, Salz aus den Geweben anzuziehen bzw. Wasser an diese abzugeben. Außerdem bestehen Gesetzmäßigkeit noch in zwei weiteren Punkten, dem Kolloidgehalt der Körperflüssigkeiten und ihrer Reaktion, so daß auch bezüglich ihrer zwischen Zellinhalt und Blut bestimmte Gleichgewichtsverhältnisse vorhanden sind. Mit jeder Störung des Gleichgewichtes, sei es bezüglich Zusammensetzung, sei es bezüglich osmotischem Druck oder Reaktion ist nun eine Änderung der Zellfunktionen verknüpft, die zur ausgleichenden Tätigkeit der Regulationsorgane führt. Hierdurch wird im allgemeinen eine Schädigung des Organismus verhütet; es können aber unter Umständen doch schwere Störungen durch Einbringung von gegenüber Blutserum sehr differenter Flüssigkeiten in den Kreislauf entstehen. Würde man beispielsweise destilliertes Wasser in größerer Menge intravenös einspritzen etwa zu dem Zwecke, um einen größeren Blutverlust auszugleichen, so würden vor allem die roten Blutkörperchen schwer geschädigt werden; es käme zu einer partiellen Hämolyse (Austritt des Blutfarbstoffes aus den Blutkörperchen in das Serum und Auflösung der Körperchen). Es käme aber darüber hinaus zu einer bedrohlichen Allgemeinschädigung, denn es würden den Körpergeweben große Salz-mengen entzogen werden, die Reaktion würde eine Veränderung erfahren und der Kolloidgehalt der Wasser-Blutmischung würde stark verändert sein. Es würde sich also ein richtiger Vergiftungszustand einstellen. Für solche Zwecke braucht man daher eine Lösung, die nicht nur osmotisch, also nicht nur bezüglich ihrer Elektrolytkonzentration, sondern in jeder Beziehung dem Blutserum möglichst nahe kommt. Am besten entspräche dieser Forderung natürlich das Blutserum selbst. Aber einerseits differieren die einzelnen Tiersera, die ja praktisch allein in Frage kommen, in ihrem Salzgehalt, wenn auch nicht sehr erheblich, voneinander, andererseits sind die im Serum der verschiedenen Arten enthaltenen Eiweißstoffe weitgehend verschieden; gut getragen wird nur das Serum der gleichen Spezies. Man versuchte daher künstliche Lösungen herzustellen, die als Blutersatz Verwendung finden konnten, die also „physiologische Lösungen“ waren. — Kölliker war der erste, der eine „physiologische“ Lösung empfahl; er erkannte, daß Froschmuskeln, die in destilliertem Wasser schnell abstarben („wasserstarr“ wurden), ihre Erregbarkeit für lange Zeit behielten, wenn man sie in einer Lösung aufbewahrte, die ungefähr 0,5—1 Prozent NaCl enthielt. Bald wurde aber durch die Arbeiten verschiedener Forscher (besonders O. Nasse, Overton, Locke, Ringer) gezeigt, daß eine einfache Kochsalzlösung nicht einmal für den Froschmuskel wirklich indifferent, also „physiologisch“ sei; vor allem muß eine derartige Lösung alkalisch sein und Ca- und K-Ionen enthalten. Gegenwärtig werden für physiologische Untersuchungen stets die Ringer-, Locke- oder Tyrode-Lösungen benutzt. Die Zusammensetzung der ersten ist in der Anlage IV angegeben, die Lösung nach Locke enthält in 100 Teilen 0,92 T. NaCl, 0,042 T. KCl, 0,024 T. CaCl<sub>2</sub>, 0,015 T. NaHCO<sub>3</sub> und 0,1 T. Traubenzucker. Die Tyrodelösung wird vor dem Gebrauch durch Mischen der

beiden folgenden Lösungen I und II und Zusatz von 0,1 T. Traubenzucker hergestellt: Lösung I 0,8 T. NaCl, 0,02 T. KCl, 0,02 T. CaCl<sub>2</sub>, 0,01 T. MgCl<sub>2</sub> ad 80 T. Wasser. Lösung II 0,01 T. NaHCO<sub>3</sub>, 0,005 T. Ca<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ad 20 Teile Wasser. Wenn auch diese Lösungen mit dem Blutserum ungefähr isotonisch sind, so ist doch der kolloidosmotische Druck (die Viskosität) unberücksichtigt geblieben. Dieser Fehler erklärt ihr häufiges Versagen, wenn es sich darum handelt, große z. B. durch Verwundung verloren gegangene Blutmengen zu ersetzen; viel besser gelingt das, wenn man den übrigen Lösungen 3—5 Prozent Gummi arabicum oder 4 Prozent Gelatine zusetzt. Mit derartigen auch kolloidisotonischen Lösungen sind im Kriege besonders von den Engländern gute Erfolge erzielt worden.

**Anwendung.** Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die physiologische Kochsalzlösung des Arzneibuches keine „physiologische“ Lösung ist, und aus diesem Grunde wird sie auch von der medizinischen Wissenschaft abgelehnt, wenn es gilt, Blutverluste (Verwundungen, Blutungen bei der Geburt, Lungenblutungen) zu bekämpfen, bei denen, um keine Kreislaufstörungen zu verursachen, nur eine wirklich physiologische, isotonische, gepufferte und durch Kolloidzusatz auf die Blutviskosität eingestellte Lösung Verwendung finden darf. Das alleinige Indikationsgebiet der „physiologischen Kochsalzlösung“ sind die Cholera und die Sommerdiarrhöen, bei denen kein Blutverlust, sondern eine Bluteindickung durch Wasserverlust, sogenannter Gewebsdurst auftritt, der durch die Injektion der Kochsalzlösung, die das eingedickte Blut verdünnt, behoben wird. Daneben findet die physiologische Kochsalzlösung zu Spülungen von Körperhöhlen bei und nach Operationen Anwendung.

## Species — Teegemische.

Teegemische sind Gemische von unzerkleinerten oder zerkleinerten Pflanzenteilen miteinander oder mit anderen Stoffen. Sollen lösliche Stoffe zur Bereitung von Teegemischen verwendet werden, so werden die Pflanzenteile mit den Lösungen dieser Stoffe gleichmäßig durchfeuchtet und darauf getrocknet.

Die Pflanzenteile sind bei solchen Teegemischen, die zur Herstellung von Aufgüssen oder Abkochungen dienen, grob oder mittelfein, bei solchen Teegemischen, die zur Füllung von Kräutertäschchen dienen, fein zu zerschneiden. Teegemische zu Umschlägen sind aus groben Pulvern zu bereiten.

*Sachlich unverändert.*

Die nicht ganz deutliche Definition des Arzneibuches könnte vielleicht durch die folgende erläutert werden: „Teegemische sind Gemische von unzerkleinerten oder zerkleinerten, aber nicht mittelfein oder fein gepulverten Pflanzenteilen miteinander, mit oder ohne Zusatz anderer trockener Stoffe, der durch Beimengung oder Imprägnierung erfolgen kann.“ Für die Art der Zerkleinerung sind die vorgeschriebenen Siebe maßgebend, und zwar für

1. grob zerschnittene Drogen ein Sieb von 4 mm Maschenweite (Nr. 1), Abb. 138;
2. mittelfein zerschnittene Drogen ein Sieb von 3 mm Maschenweite (Nr. 2), Abb. 139;
3. fein zerschnittene Drogen ein Sieb von 2 mm Maschenweite (Nr. 3), Abb. 140.

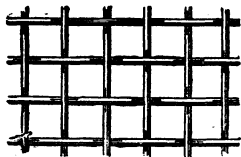


Abb. 138. Sieb Nr. 1 für grob zerschnittene Drogen.

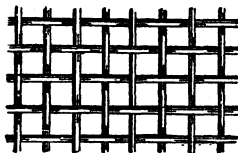


Abb. 139. Sieb Nr. 2 für mittelfein zerschnittene Drogen.

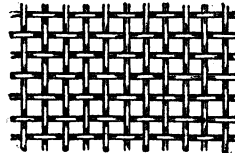


Abb. 140. Sieb Nr. 3 für fein zerschnittene Drogen.

Kleinere Früchte, wie z. B. Fenchel, Anis usw. sind vor dem Mengen zu zerquetschen.

## Species aromaticae — Gewürzhafte Kräuter.

Zu bereiten aus	Fein zerschnittenen Pfefferminzblättern . . .	2 Teilen
	Fein zerschnittenem Quendel . . . . .	2 Teilen
	Fein zerschnittenem Thymian . . . . .	2 Teilen
	Fein zerschnittenen Lavendelblüten . . . . .	2 Teilen
	Fein zerschnittenen Gewürznelken . . . . .	1 Teil
	Grob gepulverten Kubeben . . . . .	1 Teil.

*Sachlich unverändert.*

**Anwendung.** Die Species aromaticae werden nur äußerlich (als Riechmittel, zu Umschlägen) verwendet.

## Species diureticae — Harntreibender Tee.

Zu bereiten aus

Grob zerschnittener Liebstöckelwurzel . . . . .	1 Teil
Grob zerschnittener Hauhechelwurzel . . . . .	1 Teil
Grob zerschnittenem Süßholz . . . . .	1 Teil
Zerstoßenen Wacholderbeeren . . . . .	1 Teil.

*Sachlich unverändert.*

**Anwendung.** Die Species diureticae werden im Infus als mildes harntreibendes Mittel gebraucht; hauptsächlich wirksam sind die Wacholderbeeren.

## Species emollientes — Erweichende Kräuter.

Syn.: Species ad Cataplasma.

Zu bereiten aus

Grob gepulverten Eibischblättern . . . . .	1 Teil
Grob gepulverten Malvenblättern . . . . .	1 Teil
Grob gepulvertem Steinflee . . . . .	1 Teil
Grob gepulverten Kamillen . . . . .	1 Teil
Grob gepulvertem Leinsamen . . . . .	1 Teil.

*Sachlich unverändert.*

**Anwendung.** Die Species emollientes werden äußerlich zu Umschlägen benutzt.

## Species laxantes — Abführender Tee.

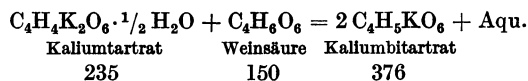
Syn.: Species St. Germain.

Mittelfein zerschnittene Sennesblätter . . . . .	32 Teile
Holunderblüten . . . . .	20 Teile
Zerquetschter Fenchel . . . . .	10 Teile
Zerquetschter Anis . . . . .	10 Teile
Kaliumtartrat . . . . .	5 Teile
Weinsäure . . . . .	3 Teile
Wasser . . . . .	13 Teile.

Der Fenchel und der Anis werden mit der Lösung des Kaliumtartrats in 10 Teilen Wasser gleichmäßig durchtränkt und nach halbstündigem Stehen mit der Lösung der Weinsäure in 3 Teilen Wasser ebenso gleichmäßig durchfeuchtet, darauf getrocknet und mit den Holunderblüten und den Sennesblättern gemengt.

*Sachlich unverändert, die Mengenangaben sind durchgehend auf  $\frac{1}{5}$  herabgesetzt.*

Die Verwendung der mit Weingeist extrahierten Sennesblätter ist schon von der Pharm. Germ. II aufgegeben worden. Die 8 T. Weinstein der alten Vorschrift werden in und auf dem Fenchel und dem Anis niedergeschlagen (sozusagen auf der Faser erzeugt) durch das Zusammenbringen von Kaliumtartrat und Weinsäure:



5 T. Kaliumtartrat brauchen also 3,2 T. Weinsäure und geben 8,2 T. Kaliumbitartrat; das Arzneibuch schreibt somit nicht stöchiometrisch richtige Mengen vor, sondern 0,2 g Weinsäure zu wenig.

Durch diese Art der Fixierung des Weinstein ist seine gleichbleibende Verteilung in dem Teegemische gewährleistet. Die Holunderblüten sollen stielfrei sein. Der eigentliche St. Germaintee wurde mit durch Weingeist extrahierten Sennesblättern bereitet.

**Anwendung.** s. b. Folia Sennae.

## Species Lignorum — Holztee.

Syn.: Blutreinigungstee.

Zu bereiten aus

Grob zerschnittenem Guajakholz . . . . .	5 Teilen
Grob zerschnittener Hauhechelwurzel . . . . .	3 Teilen
Grob zerschnittenem Süßholz . . . . .	1 Teil
Grob zerschnittenem Sassafrasholz . . . . .	1 Teil.

*Sachlich unverändert.*

**Anwendung.** Als wirksame Bestandteile des Holztees können nur Guajakholz und Sassafrasholz gelten; s. bei diesen.

## Species nervinae — Beruhigender Tee.

Zu bereiten aus

Grob zerschnittenem Bitterklee . . . . .	4 Teilen
Grob zerschnittenen Pfefferminzblättern . . . . .	3 Teilen
Grob zerschnittenem Valerian . . . . .	3 Teilen.

*Neu aufgenommen.*

**Anwendung.** Die Species nervinae kommen vor allen Dingen in der Volksmedizin als Beruhigungsmittel zur Anwendung.

## Species pectorales — Brusttee.

Zu bereiten aus

Grob zerschnittener Eibischwurzel . . . . .	8 Teilen
Grob zerschnittenem Süßholz . . . . .	3 Teilen
Grob zerschnittener Weilchenwurzel . . . . .	1 Teil
Grob zerschnittenen Huflattichblättern . . . . .	4 Teilen
Grob zerschnittenen Wollblumen . . . . .	2 Teilen
Berquetsthem Anis . . . . .	2 Teilen.

*Sachlich unverändert.*

**Anwendung.** Brusttee findet als Hausmittel viel Verwendung bei Affektionen der Luftwege.

## Spiritus — Weingeist.

Syn.: Spiritus Vini rectificatissimus.

Gehalt 91,29 bis 90,09 Volumprozent oder 87,35 bis 85,80 Gewichtsprozent Alkohol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Mol.-Gew. 46,05).

Klare, farblose, flüchtige, leicht entzündbare Flüssigkeit, die mit schwach leuchtender Flamme verbrennt. Weingeist riecht eigenartig, schmeckt brennend und verändert Lackmuspapier nicht. Dichte 0,824 bis 0,828.

Weingeist darf nicht fremdartig riechen und muß sich mit Wasser ohne Trübung mischen (Zusatzöl). Dampft man eine Mischung von 10 ccm Weingeist und 0,2 ccm Kalilauge auf 1 ccm ein und überfättigt dann mit verdünnter Schwefelsäure, so darf kein Geruch nach Zusatzöl auftreten. Werden 5 ccm Schwefelsäure in einem mit dem zu prüfenden Weingeist gereinigten Probierrohr mit 5 ccm Weingeist überschichtet, so darf sich zwischen den beiden Flüssigkeiten innerhalb einer Viertelstunde keine rosarote Zone bilden; nach vorsichtigem Mischen muß die Flüssigkeit auch nach weiterem viertelstündigen Stehen noch farblos sein (Melassespiritus).

20 ccm Weingeist werden in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt gegeben, das mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen, ungefähr 75 cm langen Glasrohr verbunden ist. Das Glasrohr mündet in einen kleinen Meßzylinder. Hierauf wird mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt, bis 2 ccm Destillat übergegangen sind. 1 ccm des Destillats wird mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure gemischt und unter guter Kühlung und stetem Umschütteln nach und nach mit 1 g fein zerriebenem Kaliumpermanganat versetzt. Sobald die Violettfärbung verschwunden ist, wird durch ein kleines, trockenes Filter filtriert und das meist schwach rötlich gefärbte Filtrat einige Sekunden lang gelinde erwärmt, bis es farblos geworden ist. Nach dem Erkalten gibt man aus einer Pipette 3 bis 5 Tropfen

dieser Flüssigkeit zu 0,5 ccm einer frisch bereiteten und gut gekühlten Lösung von 0,02 g Guajafol in 10 ccm Schwefelsäure, die sich auf einem auf weißer Unterlage ruhenden Uhrglas befindet, indem man dabei die Ausflußöffnung der Pipette der Oberfläche der Guajafollösung soweit wie möglich nähert. Hierbei darf innerhalb 2 Minuten keine rosarote Färbung auftreten (Methylalkohol). Der andere Kubikzentimeter des Destillats wird mit 1 ccm Natronlauge und 5 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung veretzt. Hierbei darf keine Rotfärbung auftreten, die nach sofortigem Zusatz von 1,5 ccm verdünnter Essigsäure in Violett übergeht (Azeton).

Die rote Farbe einer Mischung von 10 ccm Weingeist und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung darf nicht vor Ablauf von 20 Minuten in Gelb übergehen (Aldehyd). Wird eine Mischung von 10 ccm Weingeist, 10 ccm Wasser, 1 ccm Silbernitratlösung und 5 Tropfen Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade 5 Minuten lang auf etwa 85° erwärmt, so darf höchstens eine schwach gelbliche Färbung, aber keine dunkle Auscheidung eintreten (Aldehyd). Weingeist darf weder durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch durch Ammoniakflüssigkeit verändert werden (Extraktivstoffe, Gerbsäure).

5 ccm Weingeist dürfen beim Verbunsten auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

*Die Prüfungen auf Melassespiritus und Aldehyd wurden verschärft, die auf Methylalkohol neu aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Weingeistige Getränke sind seit den ältesten Zeiten in Gebrauch, und es war bereits dem Aristoteles bekannt, daß gewisse Weinsorten beim Eingießen in die Opferflamme diese anfachten. Ebenso war zum mindesten kurz nach Christi Geburt bekannt, daß erwärmter Wein, dem man Kochsalz zugesetzt hatte, einen brennbaren Dampf lieferte. Die Abscheidung von Weingeist aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten (das Brennen von Wein) ist aber weder den Alten, noch den alexandrinischen Chemikern, noch auch den Arabern und Syrern bekannt gewesen, sondern aller Voraussicht nach in Italien im 11. Jahrhundert erfunden worden. Dabei bediente man sich zur Gewinnung des zweifellos noch stark wasserhaltigen Weingeistes des von der Rosenwasserdestillation her bereits bekannten Apparates. Die Herstellungsvorschriften wurden anfangs geheim gehalten, die erste Nachricht findet sich darüber in einem von Berthelot entzifferten Kryptogramm in einer den Wayschen Mappae claviculae eingefügten Notiz, die dem 12. Jahrhundert entstammt. Der auf arabische Wurzeln zurückgehende Name „Alkohol“ bedeutet etwas ganz Feines, vor allem ein ganz fein gemahlenes Pulver beliebiger Zusammensetzung, und diese Bezeichnung hat Parazelsius willkürlich auf den von ihm arzneilich weitgehend verwendeten Alkohol übertragen. In Italien wird Alkohol bereits im 13. Jahrhundert als Allheilmittel angewendet. In Deutschland dürfte er durch die 1348 stattgehabte Pestepidemie weite Verbreitung als Heilmittel gefunden haben; 1360 erließ bereits die Stadt Frankfurt eine Verordnung gegen den Verkauf gebrannter Weines und gegen seinen übermäßigen Genuß. Im 14. Jahrhundert wurde der Branntwein aus Wein destilliert und war bereits bedeutender Handelsartikel. Später bereitete man den Branntwein aus Getreidesamen, seit Einbürgerung der Kartoffel liefert dieses stärkemehreiche Naturprodukt das hauptsächlichste Material zur Weingeistbereitung. Z. Zt. beginnen synthetische Methoden an Bedeutung zu gewinnen.

**Gewinnung.** Während man früher der Ansicht war, daß Alkohol in der Natur fertig gebildet nicht vorkomme, ist durch neuere Forschungen festgestellt, daß Alkohol in manchen pflanzlichen Geweben, vor allem aber im Tierkörper als normaler Bestandteil anzusehen ist, die Menge ist allerdings eine nur geringe. Diese Tatsache ist auch nicht überraschend, wenn man sich vergegenwärtigt, daß der Kohlehydratabbau, dessen letzte Endprodukte Kohlendioxyd und Wasser sind, stets über die gleichen Abbaustufen führt, von denen besonders das Methylglyoxal sowohl als Ausgangsstoff für die Bildung der Milchsäure, deren Bedeutung Warburg für den Zellstoffwechsel besonders klargestellt hat, wie auch des Äthylalkohols festgestellt worden ist.

Für die Gewinnung des Alkohols im großen kommen zwei Wege in Frage, der biologische und der chemisch-synthetische.

Bei den biologischen Methoden handelt es sich stets um den Abbau von Kohlehydraten durch Fermente, welcher Vorgang auch mit dem Namen Gärung bezeichnet wird. Dabei sind wieder zwei Phasen zu unterscheiden. Von der großen Zahl verschiedener Kohlehydrate sind nur die wenigsten direkt gärfähig, nämlich die natürlich vorkommenden Hexosen, d. h. Zuckerarten von der allgemeinen Formel  $C_6H_{12}O_6$ , deren bekanntester Vertreter der Traubenzucker ist. Die übrigen Kohlehydrate, deren Molekulargewichte höhere sind, lassen sich durch Wasseraufnahme in solche mit niederen Molekulargewichten spalten, wobei dann schließlich gärfähige Hexosen entstehen. Diese Hydrolyse kann sowohl auf chemischem Wege, durch die Einwirkung von Mineralsäuren unter geeigneten Bedingungen vor sich gehen, wie auch auf biologischem Wege durch die Einwirkung von Fermenten, deren bekanntestes die Malzdiastase ist. Während

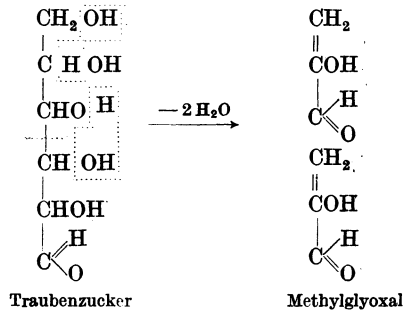


dem chemischen Abbau sämtliche hochmolekulare Kohlehydrate zugänglich sind, ist das bezüglich des biologischen Abbaus nur bei einem Teil der Fall, deren Molekulargewicht als mittleres bezeichnet werden kann. Zellulose wird durch Fermente nicht abgebaut, dagegen Stärke und deren niedere Spaltprodukte, die Dextrine und die Polysaccharide.

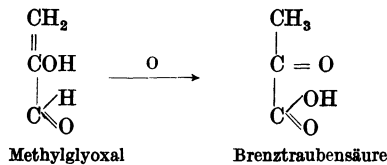
Wir können also bei der biologischen Alkoholgewinnung zwei Abarten unterscheiden, die rein biologische und die gemischte chemisch-biologische.

Als rein biologische Alkoholgewinnung kennen wir die Herstellung von Wein, Bier und von anderen alkoholhaltigen Flüssigkeiten aus Kartoffeln, Getreide und den Rückständen der Rübenzuckerfabrikation. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung reinen, hochprozentigen Weingeistes kommen von den genannten Stoffen in erster Reihe die Kartoffeln in Betracht. So verschiedenartig die Verarbeitung aller genannten Stoffe im einzelnen und je nach dem zu erzielenden Endprodukt auch ist, so gleichartig ist sie doch im Prinzip. Das erste Stadium besteht stets darin, daß die höhermolekulare Kohlehydrate (Stärke, Rohrzucker) durch Diastase in gärfähige Hexosen übergeführt werden. Die Diastase selbst wird erhalten, indem man Gerste keimen läßt und dann einer besonderen mechanischen Behandlung unterwirft, wobei die Keimlinge abgetrennt werden. Es entsteht so das diastasehaltige Gerstenmalz, das man dem stärkehaltigen Material zusetzt. Die Diastase „invertiert“ dann die Stärke usw. zu Hexosen.

Nunmehr wird die Hefe zugesetzt, deren Ferment die Spaltung der Hexose katalysiert, wobei als Endprodukte Äthylalkohol und Kohlendioxyd auftreten. Der sich hierbei abspielende Vorgang kann durch die Arbeiten von Neuberg als im wesentlichen geklärt betrachtet werden. Das hervorstechende Merkmal dieser Abbauvorgänge ist, daß es sich, abgesehen von hydrolytischen Vorgängen, um Oxydationen und Reduktionen handelt, die aber nicht nacheinander, sondern gleichzeitig verlaufen. Der für diese Reduktionen bzw. Oxydationen erforderliche Wasserstoff bzw. Sauerstoff stammt aus dem stets vorhandenen Wasser. Die Rolle des Fermentes besteht also gewissermaßen darin, gleichzeitig den Wasserstoff des Wassers auf eine reduzierbare und den Sauerstoff auf eine oxydierbare Substanz zu übertragen. Diese reduzierbaren und oxydierbaren Substanzen können dabei verschiedene Verbindungen, es können aber auch nur verschiedene Moleküle einer Verbindung sein. Hierfür sind besonders geeignete Objekte die Aldehyde, die ja sowohl zu Säuren oxydiert, wie zu Alkoholen reduziert werden können. Man bezeichnet die gleichzeitige Reduktion und Oxydation als Dismutation. Schematisch kann man sich den Ablauf des Traubenzuckerabbaus etwa wie folgt vorstellen. Traubenzucker wird unter Wasseraustritt in zwei Moleküle Methylglyoxal gespalten:

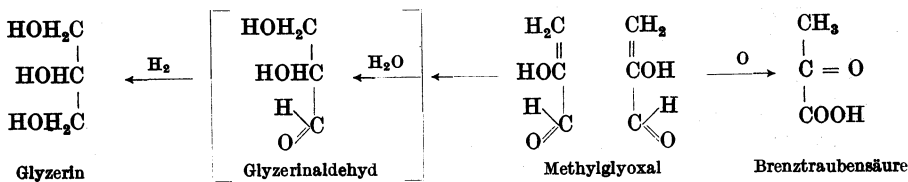


Unter aeroben Verhältnissen, d. h. also bei Zutritt von Luftsauerstoff kann man nun als nächste Stufe den Übergang des Methylglyoxals in Brenztraubensäure durch Sauerstoff annehmen:

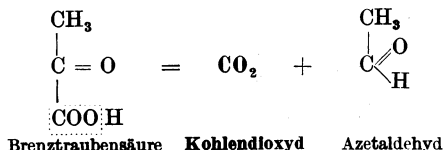


Da aber auch unter anaeroben Verhältnissen die Bildung von Brenztraubensäure stattfindet, so dürfte sich bereits diese Reaktion durch eine Dismutation erklären lassen. Dabei wäre anfänglich anzunehmen, daß die Oxydation des Methylglyoxals zu Brenztraubensäure statt-

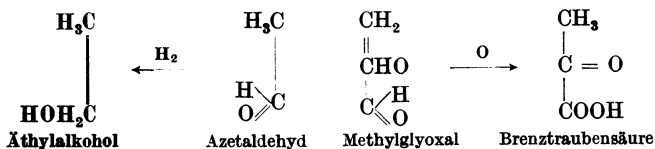
findet, während die Reduktion über den Glycerinaldehyd (Wasseranlagerung) zum Glycerin verläuft.



Es entsteht also sowohl aerob als anaerob aus dem Traubenzucker über Methylglyoxal als erste Abbaustufe Brenztraubensäure, die unter Kohlendioxydabspaltung in Azetaldehyd übergeht, ein Vorgang, durch den das Auftreten von Kohlendioxyd bei der Gärung erklärt ist.

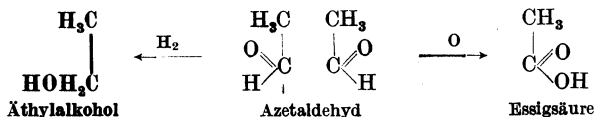


Ist erst einmal aus der eben entstandenen Brenztraubensäure durch Kohlensäureabspaltung Azetaldehyd entstanden, die nächste Etappe auf dem Wege zum Alkohol, so kann die Dismutation zwischen Methylglyoxal und Azetaldehyd vor sich gehen, wobei der Reaktionsverlauf etwa der folgende wäre.



Es tritt also in diesem Stadium der Gärung zum ersten Male Äthylalkohol auf und daneben findet weitere Bildung von Brenztraubensäure statt, die wieder Azetaldehyd liefert.

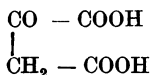
Man kann aber auch annehmen, daß an der Dismutation nur Azetaldehyd, dessen Existenz in gärender Flüssigkeit zweifelsfrei festgestellt ist, beteiligt wird nach folgender Gleichung:



Dabei entstehen nunmehr Äthylalkohol und Essigsäure. Während nun der Äthylalkohol als das zweite greifbare Endprodukt der Gärung bekannt ist, konnte bisher die Entstehung von Essigsäure noch nicht experimentell erhärtet werden. Trotzdem ist ihre Bildung sehr wahrscheinlich, und es ist anzunehmen, daß sie auf folgendem Wege umgewandelt wird:



Die Oxalessigsäure

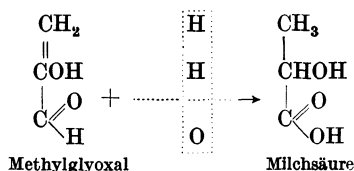


geht dann durch weitere Kohlendioxydabspaltung wieder in Azetaldehyd über,



wodurch die Kette geschlossen wäre.

In naher Beziehung zum Methylglyoxal steht auch, was hier nur gestreift sei, die Milchsäure:



Diese Säure kann bekanntlich durch sogenannte Milchsäuregärung aus Traubenzucker erhalten werden, und sie spielt auch nach den Feststellungen von Warburg und anderen Forschern im Kohlehydrat-Stoffwechsel des tierischen Körpers eine große Rolle.

Bei den gemischten chemisch-biologischen Methoden der Alkoholgewinnung geht man von solchen Kohlehydraten aus, deren Spaltung allein durch Fermente nicht durchführbar ist, wie z. B. der Zellulose. Der Gedanke der Spiritusgewinnung aus Holz ist bereits recht alt. Es ist mehr als 100 Jahre her, daß man Holzabfälle mit Schwefelsäure in besonderen Apparaten behandelte, wobei Traubenzucker in erheblichen Mengen in den Brühen erhalten wurde. Nach der Neutralisation vermittels Kalkmilch unterwarf man dann diese Lösungen der Gärung mit Bierhefe und erhielt auf diese Weise Alkohol. Wenngleich das Verfahren gut durchführbar war, war doch der Verschleiß an Apparatur ein zu großer und die Ausbeute keine dementsprechende, als daß sich diese Methode hätte allgemeiner einführen können, zumal der auf diese Weise erhaltene Alkohol sehr unrein war. Erst nachdem die Industrie der Zellulosebereitung aus Holz vermittels schwefliger Säure größere Bedeutung erhalten hatte, kam dieses Verfahren wieder in Aufnahme, um die massenhaft bei der Zellulosefabrikation anfallenden Zellstoffablaugen verwerten zu können. Zur Herstellung der Zellulose werden Holzspäne mit Kalziumbisulfit und schwefliger Säure unter Druck aufgeschlossen. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser eingegossen, wobei sich die Zellulose abscheidet, während die Ablaugen nicht unbedeutliche Mengen gärfähiger Abbauprodukte enthalten. Man bläst die schweflige Säure mit Luft ab, neutralisiert mit Kalkmilch und vergärt.

In ähnlicher Weise wird Alkohol auch aus Torf gewonnen, wobei der Aufschluß durch Schwefelsäure bewirkt wird. Auch dann wird vergoren.

Nach welchem der bisher beschriebenen Verfahren auch gearbeitet wird, stets wird eine Flüssigkeit erhalten, die neben einem gewissen Prozentsatz an Alkohol noch eine große Anzahl anderer Stoffe enthält, die teils ebenso wie der Alkohol selbst flüchtig, teils nichtflüchtig sind. Die flüchtigen Verunreinigungen werden in ihrer Gesamtheit mit dem Namen „Fuselöle“ bezeichnet, sie sind je nach der Art der Ausgangsstoffe verschieden zusammengesetzte Gemische von höher molekularen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Estern.

Um den Alkohol aus der Gärungsflüssigkeit zu gewinnen, wird diese der Destillation unterworfen, ein Vorgang, der in der Technik mit der Bezeichnung „Brennen“ belegt wird. Beim Brennen gehen naturgemäß die anderen flüchtigen Bestandteile der Gärflüssigkeit, die Fuselöle mit über, sie werden durch Rektifikation des Erzeugnisses vermittels sogenannter Rektifikationskolonnen möglichst vollständig von dem Äthylalkohol getrennt. Die Konstruktion dieser Kolonnen ist die eines Kühlers, der durch besondere innere Einrichtung eine möglichst weitgehende Fraktionierung gestattet.

Die Handelsbezeichnung für so gereinigten Alkohol, der auf eine Stärke von 95—96 Volumenprozenten gebracht ist, ist „Sprit“, wenn er auf rein biologischem Wege dargestellt wurde, man unterscheidet dabei Kartoffelsprit, Melassesprit (aus Rübenzuckermelasse), Kornsprit (aus Getreide). Der aus den Zellstoff- (Sulfit-) Ablaugen erhaltenen Alkohol wird als „Sulfitspiritus“ bezeichnet, er kommt ebenso wie der aus Torf gewonnene für Genuß- oder Arzneizwecke nicht in Frage, da er Methylalkohol in nicht unerheblicher Menge enthält. Dagegen wird er als Betriebsstoff weitgehend verwendet.

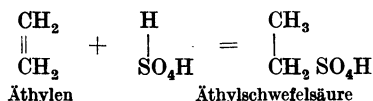
Für Deutschland kommt als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Weingeist insbesondere die an Stärke so reiche Kartoffel in Betracht. Die Gewinnung des Weingeistes aus Kartoffeln geschieht unter Berücksichtigung des oben Gesagten in besonderen, „Brennereien“ genannten Fabriken etwa wie folgt:

Die Kartoffeln werden zunächst gewaschen, dann gekocht, zerkleinert und mit einer gewissen Menge Wasser zu einem Brei angerührt. Diesem Brei setzt man dann 5 Prozent vom Gewichte der angewendeten Kartoffeln geschrotenes Gerstenmalz zu und läßt dieses bei 60° etwa 12 Stunden einwirken. Die so erhaltene Flüssigkeit (Maische) wird in Gärbottichen mit Hefe versetzt und bei 15—20° der Gärung überlassen.

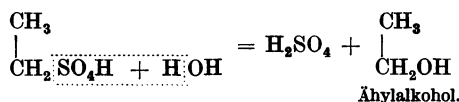
Nach beendiger Gärung wird die weingare Maische in besonders konstruierten Kolonnenapparaten (Dephlegmatoren) der Destillation unterworfen. Man erhält mit den neueren Apparaten als Destillationsprodukt direkt einen „Rohspiritus“ von 90 und mehr Prozent Gehalt. Die in den Destillationsapparaten hinterbleibende „Schlempe“ wird als Viehfutter verwendet.

Der Rohspiritus enthält neben Äthylalkohol die sog. Fuselöle (Kartoffelfuselöl besteht vorwiegend aus Amylalkohol), die bei der Gärung durch Umwandlung der von der Hefe aufgebauten Amidosäuren (des Leuzins u. a.) entstehen. Zur Reinigung wird der Rohspiritus zunächst durch Kohlefilter gepreßt und schließlich nochmals sorgfältig rektifiziert.

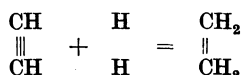
Die Herstellung von Alkohol auf rein chemischem Wege hatte bis vor kurzem im Grunde nur theoretisches Interesse. Die eine dieser Gewinnungsmöglichkeiten ist seit langer Zeit bekannt. Behandelt man Äthylen  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  mit Schwefelsäure, so wird sie unter Bildung von Äthylschwefelsäure angelagert.



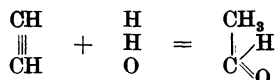
Die Äthylschwefelsäure selbst wird dann durch Wasser zu Alkohol und Schwefelsäure verseift.



Das Äthylen selbst kann aus Azetylen durch Wasserstoffanlagerung gewonnen werden.



Diese Synthese hat niemals großes wirtschaftliches Interesse besessen, hingegen hat ein anderer Weg zur Ausarbeitung technischer Verfahren geführt, die sich durchgesetzt haben. Auch diese Methode geht von Azetylen aus, das durch Schwefelsäure, die mit Quecksilbersulfat versetzt ist, oder durch Essigsäure, der ebenfalls Merkurisalze zugesetzt sind, hindurchgeleitet wird. Dabei findet Wasseranlagerung statt



und es entsteht Acetaldehyd, der durch Wasserstoff zu Äthylalkohol reduziert wird.

**Eigenschaften.** Die vom Arzneibuch angeführten Eigenschaften sind durch folgende Angaben zu ergänzen: Das spez. Gewicht reinen Äthylalkohols beträgt nach Fownes bei  $15,5^\circ/15,5^\circ = 0,7938$ , nach Gay-Lussac bei  $15^\circ/15^\circ = 0,7947$ , nach Squibb bei  $15^\circ/4^\circ = 0,79326$ . Der Siedepunkt des Äthylalkohols ist  $78,4^\circ$  bei normalem Luftdruck. Er wird erst bei  $-130,5^\circ$  fest und schmilzt nach Ladenburg bei  $-117,3^\circ$ . Beim Mischen von Weingeist mit Wasser erfolgt unter Selbsterwärmung eine Kontraktion, d. h. mischt man bei  $15^\circ$  53,94 ccm absoluten Alkohol mit 49,83 ccm Wasser, so beträgt das Volumen der fertigen Mischung bei  $15^\circ$  nicht 103,77 ccm, sondern 100 ccm. Dieses Verhalten wird auf die Bildung von Hydraten bestimmter Zusammensetzung zurückgeführt. So entspricht dem obigen Mischungsverhältnis ein Hydrat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Daß tatsächlich nicht nur Mischungen beliebiger Mengen Weingeist und Wasser vorliegen, sondern bei gewissen Mischungsverhältnissen Hydratbildung auftritt, ergibt sich auch daraus, daß die Kurven für die spezifischen Gewichte und für die Siedepunkte von Alkohol-Wassergemischen nicht geradlinig verlaufen. Die Siedepunkte von Alkohol-Wassergemischen liegen zwischen dem Siedepunkte reinen Alkohols ( $78,4^\circ$ ) und  $100^\circ$ , doch siedet ein Gemisch von 95,57 T.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und 4,43 T.  $\text{H}_2\text{O}$  konstant bei  $78,15^\circ$ , also niedriger als reiner Alkohol, so daß durch Rektifikation keine vollständige Entwässerung möglich ist.

Die spezifischen Gewichte der Alkohol-Wassergemische können nicht zu einer Berechnung des Mischungsverhältnisses gebraucht werden, da die Volumenkontraktion sich nicht nach einer feststellbaren Gesetzmäßigkeit abspielt.

Man hat daher empirisch die spezifischen Gewichte einer großen Anzahl von Alkohol-Wassergemischen ermittelt und die Ergebnisse in Tabellenform zusammengestellt. Eine solche

ist z. B. die bekannte Tabelle von C. Windisch. Diese Tabelle enthält die spezifischen Gewichte von Alkohol-Wassergemischen von 15°C, bezogen auf Wasser von 15°. Die spezifischen Gewichte sind auf 4 Dezimalen angegeben und die entsprechenden Angaben über den Gehalt an Volumen- bzw. Gewichtsprozenten auf 2 Dezimalen. Da nun die Angaben über die spezifischen Gewichte von 5 zu 5 Einheiten der 4. Dezimale bei den wenig Alkohol enthaltenden Gemischen, bei den stärkeren von 10 zu 10 Einheiten springen, so hat man in der Praxis sich häufig mit der Angabe von nur 3 Dezimalen unter Fortlassung der Null der vierten Dezimale begnügt. Diese theoretisch unrichtige Handhabung hatte so lange keine praktischen Folgen, als es sich in der 4. Dezimale stets um eine Null handelte. Geht man aber von 15° auf 20° über, so entsprechen der gleichen Gehaltsangabe an Volum- bzw. Gewichtsprozenten nicht mehr Zahlen für das spezifische Gewicht, bei denen die vierte Stelle eine Null ist, sondern diese vierte Stelle wird von Zahlen von 1—9 eingenommen. Bei Fortlassung der vierten Stelle im spezifischen Gewicht treten daher Unsicherheiten bezüglich der Gehaltsangaben auf, besonders wenn noch eine Umrechnung auf die Dichte des Arzneibuches stattfindet. Handel und Industrie, und vor allem die Branntweinmonopolverwaltung benutzen vorläufig die Arzneibuchdichte nicht als Konstante. Es ist daher hier nicht die Originaltabelle von C. Windisch aufgenommen, sondern auf S. 516/517 eine Tabelle, die den Vergleich der spezifischen Gewichte von 15 und 20° gestattet.

Die Hydratbildung des Äthylalkohols ist schon erwähnt worden. Alkohol bildet auch mit einer Anzahl von Salzen gut charakterisierte Kristalle, in denen der Alkohol kristallwasserartige Stellung einnimmt. Solche „Alkoholate“ sind z. B. bekannt mit Bariumhydroxyd, mit Chlorkalzium ( $\text{CaCl}_2 + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), mit Magnesiumnitrat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), mit Zinnchlorid ( $\text{SnCl}_4 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), mit Lithiumchlorid usw.

Alkalimetalle, z. B. metallisches Natrium lösen sich in Weingeist unter Entweichen von Wasserstoff und Bildung von Alkoholaten (Natriumalkoholat) auf. Kali- und Natronhydrat lösen sich in Weingeist zunächst ohne Veränderung auf, aber diese Lösungen (alkoholische Kali- oder Natronlauge) färben sich infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff und damit einhergehender Bildung von Aldehydharz allmählich gelb bis bräunlich.

Fügt man zu einer alkoholhaltigen Flüssigkeit etwas Jod und Natriumkarbonat, so tritt bei schwachem Erwärmen der durchdringende Geruch des Jodoforms auf, und es scheiden sich gelbe Kriställchen von Jodoform ab, die unter dem Mikroskope charakteristische Formen zeigen. Da diese Reaktion noch von zahlreichen anderen organischen Verbindungen mit Methylgruppen gegeben wird, so kann aus ihrem positiven Ausfall kein Schluß auf die Anwesenheit von Äthylalkohol gezogen werden.

**Aufbewahrung.** Man bewahrt den Weingeist in Fässern, Glasballons, Glasflaschen oder Gefäßen aus Weißblech an einem kühlen Orte auf und halte sich stets gegenwärtig, daß Weingeist eine leicht entzündliche Flüssigkeit ist, deren Dämpfe mit Luft explosive Gemenge geben.

**Prüfung.** Den richtigen Gehalt an Weingeist stellt man durch Ermittlung des spez. Gewichtes fest, am einfachsten durch Spindeln mit einem für diesen Zweck besonders geeichten Aräometer, dem Alkoholometer. Die Temperatur ist hierbei genau zu berücksichtigen, da die Angaben der Alkoholometer nur für die auf diesen angegebenen Temperaturen gültig sind.

Weingeist muß flüchtig, frei von fremdartigem Geruche sein und sich mit Wasser ohne Trübung mischen. Zur Feststellung der Flüchtigkeit verdunstet man 5 ccm Weingeist in einem Glasschälchen; es darf höchstens ein hauchartiger Rückstand hinterbleiben. Ist der Rückstand erheblicher, so kann er aus Extraktivstoffen der Lagerfässer, oder aus Siegellack von der Steuerkontrolle herrühren, oder der Weingeist ist schon zu irgend einem Zwecke gebraucht worden. Den Geruch stellt man am besten durch Abdunsten auf Fließpapier oder durch Verreiben in der hohlen Hand fest. — Trübung beim Vermischen mit Wasser kann von Faßpech oder von großen Mengen Fuselöl herrühren.

Wird Weingeist mit Kalilauge verdunstet und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so darf sich kein Geruch nach Fuselöl entwickeln. (Gaebels Fuselnachweis, der sich besonders gegen die Fusedester richtet).

Eine Färbung durch Ammoniakflüssigkeit würde vermuten lassen, daß der betreffende Weingeist schon zu anderen Arbeiten, z. B. zur Darstellung von Extrakten oder Alkaloiden gebraucht worden ist.

Die Prüfung auf Melassespiritus wurde verschärft, indem nach dem Beobachten der übereinandergeschichteten Flüssigkeit eine Vermischung folgen soll, bei der ebenfalls auf eine innerhalb von 15 Minuten eintretende Färbung zu fahnden ist. Von den beiden Prüfungen auf Aldehyde ist die mit Kaliumpermanganat unverändert aus dem D. A. B. 5 übernommen worden,

## Alkohol-

Vergleichende Tabelle der spezifischen Gewichte von Alkohol-Wassergemischen  
Zur Berechnung der Dichte nach dem Deutschen Arzneibuch 6 ist das für 20° abzu-  
zu ver-

d 15	d 20	Gew. Proz.	Vol. Proz.	d 15	d 20	Gew. Proz.	Vol. Proz.	d 15	d 20	Gew. Proz.	Vol. Proz.
0,9980	0,9973	1,06	1,34	0,9480	0,9447	35,66	42,57	0,8980	0,8940	59,15	66,87
0,9970	0,9963	1,61	2,02	0,9470	0,9436	36,21	43,17	0,8970	0,8929	59,58	67,50
0,9960	0,9953	2,17	2,72	0,9460	0,9426	36,75	43,77	0,8960	0,8920	60,02	67,70
0,9950	0,9943	2,73	3,42	0,9450	0,9415	37,28	44,35	0,8950	0,8909	60,45	68,12
0,9940	0,9933	3,31	4,14	0,9440	0,9405	37,80	44,93	0,8940	0,8899	60,88	68,53
0,9930	0,9922	3,90	4,88	0,9430	0,9395	38,33	45,50	0,8930	0,8889	61,31	68,94
0,9920	0,9912	4,51	5,63	0,9420	0,9384	38,84	46,07	0,8920	0,8879	61,75	69,34
0,9910	0,9902	5,13	6,40	0,9410	0,9374	39,53	46,63	0,8910	0,8869	62,18	69,75
0,9900	0,9893	5,76	7,18	0,9400	0,9363	39,86	47,18	0,8900	0,8859	62,61	70,16
0,9890	0,9882	6,41	7,99	0,9390	0,9353	40,37	47,72	0,8890	0,8849	63,04	70,56
0,9880	0,9871	7,08	8,11	0,9380	0,9343	40,87	48,26	0,8880	0,8839	63,47	70,96
0,9870	0,9861	7,77	9,66	0,9370	0,9333	41,36	48,80	0,8870	0,8829	63,90	71,36
0,9860	0,9851	8,48	10,52	0,9360	0,9323	41,85	49,33	0,8860	0,8819	64,33	71,76
0,9850	0,9841	9,20	11,41	0,9350	0,9313	42,34	49,85	0,8850	0,8808	64,75	72,15
0,9840	0,9830	9,94	12,32	0,9340	0,9303	42,83	50,37	0,8845	0,8803	64,97	72,35
0,9830	0,9820	10,71	13,25	0,9330	0,9293	43,31	50,88	0,8840	0,8798	65,18	72,55
0,9820	0,9809	11,48	14,20	0,9320	0,9283	43,79	51,39	0,8835	0,8793	65,40	72,74
0,9810	0,9799	12,28	15,16	0,9310	0,9272	44,27	51,89	0,8830	0,8789	65,61	72,94
0,9800	0,9788	13,08	16,14	0,9300	0,9262	44,75	52,39	0,8825	0,8784	65,82	73,14
0,9790	0,9777	13,90	17,14	0,9290	0,9253	45,22	52,89	0,8820	0,8778	66,04	73,33
0,9780	0,9767	14,73	18,14	0,9280	0,9242	45,69	53,39	0,8815	0,8773	66,25	73,53
0,9770	0,9756	15,56	19,14	0,9270	0,9232	46,16	53,88	0,8810	0,8768	66,46	73,72
0,9760	0,9745	16,40	20,15	0,9260	0,9222	46,63	54,36	0,8805	0,8763	66,67	73,92
0,9750	0,9735	17,23	21,16	0,9250	0,9212	47,09	54,84	0,8800	0,8758	66,89	74,11
0,9740	0,9724	18,07	22,16	0,9240	0,9202	47,55	55,32	0,8795	0,8753	67,10	74,30
0,9730	0,9713	18,89	23,14	0,9230	0,9191	48,01	55,80	0,8790	0,8748	67,31	74,49
0,9720	0,9702	19,71	24,12	0,9220	0,9181	48,47	56,27	0,8785	0,8743	67,52	74,69
0,9710	0,9691	20,52	25,08	0,9210	0,9171	48,93	56,74	0,8780	0,8738	67,74	74,88
0,9700	0,9680	21,32	26,03	0,9200	0,9161	49,39	57,21	0,8775	0,8733	67,95	75,07
0,9690	0,9669	22,10	26,96	0,9190	0,9151	49,84	57,67	0,8770	0,8728	68,16	75,26
0,9680	0,9658	22,87	27,87	0,9180	0,9141	50,29	58,13	0,8765	0,8723	68,37	75,45
0,9670	0,9647	23,63	28,76	0,9170	0,9131	50,75	58,59	0,8760	0,8717	68,58	75,64
0,9660	0,9636	24,37	29,64	0,9160	0,9121	51,20	59,05	0,8755	0,8713	68,80	75,84
0,9650	0,9626	25,09	30,49	0,9150	0,9111	51,65	59,50	0,8750	0,8708	69,01	76,02
0,9640	0,9615	25,81	31,32	0,9140	0,9101	52,09	59,95	0,8745	0,8702	69,22	76,21
0,9630	0,9604	26,51	32,14	0,9130	0,9091	52,54	60,40	0,8740	0,8697	69,43	76,40
0,9620	0,9593	27,19	32,93	0,9120	0,9081	52,99	60,84	0,8735	0,8693	69,64	76,59
0,9610	0,9583	27,86	33,71	0,9110	0,9070	53,43	61,29	0,8730	0,8688	69,85	76,78
0,9600	0,9572	28,52	34,47	0,9100	0,9060	53,88	61,73	0,8725	0,8682	70,06	76,97
0,9590	0,9562	29,17	35,22	0,9090	0,9051	54,32	62,17	0,8720	0,8678	70,27	77,15
0,9580	0,9551	29,81	35,95	0,9080	0,9040	54,76	62,61	0,8715	0,8673	70,48	77,34
0,9570	0,9540	30,43	36,67	0,9070	0,9030	55,20	63,04	0,8710	0,8667	70,70	77,53
0,9560	0,9529	31,05	37,37	0,9060	0,9020	55,65	63,47	0,8705	0,8662	70,91	77,71
0,9550	0,9520	31,66	38,06	0,9050	0,9010	56,09	63,91	0,8700	0,8658	71,12	77,90
0,9540	0,9509	32,25	38,74	0,9040	0,9000	56,52	64,34	0,8695	0,8653	71,33	78,08
0,9530	0,9498	32,84	39,40	0,9030	0,8990	56,96	64,76	0,8690	0,8647	71,54	78,27
0,9520	0,9488	33,42	40,06	0,9020	0,8980	57,40	65,19	0,8685	0,8642	71,74	78,54
0,9510	0,9477	33,99	40,70	0,9010	0,8970	57,84	65,61	0,8680	0,8637	71,95	78,64
0,9500	0,9467	34,56	41,33	0,9000	0,8959	58,27	66,03	0,8675	0,8633	72,16	78,82
0,9490	0,9457	35,11	41,95	0,8990	0,8950	58,71	66,45	0,8670	0,8627	72,37	79,00

während die mit ammoniakalischer Silbernitratlösung durch das Erhitzen auf 85° verschärft worden ist.

Die neu aufgenommene Prüfung auf Methylalkohol ist mit der auf Azeton insofern vereinigt worden, als die Destillation zur Anreicherung von Methylalkohol und Azeton in einer Operation ausgeführt wird. Methylalkohol siedet bei 64,6°, Azeton bei 56,5°, beide Körper sieden also wesentlich niedriger als Äthylalkohol und werden in dessen Vorlauf angereichert.

**Tafel.**

bei 15° und bei 20°, nebst Angabe der Gewichts- und Volumprocente an Alkohol.  
 lesende spezifische Gewicht mit 0,99703 zu multiplizieren und das Produkt um 0,0012  
 mehrhen.

d 15	d 20	Gew. Proz.	Vol. Proz.	d 15	d 20	Gew. Proz.	Vol. Proz.	d 15	d 20	Gew. Proz.	Vol. Proz.
0,8665	0,8622	72,58	79,18	0,8415	0,8371	82,83	87,76	0,8165	0,8121	92,41	95,00
0,8660	0,8617	72,79	79,37	0,8410	0,8366	83,03	87,92	0,8160	0,8117	92,59	95,13
0,8655	0,8613	73,00	79,55	0,8405	0,8361	83,23	88,08	0,8155	0,8112	92,77	95,26
0,8650	0,8608	73,21	79,73	0,8400	0,8356	83,43	88,23	0,8150	0,8107	92,96	95,38
0,8645	0,8602	73,42	79,91	0,8395	0,8351	83,63	88,39	0,8145	0,8102	93,13	95,51
0,8640	0,8597	73,63	80,09	0,8390	0,8346	83,83	88,55	0,8140	0,8097	93,31	95,63
0,9635	0,8592	73,83	80,27	0,8385	0,8341	84,03	88,71	0,8135	0,8092	93,49	95,76
0,8630	0,8587	74,04	80,45	0,8380	0,8336	84,22	88,86	0,8130	0,8087	93,67	95,88
0,8625	0,8582	74,25	80,63	0,8375	0,8331	84,42	89,02	0,8125	0,8082	93,85	96,00
0,8620	0,8577	74,46	80,81	0,8370	0,8326	84,62	89,18	0,8120	0,8077	94,03	96,13
0,8615	0,8572	74,67	80,99	0,8365	0,8321	84,82	89,33	0,8115	0,8072	94,20	96,25
0,8610	0,8567	74,87	81,17	0,8360	0,8316	85,01	89,48	0,8110	0,8067	94,38	96,37
0,8605	0,8561	75,08	81,34	0,8355	0,8311	85,21	89,64	0,8105	0,8062	94,55	96,49
0,8600	0,8557	75,29	81,52	0,8350	0,8306	85,41	89,79	0,8100	0,8057	94,73	96,61
0,8595	0,8552	75,50	81,70	0,8345	0,8301	85,60	89,94	0,8095	0,8052	94,90	96,73
0,8590	0,8547	75,70	81,87	0,8340	0,8296	85,80	90,09	0,8090	0,8047	95,08	96,85
0,8585	0,8542	75,91	82,05	0,8335	0,8291	85,99	90,24	0,8085	0,8042	95,25	96,96
0,8580	0,8537	76,12	82,23	0,8330	0,8286	86,19	90,40	0,8080	0,8038	95,43	97,08
0,8575	0,8532	76,32	82,40	0,8325	0,8282	86,38	90,55	0,8075	0,8032	95,60	97,19
0,8570	0,8527	76,53	82,57	0,8320	0,8277	86,58	90,70	0,8070	0,8027	95,77	97,31
0,8565	0,8522	76,74	82,75	0,8315	0,8272	86,77	90,84	0,8065	0,8022	95,94	97,42
0,8560	0,8517	76,94	82,92	0,8310	0,8266	86,97	90,99	0,8060	0,8017	96,11	97,54
0,8555	0,8512	77,15	83,10	0,8305	0,8261	87,16	91,14	0,8055	0,8012	96,29	97,65
0,8550	0,8507	77,35	83,27	0,8300	0,8256	87,35	91,29	0,8050	0,8007	96,46	97,76
0,8545	0,8501	77,56	83,44	0,8295	0,8251	87,55	91,43	0,8045	0,8002	96,63	97,87
0,8540	0,8496	77,76	83,61	0,8290	0,8247	87,74	91,58	0,8040	0,7997	96,79	97,99
0,8535	0,8492	77,97	83,78	0,8285	0,8242	87,93	91,72	0,8035	0,7992	96,96	98,09
0,8530	0,8487	78,17	83,96	0,8280	0,8237	88,12	91,87	0,8030	0,7988	97,13	98,20
0,8525	0,8482	78,38	84,13	0,8275	0,8231	88,31	92,01	0,8025	0,7983	97,30	98,31
0,8520	0,8477	78,58	84,30	0,8270	0,8226	88,50	92,15	0,8020	0,7978	97,47	98,42
0,8515	0,8471	78,79	84,47	0,8265	0,8221	88,69	92,30	0,8015	0,7973	97,63	98,52
0,8510	0,8466	78,99	84,64	0,8260	0,8217	88,88	92,44	0,8010	0,7968	97,80	98,63
0,8505	0,8461	79,20	84,80	0,8255	0,8211	89,07	92,58	0,8005	0,7963	97,97	98,74
0,8500	0,8456	79,40	84,97	0,8250	0,8206	89,26	92,72	0,8000	0,7958	98,13	98,84
0,8495	0,8451	79,60	85,14	0,8245	0,8201	89,45	92,86	0,7995	0,7953	98,30	98,95
0,8490	0,8446	79,81	85,31	0,8240	0,8197	89,64	93,00	0,7990	0,7948	98,46	99,05
0,8485	0,8442	80,01	85,47	0,8235	0,8192	89,83	93,14	0,7985	0,7943	98,63	99,15
0,8480	0,8437	80,21	85,64	0,8230	0,8187	90,02	93,28	0,7980	0,7938	98,79	99,26
0,8475	0,8432	80,42	85,80	0,8225	0,8182	90,20	93,41	0,7975	0,7934	98,98	99,36
0,8470	0,8427	80,62	85,97	0,8220	0,8177	90,39	93,55	0,7970	0,7929	99,11	99,46
0,8465	0,8421	80,82	86,14	0,8215	0,8172	90,58	93,68	0,7965	0,7923	99,28	99,56
0,8460	0,8416	81,02	86,30	0,8210	0,8167	90,76	93,82	0,7960	0,7918	99,44	99,66
0,8455	0,8411	81,22	86,46	0,8205	0,8162	90,95	93,95	0,7955	0,7913	99,60	99,76
0,8450	0,8406	81,43	86,63	0,8200	0,8157	91,13	94,09	0,7950	0,7908	99,76	99,86
0,8445	0,8401	81,63	86,79	0,8195	0,8152	91,32	94,22	0,7945	0,7903	99,92	99,95
0,8440	0,8396	81,83	86,95	0,8190	0,8147	91,50	94,35				
0,8435	0,8391	82,03	87,11	0,8185	0,8142	91,68	94,48				
0,8430	0,8386	82,23	87,28	0,8180	0,8137	91,87	94,61				
0,8425	0,8381	82,43	87,44	0,8175	0,8132	92,05	94,75				
0,8420	0,8376	82,63	87,60	0,8170	0,8126	92,23	94,87				

Zur Prüfung auf Methylalkohol wird dann die Hälfte des Destillats mit Kaliumpermanganat oxydiert. Dabei entsteht aus Äthylalkohol Azetaldehyd und aus Methylalkohol Formaldehyd, der durch die Farbreaktion mit Guajakolschwefelsäure erkannt wird. Es ist nun zu beachten, daß die Fassung des Arzneibuches zu Fehlresultaten Anlaß geben kann, wenn man nicht folgendes berücksichtigt. Guajakol selbst gibt auch mit Azetaldehyd eine Farbreaktion, hingegen gibt die Guajakolschwefelsäure nur mit Formaldehyd die Reaktion, nicht mit Azetal-

dehyd. Löst man Guajakol in Schwefelsäure, so tritt Selbsterwärmung auf, und das Guajakol wird sulfuriert. Würde man diese heiße Mischung zum Methylalkoholnachweise verwenden, so könnte das aus der Pipette auftropfende Material so weit erhitzt werden, daß der Formaldehyd sich verflüchtigt. Deshalb muß die fertige Guajakolschwefelsäure gekühlt werden. Kühlt man aber schon, bevor die Sulfurierung des Guajakols wirklich beendet ist, so kann unverändertes Guajakol mit dem stets vorhandenen Azetaldehyd reagieren und so Methylalkohol vortauschen. Aus diesem Grunde hat Matthes (Pharm. Ztg. 1926) vorgeschlagen, von vorn herein Guajakolschwefelsäure in Form des Kalium sulfogujacolicum zu verwenden, von dem 0,04 g in 10 ccm Schwefelsäure zu lösen sind.

Bei dem Nachweise des Azetons ist zu sagen, daß azetonfreier Weingeist lediglich eine Gelbfärbung gibt, die auf Essigsäurezusatz in Farblosigkeit übergeht. Eine Prüfung auf Propylalkohole, besonders Isopropylalkohol ist nicht in das Arzneibuch aufgenommen worden, es ist aber ratsam, diese Verfälschungsmöglichkeit von Spirituspräparaten wohl zu beachten. Der dem bei allgemeinen Artikel „Tincturae“ eingehend behandelte Nachweis von Isopropylalkohol beruht darauf, daß dieser durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Azeton oxydiert wird, das dann mit Nitroprussidnatrium im Destillat nachgewiesen werden kann. Voraussetzung ist natürlich, daß sich der Weingeist vor der Oxydation bereits als azetonfrei erwiesen hat.

Die Mehrzahl der übrigen zur Vergällung von Weingeist zugelassenen Vergällungsmittel gibt sich schon durch den Geruch oder auch sonst im Laufe der Prüfung zu erkennen. Phthal säurediäthylester würde bei der Eindampfprobe mit Kalilauge als Kaliumphthalat ausfallen.

## Spiritus dilutus — Verdünnter Weingeist.

Syn.: Spiritus Vini rectificatus.

Gehalt 69 bis 68 Volumprozent oder 61 bis 60 Gewichtsprozent Alkohol.

Weingeist . . . . . 7 Teile

Wasser . . . . . 3 Teile

werden gemischt.

Verdünnter Weingeist ist klar und farblos.

Dichte 0,887 bis 0,891.

Sachlich unverändert.

In das Standgefäß wägt man Weingeist und Wasser nach dem von der Vorschrift angegebenen Verhältnis ein und bemerkt die Höhe jeder Flüssigkeitsschicht außerhalb an dem Gefäße durch einen Feilstrich oder eine aufgeklebte Papiermarke. Das beide Flüssigkeiten auch die Temperatur des Raumes (des Kellers), in dem man die Mischung vorzunehmen pflegt, haben müssen, versteht sich von selbst. Die obigen Gewichtsverhältnisse, in Volumverhältnisse umgesetzt, geben für eine Temperatur von 15—17° folgende annähernde Resultate:

Weingeist	Wasser	verd. Weingeist	Weingeist	Wasser	verd. Weingeist
42,25 ccm und	15 ccm	geb. 50 g	507,0 ccm und	180 ccm	geb. 600 g
84,5 „ „	30 „ „	100 g	591,5 „ „	210 „ „	700 g
126,75 „ „	45 „ „	150 g	676,0 „ „	240 „ „	800 g
169,0 „ „	60 „ „	200 g	760,5 „ „	270 „ „	900 g
253,5 „ „	90 „ „	300 g	845,0 „ „	300 „ „	1000 g
338,0 „ „	120 „ „	400 g	1690,0 „ „	600 „ „	2000 g
422,5 „ „	150 „ „	500 g	2535,0 „ „	900 „ „	3000 g

## Spiritus e Vino — Weinbrand.

Gehalt mindestens 38 Volumprozent Alkohol.

Ein aus Wein gewonnener und nach Art des Kognaks hergestellter Trinkbranntwein.

Weinbrand muß den Bestimmungen des Weingeistes vom 7. April 1909 in der Fassung des Gesetzes vom 1. Februar 1923 und den dazu ergangenen Ausführungsbestimmungen entsprechen.

Die bisherige amtliche Bezeichnung „Kognak“ ist in „Weinbrand“ geändert; sachlich unverändert.

Unter Weinbrand ist ein Trinkbranntwein zu verstehen, dessen Alkohol ausschließlich durch Destillation von Wein gewonnen wird.



Der sich auf Weinbrand beziehende Paragraph des Weingesetzes vom 7. April 1909 (Reichsgesetzblatt S. 393) in der Fassung vom 1. Februar 1923 (RGBl. I. S. 107) lautet:

§ 18. Trinkbranntwein, dessen Alkohol ausschließlich aus Wein gewonnen und der nach Art des Kognats hergestellt ist, darf im geschäftlichen Verkehr als Weinbrand bezeichnet werden. Trinkbranntwein, der neben Weinbrand Alkohol anderer Art enthält, darf als Weinbrandverschnitt bezeichnet werden, wenn mindestens ein Zehntel des Alkohols aus Weinbrand stammt. Andere Getränke und Grundstoffe zu solchen dürfen nicht als Weinbrand oder mit einer das Wort Weinbrand enthaltenden Wortverbindung oder Wortzusammensetzung bezeichnet werden, auch darf das Wort Weinbrand kein Bestandteil anderer Angaben der Flaschenaufschrift sein.

Weinbrand und Weinbrandverschnitt dürfen nur mit den für den Verkehr innerhalb des Ursprungslandes vorgeschriebenen Begleitscheinen in das Deutsche Reich eingeführt werden.

Weinbrand, der nach französischem Rechte die Bezeichnung Cognac tragen darf und in trinkfertigem Zustand, entweder in Frankreich oder unter deutscher Zollaufsicht auf Flaschen gefüllt, mit den für den Verkehr innerhalb des Ursprungslandes vorgeschriebenen Begleitscheinen zur Einfuhr gelangt und unverändert geblieben ist, darf als Kognat (Cognac) bezeichnet werden. Andere Getränke und Grundstoffe zu solchen dürfen nicht als Kognat (Cognac) oder mit einer das Wort Kognat (Cognac) enthaltenden Wortverbindung oder Wortzusammensetzung bezeichnet werden, auch darf das Wort Kognat (Cognac) kein Bestandteil anderer Angaben der Flaschenaufschrift sein.

Die Anwendung der im Abs. 1, 3 enthaltenen Vorschriften wird auch durch Abweichungen nicht ausgeschlossen, wenn trotz dieser Abweichungen die Gefahr einer Verwechslung besteht.

Weinbrand und Weinbrandverschnitt müssen in 100 Raumteilen mindestens 38 Raumteile Alkohol enthalten.

Trinkbranntwein, der in Flaschen oder ähnlichen Gefäßen unter der Bezeichnung Kognat, Weinbrand oder Weinbrandverschnitt gewerbmäßig verkauft oder feilgehalten wird, muß zugleich eine Bezeichnung tragen, welche das Land erkennbar macht, in dem er für den Verbrauch fertiggestellt worden ist. Die näheren Vorschriften erläßt die Reichsregierung mit Zustimmung des Reichsrats.

Die von der Reichsregierung vorgeschriebenen Bezeichnungen sind auch in die Preislisten und Weinkarten sowie in die sonstigen im geschäftlichen Verkehr üblichen Angebote mitaufzunehmen.

Die zu Weinbrand gehörenden Ausführungsbestimmungen zum Weingesetze vom 1. Dezember 1925 (RGBl. I S. 413) haben folgenden Wortlaut:

#### Artikel 6 (zu § 16).

Bei der Herstellung von Weinbrand dürfen nur die nachbezeichneten Stoffe verwendet werden:

1. Weindestillate, denen die den Weinbrand kennzeichnenden Bestandteile des Weines nicht entzogen worden sind und die in 100 Raumteilen nicht mehr als 86 Raumteile Alkohol enthalten,
2. reines destilliertes Wasser,
3. technisch reiner Rüben- oder Rohrzucker in solcher Menge, daß der Gesamtgehalt an Zucker, einschließlich des durch sonstige Zusätze hineingelangenden (als Invertzucker berechnet), in 100 com des gebrauchsfertigen Weinbrandes bei 15 Grad Celsius nicht mehr als 2 g beträgt,
4. gebrannter Zucker (Zuckercouleur), hergestellt aus technisch reinem Rüben- oder Rohrzucker,
5. im eigenen Betriebe durch Lagerung von Weindestillat (Nr. 1) auf Eichenholz oder Eichenholzspänen auf kaltem Wege hergestellte Auszüge,
6. im eigenen Betriebe durch Lagerung von Weindestillat (Nr. 1), auf Pflaumen, grünen (unreifen) Walnüssen oder getrockneten Mandelschalen auf kaltem Wege hergestellte Auszüge, jedoch nur in so geringer Menge, daß die Eigenart des verwendeten Weindestillats dadurch nicht wesentlich beeinflusst wird,
7. Dessertwein (Süß-, Süßwein), der keinen Zusatz von anderem als ausschließlich aus Wein gewonnenem Alkohol enthält, jedoch nur in solcher Menge, daß in 100 Raumteilen des gebrauchsfertigen Weinbrandes nicht mehr als 1 Raumteil Dessertwein enthalten ist,
8. mechanisch wirkende Filterdichtungstoffe (Weste, Zellulose oder dergleichen),
9. gereinigte Knochenohle, technisch reine Gelatine und Hausenblase,
10. Sauerstoff.

#### Artikel 8 (zu § 18).

Kognat oder anderer Weinbrand, der in Flaschen gewerbmäßig verkauft oder feilgehalten wird, ist nach dem Lande, in dem er fertiggestellt ist, als Deutscher, Französischer usw. Weinbrand,

**Weinbrandverschnitt als**

Deutscher, Französischer usw. Weinbrandverschnitt zu bezeichnen.

Hat im Ausland hergestellter Weinbrand oder Weinbrandverschnitt in Deutschland lediglich einen Zusatz von destilliertem Wasser erhalten, um unbeschadet der Vorschrift des § 18 Abs. 5 des Gesetzes den Alkoholgehalt auf die übliche Trinkstärke herabzusetzen, so ist er als Französischer usw. Weinbrand (Weinbrandverschnitt) in Deutschland fertiggestellt zu bezeichnen.

Die Bezeichnung muß bei Weinbrand in schwarzer, bei Weinbrandverschnitt in roter Farbe auf weißem Grunde deutlich und nicht verwischbar auf einem bandförmigen Streifen in lateinischer Schrift aufgedruckt sein. Die Schriftzeichen müssen bei Flaschen, welche einen Raumgehalt von 350 ccm oder mehr haben, mindestens 0,5 cm hoch und so breit sein, daß im Durchschnitt je 10 Buchstaben eine Fläche von mindestens 3,5 cm Länge einnehmen. Die Inschrift darf, falls sie einen Streifen von mehr als 10 cm Länge beanspruchen würde, auf zwei Zeilen verteilt werden. Der Streifen, der eine weitere Inschrift nicht tragen darf, ist an einer in die Augen fallenden Stelle der Flasche, und zwar gegebenenfalls zwischen dem den Flaschentopf bedeckenden Überzug und der die Bezeichnung der Firma enthaltenden Inschrift, dauerhaft zu befestigen. Wird der Streifen im Zusammenhange mit dieser oder einer anderen Inschrift hergestellt, so ist er gegen diese mindestens durch einen 1 mm breiten Strich deutlich abzugrenzen.

Ferner sind zu beachten die Ausführungen zu Nr. 178/179 des deutschen Zolltarifs:

Die Deutsche Regierung erklärt, daß

1. Weinbrand, der nach französischem Recht die Ursprungsbezeichnung Kognak führen darf, in Deutschland als „Kognak, französisches Erzeugnis“ bezeichnet werden wird, wenn er

a) bei der Einfuhr nach Deutschland von einer Abschrift des *aquit régional spécial* der Französischen Regieverwaltung begleitet ist, wie dies in der dem gegenwärtigen Abkommen beigefügten Liste E (Artikel 178 und 179) vorgesehen ist,

b) entweder in Frankreich auf Flaschen gefüllt ist oder bei der Zollabfertigung in Deutschland unter amtlicher Aufsicht in Flaschen umgefüllt wird,

c) nach der Einfuhr in das deutsche Zollgebiet nicht verändert worden ist;

2. Weinbrand, der den Bedingungen unter 1. entspricht und in Deutschland lediglich einen Zusatz von destilliertem Wasser erhalten hat, um den Weingeistgehalt auf die übliche Trinkstärke herabzusetzen, als „Französischer Weinbrand, in Deutschland fertiggestellt“ bezeichnet werden soll.

Die Deutsche Regierung erklärt, daß sie aus Anlaß des Abkommens beabsichtigt, die Ausführungsbestimmungen zum Weingesetz, soweit sie den vorstehenden Abmachungen nicht entsprechen, zu ändern und dazu die gesetzmäßige Zustimmung des Reichsrats zu beantragen.

In dem erwähnten Artikel 178 wird unterschieden zwischen Kognak mit einem Weingeistgehalt von nicht mehr als 36 Gewichtsteilen in 100 und von mehr als 36—52 Gewichtsteilen in 100; ferner ist darin aufgeführt Branntwein aus Kognakwein mit einem Weingeistgehalt von 68 bis 76 Gewichtsteilen in 100 und anderem Branntwein aus Wein mit einem Weingeistgehalt von nicht mehr als 57 Gewichtsteilen in 100.

Zur Darstellung des Weinbrands werden geeignete Weinsorten der Destillation unterworfen und erforderlichenfalls wird das Destillat durch Wasserzusatz auf Trinkstärke herabgesetzt.

Der so hergestellte Weinbranntwein ist unmittelbar nach seiner Gewinnung zum Genuß noch nicht tauglich. Seine geschätzten Eigenschaften erlangt er erst durch längeres Lagern auf dem Fasse. Die Lagerfässer sind aus Eichenholz gearbeitet; gewisse Holzsorten werden bevorzugt. Es ist zweifellos, daß der Weinbranntwein aus den Lagerfässern Extraktivstoffe aufnimmt, die wohl zum Teil auf die Entwicklung der Färbung und des Aroma einen Einfluß ausüben. Zum Teil dürfte das Aroma dadurch sich bilden, daß der durch die Faßdauben diffundierende Luftsauerstoff oxydierend auf nicht näher bekannte Bestandteile einwirkt und daß sich aus den entstehenden Oxydationsprodukten Ester oder sonstige angenehm riechende und schmeckende Stoffe bilden.

Die Behandlung bzw. Pflege des Weinbrands während der Lagerung bewahren die Hersteller als Geschäftsgeheimnis. Es ist aber anzunehmen, daß sie der Farbe durch Zusatz von Zuckerkouleur nachhelfen, und daß sie verschiedene Sorten miteinander mischen, um ein dem Geschmacke der Abnehmer entsprechendes, möglichst gleichmäßiges Produkt herzustellen, außerdem einen Zusatz von Tokayer, Südweinen oder gewissen Likören machen.

Die Erzeugung von Weinbrand ist nicht mehr wie früher auf Frankreich beschränkt; auch in Deutschland destilliert man Weinbranntwein; ferner bringt Ungarn ein nicht unbeträchtliches

Quantum in den Handel, auch in Portugal, Italien und Griechenland wendet man der Produktion von Weinbrand Aufmerksamkeit zu.

Das Arzneibuch beschränkt sich in allen Angaben auf das Weingesetz und die Ausführungsbestimmungen und gibt keine Verfahren zur Prüfung an. Amtliche Prüfungsmethoden sind bis jetzt noch nicht vorgeschrieben worden.

Die Feststellung des Alkoholgehaltes bietet keine Schwierigkeiten. Wenn der Weinbrand nur geringe Mengen Rückstand beim Verdampfen hinterläßt, so kann man den Alkoholgehalt direkt aus dem spez. Gewichte desselben berechnen. Der dadurch verursachte Fehler ist so gering, daß er kaum ins Gewicht fällt. Ist der Abdampfrückstand erheblich — was übrigens den Weinbrand schon verdächtig macht —, so destilliert man ein bestimmtes Volumen bis auf einen geringen Rest ab, füllt das Destillat mit Wasser bis zum ursprünglichen Volumen auf und bestimmt das spez. Gewicht der wohldurchmischten Flüssigkeit. Im übrigen zeigt Weinbrand, wie er für Arzneizwecke geeignet ist, vom chemischen Standpunkte aus etwa die folgenden Eigenschaften.

1. Der Alkoholgehalt beträgt 38—42 Gewichtsprocente.
2. Beim Verdampfen hinterläßt Weinbrand nur geringe Mengen Rückstand, durchschnittlich nicht mehr als 0,5 Prozent, nur in seltenen Fällen mehr als 1 Prozent. Der Trockenrückstand enthält die Extraktivstoffe aus den Lagerfässern, ferner Zuckerkouleur, die der Färbung wegen zugesetzt wird, und hinterläßt beim Verbrennen nur Spuren von Asche.
3. Weinbrand reagiert in der Regel, aber nicht immer, sauer; der Säuregehalt beträgt auf Schwefelsäure (SO<sub>3</sub>) berechnet für gewöhnlich nicht mehr als 0,2 Prozent.

Das schweizerische Arzneibuch verlangt einen Alkoholgehalt von 45—55 Volumprozent, ein spez. Gewicht von 0,927—0,950 und einen Trockenrückstand von höchstens 1,5 Prozent. Es wird ferner gefordert, daß der von einer durchgeschüttelten Mischung von je 10 ccm Weinbrand, Wasser und Äther abgegossene Äther keinen fremdartig riechenden Verdampfungsrückstand hinterlassen darf.

E. Sell, der eine sehr umfassende Studie über Kognak veröffentlicht hat, sagt (Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1890, 335) ausdrücklich, daß „durch die Prüfung des Geruches und Geschmackes von seiten wirklich sachverständiger Fachleute in weitaus den meisten Fällen eine viel sicherere Beurteilung möglich ist, als sie mit Hilfe der chemischen Analyse gewonnen werden kann“.

Daher ist zur Zeit der einzige Rat, der dem Apotheker für den Einkauf seines Weinbrands gegeben werden kann, der, seinen Bedarf aus einer guten Quelle zu beziehen. Dem Preise für Spiritus e Vino der Arzneitaxe 1928 entspricht ein Weinbrand mit dem Ankaufspreise von etwa 7,50 RM. für das Kilogramm.

## Spirituosa medicata — Arzneiliche Spirituosen.

Arzneiliche Spirituosen sind Lösungen von Arzneimitteln, die Weingeist als einen wesentlichen Bestandteil enthalten. Sie werden durch Mischen, Lösen oder durch Destillation hergestellt.

*Unverändert.*

Wenn gesagt wird, daß Weingeist ein wesentlicher Bestandteil dieser Arzneiform ist, so kann „wesentlich“ in dreifacher Beziehung gemeint sein, 1. der Menge nach; 2. wesentlich = erforderlich, z. B. um ätherische Öle in Lösung zu halten; 3. der Wirkung nach. Zur Charakterisierung eines Arzneimittels als arzneiliche Spirituose dürfte es genügen, wenn der Alkoholgehalt ein wesentlicher Bestandteil in einer der drei Bedeutungen ist.

Man ist der Ansicht gewesen, daß die Fassung des Arzneibuches auch für die Begriffsbestimmung von Lösungen, Mischungen bzw. Destillaten im Sinne der Verordnung betr. den Verkehr mit Arzneimitteln außerhalb der Apotheken vom 22. Oktober 1901 maßgebend sei, und man hat dann aus dem Arzneibuchtexte hergeleitet, daß die Destillate ebenfalls unter den Begriff der Lösungen einzubeziehen sei. Es ist dabei aber nicht beachtet worden, daß, wie auch die Rechtsprechung erkannt hat, eine Auslegung der genannten Verordnung auf Grund des Arzneibuchs jeder gesetzlichen Unterlage entbehrt (Entscheidungen des Kammergerichtes aus dem Jahre 1913).

**Bereitung.** Mit Ausnahme des Spiritus Aetheris nitrosi, der durch Destillation bereitet wird, schreibt das Arzneibuch für sämtliche andern Spirituosa medicata die Herstellung durch Mischen bzw. Lösen vor. Es ist allerdings richtig, daß die wirksamen Stoffe der arzneilichen Spirituosen, soweit sie bisher bei dem Destillationsverfahren aus Drogen gewonnen wurden, ätherische

Öle sind, die in feinsten Qualität im Handel zu haben sind, und die man in einfachster Weise in Weingeist lösen kann. Es ist auch nicht zu bestreiten, daß eine Reihe von Pflanzen die ätherischen Öle in höchster Feinheit nur in ganz frischem Zustande enthalten, daß aber der Trocknungsprozeß zur Herstellung der Droge und die Lagerung den Duftcharakter verändern, ja gelegentlich zerstören. Das ist z. B. bei Lavendel der Fall, und ein aus getrocknetem Lavendel destillierter Lavendelspiritus kann mit einem aus frischem blühenden Kraut destillierten kaum verglichen werden. Wenn also auf der einen Seite die Verwendung feiner ätherischer Öle Vorzüge vor der getrockneter Drogen aufweist, so gibt es andererseits viele Drogen, bei denen dieser Einwand nicht zu trifft, und es steht ferner außer Zweifel, daß durch bloßes Mischen bzw. Lösen Spirituosen erhalten werden, deren Geruch und Geschmack weniger fein und abgerundet ist, als dies bei Destillaten der Fall ist.

Aus diesem Grunde sind in der Literatur eine ganze Reihe von Verfahren vorgeschlagen worden, um aus ätherischen Ölen und Weingeist Produkte von abgerundetem Duft und Geschmack zu erhalten. So wird einmal empfohlen, die fertigestellte Mischung oder Lösung eine Zeitlang am Rückflußkühler zu kochen, und ein anderer Vorschlag geht dahin, entweder das Gemisch der Destillation zu unterwerfen, oder das Öl mit dem Weingeist zu versetzen und das Gemisch mit Wasserdampf überzutreiben. Ein drittes Verfahren, das ebenfalls zu sehr feinen Erzeugnissen führt, besteht darin, daß man zunächst das ätherische Öl mit dem Weingeist mischt. Dabei wird aber nicht der etwa 90prozentige Weingeist des Arzneibuches, sondern der nichteingestellte der Monopolverwaltung, also etwa 94—95prozentige, verwendet. Zu der weingeistigen Lösung des Öls setzt man nun unter Schütteln so lange siedend heißes destilliertes Wasser zu, bis eben eine leichte Opaleszenz auftritt, die beim Schütteln nicht wieder verschwindet. Man verschließt nun das Mischgefäß, und läßt die Mischung einige Tage an einem mäßig warmen Orte stehen. Ehe man nun die Klärung bewirkt, stellt man die Dichte des Präparates fest. Ist sie eine solche, daß noch Wasserzusatz erfolgen könnte, so sehe man davon ab, denn man würde dadurch nur eine Ausscheidung von ätherischem Öl bewirken, das man abfiltrieren müßte, und darunter würde die Qualität des Präparates leiden. Ist die Dichte arzneibuchgemäß, oder muß noch Weingeist zugefügt werden, so verwende man zur Entfernung der Opaleszenz wiederum 94 bis 95grädigen Weingeist, wenn nötig so viel, daß die richtige Dichte erhalten wird. Schütteln mit Talk oder Magnesia usw., um eine Klärung zu bewirken, verringert stets die Qualität des Erzeugnisses, es sollte ebenso wie ein Filtrieren zu diesem Zwecke unterbleiben. Ist durch genügenden Weingeistzusatz geklärt worden (es kann hierzu stets nur eine kleine Menge erforderlich sein, da ja Wasser nur bis zur beginnenden Trübung zugesetzt wurde), so bringt man den Spiritus noch auf einige Zeit in den Keller. Dann wird blankfiltriert, da besonders bei kosmetischen Erzeugnissen völlige Abwesenheit von Schwebstoffen im Interesse des äußeren Eindrucks erforderlich ist.

Der zur Herstellung der arzneilichen Spirituspräparate zu verwendende Weingeist sei von allerbesten Qualität. Nur mit einem solchen sind wirklich vorzügliche Produkte zu erzielen.

## Spiritus aethereus — Ätherweingeist.

Syn.: Hoffmannstropfen. Liquor anodynus Hoffmanni.

Äther . . . . . 1 Teil

Weingeist . . . . . 3 Teile

werden gemischt.

Ätherweingeist ist klar, farblos, verändert Lackmuspapier nicht und ist völlig flüchtig.

Dichte 0,800 bis 0,804.

5 ccm Ätherweingeist müssen beim Schütteln mit 5 ccm Kaliumazetatlösung 2,5 ccm ätherische Flüssigkeit abscheiden.

Mit Ätherweingeist getränktes Filtrierpapier darf nach dem Verdunsten des Ätherweingeistes feinen Geruch zeigen.

*Sachlich unverändert.*

Durch die Geruchsprobe nach Abdunsten des Ätherweingeistes auf Filtrierpapier soll ermittelt werden, ob zur Bereitung fuselfreier Spiritus und reiner Äther verwendet worden sind, was sich eigentlich von selbst versteht, denn die Mischung ist aus bereits geprüften Flüssigkeiten herzustellen.

Die Prüfung auf die Zusammensetzung, die das Arzneibuch angibt, beruht auf der Löslichkeit des Kaliumazetats in Weingeist und auf der Unlöslichkeit des Äthers in dieser Salzlösung.

Die Scheidung ist nur eine unvollkommene, denn einerseits bleibt stets etwas Äther in der Kaliumazetatflüssigkeit gelöst, andererseits hält der über derselben sich ansammelnde Äther Weingeist zurück.

Die Aufbewahrung erfolgt in Glasflaschen mit Glasstopfen an einem kühlen Orte. Man beachte die Feuergefährlichkeit.

**Anwendung.** Die Hoffmannstropfen werden (hauptsächlich als Hausmittel) als exzitierendes, anregendes Mittel (s. b. Äther) gebraucht.

## Spiritus Aetheris nitrosi — Versüßter Salpetergeist.

Syn.: Spiritus Nitri dulcis.

Salpetersäure . . . . . 3 Teile  
Weingeist . . . . . 12 Teile.

Die Salpetersäure wird mit 5 Teilen Weingeist vorsichtig überschichtet und die Mischung 2 Tage lang ohne Umschütteln stehengelassen. Nachdem wird die Mischung aus einer Glasretorte destilliert und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, die 5 Teile Weingeist enthält. Die Destillation wird abgebrochen, sobald in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisiert und die Mischung nach 24 Stunden auf dem Wasserbade bei anfänglich sehr gelindem Erwärmen der Destillation unterworfen. Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, die 2 Teile Weingeist enthält; die Destillation wird unterbrochen, sobald das Gesamtgewicht der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit 8 Teile beträgt.

Versüßter Salpetergeist ist klar, farblos oder gelblich, riecht ätherisch und schmeckt süßlich brennend. Er ist völlig flüchtig und löst sich in jedem Verhältnis in Wasser.

Dichte 0,835 bis 0,845.

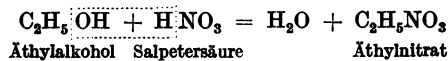
Werden 2 ccm Ferrosulfatlösung mit 2 ccm Schwefelsäure gemischt, und wird die heiße Mischung mit 2 ccm versüßtem Salpetergeist überschichtet, so tritt zwischen den beiden Flüssigkeiten eine braune Zone auf.

10 ccm versüßter Salpetergeist dürfen nach Zusatz von 0,2 ccm Normal-Kalilauge mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier nicht röten.

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Versüßten Salpetergeist kannte schon R. Lullus (13. Jahrh.). In den Schriften des sogenannten Basilius Valentinus wird die Bereitung durch Destillation von Scheidewasser mit Weingeist erwähnt. Die Konstitution des Äthylnitrits erschlossen Dumas und Boullay.

**Theoretisches.** Unterwirft man ein Gemenge von Äthylalkohol mit Salpetersäure der Destillation, so entsteht nicht, wie man zunächst annehmen sollte, Salpetersäure-Äthylester (Äthylnitrat):



sondern die Salpetersäure wird auf Kosten des Äthylalkohols, der dabei oxydiert wird, zu salpetriger Säure reduziert, und man erhält im Destillate eine Anzahl verschiedener Produkte. Das Destillat enthält neben unverändertem Weingeist, freier salpetriger Säure und freier Salpetersäure insbesondere Salpetrigsäure-Äthylester (Äthylnitrit)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , ferner als Oxydationsprodukte des Alkohols Aldehyd, der bei der Aufbewahrung des Präparates in Paraldehyd übergeht, und Essigsäure, weiterhin Essigsäureäthylester, außerdem Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Propionitril.

Als der wirksame Bestandteil des Spiritus Aetheris nitrosi gilt das Äthylnitrit, dessen Bildung man sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen kann.



Ogleich sich nach der von dem Arzneibuche gegebeneu Vorschrift nnr sehr geringe Mengen Äthylnitrit bilden, so ist diese Vorschrift in allen Einzelheiten auf das sorgfältigste einzuhalten, weil Äthylnitrit ein stark wirkender Stoff ist, der nicht in beliebigen Mengen in dem Präparate enthalten sein darf.

**Darstellung.** Da Salpetersäure und Weingeist unter Umständen sehr heftig aufeinander einwirken, so hat das Arzneibuch eine Überschichtung der Salpetersäure mit dem Weingeiste vorgeschrieben, aus der sich nach einiger Zeit von selbst eine Mischung beider Substanzen ergibt. Am besten ist wie folgt zu verfahren:

In einem entsprechend geräumigen, hohen Glaszylinder bringt man 250 g Weingeist; hierauf füllt man 250 g Salpetersäure in einen Scheidetrichter mit genügend langem Rohr und setzt diesen Trichter in den Zylinder mit dem Weingeist so ein, daß das Abflußrohr bis an den Boden des Zylinders reicht. Durch langsames Lüften des Hahnes läßt man nun die Salpetersäure an den Boden des Gefäßes fließen. Da sie spezifisch schwerer ist als Weingeist, so drückt sie diesen, ohne daß zunächst eine Mischung erfolgt, in die Höhe, und der Inhalt des Zylinders zeigt deutlich 2 Schichten.

Man überläßt nun den Zylinder an einem kühlen Orte 2 Tage lang sich selbst. Während dieser Zeit findet an den Berührungsflächen beider Flüssigkeiten dauernd eine schwache Reaktion statt, die schließlich zur gefahrlosen Mischung der Salpetersäure mit dem Weingeiste führt. Nach zwei Tagen zeigt der Zylinderinhalt keine Schichtung mehr, dagegen schwache Gasentwicklung, außerdem deutlich den Geruch nach Aldehyd. Der Zylinder ist während der 2 Tage mit einer Glasscheibe geschlossen zu halten.

Man bringt nun die Mischung in eine tubulierte Retorte, die so geräumig sein muß, daß sie nur etwa zur Hälfte von der Flüssigkeit angefüllt ist, verbindet die Retorte durch einen Vorstoß mit einem Kühler, setzt die Retorte entweder direkt in ein Wasserbad oder einen Dampftrichter (Abb. 141) ein und beginnt unter guter Kühlung zu erhitzen. Die Vorlage ist mit 250 T. Weingeist zu beschicken, und man ordnet den Apparat zweckmäßig so an, daß das Abflußrohr des Kühlers in den vorgelegten Weingeist etwa 0,25 cm tief eintaucht.

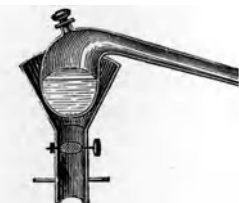


Abb. 141. Trichter-Aufsatz auf den Dampfapparat behufs Destillation aus einer Retorte.

Bei 25—35° geht zunächst Aldehyd über; den Aldehyddämpfen mengen sich Weingeistdämpfe bei; bei 65° tritt schwaches, bei 75° volles Sieden ein, und die Hauptmenge geht zwischen 78—82° über, besteht also aus Weingeist. Gegen das Ende der Destillation steigert sich die Temperatur bis auf 92°, schließlich bis auf 95°. Dann ist in der Regel die Destillation beendet, und es beginnen sich in der Retorte und in den an diese angeschlossenen Apparaten gelbe Gase (Stickoxyde) zu zeigen. Man bricht jetzt die Destillation ab, füllt das sauer

reagierende Destillat in eine Flasche über, versetzt es mit so viel gebrannter Magnesia, daß eine abfiltrierte Probe Lackmuspapier nicht mehr rötet und läßt diese Mischung unter öfterem Durchschütteln 1 Tag lang stehen. Nach dieser Zeit filtriert man und destilliert von dem Filtrate aus dem Wasserbade in eine Vorlage, die 100 g Weingeist enthält, so viel ab, daß die Gesamtmenge 400 g beträgt.

Die überschüssige Magnesia muß vor der Rektifikation durch Filtration entfernt werden, da sie sonst beim Destillieren zersetzend auf das vorhandene Äthylnitrit einwirken würde. Durch die Rektifikation soll das erst bei 97° übergehende, giftige Propionitril (Äthylcyanid)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  zum größten Teile zurückgehalten werden.

Da durch die Behandlung mit gebrannter Magnesia die in dem Rohdestillate in freiem Zustande enthaltenen Säuren (Salpetersäure, Salpetrigsäure, Essigsäure, Kohlensäure, Ameisensäure usw.) entfernt worden sind, so ist das fertige Präparat im wesentlichen eine alkoholische Lösung vom Äthylnitrit, Äthylazetat und Aldehyd.

**Eigenschaften.** Der versüßte Salpetergeist ist eine klare, völlig flüchtige, farblose oder äußerst schwach gelbliche, neutral oder schwach sauer reagierende Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem, apfelähnlichem Geruch und süßlichem, schwach brennendem, dem Geruche entsprechendem Geschmacke. Mit der atmosphärischen Luft und mit Wasser in Berührung, entstehen in dem versüßten Salpetergeist freie Essigsäure, Spuren Stickoxyd und Salpetersäure.

Salpetrigsäures Äthyl-, Salpetrigsäure-Äthylester, Äthylnitrit, Aether nitrosus ( $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) ist in reinem Zustande eine farblose, meist aber gelbliche, sehr flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit, die nach Reinetten und Ungarwein riecht und süßlich und eigentümlich stechend schmeckt. Ihr spez. Gewicht ist bei 15° = 0,947. Sie siedet bei + 15° bis 20°.

**Aufbewahrung.** Man bewahre den versüßten Salpetergeist in kleinen (25—50 ccm fassenden) Gläsern, mit Korkstopfen und tierischer Blase dicht verschlossen und vor Licht geschützt, an einem kühlen Orte auf. Bringt man in jedes Fläschchen noch 2—4 Kristalle neutrales Kaliumtartrat, so hält sich die Flüssigkeit ganz vorzüglich und bleibt neutral. Sollte sie sauer sein, so läßt sich durch Schütteln mit einigen zerriebenen Kaliumtartratkristallen Neutralität wieder herstellen.

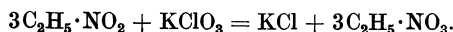
Die **Prüfung** erstreckt sich hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften des versüßten Salpetergeistes, auf Farblosigkeit, wobei ein kleiner Stich ins Gelbliche zugelassen wird,

auf Geruch, Geschmack und spez. Gewicht. Der Äthylnitritgehalt ist ein ausreichender, wenn 2—3 ccm einer konzentrierten Lösung von Ferrosulfat in Salzsäure (1 T. kristallisiertes Ferrosulfat gelöst in 2 T. Salzsäure) mit 4—5 ccm der Ätherflüssigkeit gemischt, eine schwarz-braune Farbe annehmen. Da diese Probe der 4. Ausgabe des Arzneibuchs als unzuverlässig bezeichnet wurde, ist in die 5. Ausgabe die für das Präparat und dessen Gehalt wenig charakteristische aber empfindlichere Schichtprobe aufgenommen worden. D. A. B. 6 hat eine Änderung dahin vorgenommen, daß jetzt Ferrosulfat und Schwefelsäure gemischt werden und auf die Mischung wird der Spiritus aetheris nitrosi geschichtet, während D. A. B. 5 die Ferrosulfatlösung auf die Schwefelsäure-Salpetergeistmischung schichten ließ.

Ferner soll der versüßte Salpetergeist neutral oder nur unbedeutend säuerlich sein, so daß 10 ccm desselben, nach Zusatz von 0,2 ccm Normal-Kalilauge und nach dem Umschütteln, keine saure Reaktion zeigen. Auf völlige Flüchtigkeit wird durch Verdampfen einiger ccm in einem Glasschälchen geprüft. Über Kaliumtartrat aufbewahrte Präparate hinterlassen einen geringen Rückstand.

Eine kolorimetrische Gehaltsbestimmung haben Cowley und Catford vorgeschlagen; sie beruht auf der Bildung von Bismarckbraun bei Zusatz einer schwefelsauren Lösung von Metaphenyldiamin und Vergleich mit einer Natriumnitritlösung von bekanntem Gehalt.

Eine von F. Dietze empfohlene Gehaltsbestimmung beruht auf der Reduktion von Kaliumchlorat durch Äthylnitrit zu Kaliumchlorid und dessen maßanalytischer Bestimmung. Die Reduktion verläuft nach der Formel



Die Ausführung der Bestimmung geschieht wie folgt:

10 g Spir. Aether. nitrosi werden mit 20 g Kaliumchloratlösung 1 + 19 und 5 g Salpetersäure von 1,153 vermischt, die Mischung wird im geschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen. Alsdann setzt man 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung, sowie 10 ccm Eisenalaunlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanammunlösung zurück.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,0225 g Äthylnitrit  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$ , Mol.-Gew. 75,07.

**Anwendung.** Das früher relativ häufig verordnete Mittel ist jetzt obsolet; allenfalls innerlich für dieselben Indikationen wie Amylnitrit.

Der Arzt vermeide es, den versüßten Salpetergeist mit Antipyrin, Jodkalium, Bromkalium (überhaupt Jodiden und Bromiden), sowie Kalomel zugleich zu verordnen.

## Spiritus Angelicae compositus

### Zusammengesetzter Angelikaspiritus.

Syn.: Spiritus theriacalis.

Angelikaöl . . . . .	3,2 Teile
Valbrianöl . . . . .	0,8 Teile
Wacholderöl . . . . .	1 Teil
Kampfer . . . . .	20 Teile
Wasser . . . . .	250 Teile
Weingeist . . . . .	725 Teile.

Die ätherischen Öle und der Kampfer werden in dem Weingeist gelöst. Die Lösung wird mit dem Wasser gemischt, die Mischung kräftig geschüttelt und nach mehrtägigem Stehen filtriert. Zusammengesetzter Angelikaspiritus ist klar und farblos.

Dichte 0,880 bis 0,884.

Wird jetzt aus den ätherischen Ölen durch Mischen bereitet.

Bis gegen 1800 war der *Spiritus theriacalis* ein weingeistiges Destillat aus Theriak, Safran und Myrrhen, in dem man Kampfer gelöst hatte.

Für die Herstellung sei auf die unter Spirituosa medicata angegebenen allgemeinen Richtlinien verwiesen.

Bei niedriger Temperatur wird dieser Spiritus bisweilen trübe, infolge der Abscheidung ätherischen Öles, bei mittlerer Temperatur aber wieder klar.

**Anwendung.** Der zusammengesetzte Angelika-Spiritus wird als gelindes Hautreizungsmittel zu Bäder und Waschungen verwendet.

## Spiritus camphoratus — Kampferspiritus.

Kampfer . . . . .	1 Teil
Weingeist . . . . .	7 Teile
Wasser . . . . .	2 Teile.

Der Kampfer wird in dem Weingeist gelöst und der Lösung das Wasser hinzugefügt.

Kampferspiritus ist klar, farblos und riecht und schmeckt stark nach Kampfer.

Dichte 0,879 bis 0,883.

Eine bleibende Ausscheidung von Kampfer aus 10 g Kampferspiritus darf bei Zimmertemperatur erst erfolgen, nachdem mindestens 4,6 ccm und höchstens 5,3 ccm Wasser von der gleichen Temperatur zugefetzt worden sind.

*Sachlich unverändert.*

Zur Herstellung darf zufolge des Schlußsatzes bei dem Artikel Camphora auch synthetischer Kampfer verwendet werden.

Es ist dringend anzuraten, dieses Arzneimittel selbst herzustellen, da es recht schwierig ist, die vorschriftsmäßige Beschaffenheit analytisch zu kontrollieren. Mit den üblichen Hilfsmitteln des Apothekenlaboratoriums dürfte dies überhaupt nicht durchführbar sein. Die vorgeschriebene Prüfung gibt in Verbindung mit der Bestimmung der Dichte ein ungefähres Bild, ob der Kampferspiritus den richtigen Gehalt an Kampfer und an Spiritus hat. Denn braucht man weniger Wasser zur Ausscheidung von Kampferflocken, so ist wahrscheinlich der Alkoholgehalt zu niedrig, braucht man dagegen mehr Wasser, so ist wahrscheinlich der Kampfergehalt zu niedrig.

**Anwendung.** Kampferspiritus wird als Analeptikum, innerlich oder subkutan, kaum mehr benutzt. Äußerlich dient es als Hautreizmittel und als Verbandflüssigkeit, besonders bei chronischen, schlecht granulierenden Geschwüren (Unterschenkelgeschwüren).

## Spiritus Formicarum — Ameisenspiritus.

Gehalt annähernd 1,25 Prozent Gesamt-Ameisensäure, davon mindestens 0,85 Prozent freie Ameisensäure ( $H \cdot CO_2H$ , Mol.-Gew. 46,02).

Ameisensäure . . . . .	1 Teil
Weingeist . . . . .	14 Teile
Wasser . . . . .	5 Teile.

werden gemischt.

Ameisenspiritus ist klar, farblos und rötet Lackmuspapier. Ameisenspiritus scheidet beim Schütteln mit Bleieisig Kristalle ab und färbt Silbernitratlösung beim Erhitzen dunkel.

Dichte 0,889 bis 0,893.

Gehaltsbestimmung. 25 g Ameisenspiritus werden in einem Kölbchen aus Jenaer Glas nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung mit Normal-Kalilauge neutralisiert. Hierzu müssen mindestens 4,6 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 0,85 Prozent freier Ameisensäure entspricht. Die neutralisierte Flüssigkeit wird mit weiteren 5 ccm Normal-Kalilauge versetzt, eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten mit Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Der Gesamtverbrauch an Normal-Kalilauge, vermindert um den Verbrauch an Normal-Salzsäure, muß etwa 6,8 ccm betragen, was annähernd 1,25 Prozent Gesamt-Ameisensäure, in Form von freier Ameisensäure und Ameisensäureäthylester, berechnet auf Ameisensäure, entspricht (1 ccm Normal-Kalilauge = 0,04602 g Ameisensäure, Phenolphthalein als Indikator).

Ameisenspiritus darf nicht in größeren Mengen vorrätig gehalten werden.

*Sachlich unverändert, neu sind die Vorschriften für die Gehaltsbestimmung und das Vorrätighalten.*

Da die Ameisensäure des Arzneibuches 25prozentig ist, so enthält der frisch bereitete Ameisenspiritus 1,25 Prozent freie Ameisensäure. Im Verlaufe der Aufbewahrung tritt im Ameisenspiritus Bildung von Ameisensäure-Äthylester (Äthylformiat  $HCO_2 \cdot C_2H_5$ ) ein, wodurch die Dichte etwas steigt, der Gehalt an freier Ameisensäure aber erniedrigt wird. Innerhalb von 3 Monaten geht der Gehalt an freier Säure gewöhnlich auf etwa 0,8 Prozent zurück, da das Arzneibuch als untere Grenze 0,85 Prozent freie Säure festgesetzt hat, so empfiehlt es sich, nur kleine Mengen dieses Arzneimittels vorrätig zu halten, wie sie etwa dem Bedarf für 1 Monat entsprechen.



**Prüfung.** Über die Bildung des schwer löslichen Bleiformiates auf Zusatz von Bleiessig und über die Abscheidung von metallischem Silber aus einer Silbernitratlösung durch Ameisensäure vgl. Acidum formicium.

**Gehaltsbestimmung.** Der Gehalt an freier Säure wird durch Titration mit Normal-Kalilauge gegen Phenolphthalein als Indikator vorgenommen. Man erhält den Prozentgehalt des Ameisenspiritus an freier Säure durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Normal-Kalilauge mit ihrem Faktor und mit 0,1841 (log 26500). Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes von Ameisensäure (freier und als Ester gebundenes) fügt man nach beendeter Titration weitere 5 ccm Normal-Kalilauge zu, verseift und titriert den Laugenüberschuß mit Normal-Salzsäure zurück. Der Gesamtverbrauch an Normal-Kalilauge, d. h. die erst zur Neutralisation verbrauchten Kubikzentimeter zuzüglich der für die Verseifung verbrauchten, sollen etwa 6,8 ccm betragen. Man erhält den Gesamtgehalt an freier und gebundener Säure durch Multiplikation der insgesamt verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Normal-Kalilauge mit dem oben angegebenen Faktor.

**Anwendung.** Der Ameisen-Spiritus wird als Hautreizungsmittel zur Einreibung verwendet.

### Spiritus Juniperi — Wacholderspiritus.

Wacholderöl . . . . .	3 Teile
Weingeist . . . . .	747 Teile
Wasser . . . . .	250 Teile.

Das Wacholderöl wird in dem Weingeist gelöst. Die Lösung wird mit dem Wasser gemischt, die Mischung kräftig geschüttelt und nach mehrtägigem Stehen filtriert.

Wacholderspiritus ist klar, farblos und riecht nach Wacholderöl.

Dichte 0,877 bis 0,881.

*Wird jetzt durch Mischen bereitet.*

Bezüglich der Herstellung siehe das im Artikel Spirituosa medicata Gesagte.

Da das Wacholderbeeröl große Neigung zum Verharzen hat, so ist dieser Spiritus am besten vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Anwendung.** Der Wacholder-Spiritus wird als Hautreizungsmittel zur Einreibung verwendet.

### Spiritus Lavandulae — Lavendelspiritus.

Lavendelöl . . . . .	3 Teile
Weingeist . . . . .	747 Teile
Wasser . . . . .	250 Teile.

Das Lavendelöl wird in dem Weingeist gelöst. Die Lösung wird mit dem Wasser gemischt, die Mischung kräftig geschüttelt und nach mehrtägigem Stehen filtriert.

Lavendelspiritus ist klar, farblos und riecht nach Lavendelöl.

Dichte 0,877 bis 0,881.

*Wird jetzt durch Mischen bereitet.*

Bezüglich der Herstellung siehe das im Artikel Spirituosa medicata Gesagte.

### Spiritus Melissaе compositus — Karmelitergeist.

Syn.: Aqua Carmelitarum.

Zitronellöl . . . . .	5 Tropfen
Ätherisches Muskatöl . . . . .	5 Tropfen
Zimtöl . . . . .	2 Tropfen
Kelkenöl . . . . .	2 Tropfen
Wasser . . . . .	100 g
Weingeist . . . . .	300 g.

Die ätherischen Öle werden in dem Weingeist gelöst; die Lösung wird mit dem Wasser gemischt, kräftig geschüttelt und nach mehrtägigem Stehen filtriert.

Karmelitergeist ist klar, farblos und riecht würzig.

Dichte 0,877 bis 0,881.

*Wird jetzt durch Mischen bereitet.*

Bezüglich der Herstellung siehe das bei Spirituosa medicata Gesagte.

Der Karmelitergeist wurde 1611 von den „barfüßigen Karmelitern“ der *rue de Vaugirard* zu Paris als Geheimmittel in den Handel gebracht.

**Anwendung.** Der Karmelitergeist wird innerlich als Carminativum äußerlich als hautreizendes Mittel verwendet.

## Spiritus Menthae piperitae — Pfefferminzspiritus.

Pfefferminzöl . . . . .	1 Teil
Weingeist . . . . .	9 Teile

werden gemischt.

Pfefferminzspiritus ist klar, farblos und riecht nach Pfefferminzöl.

Dichte 0,831 bis 0,835.

Sachlich unverändert.

## Spiritus russicus — Russischer Spiritus.

Grob gepulverter spanischer Pfeffer . . . . .	2 Teile
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	5 Teile
Weingeist . . . . .	75 Teile
Kampfer . . . . .	2 Teile
Terpentinöl . . . . .	3 Teile
Äther . . . . .	3 Teile
Glycerin . . . . .	2 Teile
Wasser . . . . .	10 Teile.

Der spanische Pfeffer wird mit der Ammoniakflüssigkeit und dem Weingeist bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln etwa 10 Tage lang stehengelassen. Abdann wird die Flüssigkeit durchgeseiht und mit den anderen Bestandteilen versetzt. Nachdem sich der Kampfer gelöst und die Flüssigkeit abgeseigt hat, wird filtriert.

*Neu aufgenommen.*

Die Bezeichnung hätte auch mit ebenso großer Berechtigung Tinctura Capsici composita lauten können; denn das Ausziehen des spanischen Pfeffers ist eher unter den Begriff der Tinkturenbereitung als unter „Mischen, Lösen oder Destillation“ einzuordnen.

**Anwendung.** Der russische Spiritus wird zur Einreibung als hautreizendes Mittel verwendet.

## Spiritus saponato-camphoratus — Flüssiger Opodeldok.

Syn.: Linimentum saponato-camphoratum liquidum.

Kampferspirit . . . . .	60 Teile
Seifenspirit . . . . .	175 Teile
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	12 Teile
Thymianöl . . . . .	1 Teil
Rosmarinöl . . . . .	2 Teile

werden gemischt; die Mischung wird nach 24 Stunden filtriert.

Flüssiger Opodeldok ist klar und gelb.

Sachlich unverändert.

**Anwendung.** Der Opodeldok wird als hautreizendes Mittel verwendet.

## Spiritus saponatus — Seifenspiritus.

Olivenöl . . . . .	6 Teile
Kalilauge . . . . .	7 Teile
Weingeist . . . . .	30 Teile
Wasser . . . . .	17 Teile.

Das Olivenöl, die Kalilauge und ein Viertel des Weingeistes werden in einer verschlossenen Flasche unter wiederholtem Umschütteln stehengelassen, bis vollständige Verseifung eingetreten ist und eine Probe der gleichmäßigen Flüssigkeit sich mit Wasser und Weingeist klar mischen läßt. Abdann werden die weiteren drei Viertel Weingeist und das Wasser hinzugefügt. Die Mischung wird filtriert.

Seifenspiritus ist klar, gelb, bläut Lackmuspapier und schäumt stark beim Schütteln mit Wasser. Dichte 0,920 bis 0,930.

*Sachlich unverändert.*

Dem *Spiritus saponatus* begegnen wir zuerst im Dispensatorium Borusso-Brandenburgicum 1781. Die Vorschrift ließ 8 T. spanische Seife, 6 T. Kaliumkarbonatlösung und 16 T. Weingeist mischen, digerieren und filtrieren. Auf diese einfache Weise stellte man eine Kaliseifenlösung her, die alkalisch, aber nicht ätzend wirkte.

Noch die Pharm. Germ. I ließ den Seifenspiritus durch Auflösen von Marseiller (Ölnatron-) Seife in verdünntem Weingeist bereiten. Da dieses Präparat jedoch dauernd Bodensätze bildete, so änderte Pharm. Germ. II diese Vorschrift dahin ab, daß zunächst der Seifenspiritus eine weingeistige Auflösung von Kaliseife wurde. Und da Kaliseifen sich nicht leicht frei von überschüssigem Ätzkali erhalten lassen, so ging man dazu über, die Seife aus berechneten Mengen von Olivenöl und Kalihydrat ex tempore darzustellen.

7 T. Kalilauge (von 15 Prozent) enthalten 1,05 T. KOH. Die Verseifungszahl des Olivenöles wird im Mittel und meistens zu 190 gefunden. sie schwankt zwischen 187 und 196, d. h. 1 g Olivenöl verbraucht zur Verseifung 190 mg KOH. 6 T. Olivenöl erfordern demnach zur vollständigen Verseifung 1,14 Teile KOH. Es ergibt sich daraus, daß der Seifenspiritus des Arzneibuches 8,3 Prozent des Olivenöls im unverseiften Zustande enthält.

Wenn also das Arzneibuch von „vollständiger Verseifung“ spricht, so kann damit nur gemeint sein: „bis Öltropfen nicht mehr erkennbar sind“. Das oben rechnerisch festgestellte Ergebnis wird in Wirklichkeit noch etwas unvollständiger ausfallen, da das Arzneibuch in der Kalilauge einen gewissen Karbonatgehalt als Hydroxyd mittitrieren läßt, der für die Verseifung ausfällt, da das Karbonat mit Ölsäureestern nicht reagiert. Es ist deshalb auch wichtig, nur ganze frische Kalilauge zu verwenden, da jede Kalilauge beim Stehen allmählich karbonathaltiger wird. Man verfährt daher am besten so, daß man auf 60 Teile Olivenöl 12,35 Teile Kali causticum nimmt, das man in nur 17,65 Teile Wasser löst (um eine stärkere Lauge zu haben). Man mischt Öl, Lauge und  $\frac{1}{4}$  des Weingeistes und gibt dann später nicht nur 170 sondern 210 Wasser zu. Man stelle die Mischung an einen nicht zu kalten Ort und befördere die Verseifung durch häufiges Schütteln.

**Anwendung.** Seifen-Spiritus und Kaliseifen-Spiritus werden zur Händedesinfektion, außerdem zu Einreibungen und als Zusatz zu Haarpflegemitteln benutzt.

## Spiritus Saponis kalini — Kaliseifenspiritus.

Kaliseife . . . . . 1 Teil  
Weingeist . . . . . 1 Teil.

Die Kaliseife wird in dem Weingeist gelöst und die Lösung filtriert.

Kaliseifenspiritus ist klar, gelbbraun, bläut Lackmuspapier und schäumt stark beim Schütteln mit Wasser.

*Unverändert.*

Die Bezeichnung „Kaliseifenspiritus“ scheint einen gewissen Gegensatz zu „Seifenspiritus“ einzuschließen, der aber ebenfalls ein, wenn auch verdünnterer Kaliseifenspiritus ist. Hingegen ist der Spiritus saponis kalini ein Leinölseifenspiritus, während der Spiritus saponatus Olivenölseifenspiritus ist.

Zur Herstellung des Kaliseifenspiritus wird man zweckmäßigerweise die Seife ex tempore darstellen, und zwar 43 T. Leinöl, 58 T. frisch bereitete Kalilauge und 5 T. Weingeist mischen und unter öfterem Umschütteln an einem warmen Orte stehen lassen, bis die Verseifung vollendet ist (hierüber siehe unter Spiritus saponatus bzw. Sapo kalinus). Dann wird mit Weingeist auf 200 Teile aufgefüllt.

**Anwendung** siehe bei Spiritus saponatus.

## Spiritus Sinapis — Senffspiritus.

Gehalt mindestens 1,94 Prozent Allylsenföl ( $C_3H_5 \cdot NCS$ , Mol.-Gew. 99,12).

Senföl . . . . . 1 Teil  
Weingeist . . . . . 49 Teile

werden gemischt.

Klare, farblose, nach Senföl riechende Flüssigkeit. — Dichte 0,828 bis 0,832.

10 ccm Senfspiritus werden in einem Kölbchen mit 1 ccm Kalilauge gemischt und mit kleiner Flamme vorsichtig destilliert, bis 1 ccm übergegangen ist. Das Destillat wird mit 1 ccm Natronlauge und 5 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt. Hierbei darf keine Rotfärbung, die nach vorsichtigem Übersättigen der Feuchtigkeit mit verdünnter Essigsäure in Violett übergeht, auftreten (Azeton, vergällter Weingeist).

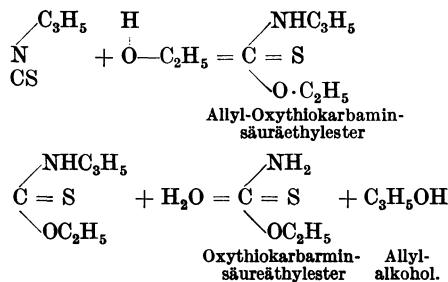
Wird 1 ccm Senfspiritus mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, so darf nicht sofort ein weißer oder gelblichweißer Niederschlag entstehen (Oxythiokarbaminsäureäthylester).

Gehaltsbestimmung. 5 g Senfspiritus werden in einem Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit und 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung gemischt. Dem Kölbchen wird ein kleiner Trichter aufgesetzt und die Mischung 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm dürfen für 50 ccm des klaren Filtrats nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure und 5 ccm Ferriammoniumsulfatlösung höchstens 15,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Farbumschlage verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 1,94 Prozent Allylsenföl entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung = 0,004956 g Allylsenföl, Ferriammoniumsulfat als Indikator).

Senfspiritus darf nicht in größerer Menge vorrätig gehalten werden.

Sachlich unverändert.

**Prüfung.** Die Prüfung auf Azeton, vergällten Weingeist weicht von der bei den Spirituspräparaten sonst vorgeschriebenen Anordnung insofern ab, als hier vor der Destillation Kalilauge zugesetzt wird, um zu verhindern, daß ätherisches Senföl mit übergeht, das ebenfalls mit Nitroprussidnatrium Farbreaktionen liefert. Oxythiokarbaminsäureäthylester ist ein Umsetzungsprodukt, das aus Senföl und Äthylalkohol in Gegenwart von Wasser entsteht.



Seine Anwesenheit würde auf eine durch zu lange und unzweckmäßige Lagerung bedingte Verminderung des Senfölgeltes hinweisen. Das Arzneibuch hat ja auch vorgeschrieben, daß Senfspiritus nicht in größerer Menge vorrätig gehalten werden darf.

**Gehaltsbestimmung.** Sie schließt sich vollkommen an die des Senföls im Senfsamen an (siehe dort). Das Arzneibuch schreibt zwar der Fassung des Textes nach ein Abwägen des Senfspiritus auf der Analysewaage nicht vor. Dies dürfte jedoch empfehlenswert sein, da bereits ein Wägefehler von 0,03 g, wie er auf der Rezepturwaage wohl denkbar ist, eine Abweichung des Titrationsergebnisses um 0,1 ccm zur Folge haben würde.

**Berechnung.** In den zur Titration kommenden 50 ccm der mit Silberlösung behandelten Flüssigkeit sind enthalten: das Öl aus 2,5 g Senfspiritus und 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung. Werden zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung 15,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanidnatriumlösung gebraucht, so sind  $25 - 15,2 = 9,8$  ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung verbraucht worden. Da 1 ccm davon 0,004956 g Senföl entspricht, so sind  $9,8 \text{ ccm} = 0,04857 \text{ g}$  Senföl, woraus sich der Prozentgehalt des Senfspiritus von Allylsenföl zu 1,943 Prozent berechnet.

Die Abgabe im Handverkaufe erfolge stets mit der Signatur „Äußerlich“.

**Anwendung.** Spiritus Sinapis wird zu Einreibungen und als hautreizendes Mittel benutzt.

## Stibium sulfuratum aurantiacum — Goldschwefel.

### Antimonpentasulfid.

Syn.: Sulfauratum Antimonii.

Die Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , Mol.-Gew. 404,0.

Feines, orangerotes, fast geruchloses Pulver. Beim Erhitzen von Goldschwefel in einem engen Probierrohr sublimiert Schwefel, während schwarzes Schwefelantimon zurückbleibt.

0,5 g Goldschwefel müssen sich in einer Lösung von 1,5 g kristallisiertem Natriumsulfid in 50 ccm Wasser fast klar lösen.

Werden 0,5 g Goldschwefel in 5 ccm rohe Salpetersäure allmählich eingetragen, und wird das Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand sodann mit 5 ccm verdünnter Salzsäure ausgezogen, so dürfen 2 ccm des Filtrats mit 4 ccm Natriumhypophosphitlösung nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen). Wird 1 g Goldschwefel mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung (Salzsäure) und nach dem Verdünnen mit Wasser auf die fünffache Menge durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) höchstens schwach getrübt werden.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

*Eine Art Wertbestimmung wurde durch die Forderung der Löslichkeit in Natriumsulfidlösung aufgenommen. Die Prüfung auf Arsenverbindungen wurde geändert*

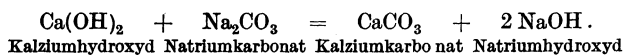
**Geschichtliches.** Die Herstellung von Goldschwefel wird zuerst in den sog. Schriften des Basilius Valentinus erwähnt. Er wurde durch Kochen des schwarzen Schwefelantimons mit Ätzlauge und Fällen aus dieser Lösung mit Essig dargestellt, dann durch Glauber 200 Jahre später in den Arzneischatz eingeführt. Die Auffindung einer guten Darstellung des Goldschwefels, der wahrscheinlich seines Arsengehaltes wegen großen Ruf als Arzneistoff hatte, heute aber nahe daran ist, aus dem Arzneischatz zu verschwinden, hat seitdem die Pharmazeuten vielfach beschäftigt. Man fällt den Goldschwefel gewöhnlich aus Lösungen, die Natriumsulfantimoniat oder Kaliumsulfantimoniat, oft aber noch wechselnde Mengen Antimonoxyd, Natriumsulfantimoniat und höhere Schwefelungsstufen der Alkalien enthielten. Diese Lösungen gewann man teils durch Auslaugen von Schmelzgemischen des schwarzen Schwefelantimons mit Schwefel und einem kohlen sauren Alkali oder auf nassem Wege durch Lösen in alkalischen Laugen. Der in dieser Art gewonnene Goldschwefel war daher niemals ein konstantes Präparat, sondern bald mehr, bald weniger mit freiem Schwefel, Antimonoxyd, Antimontrisulfid, Arsen usw. verunreinigt. Seitdem jedoch Schlippe (1837) die Darstellung des leicht kristallisierbaren Natriumsulfantimoniats, der Salzverbindung aus Schwefelnatrium und Antimonisulfid, lehrte, fällt man den Goldschwefel aus der Lösung dieses Salzes mittels einer Säure. Auf diese Weise erhält man bei einiger Vorsicht das Präparat stets von der gleichen chemischen Zusammensetzung und ziemlich frei von Verunreinigungen, besonders frei von Arsen; damit aber verlor es auch an seiner Wirkung.

**Darstellung.** Die Preußische Pharmakopöe gab die nachstehende von Mitscherlich herrührende erprobte Vorschrift:

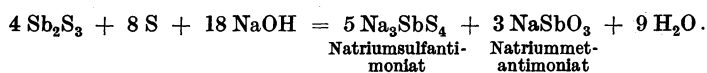
70 T. rohes kristallisiertes kohlen saures Natrium werden in 250 T. Wasser in einem eisernen Kessel gelöst und der kochend heißen Lösung unter beständigem Umrühren 26 T. frisch gebrannter mit 80 T. Wasser zu einem Brei gelöschter Kalk hinzugesetzt. Sodann versetzt man mit 36 T. lävigiertem schwarzen Schwefelantimon und 7 T. sublimiertem Schwefel, die beiden letzteren zu einem innigen Gemisch zusammengerieben. Alles wird unter beständigem Umrühren und unter wiederholtem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis die graue Farbe gänzlich verschwunden ist und dann filtriert. Der Rückstand wird mit 150 T. Wasser nochmals aufgeköcht, filtriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Die gewonnenen (filtrierten) Flüssigkeiten werden zur Kristallisation gebracht und die Kristalle mit stark verdünnter Natronlauge abgewaschen.

Von diesen Kristallen (dem sogenannten Schlippeschen Salze) löst man 24 T. in 100 T. destilliertem Wasser, filtriert, wenn es nötig ist, verdünnt die Lösung mit 600 T. destilliertem Wasser und gießt sie in ein erkaltetes Gemisch aus 9 T. Schwefelsäure und 200 T. destilliertem Wasser. Wegen des dabei auftretenden Schwefelwasserstoffgeruches fälle und wasche man das Präparat unter einem Abzug. Den Niederschlag bringt man auf ein Filter oder leinenes Tuch, wäscht ihn auf diesem mit destilliertem Wasser vollständig aus, preßt ihn ab und trocknet ihn an einem dunklen, lauwarmen Orte.

**Chemie.** Durch Einwirkung von Kalziumhydroxyd auf Natriumkarbonat entstehen Kalziumkarbonat und Natriumhydroxyd:



Trägt man in die so entstandene Natronlauge ein inniges Gemisch von Antimontrisulfid und Schwefel ein, so erfolgt die Bildung von löslichem Natriumsulfantimoniat (Schlippeschem Salz) nach folgender Gleichung, während zugleich ein Teil des Antimons als schwer lösliches metantimonsaures Natrium im Rückstande verbleibt:





**Anwendung.** Goldschwefel ist jetzt so gut wie ganz obsolet; allenfalls wird er noch als expektorierendes Mittel gebraucht. Über die Schicksale des Präparates im Organismus weiß man nichts Bestimmtes. Die einen sprechen dem reinen Goldschwefel jede Wirkung ab; andere schreiben die Wirksamkeit der gewöhnlichen Präparate deren Gehalt an Antimonoxyd zu.

Obgleich in Mischungen Kalomel und Goldschwefel sich gegenseitig umsetzen, so werden doch solche Mischungen bisweilen als *Pulvis* und *Pilulae Plummeri* verordnet.

## Stibium sulfuratum nigrum — Spießglanz.

### Antimontrisulfid.

$Sb_2S_3$  Mol.-Gew. 339,8.

Grauschwarze, strahlig-kristallinische Stücke oder grauschwarzes, schweres Pulver.

Werden 2 g feingepulverter Spießglanz mit 20 ccm Salzsäure gelinde erwärmt und jobann unter Umschwenken gekocht, so dürfen höchstens 0,02 g Rückstand hinterbleiben.

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Schmucksachen aus Antimon sind in vorgeschichtlichen kaukasischen Gräbern gefunden worden. Andeutungen über Antimonmetall macht bereits Plinius im 3. Kapitel des 23. Buches seiner *Historia naturalis* (1. Jahrh. n. Chr.), jedoch erst in den sog. Schriften des Basilius Valentinus wurde beschrieben, wie das Antimonmetall aus dem Schwefelantimon darzustellen ist; er machte das Verfahren der Darstellung in seinem „*Currus triumphalis antimonii*“ bekannt. Das schwarze Schwefelantimon kennt man schon seit den ältesten Zeiten. Die Frauen der alten Hebräer und Griechen sollen sich damit die Augenbrauen geschwärzt, die alten Griechen es äußerlich als Adstringens und Sikkativ gebraucht haben.

**Vorkommen.** In der Natur findet man das Antimontrisulfid als Grauspießglanzerz, Antimonglanz, meist in strahlig- oder blättrig-kristallinischen Massen, begleitet von Kalkspat, Schwerspat, Quarz, Schwefelkies. Häufig ist es gepaart mit Schwefelblei (Zinkenit, Plagonit), mit Schwefelkupfer (Kupferantimonglanz) und anderen Schwefelmetallen (Fahlerzen).

In größerer Menge kommt es vor in Ungarn, Siebenbürgen, im Banat, im Harz, in Westfalen, Oberfranken, im Schwarzwald, in Böhmen, in der Auvergne, in Cornwall, Estramadura, Algier, auf Korsika, in Sibirien, Amerika, Australien, Ostindien, in großen Mengen auf Borneo.

**Gewinnung.** Da das schwarze Schwefelantimon leicht (schon bei 450°) schmilzt, so kann es durch „Saigerung“ aus seinen Erzen abgetrennt werden. Man erhitzt hierbei das Erz in irdenen, am Grunde durchlöcherten Krügen, die über andere, in die Erde eingegrabene Krüge gestellt werden. Während die begleitenden Gangarten starr bleiben, schmilzt das Schwefelantimon nieder und sammelt sich in den unteren Krügen an.

Zur Darstellung des geschlammten (lävigierten) Schwefelantimons werden ausgesuchte, schön kristallisierte Stücke des käuflichen Schwefelantimons fein gepulvert und dann geschlammmt, was entweder mit Hilfe von Wasser in einer Reibmaschine, auf dem Reibsteine oder in einem Porzellanmörser geschieht. Durch wiederholtes Abschlämmen sondert man die feineren Teile von den gröberen. Dann zerkleinert und schlammmt man aufs neue. Um das Präparat noch von Arsen zu befreien, digeriert man es mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit.

**Eigenschaften.** Der graue oder schwarze Schwefelspießglanz bildet abfärbende, stahlgraue, metallisch-glänzende, auf dem Bruche deutlich und kräftig hervortretend strahlig-kristallinische Massen von 4,5—4,8 spez. Gewicht. Er ist um so reiner, je schöner ausgebildet die Kristalle sind. Er ist nicht sehr hart, aber spröde und gibt ein schwarzblaugraues, schwach glänzendes Pulver. Schmelzpunkt etwa 450°. Vor dem Lötrohre auf Kohle schmilzt er sehr schnell und verflüchtigt sich beim weiteren Erhitzen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und von Antimonoxyd, das die Kohle weiß beschlägt. Durch seine leichte Schmelzbarkeit unterscheidet er sich von dem ihm ähnlichen, aber sehr schwer schmelzbaren Mangandioxyd (Braunstein). Das durch Lävigation dargestellte Pulver ist grauschwarz, wenig glänzend, zwischen den Fingern unfühlbar, geruch- und geschmacklos.

Konzentrierte Salzsäure löst das Antimontrisulfid in der Wärme unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Antimontrichlorid; konzentrierte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von schwefliger Säure in Antimonsulfat. Salpetersäure setzt es unter Abscheidung von Schwefel in Antimonoxyd oder Antimonsäure um. Mit der hinreichenden Menge Kalisalpeter verpufft, liefert es antimonsaures, salpetrigsaures und schwefelsaures Kalium. In Ammoniak und Ammoniumkarbonatlösung ist es zum Unterschied von Arsentrisulfid so gut wie unlöslich; es folgt daraus, daß die Säurenatur beim Antimon weniger stark ausgeprägt ist als beim Arsen.

**Prüfung.** Sie erstreckt sich nur auf den Nachweis, daß im Antimontrisulfid nicht über 1 Prozent Arsentrisulfid, das in Salzsäure unlöslich ist, enthalten ist. Es ist unbedingt nötig, den unlöslichen Rückstand zu bestimmen, da es im Handel Präparate gibt, die bis zu über 70 Prozent Rückstand hinterlassen. Wenn auch ein geringer Arsengehalt die Wirksamkeit des Spießglanzes vielleicht erhöht, so steht ebenso fest, daß durch hohen Arsengehalt des Spießglanzes auch in der Veterinärpraxis Schaden angerichtet werden kann. Die billigen Handelssorten werden meist nicht den Anforderungen genügen, deshalb hat auch die deutsche Arzneitaxe diesem Umstande Rechnung getragen und einen relativ hohen Preis festgesetzt, der die Anforderungen des Arzneibuches berücksichtigt.

**Aufbewahrung.** Die Abschließung des Sonnen- und Tageslichtes empfiehlt sich, da diese eine geringe Oxydation bewirken können. Im direkten Sonnenlichte geht die Oxydation rasch vor sich, so daß sogar ein Geruch nach Schwefeldioxyd auftreten kann.

**Anwendung.** Spießglanz wird nur in der Tierheilkunde als Expektorans, zur Steigerung der Milchproduktion und zur Besserung der Ernährung gebraucht.

## Strophanthinum — g-Strophanthin.



Farblose, glänzende Kristalle oder weißes, kristallinisches Pulver von bitterem Geschmache, löslich in etwa 100 Teilen kaltem, leichter in heißem Wasser und in Weingeist. Die wässrige Lösung verändert Lackmuspapier nicht und dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links. Für eine 1 prozentige wässrige Lösung ist, berechnet auf wasserfreies g-Strophanthin,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30^{\circ}$ .

Schmelzpunkt unscharf; bei  $100^{\circ}$  getrocknetes g-Strophanthin sintert bei etwa  $185^{\circ}$  und erweicht bei etwa  $200^{\circ}$ .

Erhitzt man 0,1 g g-Strophanthin mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung und erhält die Lösung einige Minuten lang im Sieden, so tritt Braunfärbung und Trübung ein; versetzt man die Flüssigkeit nach dem Filtrieren mit 5 ccm Natronlauge und kocht nach Zusatz von 3 ccm alkalischer Kupferartratlösung, so erfolgt Abscheidung eines roten Niederschlags. Werden 5 ccm der heiß bereiteten, abgekühlten, wässrigen Lösung (1 + 99) mit 1 ccm Schwefelsäure unterschichtet, so tritt an der Berührungsfläche eine rotbraune Zone auf. Schüttelt man die Lösung durch, so färbt sie sich unter Abscheidung von Flocken gelbgrün.

Die wässrige Lösung (1 + 99) darf durch Gerbsäurelösung nicht getrübt werden (k-Strophanthin).

0,2 g g-Strophanthin dürfen nach 2stündigem Erhitzen bei  $105^{\circ}$  bis  $110^{\circ}$  nicht weniger als 0,041 g und nicht mehr als 0,044 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,001 g. Größte Tagesgabe 0,005 g.**

*Neu aufgenommen.*

**Vorkommen.** Das g-Strophanthin ist in den Samen von *Strophanthus gratus* zu etwa 3,6 Prozent enthalten und ist zuerst von Thoms aus diesen gewonnen worden. Es ist identisch mit dem aus den Samen von *Strophanthus glaber* sowie aus dem Holze des im Somalilande heimischen Ouabaiobaums (*Acocanthera Oubaia*) von Armand gewonnenen Ouabain.

Das g-Strophanthin unterscheidet sich durch verschiedene, noch näher zu beschreibende Eigenschaften von dem aus *Strophanthus kombé* isolierten k-Strophanthin, von dem aus *Strophanthus hispidus* isolierten h-Strophanthin, sowie von dem aus *Strophanthus Emini* gewonnenen e-Strophanthin.

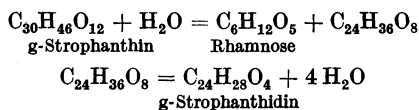
**Darstellung.** Es gibt eine Anzahl Darstellungsweisen, von denen die folgenden näher beschrieben werden sollen:

Nach Thoms werden die unbehaarten Samen von *Strophanthus gratus* durch Zerquetschen und kaltes Auspressen von dem größten Teile des Öles befreit und der Preßkuchen nach dem Zerreiben im Perkolator erschöpfend mit 96prozentigem Alkohol extrahiert. Von den Auszügen wird der Alkohol durch Abdestillieren auf dem Wasserbade getrennt. Der Rückstand zeigt nach dem Erkalten und einigem Stehen 4 Schichten, nämlich eine dünne Schicht fetten Öles, darunter eine alkoholisch-wässrige Schicht, worauf eine gelblichbraun gefärbte Kristallmasse folgt und unter dieser ein braunes Extrakt. Die Flüssigkeit wird abgesehen, die kristallinische Schicht von dem Extrakt getrennt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Zwecks Feststellung des Gehaltes an Strophanthin kann die im deutschen Arzneibuch 6. Ausgabe bei Samen *Strophanthi* angegebene Wertbestimmung benutzt werden.

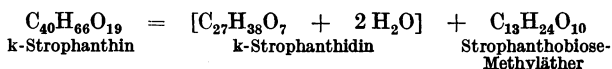


Zur Gewinnung des Strophanthins aus dem Ouabaioholz wird das Holz mit Wasser extrahiert, der Auszug mit Bleiazetat entfärbt und darauf durch Schwefelwasserstoff von dem Blei befreit. Die im Vakuum bis zur dünnen Sirupkonsistenz eingeengte Flüssigkeit wird dann mit der sechsfachen Menge 85prozentigem Alkohol aufgeköcht und die erzielte Lösung verdunsten gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle sind aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umzukristallisieren.

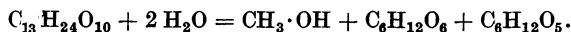
**Chemie.** Strophanthin ist ein Glykosid. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure tritt infolgedessen hydrolytische Spaltung ein. Die dabei entstehende Zuckerart ist Rhamnose. Daneben entsteht ein Körper der Formel  $C_{24}H_{36}O_8$ , der jedoch unter Wasserabspaltung in g-Strophanthidin  $C_{24}H_{28}O_4$  übergeht.



Im Gegensatz hierzu wird das k-Strophanthin nach Feist beim Erwärmen mit 0,5prozentiger Salzsäure in k-Strophanthidin und Strophanthobiose-Methyläther gespalten.



Der Strophanthobiose-Methyläther seinerseits zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Methylalkohol, Rechts-Mannose und Isodulzit.



Das h-Strophanthin, dem nach Thoms die Formel  $C_{31}H_{48}O_{12}$  zukommt, wird aus den Samen von *Strophanthus hispidus* neben Cholin und Trigonellin auf die übliche Weise gewonnen.

Über das von Thoms aus den Samen von *Strophanthus Emini* isolierte e-Strophanthin ist nur soviel bekannt, daß es sich sowohl hinsichtlich seiner Zusammensetzung, seines Schmelzpunktes, sowie seiner chemischen Eigenschaften von den anderen Strophanthinsorten unterscheidet.

Durch Einwirkung von Ätzalkalien geht das g-Strophanthin nach Armand in die amorphe, gummiähnliche Ouabainsäure  $C_{30}H_{48}O_{13}$  über. Salpetersäure (1, 2) spaltet bei 50—60° zunächst das Ouabain ab und verwandelt dann das Spaltungsprodukt  $C_{24}H_{28}O_4$  in ein mit Wasserdämpfen flüchtiges gelbliches Nitroderivat  $C_{24}H_{26}(NO_2)_2O_6$ .

Konzentrierte Salpetersäure wirkt auf Ouabain ein unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure.

g-Strophanthin wird durch Emulsin nicht gespalten.

**Eigenschaften.** g-Strophanthin bildet farblose perlmutterglänzende Platten, die 9 Moleküle Kristallwasser enthalten. Es verliert sein Kristallwasser bei 105° und schmilzt dann bei 187—188°. Strophanthin dreht in wässriger Lösung die Polarisationsebene nach links  $[\alpha]_D^{20} = -30,8^\circ$ . Es löst sich in etwa 100 Teilen Wasser von 20° und ist in heißem Wasser leicht löslich. Es bildet leicht übersättigte Lösungen, aus denen erst beim Schütteln mit kaltem Wasser der Überschuß an Strophanthin herauskristallisiert. Strophanthin löst sich ferner in etwa 50000 Teilen Äther, 30000 Teilen Chloroform, 20000 Teilen Essigäther, 30 Teilen Amylalkohol und 30 Teilen absolutem Alkohol.

Eine Gewähr für die Reinheit des g-Strophanthins bildet sein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen.

**Identitätsreaktionen und Prüfung.** g-Strophanthin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe; auf Zusatz von Wasser schlägt die Farbe in Grün um, und es scheiden sich grünlichweiße Flocken aus. Unterschichtet man die Lösung von 0,01 g Strophanthin in 1 ccm Wasser mit konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich diese rosa bis rot, während die wässrige Schicht eine schmutzgrüne Farbe annimmt.

k-Strophanthin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe. Seine Lösungen, die sehr bitter sind, geben beim Schütteln einen beständigen Schaum. Es gibt mit konzentrierter Salzsäure und Resorzin langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen eine rote Färbung. k-Strophanthin wird aus seinen Lösungen mit Gerbsäure gefällt.

Durch Erhitzen mit Schwefelsäure tritt Hydrolyse ein, und es scheidet sich das g-Strophanthidin in Form brauner Flocken aus; das Filtrat, welches den Zucker enthält, reduziert alkalische Kupfertartratlösung.

Würde beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Gerbsäurelösung eine Trübung auftreten, so würde diese die Anwesenheit von k-Strophanthin anzeigen.

g-Strophanthin verwittert nicht, es hält im Gegenteil sein Kristallwasser sehr fest zurück. Dementsprechend ist entwässertes Strophanthin sehr hygroskopisch. 9 Molekülen Kristallwasser entsprechen 21,3 Prozent Wasser. Es ist deshalb beim Trocknen bei 105—110° ein Gewichtsverlust von 20,5—22 Prozent zugelassen.

Zu bemerken ist noch, daß man die Bestimmung der Drehung am besten mit dem wasserhaltigen Strophanthin ausführt und auf das wasserfreie umrechnet, weil das wasserfreie Strophanthin infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften leicht Wasser aufnehmen kann und dadurch die Resultate ungenau werden.

**Anwendung.** Die Strophanthine wirken ganz ähnlich wie die wirksamen Glykoside des Fingerhutes. Sie sind örtlich stark reizend und kommen vor allen Dingen wegen ihrer starken Herzwirkung zur Anwendung, die sich durch eine Verlangsamung und Regulierung der Herzstätigkeit und durch die Umlagerung des Blutes von der venösen auf die arterielle Seite äußert. Die Wirkung tritt wegen des leichteren Eindringens des Strophanthins in das Herz und des schnelleren Verlassens, rascher als bei den Digitalis-Glykosiden ein, ist aber weniger nachhaltig. Die Strophanthine kommen vor allen Dingen dann zur Anwendung, wenn schnellere Einwirkung notwendig ist.

## Strychninum nitricum — Strychninitrat.



Farblose, sehr bitter schmeckende Kristallnadeln. Strychninitrat löst sich in etwa 90 Teilen Wasser von 20° und in 3 Teilen siedendem Wasser sowie in 70 Teilen Weingeist von 20° und in 5 Teilen siedendem Weingeist; in Ather, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff ist es fast unlöslich. Die Lösungen verändern Lackmuspapier nicht.

Wird 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) mit 2 ccm Salzsäure gekocht, so nimmt die Lösung eine rote Färbung an, die beim Stehen allmählich in Braun übergeht. Wird 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) mit 0,5 ccm Kaliumdichromatlösung verjagt, so entsteht ein gelber, kristallinischer Niederschlag. Wird dieser nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser mit 1 ccm Schwefelsäure übergossen, so färbt sich die Säure vorübergehend blauviolett. 0,01 g Strychninitrat löst sich in 1 ccm Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe; nach Zusatz eines Körnchens Kaliumpermanganat nimmt diese Lösung eine wenig beständige, blauviolette Färbung an. Wird 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) mit 1 ccm Schwefelsäure unterschichtet, so bildet sich zwischen den beiden Flüssigkeiten eine grüne Zone, während sich die darüberstehende Flüssigkeit gelbbraun färbt. Beim Umschwenken färbt sich die ganze Lösung gelbbraun.

Wird 0,01 g Strychninitrat mit 1 ccm Salpetersäure übergossen, so darf sich das Gemisch gelblich, jedoch nicht rosa, auch nicht vorübergehend, färben (Bruzin).

0,2 g Strychninitrat dürfen durch Trocknen bei 100° höchstens 0,002 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzeldosis 0,005 g. Größte Tagesgabe 0,01 g.**

Die Identitätsreaktionen werden genauer gefaßt; das Verhalten gegen Schwefelsäure wurde berichtet.

**Geschichtliches.** Das Strychnin wurde 1818 von Pelletier und Caventou aus den Samen von *Strychnos Ignatii* und aus der Rinde und den Samen von *Strychnos nux vomica* erhalten und auch in anderen *Strychnos*-arten nachgewiesen. Die noch heute gebräuchliche Formel des Alkaloides rührt von Regnault (1839) her.

Unsere Kenntnis des Strychnins ist hauptsächlich durch die Arbeiten von J. Tafel und von H. Leuchs erweitert worden.

**Vorkommen.** Das Strychnin kommt in verschiedenen Arten der Gattung *Strychnos* vor, so in den Samen von *Strychnos Ignatii* der Ignatiushöhne, in der es von Pelletier und Caventou entdeckt worden ist, zu ca. 1,5 Prozent neben 0,5 Prozent Bruzin, ferner in den Samen von *Strychnos nux vomica*, den Brechnüssen oder Krähenaugen, die 0,4—1,9 Prozent Strychnin und etwa 0,7—1,5 Prozent Bruzin enthalten. Auch die Rinde dieses Baumes, die falsche Angosturarinde, enthält Strychnin und Bruzin. Strychnin findet sich ferner neben Bruzin in der holzigen Wurzel von *Strychnos colubrina*, in der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté* sowie in der *Upas Tieuté* oder *Upas Radja*, der den Eingeborenen der Inseln des ostindischen Archipel als Pfeilgift dient. Die Alkaloide sind in diesen Pflanzen an verschiedene Säuren, wie Igasursäure, Apfelsäure oder Kaffeegerbsäure gebunden. Die Wurzelrinde von *Strychnos icaja* soll nur Strychnin enthalten. Der Gesamtalkaloidgehalt des *Strychnos nux vomica* beträgt

2,7—3,1 Prozent, derjenige des *Strychnos Ignatia* 3,1—3,2 Prozent. In *Strychnos nux vomica* ist Strychnin an Igasursäure gebunden und findet sich in Form von Öltröpfchen in den Endospermzellen suspendiert. Auch sonst findet sich Strychnin in manchen *Strychnos*arten, die hier nicht näher beschrieben werden können.

**Darstellung.** Zur Gewinnung des Strychnins im großen dienen fast ausschließlich die Brechnüsse. Sie werden mit heißem Wasser angefeuchtet, wodurch sie aufquellen und sich zu einem Brei vermahlen lassen. Dieser wird in geeigneten Extraktionsapparaten mit heißem Alkohol erschöpft und der Auszug durch Destillation von Weingeist befreit. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt und mit Bleizuckerlösung versetzt, wodurch Extraktivstoffe, die die Abscheidung der Alkaloide erschweren, ausgefällt werden. Der Überschuß an Blei wird durch Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfat entfernt und aus der so gereinigten Lösung werden die Alkaloide durch Kalkmilch oder Magnesia ausgeschieden. Das Strychnin fällt dabei vollständig aus, während das leichter lösliche Bruzin zum Teil in der Lösung verbleibt.

Nach dem Verfahren von Merck werden die Samen mit schwefelsäurehaltigem Wasser 24 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit Schwefelsäure gekocht, wodurch die Samen vollständig erweichen. Dann werden die Samen scharf ausgepreßt und der klare, braun gefärbte Auszug mit einem Überschuß an Kalkhydrat versetzt, wodurch die Alkaloide gefällt werden. Dem abgepreßten, im wesentlichen aus Strychnin, Bruzin und Gips bestehenden Niederschläge werden die Alkaloide durch Auskochen mit verdünntem Alkohol entzogen. Polenske verfährt in ähnlicher Weise. Die Mutterlauge dient zur Darstellung des Bruzins.

Nach dem A.P. 1548566 werden von Volck die vom Staub befreiten Brechnüsse 12 bis 16 Stunden in heißem Wasser gequollen. Hierauf wird das Gemisch mit Natriumbikarbonat schwach alkalisch gemacht und die in Lösung gegangenen Alkaloide bei 70° mit organischen Lösungsmitteln, wie Leichtpetrol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw. ausgezogen. Der Auszug wird mit Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, angesäuert und die Alkaloide werden mit Natronlauge in Freiheit gesetzt.

Zur Reinigung des auf die eine oder andere Weise erhaltenen Rohstrychnins wird das Alkaloidgemenge mit absolutem Alkohol behandelt, der das Bruzin leicht löst, während das in absolutem Alkohol fast unlösliche Strychnin zurückbleibt. Das Strychnin wird dann weiter durch Überführen in das leichter lösliche Sulfat oder Azetat und Entfärben mit Tierkohle gereinigt und dann mit Soda oder Ammoniak wieder gefällt. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es rein. Zur Darstellung des Nitrates ist die gefällte Base genügend rein.

Da ein Überschuß von Salpetersäure das Strychnin verändert, verfährt man bei der Darstellung des Nitrates so, daß man zu dem Alkaloid nur so viel warme verdünnte Salpetersäure hinzugibt, daß ein kleiner Teil der Base ungelöst bleibt, von dem abfiltriert wird. Beim Erkalten kristallisiert dann das Salz aus. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen eine weitere Menge davon; aus der letzten Mutterlauge fällt man das Alkaloid durch Ammoniakzusatz aus und fügt es zu dem Rohstrychnin eines neuen Arbeitsganges hinzu.

**Chemie.** Trotzdem sich zur Ermittlung der Konstitution eine große Anzahl von Forschern, die hier nicht einzeln aufgezählt werden können, mit dem Strychnin sowie seinen Additions- und Abbauprodukten beschäftigt haben, ist es noch nicht gelungen, die Konstitution restlos aufzuklären.

Das Strychnin, das alkalisch reagiert, ist trotz seiner beiden tertiär gebundenen Stickstoffatome eine einsäurige Base.

Schon aus der atomaren Zusammensetzung des Strychnins kann der Schluß gezogen werden, daß eine Reihe von Ringen darin enthalten sein müssen. Unterwirft man Strychnin der Kalischmelze, so entstehen nach Goldschmiedt, Löbisch und Schoop Chinolinbasen, Buttersäure und Indol. Bei der Destillation mit Kalk wurden unter den Reaktionsprodukten von Stöhr, Loebisch und Malfati Ammoniak, Äthylamin, Äthylen,  $\beta$ -Pikolin,  $\beta$ -Lutidin, Skatol und Karbazol gefunden.

Durch trockene Destillation mit Zinkstaub fanden verschiedene Forscher, besonders Reuther de Rosemont bei der fraktionierten Destillation des mit Alkohol, Äther und Chloroform nacheinander ausgeschüttelten Rückstandes Indol, Pyridin, Konizin und Chinolin. Durch Ausschütteln des schwach sauren Rückstandes mit Äther und fraktionierte Destillation wurden Pyridin, Pikolin, Lutidin, Konizin und Chinolin erhalten. Weitere Aufschlüsse über die Konstitution wurden durch die hydrolytische Einwirkung erhalten. Erhitzt man Strychnin mit alkoholischem Alkali, dann wird unter Addition von einem Wassermolekül Strychninsäure erhalten. Die Strychninsäure, auch Strychnol genannt, hat nach Tafel die Formel  $C_{21}H_{24}N_2O_8$  und ist

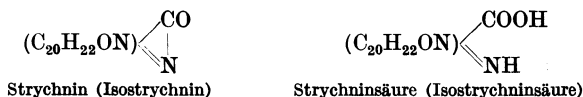
eine sehr schwache Säure. Sie unterscheidet sich von Strychnin durch das Vorhandensein einer Karboxyl- und einer Imidogruppe, sie ist also eine Imidokarbonsäure. Den Übergang des Strychnins in die Strychninsäure erklärt Tafel so, daß im Strychnin eine — CO-Gruppe vor-

handen ist, die durch Wasseraufnahme in die Gruppe — COOH übergeht. Das Vorhanden-

sein dieser Gruppe ist von Tafel durch Darstellung einer ganzen Reihe anderer Strychninderivate bestätigt worden. Durch Einwirkung von Säuren erfährt die Strychninsäure wieder Anhydrierung und geht in das Strychnin über. Die Strychninsäure läßt sich in Gegenwart von Mineralsäuren nicht esterifizieren; dagegen gelingt die Bildung eines Esters bei dem Jodmethylat der Methylstrychninsäure. Erfolgt die Hydrolyse mit Barytwasser, so entsteht nach Gall und Etard in der Hauptsache Isostrychninsäure, der Tafel die Formel  $C_{21}H_{24}N_2O_3 + H_2O$  gab; sie ist der Strychninsäure isomer. Sie enthält, wie die Strychninsäure, eine Karboxyl- und eine NH-Gruppe, läßt sich aber nicht so leicht wie das Strychnin zum Isostrychnin zurückverwandeln.

Das Isostrychnin kann durch Erhitzen des Strychnins mit Wasser in Form von Nadeln, die bei 214—215° schmelzen, gewonnen werden.

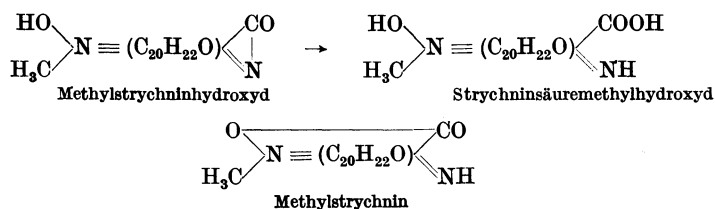
Pictet und Bacovescu haben für Strychnin und Isostrychnin folgende Gruppierung angenommen:



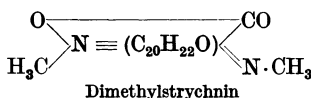
Der Strychninsäure bzw. Isostrychninsäure kommt danach diese Gruppierung zu.

Diese Gruppierung deckt sich mit der von Tafel angenommenen. Behandelt man Strychnin mit Jodmethyl, so entsteht Strychninjodmethylat  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot CH_3J$ . Mit Silberoxyd entsteht aus diesem Körper intermediär Strychninmethylhydroxyd, das unter Sprengung der ringförmig geschlossenen Atomgruppe  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$  in das Methylhydrat der Strychninsäure übergeht.

Dieses verliert ein Molekül Wasser und geht in das Methylstrychnin über.



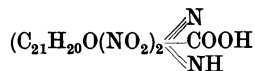
Dieses ist im Gegensatz zum tertiären Strychnin eine sekundäre Base. Es ist als das Methylbetain der Strychninsäure aufzufassen. Es kann noch eine Methylgruppe addieren und bildet dann das tertiäre Dimethylstrychnin  $C_{22}H_{24}N_2O_3$



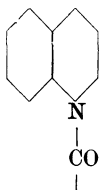
Das Methylstrychnin enthält also eine Imidogruppe, welche beim Dimethylstrychnin methyliert ist. Beide Körper zeigen in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure (Methylstrychnin bildet ein Nitrosamin, Dimethylstrychnin einen im Kern substituierten Nitrosokörper, der dem Nitrosodimethylanilin entspricht) große Ähnlichkeit mit dialkylierten Anilinen. Dimethylstrychnin bildet ferner mit Benzaldehyd und Chlorzink die Leukobase eines grünen Farbstoffs und beim Behandeln mit Diazobenzolsulfosäure einen gelben Azofarbstoff.

Durch dieses Verhalten ist erwiesen, daß die Gruppe  $=N-CH_3$  in der Dimethylverbindung wie auch die Imidogruppe in der Methylverbindung und folglich auch die Gruppe  $(=N-CO)$  im Strychnin durch eine Valenz direkt mit einem aromatischen Ring in Form eines Chinolinringes verbunden ist.

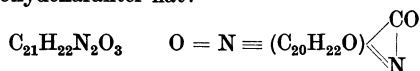
Beim Behandeln von Strychnin mit verdünnter Salpetersäure entsteht ein Körper der Zusammensetzung  $C_{21}H_{22}N_4O_7$ , der als das Nitrat der Dinitrostrychninsäure aufgefaßt wurde.



Bei längerer Einwirkung von Salpetersäure entsteht das Endprodukt Dinitrostrychnol  $C_9H_3N(NO_2)_2(OH)_2$ . Nach Tafel ist diese Verbindung ein Dinitrodioxychinolin. Demzufolge würde das Strychnin einen Chinolinring mit folgender Atomgruppierung enthalten:



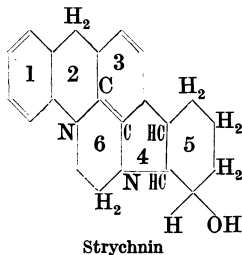
Daß es sich im Strychnin um einen hydrierten Chinolinring handelt, geht daraus hervor, daß sich beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd nach Pictet und Mattisson das Strychninoxyd bildet, welches Aminoxydcharakter hat:



Da ferner die Aminoxydbildung nur bei Verbindungen eintritt, die ihren Stickstoff an 3 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten, so muß das Stickstoffatom zwei Ringsystemen angehören.

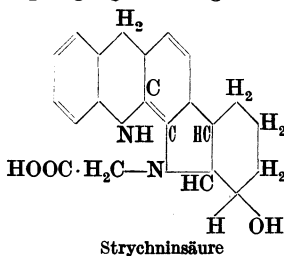
Auf Grund der bisher bekannten Arbeiten versuchten Perkin und Robinson für das Strychnin eine Konstitutionsformel aufzustellen, die experimentell noch nicht bewiesen ist, aber immerhin den wirklichen Verhältnissen nahekommen mag. Diese Forscher nehmen auf Grund der Eigenschaften des Dinitrostrychnols sowie des Methyl- und Dimethylstrychnins, sowie der von Hansen erhaltenen Säure  $C_{15}H_{17}O_2N_2 \cdot COOH$ , die bei der Zinkstaubdestillation Karbazol liefert, im Strychnin einen Chinolin- und einen Karbazolkomplex an. Sie vermuten, daß die Verknüpfung dieser beiden Komplexe so bewirkt ist, daß das N der Chinolingrouppe säureamidartig gebunden und das N des Karbazols tertiär ist.

Die leicht erfolgende Nitrierung und Sulfonierung spricht dafür, daß auch ein wahrer Benzolkern vorhanden ist, der dem Chinolinring angehört. In der folgenden Konstitutionsformel

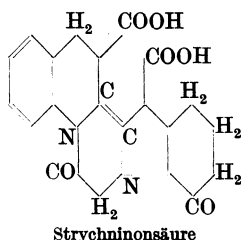


stellt 1 einen Benzolring, 1 und 2 den reduzierten Chinolinring, 3, 4 und 5 den Karbazolring, 6 das Ringgebilde mit der säureamidartigen Bindung dar.

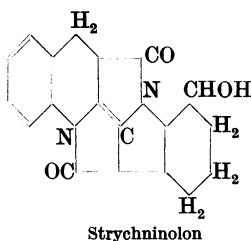
Strychninsäure und Isostrychninsäure, die sich durch die Stellung einer Doppelbindung unterscheiden dürften, sind durch Sprengung des Ringes 6 entstanden.



Bei der Oxydation des Strychnins mit Kaliumpermanganat entsteht die Strychninonsäure  $C_{21}H_{20}N_2O_6$ . Hierbei scheinen die beiden Karboxylgruppen durch Sprengung einer Doppelbindung und die Ketogruppe aus der alkoholischen Hydroxylgruppe entstanden zu sein.



Bei schwächerer Oxydation entsteht die Dihydrostrychninonsäure  $C_{21}H_{22}N_2O_6$ , die noch die alkoholische Hydroxylgruppe des Strychnins enthält. Bei der Reduktion der Strychninonsäure entsteht die Strychninolsäure  $C_{21}H_{22}N_2O_6$ , welche eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält und mit der Dihydrostrychninonsäure stereoisomer zu sein scheint. Aus der Strychninolsäure ist durch Behandeln mit Alkali neben Glykolsäure das Strychninolon erhalten worden  $C_{19}H_{18}N_2O_4$ .



Oliveri-Mandala und Comella versuchten durch milde Oxydationsmittel die im Strychnin angenommene CHOH-Gruppe in die CO-Gruppe zu verwandeln. Dies gelang ihnen jedoch nicht und sie halten das Vorhandensein einer CHOH-Gruppe als Bestandteil eines hydrierten Benzolrings für ausgeschlossen. In neueren Arbeiten versuchten Clemo, Perkin und Robinson zum Beweis der von ihnen aufgestellten Konstitutionsformeln auf synthetischem Wege Dihydrostrychnolin darzustellen. Dies gelang ihnen jedoch nicht. Sie geben vielmehr auf Grund ihrer sehr ausführlichen Arbeiten ihre Ansicht, daß das Strychninmolekül einen Karbazolring enthält, auf.

Es sind auch verschiedene Hydrierungsprodukte des Strychnins, zum Teil durch katalytische Reduktion mit Palladium hergestellt worden, die ebenfalls zur Aufklärung der Konstitutionsformel des Strychnins dienen. Erwähnt seien hier Dihydrostrychnin,  $C_{21}H_{24}N_2O_2$ , das bei weiterer Hydrierung in Tetrahydrostrychnin  $C_{21}H_{26}N_2O_2$  übergeht. Bei höherer Temperatur entsteht aus diesem Körper durch Wasserabspaltung Strychnidin  $C_{21}H_{24}N_2O$ .

Durch Reduktion des Strychnins entsteht Desoxystrychnin  $C_{21}H_{26}N_2O$ , das bei weiterer Reduktion in Dihydrostrychnolin  $C_{21}H_{26}N_2$  übergeht.

Das Strychnin läßt sich auch zu Sulfosäuren sulfurieren. Leuchs hat mit seinen Mitarbeitern 4 verschiedene Sulfosäuren erhalten.

Bei der Einwirkung von Halogenen auf Strychnin entsteht eine große Reihe von Substitutionsprodukten, die von Buraczewski, Leuchs sowie von Ciusa und seinen Mitarbeitern hergestellt worden sind, und zwar wurden Mono-Di-Tri- und Tetrasubstitutionsderivate erhalten.

Auch Oliveri-Mandala hat für Strychnin eine Konstitutionsformel aufgestellt, die aber nicht viel neues bietet.

Die Konstitution des Strychnins ist also, wie bereits oben erwähnt, noch nicht aufgeklärt, die von Perkin und Robinson aufgestellte Formel ist vielmehr durch die neueren Arbeiten dieser Forscher wieder ins Wanken geraten.

**Eigenschaften des Strychnins.** Das freie Strychnin kristallisiert in farblosen, wasserfreien rhombischen Säulen, die bei  $268^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Lösungen des Strychnins und seiner Salze drehen links  $[\alpha]_D^{20}$  für eine 0,25 prozentige alkoholische Lösung  $= -114,7^{\circ}$ . In Wasser ist das Alkaloid sehr schwer löslich, 1 : 7000 kalten und 1 : 2500 T. siedenden Wassers. Das Strychnin schmeckt selbst noch in einer Verdünnung 1 : 40000—67000 stark bitter.

Fast unlöslich ist das Alkaloid in Äther, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in 90prozentigem Alkohol. In Benzol löst es sich 1 : 160, in Amylalkohol 1 : 180, in Chloroform 1 : 6. Es ist ferner löslich in 155 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, 5 Teilen Anilin, 66 Teilen Pyridin, 143 Teilen Piperidin und 60 Teilen Diäthylamin. Das Strychnin ist eine starke Base, deren Salze gut kristallisieren und gegen Lackmus neutral reagieren. Mit den meisten Alkaloidfällungsmitteln geben Strychninsalze Fällungen, so mit Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid und Phosphorwolframsäure weiße, mit Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid und Pikrolonsäure gelbe Fällungen, mit Jodlösung einen braunen Niederschlag. Ammoniak, kohlen saure und kaustische Alkalien, nicht aber Bikarbonate, scheiden aus den Lösungen der Salze die freie Base in feinen Nadeln ab. Dieses Verhalten ist beim Sterilisieren von Strychninlösungen zu beachten. Da sehr viele Gläser beim Erhitzen mit Wasser Alkali abgeben, das in der Strychninlösung einen Niederschlag der freien Base erzeugen würde, dürfen Strychninlösungen in solchen Gläsern nicht heiß sterilisiert werden.

Von sonstigen Reaktionen ist zu erwähnen, daß das Strychnin mit Chlorwasser einen weißen Niederschlag von Monochlorstrychnin fallen läßt zum Unterschied von Bruzin, das mit Chlorwasser ein lösliches Dichlorbruzin gibt. Weitere Strychninreaktionen siehe unten.

**Identitätsreaktionen.** Beim Versetzen einer Strychninsalzlösung mit Kaliumdichromat bildet sich schwer lösliches Strychnindichromat  $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2H_2Cr_2O_7$ . Die Blaufärbung bei der Lösung in Schwefelsäure ist eine Oxydationserscheinung des Strychnins. Dieselbe Färbung erhält man nämlich, wenn man zu einer Lösung von Strychnin in Schwefelsäure andere oxydierende Substanzen, wie Kaliumpermanganat, Braunstein, Bleisuperoxyd, Kaliumchlorat und Jodid, ferner Ferrizyankali, dann Zeroxyduloxyd (Sonnenschein) und Ammonvanadat (Mandelin) hinzugibt. Diese Farbenreaktion gibt nicht nur das Strychnin, sondern alle Azylderivate des Anilins und des Tetrahydrochinolins, sofern nicht die p-Stellung zum Stickstoff besetzt ist. So gibt z. B. das Azetanilid dieselbe Reaktion, das p-Äthoxyazetanilid (Phenazetin) dagegen nicht (Tafel).

Die Farbenreaktion mit Schwefelsäure und Permanganat ist prinzipiell dieselbe wie die Reaktion des Strychninchromates mit Schwefelsäure.

Zu erwähnen sind noch folgende Reaktionen: Dampft man Strychninnitrat mit rauchender Salpetersäure ein und befeuchtet den Abdampftrückstand mit alkoholischer Kalilauge, so tritt eine tief violette Färbung auf. Kocht man eine Lösung des Nitrates kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure und unterschichtet nach dem Abkühlen mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein roter Ring.

**Prüfung.** Die Gelbfärbung des Strychnins mit Salpetersäure rührt von der Bildung von Nitroprodukten her. Bruzin färbt sich rot. Die Veraschung ist vorsichtig und anfangs mit ganz kleiner Flamme vorzunehmen, da sonst durch Verspritzen Verluste eintreten können. Sobald die Gasentwicklung vorüber ist, muß man stark erhitzen, da die zurückbleibende Kohle ziemlich schwer verbrennt.

**Anwendung.** Strychnin besitzt eine erregende Wirkung auf verschiedene Teile des Zentralnervensystems: Gehirn, verlängertes Mark (Zirkulation und Atmung) und vor allem das Rückenmark; auch eine die Darmperistaltik beschleunigende Wirkung wird ihm zugeschrieben. — Therapeutisch verwendet wird es bei Lähmungen aller Art (Nutzen zweifelhaft), bei gewissen Sehstörungen, Bettnässen der Kinder, gegen allgemeine Schwächezustände, gegen akute Zirkulationsstörungen (Chloroform- und andere Vergiftungen), gegen Atmungslähmung (z. B. Morphinvergiftung) und gegen chronische Erschlaffungs Zustände des Darmes.

Mehrfach sind medizinale Vergiftungen mit Strychnin durch zu große Dosen herbeigeführt worden; sie sind hauptsächlich charakterisiert durch Krämpfe der gesamten Muskulatur, die die Form von Streckkrämpfen annehmen. Als Gegenmittel gilt Chloral in großen Dosen, eventuell Chloroforminhalationen.

## Succus Juniperi inspissatus — Wacholdermus.

Syn.: Kaddigmus.

Berquetzte Wacholderbeeren . . . . . 1 Teil  
Wasser von etwa 70° . . . . . 4 Teile.

Die Wacholderbeeren werden mit dem Wasser übergossen, darauf 12 Stunden lang unter wiederholtem Umrühren stehengelassen und alsdann ausgepreßt. Die durchgeseigte Flüssigkeit wird zu einem dünnen Mus eingedampft.

Wacholdermus ist trübe, braun, von süßem, gewürzhaftem Geschmaße. In 1 Teil Wasser löst es sich nicht klar auf.

Wird 1 g Wacholdermus verascht, der Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, die Salpetersäure verdampft, der Rückstand geglüht, und unter Erwärmen in 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit 3,5 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt, so darf das mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuerte und mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllte Filtrat mit 3 Tropfen Natriumsulfidlösung keine Fällung geben. Eine etwa auftretende Färbung darf nicht dunkler sein als die einer Mischung von 1 ccm Kupfersulfatlösung, die in 1000 ccm 0,5 g Kupfersulfat enthält, 1 ccm verdünnter Essigsäure, 8 ccm Wasser und 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (unzulässige Menge Kupfer). Die Beobachtung ist in 2 gleich weiten Probierrohren vorzunehmen.

*Geändert ist lediglich die Fassung der Prüfung auf Kupfer (Schwermetallsalze).*

**Darstellung und Eigenschaften.** Die Bereitungsweise ist vom Arzneibuch genau angegeben.

Gute italienische Wacholderbeeren ergaben 40—45 Prozent eines vorschrittmäßigen Extraktes. Es ist noch zu erwähnen, daß kupferne Kessel zu vermeiden sind, das Abdampfen soll keinesfalls über freiem Feuer, sondern im Dampfbade, am besten in der Vakuumapparatur geschehen. Wenn man dies berücksichtigt, so erhält man ein Extrakt, das völlig frei von Emphyreuma ist und den charakteristischen Wacholdergeschmack zeigt.

Man hat vorgeschlagen, zuerst mit kaltem Wasser zu mazerieren, dann abzupressen und den Rest mit heißem Wasser auszuziehen. Wir können in diesem Vorschlage keine Verbesserung erblicken, weil weder Ausbeute noch Aroma nach der Methode des Arzneibuches dabei gewinnen.

Ein gutes Extrakt bildet eine schwärzlich-braune Masse von süßlichem, dann bitterlich aromatischem Wacholdergeschmack.

Die Präparate des Handels schmecken häufig emphyreumatisch. Sie sind also zu großer Hitze ausgesetzt gewesen und können deshalb auch nicht genügend Wacholderöl enthalten. Dasselbe gilt von dem bei der Destillation des Wacholderöls gewonnenen Rückstand, der zur Bereitung des Extraktes benutzt wird, wobei dann durch Zusatz von Öl aromatisiert wird. Ein solches Präparat entspricht dem Arzneibuch nicht.

Es gibt wohl kaum ein galenisches Präparat des Handels, das in so verschiedener Qualität bezüglich Farbe, Geruch und Konsistenz geliefert wird, wie der Succus Juniperi, daher wird der Apotheker am besten tun, dieses Präparat selbst herzustellen, zumal die Anfertigung keine Schwierigkeiten bietet.

**Prüfung.** Die durch Mischen mit der gleichen Menge Wasser zu erhaltende trübe Lösung soll ein Beweis der richtigen Darstellung sein, da Extrakte mit geringem Ölgehalt, besonders das aus Destillationsrückständen an der Herstellung des ätherischen Wacholderbeeröls gewonnene, klar bleiben. Ein unter nachträglichem Zusatz von Öl bereitetes Präparat hält jedoch diese Probe auch.

Die beste Gewähr für die Güte ist bei diesem Präparat die Selbstdarstellung. Der Gehalt an Öl läßt sich durch Abdestillieren mit Wasserdämpfen und Auffangen in einem in Kubikzentimeter eingeteilten Zylinder bestimmen. Die erhaltenen Kubikzentimeter werden nach dem spez. Gewicht des Wacholderbeeröls in Gramme umgerechnet.

Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Prüfung auf einen unzulässig hohen Kupfergehalt ist die gleiche, wie sie bei den Extrakten vorgeschrieben ist.

**Bestandteile.** Fruchtzucker 35 Prozent, Harz 2 Prozent, ätherisches Öl 0,2 Prozent, gummiartige Substanz 4 Prozent und Schleimsubstanz.

**Anwendung.** Wacholdermus dient als harntreibender Zusatz zu anderen flüssigen Arzneien.

## Succus Liquiritiae — Süßholzwast.

Syn.: Lakritzensaft. Extractum Glycyrrhizae.

Das aus den unterirdischen Teilen von *Glycyrrhiza glabra* Linné erhaltene Extrakt.

Süßholzwast besteht aus harten, glänzenden, schwarzen, in der Wärme etwas erweichenden Stangen, die in scharfkantige Stücke brechen und süß schmecken.

1 g Süßholzwast darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 0,17 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen nicht weniger als 0,05 g und nicht mehr als 0,11 g Rückstand hinterlassen. Wird dieser Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, die Salpetersäure verdampft, der Rückstand geglüht, sodann unter Erwärmen in 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit 3,5 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt, so darf das mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuerte und mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllte Filtrat mit 3 Tropfen Natriumsulfidlösung keine Fällung geben. Eine etwa auftretende Färbung darf nicht dunkler sein als die einer Mischung von 1 ccm



Kupferulfatlösung, die in 1000 cem 0,5 g Kupferulfat enthält, 1 cem verdünnter Essigsäure, 8 cem Wasser und 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (unzulässige Menge Kupfer). Die Beobachtung ist in 2 gleich weiten Probierröhren vorzunehmen.

6 g möglichst fein zerriebener Süßholzsafft werden viermal mit je 30 g Wasser je 2 Stunden unter wiederholtem Umschütteln ausgezogen und die Auszüge jedesmal nach einigem Stehen möglichst klar in einen gewogenen Kolben abgegossen. Zuletzt wird der unlösliche Rückstand ebenfalls in den Kolben gebracht, das Extraktionsgefäß mit etwas Wasser nachgewaschen und das Gewicht der Mischung auf 150 g gebracht. Nach gutem Durchschütteln werden sofort 25 g (= 1 g Süßholzsafft) abgewogen, durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtriert und das zum Abwägen benutzte Gefäß und das Filter bis zur Farblosigkeit des Ablaufenden mit Wasser nachgewaschen. Der auf dem Filter verbleibende unlösliche Rückstand darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 0,25 g wiegen und unter dem Mikroskope keine nicht verquollenen Stärkekörner erkennen lassen. Pflanzliches Zellgewebe darf höchstens in Spuren vorhanden sein; im Chloralhydratpräparate dürfen sich keine langgestreckten, kompaßnadelartigen Kalziumoxalatkrystalle zeigen (Mastikogna).

*Die Prüfung auf Schwermetalle wurde geändert. Die Bestimmung des in Wasser Unlöslichen wurde mit der mikroskopischen Untersuchung des Unlöslichen kombiniert. Neu ist endlich die Prüfung mit dem Mikroskop auf Mastikogna. Eine Gehaltsbestimmung wurde nicht aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Ebenso wie die Süßholzwurzel kennen Dioskurides und Plinius auch schon ein Extrakt daraus. Im 15. Jahrhundert wird es unter denjenigen Mitteln aufgeführt, die von den italienischen Apothekern zu halten sind. In Deutschland wird es im 14. Jahrhundert von Konrad von Megenberg erwähnt und findet sich 1450 in der Frankfurter Liste erwähnt.

Der früher in Deutschland gebrauchte Lakritzen scheint vorwiegend Bamberger Fabrikat gewesen zu sein.

**Handelssorten.** Im Handel erscheint der Lakritzen, wie unter „Fabrikation“ angegeben, in Form von großen Kuchen und Würfeln oder Stangen. Je nach den Anforderungen schwankt die Größe derselben zwischen dem bekannten Barraccoformat bis zu dünnen, kaum federhalterdicken Stengelchen, und ansehnlichen Stücken von der doppelten Größe und Schwere der Barraccostangen. Alle Sorten sind mit einem Stempel, in den meisten Fällen den Namen der Fabrikanten, oder auch denjenigen der Produktionsorte führend, versehen.

Für kalabrische Sorten dienen Neapel und Palermo als Ausfuhrhafen, während französische und auch einige italienische Sorten über Marseille gehen.

Die Zahl der in Deutschland gebrauchten Sorten ist gering, dagegen gibt es eine große Anzahl von Marken, die bei uns nicht einmal dem Namen nach bekannt sind. Ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu machen, sollen dieselben hier aufgeführt werden. Die Namen beziehen sich entweder auf den Fabrikanten oder den Ort, oder endlich sind sie Phantasienamen.

#### 1. Italienische Sorten.

1. Barracco (Baron Barocco), 2. Martuzzi, 3. Pollizi, 4. Sinib. Oddo (Sinibaldo Oddo), 5. Barone de Rosa, 6. Barone Amarelli, 7. Cassano, in Italien nach Janssens Angabe als Pappagollo bekannt, weil die Vignette der Schachteln, in denen derselbe in den Handel kommt, einen Papagei vorstellt, 8. P. S. (Principe de Salerno), 9. St. Franco, 10. Messina, 11. Zagarese et Cp., 12. Solazzi, 13. Duca di Corrigiano, 14. Pignotello, 15. TSD, 16. Lavoro, 17. Barone Campagno, 18. Convitato, 19. Grimaldi, 20. Duca di Atri, 21. Muzzi, 22. Gerace, 23. Fischera, 24. Ferrujiolo, 25. S. Rafft, 26. Lagusso, 27. Pollicoro, 28. Abruzzo, 29. Rossano, 30. Puglia, 31. Basilicata, 32. Catanzaro.

Die angeführten Namen sind meist Eigennamen, zum Teil adeliger Großgrundbesitzer, in der Handelswelt als „Lakritzenbarone“ bekannt.

#### 2. Französische Sorten.

33. Imitierter Barracco, meist von Nîmes stammend.

#### 3. Spanische Sorten.

34. Imitierter Barracco, 35. Zaragossana, 36. Spaniola, vermutlich aus den Fabriken in Gerona und Vittoria.

Im allgemeinen stammt spanischer Lakritzen aus den Provinzen Katalonien, Navarra, Alt-Kastilien, Andalusien.

#### 4. Kleinasiatische Sorten.

37. Produkte der Fabriken in Nazli, Sokia, Aidin, Alasher in der Gegend von Smyrna.

## 5. Russische Sorten.

38. „Sanitas Tiflis“ der kaukasischen pharmazeutischen Handelsgesellschaft aus der Fabrik in Tiflis.

## 6. Englische Sorten.

39. Yorkshire Lakritzen, wird in England verbraucht.

## 7. Mährische Sorten.

40. Mährischer Lakritzen, wird meist in der Großindustrie verbraucht.

## 8. Deutsche Sorten.

Ohne bestimmte Marke.

Die Produktion in Kalabrien beträgt nach Flückiger jährlich etwa 11000 Kisten zu 100 Kilo, Kleinasien erzeugt etwa die Hälfte. Nordamerika etwa  $1\frac{1}{2}$  Millionen Pfund.

Unter den verschiedenen Handelsmarken gilt bisher Barracco als die beste, und es wird deshalb ihr Stempel oft nachgeahmt.

Um der Anklage wegen Verletzung des Markenschutzes zu entgehen, wurde die Schreibweise dieses Namens „Barracco“ etwas abgeändert, z. B. Baraco oder Barraco. Es gibt aber auch unechten Barracco mit Stempeln, die mit den echten völlig übereinstimmen, weshalb diese allein nie Gewähr für die Echtheit bieten.

Ob der Barracco übrigens wirklich allein den Vorzug trotz seines hohen Preises verdient, ergibt sich aus den unten angeführten Untersuchungen.

Nach Tschirch importierte Deutschland im Jahre 1909 5817 dz Sukkus.

**Abstammung und Gewinnung.** Zur Gewinnung dienen die unter *Radix Liquiritiae* genannten, und vielleicht auch andere Spezies der Gattung *Liquiritia*.

Die Darstellung des Lakritzens ist ursprünglich und auch noch heutigentages in den meisten Fällen eine ländliche Industrie und geschieht dann meist noch in derselben Weise wie vor hundert Jahren.

Ferner ist sie Gegenstand rein industrieller Unternehmungen geworden, so z. B. in Kleinasien und im Kaukasus und neuerdings auch in Deutschland.

Die Fabrikation zerfällt in die drei Operationen des Auskochens der Wurzeln, Klären des Saftes und Eindampfen desselben. In Italien werden in der vom November bis Juni reichenden Kampagne die Nebenwurzeln der mindestens 4 Jahre alten Pflanzen durch Aushacken gewonnen, während man die Hauptwurzel und die tiefer als  $\frac{1}{2}$  m liegenden Nebenwurzeln zur Erzeugung von Nachwuchs schont.

Gewaschen, werden sie zerschnitten und durch Reiben in einen feinen Brei verwandelt. In den italienischen Betrieben scheint ein Schälchen nicht stattzufinden. In Tiflis wird nur geschälte Wurzel verarbeitet. Das Reiben geschieht in allen größeren Fabriken durch Maschinen.

Die breite Masse wird nun durch etwa 15 Stunden mit Wasser gekocht, nach dem Abkochen durch Beutel filtriert, meist auch ausgepreßt und in ein Bassin zum Klären gebracht. Aus den Klärbassins gelangt der Auszug durch mit feinen Metallsieben versehene Pumpen in flache Abdampfschalen, Caldaja in Italien genannt, wo die dünne Sukkuslösung erst auf freiem Steinkohlen-, dann auf Holzkohlenfeuer, um gegen Ende zu starke Erhitzung zu vermeiden, unter Umrühren meist unter Zugabe von Streckmitteln eingedampft wird. Eine solche Caldaja ergibt etwa 400 kg Sukkus.

In den italienischen Anlagen geschieht dies nach den Beobachtungen Flückigers in eisernen Gefäßen, die englischen Fabriken in Kleinasien sowie die Tifliser vermeiden durchaus kupferne Pfannen, letztere sogar kupferne Leitungsröhren.

Dagegen erwähnte Apotheker Janssen in Florenz ausdrücklich die Anwendung kupferner Gefäße, die beim Auskratzen des Succus dann leicht Splitter von Kupfer abgeben.

Die englisch-kleinasiatischen Fabriken in Nazli, Sokia, Aidin und Alasher, ebenso die deutsche Fabrik in Tiflis dampfen im Vakuum ab.

Das Formen der halberkalteten Masse geschieht in Kalabrien durch Menschenhand. Mitunter wird die Masse in Messingformen gedrückt. Bei der Marke Ferrujolo haben diese auf der Innenseite eine Anzahl Spitzen, die in die frische Stange hineindringen und stichtartige Vertiefungen hervorbringen.

Endlich wird der Stempel aufgedrückt. Ist die Ware nicht zum Einzelverkauf bestimmt, so formt man würfelförmige, etwa 5 kg schwere Blöcke „Pani oder Blochi“ daraus, die in Papier gewickelt in den Handel kommen.

Das Trocknen geschieht auf Holzplatten an der Luft und erfordert lange Zeit und warme Witterung.

Vor dem Verpacken wäscht man sie nochmals, reibt sie mit Lakritzenlösung ab und schichtet sie zwischen Lorbeerblättern, bei einigen russischen Sorten zwischen Eichenblättern, um das Aneinanderkleben zu verhüten.

Verschieden ist die Bereitung des Sukkus in Neuseeland:

Das durch Auskochen mit Wasser erhaltene Extrakt wird unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, das Pflanzeneiweiß mit Alkohol gefällt und die Schwefelsäure mit Pottasche neutralisiert.

Die filtrierte Flüssigkeit wird wieder eingedampft und ergibt so einen süßen, gelben, durchsichtigen, nicht kristallisierbaren Sirup. Dieser kommt entweder als solcher in den Handel, oder wird unter Zusatz von Stärke, Erbsenmehl oder Gummi zu Stangen ausgerollt.

Da beim anhaltenden Kochen auch die in der Wurzel enthaltene Stärke in lösliche Form übergeht, so ist klar, daß ein übermäßiges Kochen auch einen verhältnismäßig hohen Prozentsatz davon in den Auszug gelangen läßt. Wird daneben das Klären nicht sorgfältig betrieben, so wird ein Succus mit einem hohen Prozentsatz in kaltem Wasser unlöslicher Stoffe erhalten.

Kocht man geschälte Wurzeln mit Wasser mäßig aus, so erhält man etwa 25 Prozent eines Sukkus mit nur 4 Prozent in Wasser unlöslicher Stoffe. Eine solche Ware gibt es im Handel nicht, da der Fabrikant größere Ausbeute verlangt. Ein gewisser Gehalt an in kaltem Wasser unlöslichen Stoffen ist für die Festigkeit der Stangen notwendig.

Dagegen ist ein Zusatz von Stärke, wie er von manchen Fabriken als notwendig hingestellt wird, überflüssig.

Neuerdings sollen einige Fabrikanten zur Erzielung größerer Festigkeit einen Gelatinezusatz von 0,03 Prozent machen, wogegen wohl nichts einzuwenden sein dürfte, wenn schon ein solcher Zusatz dem Wortlaut des Arzneibuches nicht entspricht.

**Eigenschaften und Bestandteile.** Der Lakritzen bildet harte, schwarze oder schwarzbraune, glänzend brechende Massen oder Stangen, die von rein süßem, nicht brenzlichem oder bitterlichem Geschmack sein sollen. Wiederholt ausgeführte Analysen haben ihn qualitativ übereinstimmend zusammengesetzt gezeigt aus Glyzyrrhizin, Zucker, Extraktivstoffen, Feuchtigkeit und in Wasser unlöslichen Stoffen.

Es ist klar, daß je nach Güte der Wurzel und der Art und Sorgfalt der Bereitungsweise die Mengenverhältnisse dieser Stoffe unter sich verschieden sein können.

Nach Diehl zeigte eine bessere Sorte folgende Zusammensetzung:

In 100 Teilen

Wasser	20,0	} in Wasser lösliche Teile = 74,5
Gummöse Substanz	15,35	
Glyzyrrhizin	15,25	
Zucker	6,42	
Extraktivstoffe	37,48	
In Wasser unlösliche Teile		5,5.

Der wirksame Bestandteil ist das Glyzyrrhizin. Es ist in heißem oder ammoniakalischem Wasser löslicher als in kaltem. Durch Säuren wird es zersetzt und Glyzyrrhizinsäure gefällt. Durch langes Kochen bei 100—150° geht es in bitteres Glyzyrrhetin über.

Die Asche beträgt in der bei 100° getrockneten Substanz 8—10 Prozent und enthält Kalium, Natrium, Kalzium, Magnesium, Eisen, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Kieselsäure.

Wie erwähnt, enthalten die verschiedenen Fabrikate jene Stoffe in ungleichen Verhältnissen.

Der Apotheker hat bisher den Barracco, da er den Ansprüchen der Pharmokopöe stets entsprochen hat, als beste Sorte betrachtet und wohl selten andere Fabrikate in Betracht, respektive Untersuchung gezogen.

Muß es schon auffällig sein, daß unter den vielen Marken nur Barracco eine wirklich gute Ware sein sollte, so gewinnt diese Frage an praktischer Bedeutung, wenn man den hohen Preis des Barracco betrachtet. In der Tat gibt es heute Sorten, die 50 Prozent billiger sind und dem Barracco nicht nachstehen. Bei dem billigen Verkaufspreise des Lakritzen liegt es im Interesse des Apothekers, jene billigeren Sorten vorzuziehen.

Solange es an einer vergleichenden Untersuchung einer größeren Anzahl Handelssorten fehlte, war es auch schwierig, beim Einkauf bestimmte Sorten ins Auge zu fassen, und man hielt sich an die bekannte gute Marke Barracco.

Es sind deshalb eine größere Anzahl Untersuchungen ausgeführt worden, deren Durchschnittsergebnis in folgender Tabelle zusammengestellt ist. In ihr sind diejenigen Marken, die dem Arzneibuche entsprechen, durch abweichende Schrift hervorgehoben.

**Tabelle über die Zusammensetzung einer Anzahl Sorten von Succus Liquiritiae im Vergleich mit den Forderungen des Arzneibuches.**

Handelsmarke	Wasser		Stärke	Glyzyrrhizin: 100 T. des bei 100° getrockneten Succus enthalten	Handelsmarke	Wasser		Stärke	Glyzyrrhizin: 100 T. des bei 100° getrockneten Succus enthalten
	In kaltem Wasser unlöslich	100 T. lufttrockener Substanz enthalten				In kaltem Wasser unlöslich	100 T. lufttrockener Substanz enthalten		
Forderung des Arzneibuches	Nicht mehr als 17	Nicht mehr als 25	Keine Körner	Keine Angabe	Forderung des Arzneibuches	Nicht mehr als 17	Nicht mehr als 25	Keine Körner	Keine Angabe
<i>Selbst bereiteter Succus</i>	12,8	3,9	nicht	23	<i>Catanzaro</i> . . . . .	12	15	nicht	— <sup>1)</sup>
<i>Sanitas Tiflis</i> . . . . .	12,5	10	„	30	<i>P. und S.</i> . . . . .	11,8	22,7	„	17
<i>Klein-Asiatischer</i> . . . . .	15,9	7,5	„	25	Imitierter Sicil. Barracco	13	35	Stärke	15
<i>Zarayozana</i> . . . . .	13	14	„	22	Uso Baracco . . . . .	14	34	nicht	10
<i>Sinib. Oddo</i> . . . . .	11	23	„	19	Duca di Atri . . . . .	11,3	28,6	„	11
<i>Fischera</i> . . . . .	16,5	16,2	„	19	Grimaldi . . . . .	11,7	35	„	9
<i>Polizz.</i> . . . . .	12	20	„	11	Spanischer Barracco . . . . .	14,8	29	„	9
<i>Zagarese und Cp.</i> . . . . .	13,5	20	„	10	De Rosa . . . . .	13	26	„	11
<i>Barracco</i> . . . . .	13	24	„	11	Convitati . . . . .	12,3	37	Stärke	15
<i>Barone Amarello</i> . . . . .	14	22	„	16	Messina . . . . .	9,2	33	„	11
<i>Giuv Grosso</i> . . . . .	7	24	„	14	Cassano . . . . .	11,5	34	nicht	5
<i>Duca di Corigliano</i> . . . . .	16	22,5	„	14	Solazzi . . . . .	15	40	„	6
<i>Mazzi</i> . . . . .	12	23	„	9	Pignatelli . . . . .	14,6	26	„	13
<i>Gerace</i> . . . . .	10,5	23,9	„	11	F S D . . . . .	10	32	„	12
<i>S. Franco</i> . . . . .	12	20	„	15	Baron Compagno . . . . .	36	31	„	18

Neben den vom Arzneibuch verlangten Prüfungen wurde auch die Bestimmung des Glyzyrrhizins vorgenommen.

Es sei hierbei gleich darauf hingewiesen, daß die Zahlen für letzteres niedriger ausfallen als die mancher anderen Analytiker.

Es gelangte hier die Kremelsche, etwas abgeänderte Methode zur Anwendung.

Obige Tabelle beweist, daß es eine Anzahl Sorten gibt, die den Anforderungen des Arzneibuches entsprechen und dem Barracco nicht nur ebenbürtig sind, sondern ihn sogar übertreffen. Die Anforderungen des Arzneibuchs sind auch keineswegs zu hoch. Wünschenswert wäre es, wenn dieses eine untere Grenze für den Glyzyrrhizingehalt (etwa 10 Prozent) angegeben hätte. Da die Smyrnaer Blockware wesentlich mehr Glyzyrrhizin enthält als die italienische Ware, wird sie dieser mit Recht vorgezogen, doch ist deutsche Blockware z. B. von Caesar und Loretz noch hochwertiger.

**Prüfung.** Die wasserunlöslichen Anteile sollen höchstens 25 Prozent, der Wassergehalt bis 17 Prozent betragen, die Asche nicht mehr als 18 Prozent und nicht weniger als 5 Prozent.

Tschirch gibt ferner folgende Zahlen an, die von Peyer (1925) bestätigt werden:

Feuchtigkeit . . . . .	10	—14	Prozent
In Wasser unlösliche Substanz . . . . .	17	—33	„
Zucker . . . . .	11	—16	„
Extraktgehalt . . . . .	55	—72	„
Glyzyrrhizin . . . . .	5,95—23,50		„
Mineralstoffe . . . . .	5,95—7,55		„

Ähnliche Zahlen fand auch Sage (Chem. and Druggist 1927).

<sup>1)</sup> Auf Glyzyrrhizin nicht untersucht.

Bei der mikroskopischen Prüfung auf Stärke kommen nur etwa vorhandene unverquollene Stärkekörner als Verfälschung in Betracht, da im Süßholz auch natürliche Stärke enthalten ist, die aber im Extrakt verquollen ist.

In Fachblättern ist in letzter Zeit wiederholt das oben erwähnte, bekannte Vorkommen metallischer Kupfersplitter im Lakritzen besprochen, einer durch nachlässige Bereitung hineingekommenen zufälligen Verunreinigung, der wohl zu viel Wert beigemessen ist, bei der aber eine Entdeckung in den Stangen fast zur Unmöglichkeit gehört. Es dürfte sich auf alle Fälle empfehlen, den Succus nicht in ganzen Stangen im Handverkauf abzugeben, sondern in dünnen Scheiben. Diese werden bekanntermaßen hergestellt, indem die Stangen bis zum Weichwerden erhitzt, darauf mit einem Kräuterschneidmesser in dünne Platten geschnitten, diese mit Spiritus befeuchtet und getrocknet werden.

Von den vorschrittmäßigen Sorten sind im deutschen Handel zur Zeit, soweit uns bekannt, folgende zu haben: Barracco und Imitation, Sanitas Tiflis (Stölzel und Müller, Hamburg), Giu Grasso (Dietz und Richter, Leipzig), Zagarese & Co. (de Haen & Carstanjen, Düsseldorf), Sinib. Oddo (Schroeder & Krämer, Hamburg), PS. und Catanzaro<sup>1)</sup> (Caesar & Loretz, Halle), ferner Muzzi und Gerace. Duca die Atri, die bei uns käuflich und beliebt ist, weicht in den untersuchten Proben nur gering von der Pharmakopöe ab. Die Preise für Barracco sind 50 Prozent höher als für gleichwertige andere Sorten.

Das Arzneibuch läßt endlich auf „Mastikogna“ prüfen. Man bezeichnet so das eingedickte Extrakt aus der Wurzel von *Atractylis gummifera* L., der Mastixdistel, einer im Mittelmeergebiet heimischen Komposite, die vor allem in Sizilien reichlich vorzukommen scheint. Da dort die Eigenproduktion von Süßholzwurzeln den Bedarf nicht zu decken vermag, sind die Fabrikanten auf Zufuhren aus der Levante angewiesen. Bei mangelhafter Zufuhr wird der Bedarf offenbar durch Zusatz von Mastikogna gestreckt. Casparis (Schweiz. Apoth.-Ztg. 1925, Jg. 63) fand bei 37 Drogenmustern viermal eine Verfälschung mit Mastikogna. Diese Verfälschung ist um so schlimmer als das Extrakt sehr giftig ist. Verschiedentlich starben z. B. in Griechenland, wie Emmanuel (Schweiz. Apoth.-Ztg. 1925, Jg. 63) berichtet, Kinder, die ein solches Extrakt oder die Köpfechen der Pflanze gegessen hatten. Auf die Gefährlichkeit der Verwendung dieser Wurzel, die in Griechenland als Haarwuchsmittel gebraucht wird, wird dort öffentlich hingewiesen. Auf das charakteristische Erkennungsmittel dieses Extraktes, die eigenartigen, meistens langgestreckten, kompaßnadelartigen Kalziumoxalatkrystalle hatte bereits Bennett hingewiesen. Man zieht eine zu untersuchende Probe mit Wasser aus und betrachtet den unlöslichen Rückstand nach Aufhellung mit Chloralhydrat unter dem Mikroskop; die typischen Krystalle der Mastikogna lassen sich dann leicht auffinden.

Die Bestimmung des Glyzrrrhizins ist, wie bereits gesagt, zu wirklicher Wertschätzung des Succ. Liquiritiae unerläßlich. Von den bekannten Methoden ist die von Kremel lange Zeit als die beste angesehen worden.

Man verfährt wie folgt: Man löst in einer 100 ccm haltenden Flasche 5,0 zerstoßenen Lakritzen durch öfteres Umschütteln in 50 ccm lauwarmem Wasser auf, indem man etwa 2 ccm Ligu. amm. caust. hinzufügt. (Kremel gibt diesen letzteren Zusatz nicht an.) Nachdem alles gelöst ist, was an dem völligen Zerfall des Lakritzen erkannt wird, fügt man Spiritus bis zur Füllung der Flasche hinzu, schüttelt durch und läßt einen Tag absetzen. Hierauf filtriert man und wäscht mit 40prozentigem Spiritus nach, bis die ablaufende Flüssigkeit kaum noch gelblich erscheint.

Der Zusatz des Spiritus zum wässerigen Auszug ist notwendig, um ein rasches Filtrieren zu ermöglichen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade in einer Schale zur Verjagung des Spiritus auf etwa  $\frac{1}{3}$  eingedampft, und diesem Rückstand nach dem Erkalten unter Umrühren etwa 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zugefügt, so daß die Flüssigkeit sauer reagiert. Dabei scheidet sich die Glyzrrrhizinsäure aus ihrer Verbindung mit Ammon flockig aus. Nach einigem Stehen sammelt man sie auf einem kleinen Filter, reibt, wenn nötig, das an der Schale Sitzende ab und spült dieses mit Wasser in das Filter hinein. Endlich wäscht man mit etwa 30 ccm Wasser nach.

Nun übergießt man den Filterinhalt mit Ammoniak, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus, dampft die erhaltene, durch das Filter abgelaufene ammoniakalische Lösung von Glyzrrrhizin in gewogenem Schälchen im Wasserbade ab, und trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Die Berechnung des Glyzrrrhizins geschieht auf den bei 100° getrockneten Succus. Kremel fand bei 5 Sorten 5,8—11,9 Prozent.

<sup>1)</sup> Kommt neuerdings nicht mehr in den Handel.

Peyer (1925) wendet jedoch gegen dieses, wie auch gegen ähnliche Verfahren (Astruc und Pichard (1918), Fromme (1924)) ein, daß man den Sukkus nicht in ammoniakhaltigem Wasser oder verdünnten Weingeist lösen dürfe, weil die an Kalium und Kalzium gebundene Glyzyrrhizinsäure darin nur schwer löslich oder unlöslich sei. Ferner gehen die Verunreinigungen leichter in das ammoniakhaltige Wasser über. Er schlägt daher folgendes Verfahren vor:

2,5 g grobgepulverter Sukkus werden in einem 100 ccm Erlenmeyerkolben mit 50 ccm 95prozentigem Alkohol + 5 ccm Schwefelsäure (5 : 100) drei Stunden lang mit mindestens 150 cm langem Rückflußkühler auf doppeltem Drahtnetz in leichtem Sieden gehalten. Darnach wird durch ein gewogenes Faltenfilter (Schleicher und Schüll, 12,5 cm Durchmesser, Nr. 588) mit der Vorsicht in eine 200 g-Flasche abfiltriert, daß von dem Sukkusrückstand möglichst wenig auf das Filter kommt. Der Rückstand wird in gleicher Weise noch einmal 2—3 Stunden mit 50 ccm Alkohol und 5 ccm Schwefelsäure (5 : 100) ausgezogen und nun erst, wenn er fast farblos oder höchstens graubraun ist, quantitativ durch Nachspülen mit Alkohol auf das Filter gebracht. Dies wird getrocknet und gewogen und das Gewicht als alkoholunlöslicher Rückstand notiert. Das Filtrat wird mit destilliertem Wasser auf etwa 200 ccm aufgefüllt und ammoniakalisch gemacht. Dann wird es in einer Porzellanschale von etwa 9 cm Durchmesser bis auf etwa 50 ccm eingedampft. Zum Schaleninhalt werden nochmals 50 ccm Wasser und so viel Ammoniak hinzugefügt, daß die Flüssigkeit alkalisch ist, und wieder bis auf 50 ccm eingedampft. Dieser Rückstand wird in ein 100-ccm-Becherglas filtriert unter sorgfältigem Auswaschen der Schale mit Hilfe des Gummiwischers und, wenn nötig, eines Tropfens Ammoniak. Zu dem Filtrat fügt man 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 + 5) hinzu, schwenkt behutsam um, läßt über Nacht stehen und sammelt am nächsten Tage die am Boden in Form eines bröcklichen Kuchens von charakteristischer Form ausgeschiedene Glyzyrrhizinsäure auf gewogenem Faltenfilter, wäscht mit 10 ccm Wasser + 5 Tropfen Schwefelsäure nach und trocknet bei höchstens 75° bis zur Gewichtsgleiche. Die gefundene Menge, vervielfältigt mit 40, ergibt den Prozentgehalt an Rohglyzyrrhizin.

Verwendet man an Stelle des Alkohols (man kann auch Brennspritus nehmen) Azeton, so ist die Ausbeute um 1—1,5 Prozent niedriger, da das erhaltene Rohglyzyrrhizin reiner ist.

**Dispensation.** Verordnet der Arzt Succ. Liquiritiae in Mixturen, so muß der gereinigte Saft gegeben werden. Als Konsistenzmittel zu Pillen dagegen wird stets gepulverter Stangenlakritzen genommen.

Der Ausdruck gereinigter Lakritzen im Handverkauf wird örtlich verschieden aufgefaßt. Entweder ist eine gute Sorte Stangenlakritzen gemeint oder Succ. Liquirit. dep., mit Zuckerzusatz zu dünnen Stengelchen ausgerollt. Zur leichteren Abgabe der dicken Lakritzenstangen in Teilstücken gibt es eine durch eingeschnittene Querringel in Abschnitte geteilte Handelsware. Man bricht bei dieser die Stücke leicht ab.

**Anwendung.** Siehe bei Radix Liquiritiae.

## Succus Liquiritiae depuratus — Gereinigter Süßholzsaft.

Durch Ausziehen von Süßholzsaft mit Wasser bei Zimmertemperatur und Eindampfen der filtrierten, klaren Flüssigkeit bereitetes dickes Extrakt.

Gereinigter Süßholzsaft ist braun, in Wasser klar löslich und schmeckt süß.

Wird 1 g gereinigter Süßholzsaft versäht, der Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, die Salpetersäure verdampft, der Rückstand geglüht, und unter Erwärmen in 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit 3,5 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt, so darf das mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuerte und mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllte Filtrat mit 3 Tropfen Natriumsulfidlösung keine Fällung geben. Eine etwa auftretende Färbung darf nicht dunkler sein als die einer Mischung von 1 ccm Kupferfulfatlösung, die in 1000 ccm 0,5 g Kupferfulfat enthält, 1 ccm verdünnter Essigsäure, 8 ccm Wasser und 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (unzulässige Menge Kupfer). Die Beobachtung ist in 2 gleich weiten Probierrohren vorzunehmen.

1 g gereinigter Süßholzsaft darf durch Trocknen bei 100° höchstens 0,3 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen höchstens 0,11 g Rückstand hinterlassen.

*Die Prüfung auf Schwermetalle wird in gleicher Weise wie bei Succus Liquiritiae vorgenommen.*

Die Reinigung der rohen Lakritzen bezweckt die Entfernung der in kaltem Wasser unlöslichen Teile.

**Bereitung.** Das Prinzip ist das der Perkolation, bei der durch allmähliches Aufgießen von neuem Lösungsmittel die Stoffe in Lösung gebracht werden. Man benutzt hierzu ein mit

Ablaufhahn versehenes zylindrisches Gefäß von Steingut oder Holz. Das Gefäß hat einen unteren und oberen Siebboden und Ablaufhahn. Ersterer wird mit Leinwand und hierauf mit einer dünnen, etwa zentimeterhohen Schicht parallel gelegten Strohes bedeckt. Hierauf wird eine Schicht Lakritzenstangen nebeneinander, doch nicht zu dicht und so gelegt, daß sie nicht parallel den Strohhalmen liegen. Auf diese Schicht kommt eine neue, etwa 4 cm dicke Strohschicht, dann wieder Lakritzenstangen und so fort, bis das Gefäß bis zum oberen Siebboden gefüllt ist, worauf dieser durch eine Schraube sanft angedrückt wird. Nun wird kaltes destilliertes Wasser aufgegossen, bis dieses den oberen Siebboden eben bedeckt. Man verwendet zweckmäßig Wasser, dem etwa 5 Prozent Ammoniakflüssigkeit zur besseren Lösung des Glyzyrrhizins zugesetzt sind. Man überläßt nun das Ganze im Sommer 3—4, im Winter 7—8 und im Herbst und Frühling 5—6 Tage der Mazeration, zapft dann die Lösung ab, gießt neues Wasser auf und läßt noch einmal, aber nur die Hälfte jener Zeit mazerieren. Hiermit ist der Lakritzen erschöpft, was man beim Zerdrücken der Stangenüberreste, die eine braune, lockere, aber noch zusammenhängende Masse bilden, daran erkennt, daß im Innern keine dunkelbraunen Teile mehr vorhanden sind.

Die gereinigten Auszüge werden koliert, 24 Stunden zum Absetzen beiseite gestellt und im Dampfbade oder richtiger mit der Vakuumapparatur zur Konsistenz eines dicken Extraktes eingedampft.

Statt des erwähnten Extrahiergefäßes kann man auch jedes beliebige Steinzeuggefäß oder ein reines Holzfaß, z. B. größere gereinigte Fettkübel, nehmen. Statt des Abzapfhahnes setzt man dann gleich einen Glasheber ein, der so auf der Kante des Gefäßes aufliegt, daß die Mündung 1 cm vom Boden des Gefäßes entfernt bleibt. Außen wird er mit einem Schlauch und Quetschhahn verschlossen. Die Schraube ersetzt man durch Steine, die beim Zusammensinken der Stangen selbsttätig nachdrücken. Hager empfiehlt Scheiben von losem Weidengeflecht. Diese sollen auch das Schimmeln der Lösungen weniger begünstigen als Stroh, da sie vor der Anwendung leichter zu reinigen sind, und deshalb der zur Schimmelbildung leicht geneigten Lakritzlösung keine Pilzkeime liefern, was übrigens auch durch den Zusatz der Ammoniakflüssigkeit verhindert wird. Sollte, was im Sommer möglich ist, eine starke Schimmelbildung eingetreten sein, so kocht man ohne Schaden für das Extrakt die Lösung auf und koliert durch Flanell.

Die Ausbeute beträgt je nach der angewendeten Lakritzsorte 60—90 Prozent. Zu ihrer Auswahl vergleiche man die unter *Succus Liquiritiae* angeführte Tabelle.

Was den Preis betrifft, so kaufe man zur Reinigung stets Blockware, da sie billiger als Stangenware ist.

Der gereinigte Süßholzsafte muß sich in Wasser klar lösen und süß, nicht brenzlich schmecken. Er enthält in der von dem Arzneibuch verlangten Dicke etwa 25 Prozent Wasser. Will man Lösungen aufbewahren, so ist Aufkochen und Einfüllen in sterilisierte Flaschen notwendig.

Die Prüfung erstreckt sich auf die Ermittlung des Wasser- und Aschegehalts, sowie auf den Nachweis von Schwermetallen, wie bei *Succus Liquiritiae*.

**Anwendung.** Zu Elixier e *Succo Liquiritiae*.

## Sulfonalum — Sulfonal.



Farb-, geruch- und geschmacklose, prismatische Kristalle. Sulfonal löst sich in etwa 500 Teilen Wasser von 20° und in 10 Teilen siedendem Wasser, in 60 Teilen Weingeist von 20° und in 2 Teilen siedendem Weingeist sowie in 100 Teilen Äther. Die Lösungen verändern Lackmuspapier nicht.

Schmelzpunkt 125° bis 126°.

Erhitzt man 0,1 g Sulfonal mit 0,1 g gepulverter Holzkohle, so tritt ein Geruch nach Mersaptan auf.

Werden 0,5 g Sulfonal in 25 g siedendem Wasser gelöst, so darf sich kein Geruch entwickeln (Mersaptol); die nach dem Erkalten filtrierte Lösung darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden; 10 ccm der Lösung dürfen 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht sofort entfärben (Mersaptol).

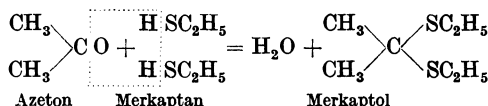
0,2 g Sulfonal dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 1,0 g. Größte Tagesgabe 2,0 g.**

Die Löslichkeitsangaben wurden geändert. Die Maximaldosen wurden auf die Hälfte herabgesetzt.

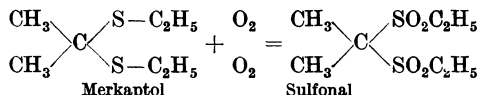
**Geschichtliches.** Das Diäthylsulfon-dimethyl-methan wurde 1886 von E. Baumann zuerst dargestellt. 1888 erkannten E. Baumann und A. Kast die schlafferregenden Eigenschaften dieser Verbindung. Seitdem wird dieselbe unter dem Namen „Sulfonal“, der aber keinen Wortschutz genießt, durch die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld in den Handel gebracht.

**Darstellung.** I. In eine Mischung von 2 T. wasserfreiem Äthylmercaptan  $C_2H_5SH$  und 1 T. wasserfreiem Azeton wird trockenes Salzsäuregas, das hier lediglich als Kondensationsmittel wirkt, eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich allmählich unter Selbsterwärmung und scheidet sich schließlich in zwei Schichten, von denen die obere das entstandene Kondensationsprodukt, das „Merkaptol“ oder Dithioäthyl-dimethylmethan, die untere verdünnte Salzsäure ist:



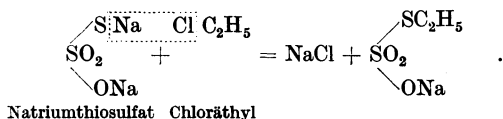
Man trennt das Merkaptol von der wässrigen Schicht, wäscht es zunächst mit Wasser, dann mit dünner Natronlauge und reinigt es nach dem Trocknen mittels Chlorkalzium durch Destillation. In reinem Zustande bildet das Merkaptol eine stark lichtbrechende, widerwärtig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 190—191° siedet.

Das so gewonnene Merkaptol liefert bei der nun folgenden Oxydation das Sulfonal, indem sich zwischen die Schwefelatome und die  $C_2H_5$ -Gruppen je 2 Sauerstoffatome einschleiben.

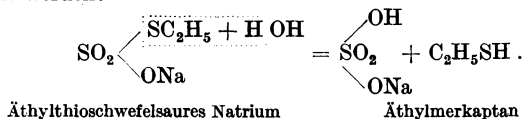


Die Oxydation wird praktisch in der Weise ausgeführt, daß man das Merkaptol zunächst mit 5prozentiger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte schüttelt und in dem Maße, als durch die Zersetzung des Kaliumpermanganates freies Alkali entsteht, der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Essigsäure oder Schwefelsäure zusetzt. Von der Kaliumpermanganatlösung wird so viel zugefügt, daß die Flüssigkeit schließlich dauernde Rotfärbung annimmt. Man erwärmt zum Schluß auf dem Wasserbade und filtriert heiß, worauf sich beim Erkalten das Sulfonal in ansehnlichen Kristallen abscheidet, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser oder aus Alkohol in absoluter Reinheit erhalten werden. Die Darstellung des Präparates bietet insofern Schwierigkeiten, als das Äthylmercaptan und das Merkaptol Flüssigkeiten sind, die noch in außerordentlich großer Verdünnung höchst widerwärtig riechen und die Luft weithin verpesten.

II. Nach dem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld wird die Darstellung des Sulfonals unter Vermeidung der Benutzung von Merkaptan als solchem wie folgt ausgeführt: Durch Einwirkung von Chlor- oder Bromäthyl auf Natriumthiosulfat bildet sich nach Bunte „äthylthioschwefelsaures“ Natrium:



Durch Einwirkung von Wasser würde dieses in saures schwefelsaures Natrium und Äthylmercaptan gespalten werden:



Nun wird aber das Äthylmercaptan nicht erst abgeschieden, sondern in statu nascendi durch Vermittelung von Salzsäure mit anwesendem Azeton zu Merkaptol kondensiert. Zu diesem Zwecke versetzt man 26 T. äthylthioschwefelsaures Natrium mit 5 T. Azeton nebst 50 T. alkoholischer Salzsäure und erhitzt das Gemisch nach mehrstündigem Stehen im geschlossenen Gefäß. Durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung fällt das Merkaptol als Öl aus, das wie vorher durch Kaliumpermanganat zu Sulfonal oxydiert wird.



**Eigenschaften.** Den vom Arzneibuch angeführten Eigenschaften ist hinzuzufügen, daß Sulfonal bei etwa 300° fast ohne Zersetzung siedet und entzündet mit leuchtender Flamme und unter Verbreitung des Geruches nach verbrennendem Schwefel ohne Rückstand verbrennt.

Gegen chemische Einwirkungen zeigt Sulfonal eine außerordentliche Beständigkeit; es wird weder von Säuren, noch von Alkalien, noch von Oxydationsmitteln, und zwar weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen. So wirkt konz. Salzsäure überhaupt nicht, konz. Schwefelsäure auch in der Wärme kaum ein; ebenso ist es beständig gegen rauchende Salpetersäure und gegen Königswasser. Chlor und Brom sind selbst in der Wärme ohne jeden Einfluß. Auf diese außerordentliche Beständigkeit ist es zurückzuführen, daß eigentliche Identitätsreaktionen für diese Verbindung zur Zeit noch vollkommen fehlen.

Kräftige Reaktionsmittel, wie Kohle oder Zyankalium wirken in der Hitze auf Sulfonal ein unter Rückbildung von Merkaptan. Erhitzt man 0,1 g Sulfonal mit etwa 0,2 g Zyankalium (Vulpus), so tritt der widerwärtige Merkaptangeruch auf; die Lösung der Schmelze in Wasser gibt nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Ferrichlorid (durch Bildung von Ferrirhodanid) blutrote Färbung.

**Anwendung.** Sulfonalum (und ganz das gleiche gilt vom Methylsulfonalum = Trional) ist ein gutes Schlafmittel, das früher sehr viel gebraucht wurde, da es die Zirkulation nicht so angreift, wie manchmal Chloralhydrat; auch eine Gewöhnung daran soll nicht so leicht eintreten, so daß auch bei längerem Gebrauch die Dosen meist nicht gesteigert zu werden brauchen. Die Wirkung tritt erst nach etwa 1 Stunde ein und macht sich oft noch am nächsten Tage als Müdigkeit geltend; die Ausscheidung im Harn erfolgt ziemlich langsam. — Während mehrfach selbst sehr große Dosen von Sulfonal auf einmal genommen werden konnten, ohne den Tod herbeizuführen, haben doch schon vielfach Gaben von 1,0 g, die längere Zeit täglich gebraucht worden waren, schwere chronische Vergiftungen verursacht (Abmagerung, Verdauungsstörungen, Nierenerkrankung, nervöse und geistige Störungen usw.). — Sulfonal ist infolgedessen in neuerer Zeit durch andere Schlafmittel (vor allem Diäthylbarbitursäure) mehr in den Hintergrund gedrängt worden. — Methylsulfonal (Trional) soll etwas schneller wirken als Sulfonal; die Gefahren bei längerer Anwendung sind die gleichen.

## Sulfur depuratum — Gereinigter Schwefel.

Syn.: Sulfur lotum.

S Atom-Gew. 32,07.

Sublimierter Schwefel . . . . .	10 Teile
Wasser . . . . .	7 Teile
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	1 Teil.

Der sublimierte Schwefel wird gesiebt, mit dem Wasser und der Ammoniakflüssigkeit angerührt, unter wiederholtem Durchmischen 1 Tag stehengelassen, alsdann abgeseiht, mit Wasser vollständig ausgewaschen, bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und zerrieben.

Feines, gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, das beim Erhitzen an der Luft mit wenig leuchtender, blauer Flamme unter Entwicklung eines stechend riechenden Gases verbrennt.

Gereinigter Schwefel darf mit Wasser angefeuchtetes Lachmuspapier nicht röten (frei Säure). 1 g gereinigter Schwefel muß sich in einer Mischung von 20 ccm Natronlauge und 2 ccm Weingeist beim Kochen fast vollständig lösen (Mineralbestandteile). Wird 1 g gereinigter Schwefel in einer Porzellantasche mit 10 ccm roher Salpetersäure auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit 5 ccm Salzsäure ausgezogen, so darf eine Mischung von 2 ccm des Filtrats und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade weder eine rote (Selenverbindungen), noch eine braune Färbung (Arsenverbindungen) annehmen.

1 g gereinigter Schwefel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,01 g Rückstand hinterlassen.

*Außer der Aufnahme einer Prüfung auf Selen sachlich nicht geändert.*

**Geschichtliches.** Schwefel ist, da er frei in der Natur vorkommt, schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen; er wurde zu religiösen Räucherungen, nebst anderen Stoffen, benutzt und hieß deshalb *θεσιον* (das Göttliche). — Die Alchimisten stellten nach verschiedenen Rezepten Schwefelalkali und daraus Schwefelmilch dar. — Die medizinische Verwendung des Schwefels, z. B. auch zu Räucherungen gegen Pest, ist ebenfalls schon sehr alt.

**Reinigung.** Gereinigte Schwefelblumen sind vorzugsweise für den inneren Gebrauch bestimmt. Da der käufliche sublimierte Schwefel stets freie Schwefelsäure und infolgedessen auch Feuchtigkeit enthält, ferner fast immer von der Verpackung herrührende Stoffe, wie Papierschnitzel, Holzsplitter, Bindfaden usw., und schließlich in der Regel mit Arsen (Schwefelarsen und arseniger Säure) verunreinigt ist, so müssen die chemischen Verunreinigungen durch

Digestion mit Ammoniakflüssigkeit, die mechanischen Verunreinigungen mittels Durchschlagens des gewaschenen und getrockneten Schwefels durch ein Haarsieb beseitigt werden. In der Praxis hat sich diese Reinigungsmethode vortrefflich bewährt.

100 T. frisch gesiebte Schwefelblumen sollen nach der Vorschrift des Arzneibuches mit einem ziemlich reichlichen Überschuß von Ammoniakflüssigkeit einen Tag lang mazeriert werden. Als Mazerationsgefäß dient ein Steintopf mit Holzdeckel, bei kleineren Mengen ein kurz Halsiger Glaskolben. Da der sublimierte Schwefel sich schwer benetzt und daher die Mischung durch Umrühren oder durch Schütteln nur unvollständig erreicht wird, so besprengt man ihn, nachdem er zuvor durch ein Sieb geschlagen worden ist, in einer großen porzellanenen Reibschale zuerst mit  $\frac{1}{5}$  seines Gewichtes heißem destill. Wasser unter Reiben und Drücken mit dem hölzernen Pistill, trägt ihn dann in das Mazeriergefäß ein und mischt ihn hier mit dem übrigen Wasser und der Ammoniakflüssigkeit. Nach öfterem Umrühren oder Umschütteln und eintägiger Mazeration versetzt man ihn mit etwa der 4fachen Menge destill. Wassers und bringt die breiige Masse in einen leinenen Spitzbeutel, kleine Mengen auf ein leinenes Kolatorium. Hierbei ist der mit dem Wasser anfangs durchlaufende Schwefel wieder zurückzugießen. Nachdem man zuletzt mit destill. Wasser bis zur gänzlichen Beseitigung des freien Ammoniaks nachgewaschen hat, läßt man abtropfen, befreit den Schwefel durch gelindes Pressen von der größeren Menge der ihm anhängenden Feuchtigkeit und breitet ihn in dünnen Schichten in Spansieben auf Leinwandtüchern aus. Das Trocknen geschieht bei einer Temperatur von nicht über 30°. Zuletzt wird der erkaltete Schwefel durch ein Haarsieb geschlagen. Bei Anwendung eines Spitzbeutels muß der Schwefel noch einmal aus diesem herausgenommen und wiederum in einem Topfe mit Wasser angerührt werden. In einem nicht genügend ausgetrockneten Schwefel, ebenso bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung, bilden sich in dem gewaschenen Schwefel wieder Schwefligsäure und Schwefelsäure, und man muß das Auswaschen wiederholen.

**Eigenschaften.** Die gereinigten Schwefelblumen bilden ein trockenes, feines, geruch- und geschmackloses Pulver von zitronengelber, aber blasserer Farbe als die käuflichen Schwefelblumen. Sie verbrennen mit schwach leuchtender Flamme unter Entwicklung eines stechend riechenden Gases, das aus Schwefeldioxyd mit 3—5 Prozent Schwefelsäureanhydrid und fein verteiltem Schwefel besteht.

**Prüfung.** Es wird die Abwesenheit von erdigen Bestandteilen oder Sand, Arsen- und Selenverbindungen sowie von Schwefelsäure verlangt. Die ersten würden zurückbleiben, wenn gereinigter Schwefel in Natronlauge gelöst wird. Es entsteht dabei Natriumpentasulfid und Natriumthiosulfat:



Nur geringe, dem zulässigen Verbrennungsrückstand von 1 Prozent entsprechende Anteile dürfen ungelöst bleiben. Zur leichteren Benetzung des Schwefels wird bei der Prüfung auf Mineralbestandteile Weingeist verwendet.

Neu ist die Prüfung auf Selenverbindungen, die mit der mittels Natriumhypophosphitlösung auszuführenden Prüfung auf Arsenverbindungen vereinigt wurde. Die Oxydation des Schwefels vor Ausführung der Prüfung ist erforderlich. In dem Auszug des Verdampfungsrückstandes nach der Behandlung mit Salpetersäure läßt sich leicht Arsen neben Selen nachweisen, da die Rotfärbung durch Selen vor Eintritt der Arsenreaktion beobachtet wird.

**Aufbewahrung.** Der gereinigte Schwefel ist im gut trockenen Zustande in Glas- oder Porzellangefäßen, die möglichst dicht geschlossen sind, auch geschützt vor Sonnen- und Tageslicht aufzubewahren. Feuchter Schwefel bildet sehr bald Spuren Schwefelsäure, ganz besonders unter der Einwirkung des hellen Tageslichtes.

Mischungen von Schwefel mit Chlorkalk explodieren. Ist Schwefel behufs Darstellung pyrotechnischer Präparate mit chloresaurom Kalium zu mischen, so beherzige man die bei chloresaurom Kalium gegebenen Vorsichtsmaßregeln. Überhaupt meide der Arzt die Mischungen von Schwefel mit oxydierenden Substanzen, wie Chlorkalk und Kaliumpermanganat. Solche Mischungen sind explosiv oder entzündlich.

**Anwendung.** Schwefel wird gegenwärtig innerlich nur als Abführmittel gebraucht; er wird im Darm in Schwefelwasserstoff übergeführt, und dieser reizt dann die Darmwandung und führt so zu einer beschleunigten Bewegung der Därme; da jeweils immer nur wenig Schwefelwasserstoff gebildet wird, wirkt dieser hierbei nicht giftig. — Die Fäzes sind nach Schwefelgebrauch sehr stinkend. — Schwefel wird meist mit anderen Abführmitteln (salinischen und vegetabilischen) zusammen verordnet. Karbonate der Alkalien steigern seine Wirkung. — Da nur derjenige Teil des eingebrachten Schwefels für die Abführwirkung in Betracht kommt, der mit der Darmwandung reagieren kann, so muß die Wirkung um so größer sein, in je feiner verteilter Form der Schwefel gegeben wird,

da dann eben eine innigere und sich auf größere Abschnitte erstreckende Berührung mit der Wandung stattfindet. — Schwefel darf nicht längere Zeit hintereinander gegeben werden.

Außerlich wird Schwefel in Salbenform viel gegen Hautkrankheiten (auch gegen Krätze), unreinen Teint u. ähnl. verwendet; wirksam ist er hier nur, wenn die Salbe Alkali enthält, so daß sich die Schwefelalkalien bilden können.

In der Tierheilkunde wird Schwefel innerlich als Expektorans, als allgemeines Tonikum und als Abführmittel, äußerlich gegen parasitäre Hautkrankheiten (Räude u. a.) benutzt.

## Sulfur praecipitatum — Gefällter Schwefel.

### Schwefelmilch.

Syn.: Lac Sulfuris.

S Atom-Gew. 32,07.

Feines, gelblichweißes, weiches, in Schwefelkohlenstoff leicht lösliches, nicht kristallinisches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft mit wenig leuchtender, blauer Flamme unter Entwicklung eines stechend riechenden Gases verbrennt.

Gefällter Schwefel darf mit Wasser angefeuchtetes Ladmuspapier nicht verändern (freie Säure, Alkalicarbonate). Wird 1 g gefällter Schwefel mit 10 ccm Wasser von 40° bis 50° geschüttelt, so darf das Filtrat durch Bleiazetatlösung (Schwefelwasserstoff) nicht verändert und durch Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens opalisierend getrübt werden. Wird 1 g gefällter Schwefel in einer Porzellanschale mit 10 ccm roher Salpetersäure auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit 5 ccm Salzsäure ausgezogen, so darf eine Mischung von 2 ccm des Filtrats und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade weder eine rote (Selenverbindungen), noch eine braune Färbung (Arsenverbindungen) annehmen.

1 g gefällter Schwefel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,005 g Rückstand hinterlassen.

Durch Aufnahme der Prüfung auf Selen erweitert.

**Geschichtliches.** Schon Geber (8. Jahrh.) kannte das Verfahren, aus Schwefelkaliumlösung durch Säuren Schwefel auszufällen. Die Alchimisten stellten sich die Schwefelalkalilösungen dar durch Schmelzen von Pottasche mit Schwefel oder durch Kochen von Schwefel mit ätzenden Alkalilaugen und verwandten zur Fällung Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure.

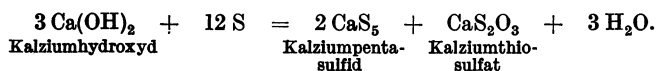
**Darstellung.** Die im folgenden angegebene Vorschrift ist die der *Pharmacopoea Borussica*, die ein gutes Präparat gewährleistet.

12,5 T. frisch gebrannter Kalk werden in einem eisernen Kessel mit 75 T. gewöhnlichem Wasser abgelöscht und in einen Brei verwandelt. Diesem mischt man zunächst 25 T. gereinigten Schwefel und dann 250 T. Wasser zu. Die Mischung wird nun unter beständigem Umrühren und unter Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde lang gekocht, hierauf durch einen leinenen Spitzbeutel gegossen, der Rückstand nochmals mit 150 T. Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht, darauf wiederum durch den Spitzbeutel gegossen und mit heißem Wasser nachgewaschen.

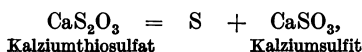
Die gesammelte Kolatur läßt man in einer gut verstopften Flasche einige Tage absetzen, dann filtriert man und verdünnt das Filtrat mit so viel Wasser, daß es ungefähr 600 T. beträgt. Diese Flüssigkeit bringt man in ein geräumiges Gefäß und setzt ihr unter Umrühren allmählich 33 T. reiner Salzsäure, die mit 66 T. destilliertem Wasser verdünnt ist, oder so viel von dieser verdünnten Salzsäure hinzu, daß die über dem Schwefel stehende Flüssigkeit noch hellgelblich gefärbt ist und alkalisch reagiert. Man läßt nun den ausgeschiedenen Schwefel absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht den Schwefel mit destilliertem Wasser durch Dekantieren, bringt ihn schließlich in einen leinenen Spitzbeutel, wäscht ihn mit destilliertem Wasser, bis das Ablaufende weder alkalisch reagiert noch Silbernitratlösung trübt, preßt ihn ab und trocknet ihn bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur.

Enthält der gefällte Schwefel Eisen, so sieht er graugrünlich aus. In diesem Falle wird zunächst die Mutterlauge abgegossen, der Schwefel einmal durch Dekantieren gewaschen und hierauf mit einem Gemisch von 3 T. reiner Salzsäure und 12 T. Wasser einige Zeit ausgezogen. Im übrigen wird sodann wie vorher verfahren.

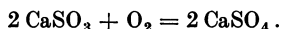
Der der Darstellung zugrunde liegende chemische Vorgang ist folgender: Kocht man Kalziumhydroxyd mit Wasser und Schwefel, so entstehen Kalziumpentasulfid und Kalziumthiosulfat:



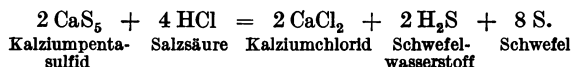
Kalziumthiosulfat zersetzt sich, da das Kochen längere Zeit dauert, zum Teil in Schwefel und Kalziumsulfid:



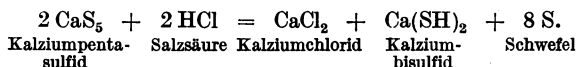
und das Kalziumsulfid oxydiert sich unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes teilweise zu Kalziumsulfat:



Die rotgelbe Lösung enthält daher Kalziumpentasulfid, Kalziumthiosulfat, Kalziumsulfid und Kalziumsulfat. Trägt man nun in diese Lösung unter Umrühren verdünnte Salzsäure ein, bis die gelbe Farbe der Lösung in farblos übergegangen und die Flüssigkeit neutral oder nur noch sehr schwach alkalisch ist, so bleibt das Kalziumthiosulfat unzersetzt, dagegen erfolgt eine Zersetzung des Kalziumpentasulfids nach folgender Gleichung:

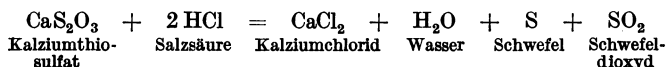


Wegen des Entweichens von Schwefelwasserstoff ist diese Fällung lästig. Man könnte sie mit der nämlichen Ausbeute an Schwefel so ausführen, daß Schwefelwasserstoff nicht auftritt, indem man nur die Hälfte der zur Zersetzung nach der obigen Gleichung notwendigen Menge Salzsäure anwendet. Die Reaktion verläuft dann wie folgt:

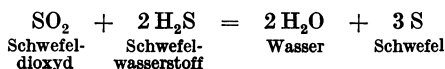


Zu beachten ist, daß man die Salzsäure zu der Schwefelalkalilösung zufügen muß und nicht umgekehrt. In diesem Falle nämlich würden sich stinkende, ölige Polyschwefelwasserstoffe ( $\text{H}_2\text{S}_2$  u.  $\text{H}_2\text{S}_3$ ) abscheiden, die dem Schwefelniederschlage dauernd einen üblen Geruch erteilen.

Ferner hat man den Salzsäurezusatz so zu leiten, daß die Flüssigkeit entweder noch alkalisch (dies ist der Fall, wenn man mit dem Salzsäurezusatz aufhört, sobald deutlich Schwefelwasserstoff auftritt) oder neutral reagiert. Würde man so viel Salzsäure zufügen, daß die Flüssigkeit sauer reagiert, so würde das Kalziumthiosulfat unter Bildung von Kalziumchlorid in Schwefel und Schwefeldioxyd zerfallen:



Das Schwefeldioxyd aber würde sich mit dem gleichzeitig auftretenden Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Wasser umsetzen:



Hierdurch würde allerdings die Schwefelausbeute vermehrt; allein der bei den beiden letzten Reaktionen ausgeschiedene Schwefel ist zähe und kompakt und würde eine Verunreinigung des gefällten Schwefels bedeuten. Aus diesem Grunde ist die Fällung so zu leiten, daß nur das Kalziumpentasulfid zerlegt wird.

In der Praxis verfährt man in der Weise, daß man die rotbraune Lösung von Kalziumpentasulfid unter Umrühren so lange mit der verdünnten Salzsäure versetzt, bis die über dem ausgeschiedenen Schwefel stehende Flüssigkeit noch hellgelb gefärbt erscheint. Eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit zeigt stark alkalische Reaktion und gibt auf Zusatz von Säure noch Schwefelausscheidung. In diesem Stadium der Fällung ist noch alles Kalziumthiosulfat unzersetzt. Die Lösung enthält außerdem Kalziumbisulfid (das alkalisch reagiert) und etwas unzersetztes Kalziumpentasulfid, das übrigens etwa vorhandenes Arsen in Lösung hält. Die Reaktion gegen Lackmuspapier bietet zur Beurteilung des Standes der Fällung keinen besonderen Anhalt, da sowohl Kalziumpentasulfid als auch Kalziumbisulfid alkalisch reagieren. Ebenso wenig ist das Auftreten von Schwefelwasserstoff ein absolutes Kriterium, da zu Anfang der Fällung sich an den Einfallstellen der Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Das Hauptgewicht ist auf den Farbumschlag zu legen, da nur die Lösungen der Polysulfide des Kalziums gelb gefärbt sind, während die Lösung des Kalziumbisulfides ungefärbt ist.

**Eigenschaften.** Der gefällte Schwefel ist höchst fein zerteilter amorpher Schwefel von gelblichweißer, schwach ins Graue spielender Farbe, ohne Geschmack und fast geruchlos. In

Schwefelkohlenstoff ist er löslich. Beim Drücken zwischen den Fingern knirscht er im Gegensatz zum sublimierten Schwefel nicht. In gut ausgetrocknetem Zustand verändert er sich bei sorgfältiger Aufbewahrung kaum; erst nach längerer Zeit nimmt er saure Reaktion und schwachen Geruch an. Enthält er aber Feuchtigkeit, so treten diese Veränderungen sehr viel früher ein. — An der Luft verbrennt er zu Schwefeldioxyd unter Hinterlassung höchstens einer Spur glühbeständigen Rückstandes (Kalziumoxyd).

Die Prüfung des gefällten Schwefels auf Reinheit erfolgt im wesentlichen in der nämlichen Weise wie die des *Sulfur depuratum*. Der Verbrennungsrückstand des gefällten Schwefels (Kalziumoxyd) darf nur 0,5 Prozent betragen.

Neu ist die Prüfung auf Selenverbindungen.

**Aufbewahrung.** Man bewahre den gut getrockneten Schwefel in trockenen Gefäßen vor Feuchtigkeit und Sonnenlicht möglichst geschützt auf. Bei mangelhafter Aufbewahrung nimmt er saure Reaktion und schwachen Geruch an.

**Anwendung.** Sulfur praecipitatum wird nur äußerlich gegen Hautkrankheiten in Salbenform angewendet.

## Sulfur sublimatum — Sublimierter Schwefel.

### Schwefelblüte.

Syn.: Flores Sulfuris.

S Atom-Gew. 32,07.

Feines, gelbes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft mit wenig leuchtender, blauer Flamme unter Entwicklung eines stechend riechenden Gases verbrennt.

1 g sublimierter Schwefel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,01 g Rückstand hinterlassen.

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches und Vorkommen.** Schwefel ist, da er gediegen vorkommt, seit den ältesten Zeiten bekannt; schon Moses erwähnt ihn in seiner Genesis. Er kommt gediegen namentlich in vulkanischen Gegenden vor (Sizilien), teils in chemischer Verbindung mit anderen Elementen, z. B. mit Metallen als Kiese, Glanze, Blenden, in Form von Sulfaten, als Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in vulkanischen Dämpfen. Der gediegene Schwefel ist zum Teil vulkanischen Ursprunges. Seine Bildung kann stattgefunden haben durch Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, oder durch Zersetzung von Metallsulfiden in Glühhitze oder durch Reduktion von Sulfaten. Die größten Schwefellager befinden sich auf Sizilien.

**Handelssorten.** In den Handel gelangt der Schwefel

1. in Form großer würfelförmiger Blöcke als Blockschwefel, *Soufre en bloc*,
2. in Form zylindrischer, bis 4 cm dicker Stücke als Stangenschwefel, *Sulfur citrinum*, *Sulfur in baculis*,
3. in Form eines lockeren, kristallinischen Pulvers als Schwefelblumen oder sublimierter Schwefel, *Flores Sulfuris*, *Sulfur sublimatum*.

**Gewinnung.** Gediegener Schwefel findet sich in Gips, Ton und Mergel abgelagert, auch in Braunkohlen- und Steinkohlenflözen, am massenhaftesten auf Sizilien und in Louisiana (Nord-Amerika). Gediegenen Schwefel liefern ferner Spanien, der Kaukasus, Ägypten, Polen, Schlesien, Kroatien, Nevada, Mexiko, Kalifornien, Island. In Louisiana wird der Schwefel, wegen der schwierigen geologischen Verhältnisse, durch überhitztes Wasser unter Tage geschmolzen und flüssig heraufgepumpt. Er braucht nicht mehr raffiniert zu werden. Auf Sizilien, dessen Export von Amerika überholt ist, wird der Schwefel noch heute in ziemlich primitiver Weise aus den Erzen abgeschieden, was auf den Mangel an Holz und den hohen Preis der Steinkohle zurückzuführen ist.

Das schwefelhaltige Gestein wird in gemauerten Gruben, die eine stark geneigte Sohle besitzen (*Calcaroni*), zu einer Art von Meiler zusammengebaut, dieser mit erdigem Gestein bedeckt und unten entzündet. Ein Teil des Schwefels ( $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{5}$ ) verbrennt und liefert dabei die zum Ausschmelzen des übrigen Schwefels notwendige Wärme. Der ausgeschmolzene Schwefel sammelt sich an dem tiefsten Teile der Sohle an und wird seitlich abgelassen. Die bei dem Ausschmelzen hinterbleibenden erdigen Rückstände kommen als *Sulfur griseum* seu *caballinum*, Roßschwefel, in den Handel. Der niedergeschmolzene Schwefel wird einige Zeit flüssig erhalten, damit sich die Unreinigkeiten zu Boden setzen können, dann in die Form von Blöcken gebracht.

Der so erhaltene „Rohschwefel“ enthält noch mehrere Prozente Verunreinigungen, Gangart, häufig auch Schwefelarsen, von dem er durch Raffinieren befreit wird. Dies geschieht in Sizilien selbst (Catania, Palermo) oder auswärts (Marseille, Antwerpen, Harburg). Die Raffination besteht darin, daß der Schwefel aus gußeisernen Retorten destilliert wird. Der bei  $445^{\circ}$  siedende Schwefel tritt in der Regel zunächst in einen großen, gemauerten Raum ein, in dem er sich zu einem feinen Kristallmehl „Schwefelblumen“ verdichtet, so lange die Temperatur des Raumes unter  $112^{\circ}$  bleibt. Hierzu ist langsames Destillieren erforderlich. Bei rascher Destillation steigt die Temperatur des Raumes über  $112^{\circ}$ , der Schwefel schlägt sich am Boden des Raumes im geschmolzenen Zustande nieder und wird von Zeit zu Zeit abgelassen, um in Formen gegossen zu werden. Statt der Schwefelblumen wird auch gemahlener und im Luftstrom verstäubter, „ventilierter“ Schwefel, verwendet.

Andere Gewinnungsarten des Schwefels, wie sie früher üblich waren, kommen heute bei den billigen Schwefelpreisen kaum noch in Betracht. Aus den Sodarückständen nach Leblanc gewinnt England noch erhebliche Mengen von reinem Schwefel, Deutschland nur wenig (Köstritz, Rhenania). Durch Destillation aus Kiesen gewann man früher  $\frac{1}{3}$  des Gesamtschwefels und mehr als Destillat. Aus der Gasreinigungsmasse der Gas-Anstalten wird der Schwefel, durchschnittlich 1 Prozent der Steinkohlen ausmachend, direkt als Schwefelsäure gewonnen.

In Louisiana wurde die Schwefelproduktion in den letzten Jahren enorm gesteigert: 1911 gegen 200000 t, 1912 fast 800000 t. Hiervon führte Deutschland 1913 ein 48000 t im Werte von 45 Mill. Mark.

Sizilien lieferte 1911 gegen 456000 t, 1912 447000 t Schwefel.

**Physikalische Eigenschaften.** Der Schwefel ist physikalisch dadurch besonders merkwürdig, daß er in mehreren ganz bestimmten festen Formen auftreten kann.

1. Der natürliche Schwefel ist gelb, hat das spez. Gew. 2,05. Er ist in Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in Schwefelkohlenstoff (40 T. in 100 bei  $18^{\circ}$ ) und in Schwefelmonochlorid. Die Kristalle gehören dem rhombischen System an. Der durch Verdampfen einer Lösung erhaltene Schwefel ist in jeder Hinsicht mit dem natürlichen identisch. Stangenschwefel gehört auch hierher, aber die Kristallbildung ist gestört, und die Masse ist nur kristallin. Wegen seiner Kristallform wird dieser Schwefel rhombischer Schwefel genannt.

2. Läßt man eine größere Menge geschmolzenen Schwefel langsam oberflächlich erstarren, durchstößt dann die Oberfläche und gießt den flüssig gebliebenen Schwefel aus, so findet man das Innere mit langen Nadeln besetzt. Diese Form des Schwefels hat das spez. Gew. 1,96, schmilzt bei  $119,25^{\circ}$  und ist in allen ihren physikalischen Eigenschaften vom rhombischen Schwefel verschieden. Die Kristalle sind lange, durchsichtige Prismen mit fast rechteckigem Schnitt und endigen gewöhnlich in einer großen schiefen Fläche. Nach dem System, zu welchem diese Kristalle gehören, bezeichnet man diesen Schwefel als monoklinen Schwefel.

Monokliner Schwefel wird nur oberhalb  $96^{\circ}$  und unterhalb seines Schmelzpunktes  $119,25^{\circ}$  erhalten. Der frisch erstarrte Schwefel ist immer monoklin. Aber unterhalb  $96^{\circ}$  werden die Kristalle allmählich trübe; diese Veränderung geht von einigen Stellen aus und erstreckt sich schließlich auf die ganze Masse. Die Trübung rührt davon her, daß die schönen monoklinen Kristalle sich in ein Aggregat kleiner rhombischer Schwefelkristalle umwandeln. Umgekehrt ist rhombischer Schwefel nur unterhalb  $96^{\circ}$  beständig. Wird die Temperatur darüber hinaus gesteigert, ohne daß sein Schmelzpunkt erreicht wird, so wandelt er sich langsam in monoklinen Schwefel um. Diese Umwandlung ist oft Verzögerungen unterworfen, die durch Berühren (Impfen) mit monoklinem Schwefel oder Reiben mit einem harten Gegenstand behoben werden können. Den Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels  $112,8^{\circ}$  kann man nur dann erreichen, wenn die Umwandlung in den monoklinen ausbleibt.

Übergangspunkte, wie der bei  $96^{\circ}$  liegende, sind von ähnlichen Erscheinungen begleitet, gleichgültig, ob dadurch zwei feste Zustände, oder der feste vom flüssigen Zustand (Eis und Wasser) oder der gasförmige oder flüssige Zustand (Dampf und Wasser) getrennt sind. In der einen Richtung vollzieht sich die Umwandlung unter Wärmeentwicklung, in umgekehrter Richtung wird Wärme verbraucht. Die Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur ist der Größe nach auf jeder Seite des Übergangspunktes verschieden. Ein Körper, der in zwei festen Zuständen vorkommt und infolgedessen zwei Kristallformen annehmen kann, wird dimorph (zweigeteiltig) genannt, und ein Körper, der in mehr als zwei Zuständen bestehen kann, heißt polymorph. Durch diesen Ausdruck soll nicht etwa gesagt sein, daß die Beziehung, in der zwei feste Zustandsformen eines Körpers zueinander stehen, wesentlich verschieden ist von der Beziehung zwischen fest und flüssig, aber der Ausdruck polymorph ist hierfür nicht üblich.

3. Wird geschmolzener Schwefel weiter erhitzt, so wird die vorher blaßgelbe, bewegliche Flüssigkeit bei etwa 160° mehr und mehr dunkelfarbig und zähflüssig. Von 260° ab nimmt die Zähflüssigkeit wieder ab, und bei 445° siedet die Flüssigkeit und verwandelt sich in Schwefeldampf.

Das Schwefelthermometer weist also mehr feste Punkte auf als das Wasserthermometer. Der Schwefel ist bis 96° rhombisch, zwischen 96 und 119° ist der monokline Schwefel existenzfähig, oberhalb 119° haben wir Flüssigkeit und schließlich oberhalb 445° Dampf.

Unlöslicher, amorpher Schwefel. Läßt man erhitzten Schwefel sehr langsam abkühlen, so ist das Produkt kristallinisch und in Schwefelkohlenstoff löslich. Wenn aber dieser Schwefel nach dem Erhitzen plötzlich durch Eingießen in kaltes Wasser abgeschreckt wird, so ist er zuerst halbflüssig. Nach einigen Tagen wird dieser sogen. plastische Schwefel hart. Er besteht dann aus rhombischem Schwefel in Mischung mit einer großen Menge einer anderen Art Schwefel. Diese ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich und kann deshalb durch Auswaschen des Gemisches mit Schwefelkohlenstoff erhalten werden.

Der unlösliche Schwefel ist nicht kristallinisch und wird amorpher Schwefel genannt. Man kann durch plötzliches Abkühlen von hochehitztem Schwefel aus diesem ungefähr 34 Prozent  $S_{\mu}$  herauslösen. Der einmal erkaltete unlösliche Schwefel wandelt sich nur sehr langsam wieder in die lösliche Form ( $S_{\lambda}$ ) um. Bei 100° ist die Umwandlung in einer Stunde vollendet.

$S_{\lambda}$  und  $S_{\mu}$  kommen beide sowohl im festen wie im flüssigen Schwefel vor, und ihr Mengenverhältnis ist durch einen Gleichgewichtszustand bestimmt. Bei niederen Temperaturen ist im Schwefel nur wenig  $S_{\mu}$  vorhanden. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge an  $S_{\mu}$  zu, besonders rasch bei etwa 160°, um dann bis zu hohen Temperaturen fast konstant zu bleiben.

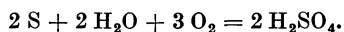
Licht beeinflusst das Gleichgewicht zwischen  $S_{\lambda}$  und  $S_{\mu}$ . Unlöslicher Schwefel verhält sich gegenüber  $S_{\lambda}$  wie eine fremde Molekelgattung, seine Menge beeinflusst daher die Lage des Schmelzpunktes und des Umwandlungspunktes. Natürlicher Schwefel schmilzt deshalb bei ungefähr 114°.

Gewöhnlicher Schwefel besteht also aus zwei Modifikationen, deren Menge durch ein Gleichgewicht bestimmt ist. Dieser scheinbar nicht vereinzelt vorkommende Fall wird dynamische Allotropie genannt.

Die Verhältnisse sind vielleicht noch komplizierter als hier geschildert. Eine instabile Modifikation ist der perlmutterartige Schwefel. Der durch Fällung aus Thiosulfaten mit Säuren erhaltene unlösliche Schwefel ist wahrscheinlich ein Hydrat  $S_8 \cdot H_2O$ .

**Chemische Eigenschaften.** Wenn die Dichte des Schwefeldampfes bei tiefen Temperaturen und unter vermindertem Druck bestimmt wird, so entspricht das Molekulargewicht nahezu der Formel  $S_8$ . Mit steigender Temperatur zerfallen die Molekeln sehr rasch, und bei 800° ist das Molekulargewicht 64,2 und folglich die Formel  $S_2$ . Bei höherer Temperatur konnte keine weitere Dissoziation nachgewiesen werden. Die Formel für den gelösten Schwefel ist nach der Gefrierpunkts- und Siedepunktsmethode  $S_8$ .

Der Schwefel gilt im allgemeinen nicht als ein sehr reaktionsfähiges Element, aber dies rührt vor allem daher, daß er als fester Körper für gewöhnlich nicht in innige Berührung mit anderen Stoffen kommt. Wenn man gepulverten Schwefel mit fein zerteilten Metallen, mit Ausnahme von Gold und Platin, zusammenreibt, so vereinigen sich die Elemente, und es entstehen Sulfide. Schwefel vereinigt sich beim Erwärmen mit großer Gewalt mit Eisen und Kupfer, und dasselbe gilt für die meisten anderen Metalle. Schwefel vereinigt sich mit vielen Nichtmetallen. Mit Sauerstoff bildet er Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd. Er vereinigt sich auch unmittelbar mit Chlor. Wenn Schwefel mit Oxydationsmitteln in Gegenwart von Wasser behandelt wird, so entsteht hauptsächlich Schwefelsäure. Auch der Sauerstoff der Luft oxydiert feuchten, gepulverten Schwefel allmählich zu Schwefelsäure:



**Prüfung.** Schwefelblumen enthalten in der Regel Schwefelarsen, manchmal Schwefel-selen und geringe Mengen Mineralstoffe. Mit Wasser befeuchtet reagieren sie fast immer sauer, da sich das bei der Destillation in sehr geringer Menge bildende Schwefeldioxyd allmählich zu Schwefelsäure oxydiert. Der Feuchtigkeitsgehalt betrage nicht über 7,5 Prozent; man bestimmt ihn durch Trocknen unterhalb 30° oder über Schwefelsäure.

Das Arzneibuch läßt nur auf mineralische Bestandteile prüfen, die 1 Prozent nicht übersteigen sollen. Man verbrenne zu diesem Zweck 1 g in einem gewogenen Porzellantiegel.

Über die **Anwendung** des Schwefels siehe unter *Sulfur depuratum*. Zu Feuerwerksmischungen eignet sich der sublimierte Schwefel nicht wegen seines Gehaltes an Schwefelsäure. Hierzu muß stets der gereinigte Schwefel benutzt werden. Stangenschwefel, auch frischgestoßener, kann als frei von Schwefelsäure angesehen werden. Übrigens ist die Herstellung von feinem Schwefelpulver eine mühsame Arbeit.

## Suppositoria. Globuli — Suppositorien. Stuhlzäpfchen, Vaginalkugeln.

Suppositorien sind walzen-, kegeln-, eis- oder kugelförmige Zubereitungen, die aus einer bei Zimmertemperatur festen, bei Körpertemperatur schmelzenden Masse bestehen und zur Einführung in den Mastdarm oder die Scheide bestimmt sind. Als Grundmasse ist, sofern nichts anderes vorgeschrieben ist, Kakaobutter zu verwenden.

Suppositorien werden, nachdem die Arzneimittel der Grundmasse unmittelbar, oder in Lösung, oder mit einer geeigneten Flüssigkeit angetrieben, zugemischt worden sind, durch Ausgießen der durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade verflüssigten Masse oder durch Einpressen der durch Anstoßen bildsam gemachten Masse in Formen oder auch durch Ausrollen hergestellt. Hierbei ist auf gleichmäßige Verteilung des wirksamen Stoffes in der Masse besonders zu achten.

Stuhlzäpfchen sind in der Regel 3 bis 4 cm lang und 2 bis 3 g schwer.

Vaginalkugeln sind in der Regel 4 bis 6 g schwer.

Während D. A. B. 5 keine Anweisungen über die verschiedenen Herstellungsarten gab, wird jetzt vorgeschrieben, daß Suppositorien usw. durch „Ausgießen, Ausstoßen oder Ausrollen“ herzustellen sind. Während D. A. B. 5 als Zweckbestimmung der Suppositorien die „Einführung in den Körper“ angab, erläutert D. A. B. 6 ihren Verwendungszweck mit den Worten „zur Einführung in den Mastdarm oder die Scheide bestimmt“.

Als Grundmasse zur Darstellung der Suppositorien benutzte man früher Kakaobutter, Gemische von Talg und Wachs, ferner Seife. Anstelle von Kakaobutter ist in neuerer Zeit auch Suppositol empfohlen worden, das als ein Erzeugnis aus Kokosfett angesprochen wird und dessen Verwendung nicht unzweckmäßig zu sein scheint. Auch aus Paraffingemischen von geeigneten Schmelzpunkten werden Suppositorien hergestellt und schließlich wären noch Zäpfchen usw. aus Glycerin-Gelatinemasse zu erwähnen.

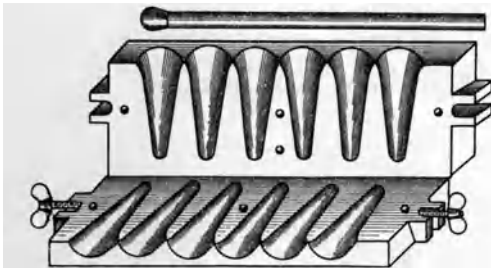


Abb. 142. Gußform für Voll-Suppositorien von Rob. Liebau-Chemnitz.



Abb. 143. Gußform für Vaginalkugeln von Rob. Liebau-Chemnitz.

Nach der Vorschrift des Arzneibuches darf der Apotheker, falls nichts anderes vorgeschrieben ist, als Grundmasse für Zäpfchen usw. nur Kakaobutter verwenden. In einzelnen Fällen kann es allerdings vorkommen, daß die Herstellung der Zäpfchen aus Kakaobutter undurchführbar ist, nämlich dann, wenn die Zugabe großer Mengen von mit Kakaobutter nicht mischbaren oder in dem vorgeschriebenen Mengenverhältnis auch nicht emulgierbaren Flüssigkeiten verordnet ist. In diesen Fällen wird man jedoch mit einer geeigneten Glycerin-Gelatinemasse stets zum Ziele gelangen. Eine solche Masse erhält man aus gleichen Teilen Gelatine, Wasser und Glycerin, indem man die Gelatine lege artis in dem Wasser quellen läßt und dann unter Erwärmen löst. Dann wird das Glycerin zugegeben. Die Mengenverhältnisse können je nach den Umständen ziemlich weitgehend verändert werden, so kann man die Wasser- und auch die Glycerinmenge reduzieren, wenn größere Zusätze an flüssigen Arzneimitteln zu machen sind.

Zäpfchen aus Glycerin-Gelatinemasse werden stets ausgegossen, solche aus Kakaobutter oder Suppositol werden gegossen oder ausgestoßen.



Das Ausrollen der Stuhlzäpfchen dürfte nur noch selten geübt werden. Zu diesem Zwecke verwendet man die Kakaobutter in geraspelter Form, in der sie im Handel ist, die man aber auch selbst herstellen kann, indem man Kakaobutter in Tafel- bzw. Blockform auf einem Reibeisen abreibt. Da die Kakaobutter bei Handwärme schmilzt, ist es zweckmäßig, bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten. Die geraspelte Kakaobutter wird in einem Mörser innig mit dem Arzneimittel vermischt und dann wird durch Zugabe von Vaseline oder Lanolin oder fettem Öl eine bildsame Masse angestoßen. Diese Masse wird dann auf der Pillenmaschine unter Vermeidung direkter Berührung mit der Hand ausgerollt, wobei man das Pillenbrett leicht mit Talk einstreuen kann. Hat der Strang die erforderliche Länge, so schneidet man ihn in die gewünschte Anzahl von Stücken, die man, wenn Zäpfchen hergestellt werden sollen, zwischen Daumen und Zeigefinger an einem Ende verjüngt. Zur Herstellung von Kugeln wählt man den Durchmesser des Stranges von vornherein dicker, so daß nach dem Einteilen die Höhe der entstehenden Zylinderabschnitte etwa dem Strangdurchmesser entspricht. Man kann dann aus ihnen leicht zwischen den Handflächen Kugeln rollen.

Das Ausstoßen von Zäpfchen wird von vielen Fachgenossen als die zweckmäßigste Art der Zäpfchenherstellung angesehen, weil dabei gewisse Übelstände, die beim Ausgießen auf-

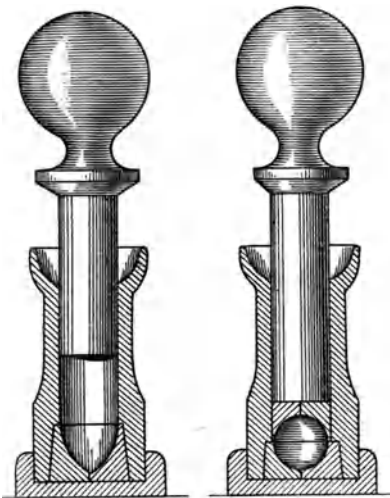


Abb. 144. Presse für Voll-Suppositorien und Vaginalkugeln nach Kummer von E. A. Lentz-Berlin.

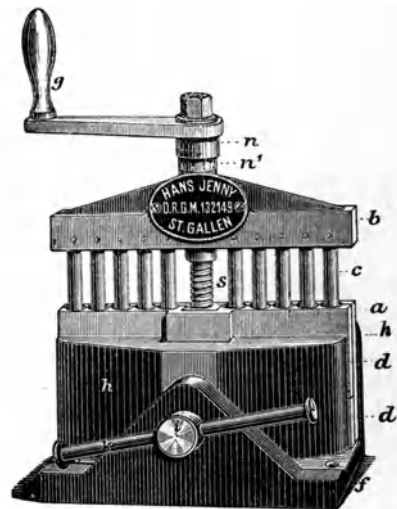


Abb. 145. Suppositorienpresse „Jenny“.

treten können, vermieden werden. Der Arbeitsgang ist der, daß das Arzneimittel im Mörser mit geraspelter Kakaobutter gut gemischt wird. Dann werden ausgewogene Mengen der Mischung in eigens dazu gebauten Vorrichtungen durch Druck in die gewünschte Form gebracht. Von solchen hierzu geeigneten Vorrichtungen sind als die bekanntesten und wohl auch ältesten die Suppositorien- und Kugelpressen nach Kummer zu nennen, die die Abb. 144 zeigen. Diese Kummerschen Pressen gestatten jeweils nur ein Stück herzustellen. Durch Einstäuben mit Talkum oder Auswischen mit Ätherweingeist sorgt man für glattes Loslösen der Zäpfchen. Die Suppositorienpresse „Jenny“ Abb. 145 gestattet gleichzeitiges Pressen einer größeren Anzahl von Zäpfchen, ein Universalapparat der Firma Engler-Wien gestattet nicht nur das Pressen von Zäpfchen, sondern auch die Herstellung von Stäbchen, Pillensträngen usw.

Das Ausstoßen der Zäpfchen usw. gelingt nur dann mit der wünschenswerten Glattheit, wenn das zuzusetzende Arzneimittel pulverförmig ist. Ist es flüssig, so wird diese Arbeit recht schwierig, wenn nicht unmöglich, es ist aber zu bedenken, daß die Zugabe eines Arzneimittels in Pulverform eigentlich nur ein Notbehelf in den Fällen sein sollte, wenn das Arzneimittel unlöslich oder seine Menge so groß ist, daß selbst zum Anreiben größere Flüssigkeitsmengen erforderlich wären, als gebunden werden können. Ein ganz oder wenigstens teilweise gelöstes Arzneimittel wird aber zweifellos besser und schneller resorbiert als ein ungelöstes.

Beim Ausgießen der Suppositorien usw. wird die eben genannte Schwierigkeit ausgeschaltet, aber es gelingt auch stets dann, wenn ganz unlösliche Arzneistoffe zuzusetzen sind, vermitteltst

Ausgießen vollkommen einwandfreie Zäpfchen herzustellen, wenn man nur die Technik richtig beherrscht und weiß, worauf es ankommt. Wichtig ist dabei vor allem, daß jede Überhitzung der Kakaobutter vermieden wird. Je weniger sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, um so einfacher und sicherer gelingt der Guß. Erforderlich sind zwei kleine Emailleschalen, besser noch Emailleschalen in Form eines Salbenmörser mit Ausguß. In einer schmilzt man im Wasserbade das Kakaööl, und zwar etwa 5 Prozent mehr als dem Zäpfchengewicht entspricht, in die andere gibt man die Arzneistoffe, die man fein verreibt, wenn sie unlöslich oder fettlöslich sind, oder die man, falls sie wasserlöslich sind, mit etwas Wasser anreibt. Das Kakaööl darf nur so lange erhitzt werden, daß es gerade schmilzt, was durch Rühren beschleunigt wird. Nun setzt man das flüssige Öl langsam unter Rühren zu dem Arzneimittel hinzu und rührt so lange, wenn nötig unter Einstellen in kaltes Wasser, bis die ganze Masse dicklich wird. Jetzt erhitzt man nur den Ausguß der Schale einen Augenblick in der Flamme des Bunsenbrenners und kann nun sehr bequem in die vorher mit Spiritus saponatus bestrichene Gußform ausgießen. Die Zäpfchen usw. erstarren fast sofort, so daß ein Absetzen nicht stattfindet. Gießt man die Masse zu warm aus, so erstarren die Zäpfchen usw. besonders im Sommer nur sehr langsam und setzen dann auch leicht ab. Durch das Anwärmen des Ausgusses erreicht man es, daß man Massen noch glatt ausgießen kann, die sonst bereits im Ausguß erstarren würden. Bei richtigem Arbeiten müssen die Zäpfchen usw. aus der geöffneten Form durch leichten Fingerdruck abspringen. Wenn man diese Vorschrift innehält, kann man fast stets ohne Einstellen der Gußform in den Eisschrank auskommen. — Gußformen veranschaulichen die Abb. 142 u. 143.

Über die Haltbarkeit von Stuhlzäpfchen mit Kakaobutter bzw. Suppositol liegen verschiedene Arbeiten vor, so von Budde (Ap. Ztg. 1926) und Eschenbrenner (Pharm. Ztg. 1927). Kakaobutter ist nicht steril, und wenn sie in völlig trockenem Zustande auch nicht gerade als Nährboden für Mikroorganismen, insbesondere Schimmelpilze zu bezeichnen ist, so ist doch bei Gegenwart von Feuchtigkeit stets mit dem Wachstum von Keimen und Pilzsporen zu rechnen und damit mit einem Verderben länger lagernder Zäpfchen. Während Budde aus diesem Grunde fordert, daß die Zäpfchen nur durch Anstoßen ganz trocken hergestellt werden sollten, kommt Eschenbrenner zu der Feststellung, daß auch dadurch bei längerer Aufbewahrung ein Verderben nicht immer sicher auszuschließen ist. Es empfiehlt den Zusatz von Nipagin zur Zäpfchenmasse, und zwar entweder von 1 Prozent zu der Kakaobutter, in der sich Nipagin löst, oder er läßt das Arzneimittel in einigen Tropfen einer aus 6 g Nipagin, 50 g Weingeist und 50 g Wasser bestehenden Lösung auflösen.

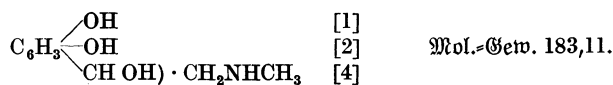
Durch die Fassung des Arzneibuches ist nunmehr die Verwendung von Hohl-suppositorien unter allen Umständen ausgeschlossen, es sei denn, daß der Arzt sie ausdrücklich verordnet.

Die Dispensation der Suppositorien erfolgt in Pappschachteln oder Kruken, nachdem jedes einzelne Suppositorium in Wachspapier oder bleifreies Blattzinn, Stanniol, eingeschlagen worden ist.

**Anwendung.** Die Suppositorien sind hinsichtlich der Vorschriften über die Abgabe starkwirkender Arzneistoffe als innerliche Arzneiform anzusehen, sie dienen zur Einverleibung von Arzneimitteln, deren innerliche Verabreichung erwünscht ist, aber zu Störungen der Verdauungstätigkeit führen könnte.

## Suprarenin — Suprarenin (G. W.)

### o-Diorthphenyläthanolmethylamin.



Der gefäßverengende Bestandteil der Nebenniere. Suprarenin wird synthetisch oder aus den Nebennieren hergestellt und kommt auch unter dem Namen Adrenalin, sowie unter den wortschützten Namen Paranephrin, Epinephrin, Epirenan in den Verkehr. Es wird in Form einer wässrigen Lösung des Hydrochlorids, das sehr hygroskopisch ist, verwendet. Nicht hygroskopische, kristallinische Salze sind das Borat und das Bitartrat.

1 g Suprarenin entspricht 1,2 g Suprareninhydrochlorid oder 1,3 g Suprareninborat oder 1,82 g Suprareninbitartrat.

Die handelsübliche Lösung des Suprarenins enthält 1,2 g Suprareninhydrochlorid (= 1 g Suprarenin) in 1000 ccm physiologischer Kochsalzlösung. Zur Erhöhung der Haltbarkeit ist der Lösung ein Konservierungsmittel zugefügt.

Suprarenin, in Form eines seiner Salze gelöst, dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links. Für eine wässrige Lösung, die in 1000 ccm 1,2 g Suprareninhydrochlorid (= 1 g Suprarenin) enthält, ist  $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$ .

Suprarenin wird aus den Lösungen seiner Salze durch kohlensäure Alkalien als freie Base abgetrennt. Diese stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein fast weißes, kristallinisches, geruchloses Pulver dar, das in Wasser, Weingeist oder Äther nahezu unlöslich ist. In Säuren sowie in Kali- oder Natronlauge ist es klar löslich.

Wird 1 ccm einer wässrigen Lösung des Suprareninhydrochlorids, die 1 g Suprarenin in 1000 ccm enthält, mit 19 ccm Wasser verdünnt, so geben 5 ccm der Verdünnung nach Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 24) eine smaragdgrüne, nach weiterem Zusatz von 1 Tropfen Ammoniakflüssigkeit in Rotbraun umschlagende Färbung. 5 ccm der verdünnten Suprareninhydrochloridlösung (1 + 24) nach kurzem Stehen eine rosa Färbung.

0,1 g Suprarenin muß sich in 0,6 ccm einer Mischung von 1 Teil verdünnter Essigsäure und 4 Teilen Wasser klar lösen (Aminoketon). 0,2 g Suprarenin dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Lösungen des Suprareninhydrochlorids müssen klar sein und dürfen höchstens eine leicht rötliche Färbung zeigen. Sie dürfen Lackmuspapier nur schwach röten.

Rot oder trübe gewordene Lösungen des Suprarenins dürfen nicht abgegeben werden.

Lösungen, die Suprarenin enthalten, dürfen nicht erhitzt werden.

Suprarenin und seine Lösungen sind vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,001 g.**

Die handelsüblichen Lösungen sind **vorsichtig aufzubewahren.**

*An Stelle des bisherigen Suprareninchlorhydrats ist jetzt die freie Base aufgenommen und es ist auf die verschiedenen Salze hingewiesen worden. Dadurch ist eine Neufassung des Artikels nicht nötig geworden.*

**Geschichtliches.** In der Mitte des vorigen Jahrhunderts hatte Addison darauf aufmerksam gemacht, daß bei einer eigenartigen, durch Bronzefärbung der Haut charakterisierten Erkrankung, die immer tödlich endete, stets die Nebennieren zerstört gefunden würden. Kurz darauf zeigte Brown-Séquard, daß die Exstirpation beider Nebennieren bei Tieren in kurzer Zeit den Tod herbeiführte. Später erkannte man, daß diese Organe in inniger Beziehung zu den die Gefäße beeinflussenden Nerven und somit zur Blutzirkulation ständen; Genaueres über ihre Funktion wurde aber trotz vielfacher Bemühungen nicht ermittelt. Erst 1894 fanden Oliver und Schäfer, daß ein aus Nebennieren bereitetes Extrakt den allgemeinen Blutdruck stark ansteigen ließ, wenn es intravenös eingespritzt wurde; wie Moore kurz darauf nachwies, besitzt nur das Extrakt aus dem Mark der Nebennieren diese Eigenschaft. Da nun auch bald festgestellt wurde, daß diese Blutdrucksteigerung im wesentlichen auf einer Zusammenziehung der peripheren Gefäße beruhe, und daß diese Kontraktion auch zustande komme, wenn das Extrakt direkt auf Schleimhäute, Wunden usw. aufgebracht würde, so ging man daran, derartige Extrakte therapeutisch zu verwerten. Größeren Umfang gewann diese Verwertung jedoch vorerst nicht, da der Gehalt der von verschiedenen Fabriken in den Handel gebrachten Extrakte an wirksamer Substanz verschieden groß und nicht genau quantitativ bestimmbar war. — Diese Übelstände wurden erst vermieden, als es gelungen war, die wirksame Substanz aus den Organen chemisch rein und danach auch synthetisch darzustellen.

**Vorkommen und Darstellung.** Schon 1856 hatte Vulpian beobachtet, daß der Saft der Nebennieren bzw. der Nebennierenrinde auffallende Farbenreaktionen gibt. Erst zu Beginn der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts beschäftigte man sich erneut mit dem blutdrucksteigernden Prinzip der Nebenniere, insbesondere mit seiner Isolierung und seinen chemischen Eigenschaften. Außer in der Nebenniere wurde Suprarenin in der tropischen Kröte, Bufo agua, zu etwa 7 Prozent neben Bufagin von Abel festgestellt. Eine ganz Anzahl Forscher hat sich mit der Gewinnung des Suprarenins aus der Nebenniere beschäftigt.

Nach Takamine wird das enteweißte und unter Vermeidung von Oxydationen gewonnene Nebennierenextrakt im Vakuum bis zu einer Dichte von 1,05—1,15 eingengt und mit Alkalihydroxyd stark alkalisch gemacht. Nach Zufügen von Ammoniumchlorid wird das Extrakt der Ruhe überlassen und das nach dieser Zeit kristallinisch ausgeschiedene Suprarenin durch Lösen in verdünnter Salzsäure und erneutes Fällen gereinigt.

Nach Batelli wird die Marksubstanz der Nebenniere mit Wasser bei niedriger Temperatur ausgezogen, der Auszug auf 80° erhitzt und mit Bleiazetat versetzt. Im Filtrat wird das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und das eingengte Filtrat mit dem 6—7fachen Volumen Alkohol versetzt. Es wird von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert, das Filtrat wiederum

eingengt, mit Quecksilberchlorid versetzt, im Filtrat das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff entfernt, erneut eingengt und daraus das Suprarenin durch Ammoniak abgeschieden.

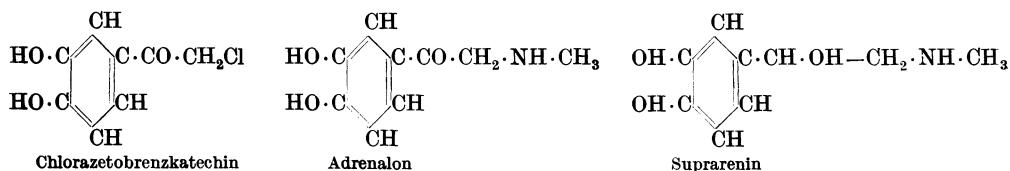
Nach Fürth werden die frischen, zerkleinerten Nebennieren mit angesäuertem Wasser unter Zusatz von Zinkstaub mehrmals ausgekocht und die filtrierten Auszüge bei 50° im Vakuum in einem Kohlensäurestrom eingengt. Der Rückstand wird mit dem mehrfachen Volumen Methylalkohol und mit Bleiazetat versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Das durch Schwefelwasserstoff von dem Bleiüberschuß befreite Filtrat wird im Kohlensäurestrom im Vakuum wiederum stark eingengt und mit Ammoniak versetzt. Das kristallinisch abgeschiedene Suprarenin wird durch Lösen in verdünnter Salzsäure und erneutes Fällen mit Ammoniak gereinigt.

Abel zieht die Nebennieren mit Alkohol unter Zusatz von Trichloressigsäure aus, fällt das eingengte Filtrat mit Ammoniak, löst den kristallinischen Niederschlag in verdünnter Oxalsäure und fällt die Lösung mit einem Gemenge von Alkohol und Äther. Die Fällung wird in trichloressigsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung durch Zusatz eines Alkohol-Äthergemisches von Verunreinigungen befreit und das Filtrat mit Ammoniak gefällt.

Abderhalden und Bergell ziehen die zerkleinerten Nebennieren mit essigsäurehaltigem Alkohol unter Einleiten von Wasserstoff bei Zimmertemperatur aus, engen das Filtrat im Vakuum ein und fällen das Adrenalin mit Ammoniak unter Durchleiten von Wasserstoff aus. Die Reinigung erfolgt über das Oxalat.

Bertrand verwendet zum Ausziehen oxalsäurehaltigen Alkohol. Er konzentriert den Auszug im Vakuum, schüttelt mit Petroläther aus und fällt genau mit Bleiazetat. Das wiederum im Vakuum eingengte Filtrat wird mit Ammoniak gefällt. Das ausgeschiedene Suprarenin wird in schwefelsaurer Lösung durch Zusatz von Alkohol von Verunreinigungen befreit und wiederum durch Ammoniak zur Abscheidung gebracht.

**Synthesen.** Es sind verschiedene Synthesen des Suprarenins bekannt. Die wichtigste dieser Synthesen geht vom Brenzkatechin aus. Dieses wird mit Monochloressigsäure bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid kondensiert. Es entsteht Chlorazetobrenzkatechin, welches in der halben Gewichtsmenge Alkohol suspendiert und mit 40prozentiger, wässriger Methylaminlösung versetzt wird. Es scheidet sich das Methylaminoazetobrenzkatechin aus, welches auch Adrenalon genannt wird. Dieses Adrenalon kann nach D. R. P. 152814 und 157300 mit Aluminiumamalgam oder nach D. R. P. 220355 elektrolytisch reduziert werden.



Es resultiert bei dieser Synthese das inaktive Suprarenin. Um es in die optisch aktiven Komponenten zu spalten, suspendiert man es in Methylalkohol und setzt eine methylalkoholische Lösung von d-Weinsäure zu. Der Alkohol wird im Vakuum bei 30—40° abdestilliert. Durch weitere Behandlung mit Methylalkohol geht das saure d-weinsäure d-Suprarenin in Lösung, während das d-weinsäure l-Suprarenin ungelöst zurückbleibt. Es wird mit Methylalkohol gewaschen und entweder aus 90prozentigem Äthylalkohol oder aus 95prozentigem Methylalkohol umkristallisiert. Aus dem weinsäuren Salz kann das l-Suprarenin mit Ammoniak abgeschieden werden.

Von anderen Synthesen sei noch folgende erwähnt. Nach Schw. P. Nr. 92298 wird eine Lösung von Methylaminoazetobrenzkatechin und d-Weinsäure in Wasser mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloider Platinlösung reduziert, das Platin ausgefällt, das Filtrat eingengt und von einem kristallisierten Nebenprodukt getrennt. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und in Methylalkohol gelöst. Nach Impfen mit einem Kristall scheidet sich das d-Ditartrat des l-o-Dioxyphenyläthanolmethylamins aus, während das Ditartrat des d-o-Dioxyphenyläthanolmethylamins in Lösung bleibt. Das l-Salz wird in Wasser gelöst und aus dieser Lösung das l-o-Dioxyphenyläthanolmethylamin durch Ammoniak abgeschieden.

Man kann auch razemisches Suprarenin mit Hilfe der optisch aktiven  $\alpha$ -Halogenkampfer-sulfosäure in Gegenwart von geeigneten, organischen Lösungsmitteln in die optisch aktiven Komponenten spalten.

Den Gehalt an Suprarenin in der Nebenniere kann man quantitativ bestimmen. In Betracht kommen hauptsächlich die von Fürth und Folin aufgestellten Methoden. Folin vergleicht die Farbe der mit Folins Harnsäurereagens versetzten Suprareninlösung gegen die Farbe

einer mit diesem Reagens versetzten Harnsäurelösung von bestimmtem Gehalt, während Fürth die Farbe der mit alkalischer Seignettesalzlösung und Eisenchlorid versetzten Suprareninlösung gegen die Farbe einer mit diesen Reagenzien versetzten 0,1 prozentigen Brenzkatechinlösung vergleicht. Sehr beliebt sind auch einige biologischen Methoden, von denen wiederum die Blutdruckmethode die besten Resultate gibt.

**Eigenschaften und Prüfung.** Das basische Suprarenin ist ein in Wasser, Alkohol, Äther so gut wie unlösliches, feinkörniges Pulver; der Schmelzpunkt der aus Organen gewonnenen Base liegt zwischen 210 und 212°; der der synthetischen zwischen 207 und 208°; das synthetische salzsaure Salz bildet luftbeständige Kristalle und ist in Wasser sehr leicht löslich; Schmelzpunkt 161°. — Als Identitätsreaktionen für das salzsaure Salz bzw. dessen Lösungen gelten das Verhalten gegen dünne Eisenchloridlösungen (smaragdgrüne Färbung); auf Zusatz von Ammoniak geht die grüne Färbung in Karmoisinrot über. — Wenig Ätzalkalilösung fällt die Base aus, im Überschusse ist sie löslich. — Im Licht zersetzen sich die Lösungen und werden rot. Das reine l-Suprarenin stellt ein weißes mikrokristallinisches Pulver dar, von dem sich etwa 0,03 Prozent in Wasser lösen. Die Base ist in siedendem Wasser etwas leichter löslich, dagegen fast unlöslich in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel kommen Eisessig, warmer Oxalsäurediäthylester, Benzaldehyd sowie verdünnte Säuren und Lösungen von Ätzalkalien in Betracht. Ammoniak und kohlen saure Alkalien scheiden aus der Suprareninlösung die freie Base ab.

l-Suprarenin schmilzt bei 211—212° unter Zersetzung und reduziert Fehlingsche sowie ammoniakalische Silberlösung. Es gibt mit oxydierenden Agenzien, wie Jod, Salpetersäure, Kaliumbichromat, Ferrizyankalium und Goldchlorid Rotfärbung. Auf dieser Eigenschaft beruhen die meisten der sehr zahlreichen Identitätsreaktionen. Da schon der Sauerstoff der Luft eine oxydierende Wirkung ausübt, müssen Suprareninlösungen in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Mit den meisten Alkaloidreagenzien entstehen keine Niederschläge. Eine nicht vollständige Lösung in Normal-Essigsäure würde die Anwesenheit von nicht reduziertem Aminoketon anzeigen. Säurezusatz erhöht die Haltbarkeit der Suprareninlösungen. Da saure Lösungen aber für Injektionszwecke nicht zu verwenden wären, sind die Lösungen durch ein Konservierungsmittel haltbar gemacht und dürfen Lackmuspapier nur schwach röten. Das eingangs erwähnte Adrenalin wird von Parke, Davis & Co., London, das Paraneprin von E. Merck, Darmstadt, das Epinephrin von Abel und das Epirenan von den chemischen Werken Dr. Byk, Charlottenburg, dargestellt, während das Suprarenin von der I. G. Farbenindustrie (Höchst) in den Handel gebracht wird.

**Wirkung und Anwendung.** Suprarenin ist die eine der wirksamsten aller bisher bekannten chemisch erforschten Substanzen; schon mit weniger als dem Millionstel eines Grammes lassen sich pharmakologische Wirkungen am Tiere erzielen. — Diese Wirkungen erstrecken sich auf die verschiedensten Organe. Die Eigenschaft, Blutgefäße zur Kontraktion zu bringen, ist schon erwähnt; außerdem wirkt es noch dadurch auf die Zirkulation ein, daß es, intravenös eingespritzt, die Herzarbeit in ähnlicher Weise beeinflußt wie die Digitalis (s. d.); sowohl die Zusammenziehung der Blutgefäße wie die Änderung der Herzarbeit sind nur von kurzer Dauer, wenn Suprarenin intravenös eingespritzt wird; man nimmt an, daß es dann im Organismus schnell zerstört wird. — Ferner bringt Suprarenin ebenso wie in den Blutgefäßen auch anderwärts eine Kontraktion glatter Muskelfasern hervor und bewirkt daher beispielsweise, in geeigneter Weise beigebracht, eine Zusammenziehung der Gebärmutter, Erweiterung der Pupille u. a.; andere Organe erschlaffen unter Suprareninwirkung; z. B. der Darm. — Verschiedene Drüsen werden vom Suprarenin zu gesteigerter Funktion gebracht, so Schweiß- und Speicheldrüsen, Nieren. — Durch Einspritzung von Suprarenin wird eine vorübergehende Zuckerausscheidung im Harn (Glykosurie) hervorgerufen. — Im Tierexperiment hat man durch wiederholte Suprarenineinspritzungen eine Gefäßerkrankung erzeugt, die große Ähnlichkeit mit der Arteriosklerose („Arterienverkalkung“) des Menschen besitzt.

Therapeutisch angewendet wird das Suprarenin bei Erkrankungen der Nebennieren; einen Nutzen hat diese Anwendung kaum. Ebenso zweifelhaft ist der Effekt des Suprarenins bei der Hämophilie, der sogenannten Bluterkrankheit. Dagegen ist es für die Erzeugung von Lokalanästhesie gegenwärtig, hauptsächlich durch die Arbeiten H. Brauns, ein ganz allgemein angewendetes Mittel geworden. Für sich besitzt Suprarenin keine lokalanästhesierende Wirkung, in Kombination mit Lokalanästhetizis, besonders Kokain und Novokain, verstärkt es deren Wirkung und verringert ihre Giftigkeit. Spritzt man nämlich eine Lösung eines dieser Mittel, der einige Tropfen der Suprareninlösung zugesetzt sind, in ein Gewebe ein, so wird dies infolge der Gefäßkontraktion für längere Zeit butleer. Das lokalanästhesierende Mittel bleibt dadurch länger an Ort und Stelle liegen, wird nur langsam und allmählich durch den sich wiederherstellenden Blutstrom fortgeführt und in den Kreislauf gebracht und hat somit Zeit, stärker auf die sensiblen Nerven einzuwirken; und da es nur langsam resorbiert wird, ist auch die Giftigkeit der betreffenden Dosis verringert. Bei der großen Wirksamkeit des Suprarenins werden nur sehr verdünnte Lösungen verwendet; neuerdings

wird das Suprarenin mit gutem Erfolg gegen Asthma angewendet und dies beruht darauf, daß unter der Einwirkung des Suprarenins die Bronchialmuskulatur erschlafft. Zu diesem Zwecke wird 1 ccm der Ipromilligen Lösung injiziert oder sie wird in Verneblungsflüssigkeit inhaliert. In zu großen Dosen injiziert, ist Suprarenin ein sehr heftig wirkendes Gift, das in kürzester Frist tödlich wirkt. Diese Gefährlichkeit des Suprarenins ist trotz mehrfacher Todesfälle und ständiger Warnungen in der Fachpresse noch nicht genügend bekannt, so daß sich Todesfälle damit auch in letzter Zeit noch ereignet haben. Besonders ist das bei Lokalanästhesielösungen vorgekommen, da der Apotheker die Verordnung „2prozentige Novocain-Suprareninlösung“ leicht dahin auffassen kann, als wolle der Arzt eine Lösung von 2 Prozent Novokain in der handelsüblichen Suprareninlösung gelöst anwenden. Folgendes mache sich der Apotheker zur Regel:

Wenn aus der ärztlichen Verordnung nicht zweifelstfrei hervorgeht, daß sich die verordnete Suprareninmenge auf das reine Suprarenin bzw. eines seiner Salze in Substanz beziehen soll, so ist stets nur die handelsübliche Lösung (1 + 999) in der in der Verordnung angegebenen Menge abzugeben, auch wenn weder die Worte ‚Solutio‘ oder ‚Lösung‘ in Verbindung mit dem Worte ‚Suprarenin‘ (Adrenalin, Paraneprhin, Epinephrin, Epirenan) noch ein Zusatz 1:1000 oder 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> in der Verordnung enthalten sind.

## Tabulettae — Tabletten.

Tabletten sind Arzneizubereitungen, zu deren Herstellung die gepulverten wirksamen Stoffe nötigenfalls mit Füll-, Binde-, Auflockerungs- oder Gleitmitteln, wie Milchzucker, Stärke, Talk in kleinen Mengen oder ätherisch-weingeistige Kakaobutterlösung gemischt werden. Die wirksamen Stoffe oder deren Mischungen werden dann, nötigenfalls nach vorausgegangener Granulierung, zu meist kreisrunden, biplanen oder bikonvexen Tafelchen oder Zylindern gepreßt und erforderlichenfalls mit Zucker, Schokolade, weißem Leime, Hornstoff oder anderen Stoffen überzogen.

*Neu aufgenommen.*

Während das Arzneibuch früher die Tabletten unter der Sammelbezeichnung „Pastilli“ mit abhandelte, hat das D. A. B. 6 für die Tabulettae einen besonderen Artikel aufgenommen. Über die Unterschiede zwischen den Pastillen und Tabletten lese man die diesbezüglichen Ausführungen bei dem Artikel Pastilli nach. Das Arzneibuch unterscheidet bei den Tabletten scharf die eigentlichen wirksamen arzneilichen Bestandteile und die der Menge nach geringfügigen Zusätze, die lediglich aus technischen Gründen gemacht werden.

Füllmittel setzt man zu, wenn die Masse des Arzneimittels so gering ist, daß nur aus ihm hergestellte Tabletten zu klein ausfüllen würden.

Bindemittel sind häufig erforderlich, weil es, besonders wenn kein allzu starker Druck beim Pressen ausgeübt werden soll, nicht immer gelingt, aus dem Arzneimittel allein haltbare Tabletten herzustellen.

Die Auflockerungsmittel haben den Zweck, die Zerfallbarkeit der Tabletten zu gewährleisten. Es kommt dies für alle diejenigen Tabletten in Frage, die aus in Wasser unlöslichen Arzneimitteln hergestellt werden. Preßt man solche Stoffe für sich allein, so zerfallen die Tabletten beim Zusammenbringen mit wässrigen Flüssigkeiten kaum. Am besten eignet sich als Auflockerungsmittel Stärke, da die Stärkekörner bei Benetzung mit Wasser quellen und so die Arzneimittelteilchen, zwischen die sie eingelagert sind, auseinandersprennen.

Gleitmittel, zumeist wird Talk verwendet, sind erforderlich, um zu verhüten, daß die Tabletten an den Stempeln der Tablettenpressen festhaften bleiben.

Beim Tablettieren macht man häufig die Beobachtung, daß die Arzneistoffe, sei es ohne, sei es mit Zusätzen, selbst bei Anwendung hoher Drucke keine dauerhaften Tabletten liefern, sondern daß die Erzeugnisse schon bald nach dem Verlassen der Presse wieder auseinanderbröckeln. In solchen Fällen muß man zu einer Granulierung schreiten. Wie diese auszuführen ist, erwähnt das Arzneibuch nicht, wie es auch keine Anweisungen gibt, wann Gleit-, Binde- und Auflockerungsmittel zuzusetzen sind. Es erwähnt auch von der großen Zahl der für alle diese Zwecke verwendbaren Zusätze nur einige beispielhaft, nämlich Milchzucker, der als Füllmittel in Frage kommt, Stärke, die sowohl als Binde- wie auch als Auflockerungsmittel Verwendung findet, Talk, den man als Gleitmittel zusetzt, sowie ätherweingeistige Kakaobutterlösung, die als Bindemittel wie auch besonders zur Granulation vorteilhaft ist. Man bereitet diese Lösung aus 2 T. Kakaobutter, 15 T. Äther und 5 T. Weingeist. Anstelle von Kakaobutter wird auch öfters Stearin angewendet, in vielen Fällen gelingt die Granulation auch mit Weingeist verschiedener Stärkegrade. Man setzt von der Flüssigkeit soviel zu, daß eine sich leicht ballende Masse entsteht, drückt sie durch ein grobes Sieb und läßt die Bröckel in dünner Schicht auf Papier trocknen. Dann sibt man nochmals durch ein feineres Sieb den Staub ab und preßt dann die Masse zu Tabletten.

Die Zahl der verschiedenartigen Tablettenpressen ist sehr groß und wenn auch die konstruktiven Einzelheiten oft erhebliche Unterschiede aufweisen, so ist das Grundprinzip doch stets das gleiche. Ein massives Metallstück ist mit einer zylindrischen Bohrung versehen. In diese Bohrung sind zwei Stempel gleitend eingepaßt. Während der untere auf einer festen Unterlage ruht, ist der obere an einem beweglichen Hebel montiert; er wird zunächst aus der Führung herausgezogen, dann wird die zu pressende Masse aus einem Trichter eingefüllt, wobei die Dosierung durch bestimmte Stellung des Unterstempels bedingt wird, darauf wird wieder der Oberstempel in die Bohrung eingeführt und vermittelst des Hebels niedergedrückt. Dadurch wird die Tablette gepreßt. Nun wird der Oberstempel wieder in die Höhe gezogen und der Unterstempel gleichzeitig soweit gehoben, daß die Tablette aus der zylindrischen Bohrung des massiven Metallstückes ausgestoßen wird.

Derartige Maschinen gibt es für die verschiedensten Mengenleistungen von der kleinen Rezepturhandpresse bis zur kompliziert gebauten, mechanisch angetriebenen Maschinen für größte Massenherstellung.

Über die Einzelheiten der Tablettenherstellung besonders in größerem Umfang unterrichtet man sich am besten in Spezialwerken, wie z. B. Arends: Die Tablettenfabrikation, Verlag Julius Springer. Auch in dem Handbuch der Pharmazie von Thoms finden sich hierüber ausführliche Angaben.

Das Überziehen der Tabletten mit Zucker, Schokolade usw., von dem das Arzneibuch spricht, dürfte in der Praxis des Apothekers kaum vorkommen. Am bekanntesten ist das Überziehen mit Zucker oder Schokolade, das Dragieren, ein Verfahren, das mit Hilfe offener Trommeln aus Metallblech ausgeführt wird, die man durch besondere Antriebsvorrichtungen rasch um ihre schräg montierte Vertikalachse rotieren läßt. Am Boden der Trommel befindet sich die flüssige Überzugsmasse. Durch die schräge Achsenstellung wird nun bewirkt, daß die in die Trommel hineingeworfenen Tabletten abwechselnd in die am Boden befindlichen Überzugsmasse eintauchen und wieder hinausgeschleudert werden. Während sie in den höheren Teilen der Trommel kreisen, trocknet der Überzug an, was durch Einblasen warmer Luft beschleunigt werden kann. Ist schließlich die gesamte Überzugsmasse aufgenommen, so werden die stets weiter in Bewegung befindlichen Dragees völlig trocken, und sie erhalten durch die ständige gegenseitige Reibung an ihrer Oberfläche hohen Glanz. Meist werden sie auch, um das Äußere möglichst vollkommen zu gestalten, in besonderen Polierkesseln ohne Zusatz von Überzugsmasse weiterbehandelt.

Während die Dragees ganz geschluckt, in selteneren Fällen auch gelutscht werden, sollen Tabletten im allgemeinen nur gelöst oder nach dem sie in Wasser zu Pulver zerfallen sind, eingenommen werden. Das Arzneibuch gibt keinerlei Vorschrift über die Zerfallsgeschwindigkeit von Tabletten. Gute Tabletten zerfallen beim Einbringen in lauwarmes Wasser zumeist innerhalb einiger Sekunden. Eine Tablette, die in Wasser von 37° innerhalb von 10 Minuten nicht zerfallen (oder gelöst) ist, sollte jedenfalls keine Verwendung finden.

## Talcum — Talk.

Syn.: Talcum venetum. Speckstein.

Fein gepulvertes Magnesiumsilikat.

Weißes, fettig anzuführendes Pulver, daß sich beim Glühen im Probierrohr höchstens schwach grau oder gelblichgrau färbt und in Wasser und Säuren fast unlöslich ist.

*Sachlich unverändert.*

Der Talkstein ist ein Mineral, aus Magnesiumsilikat (etwa 64 Prozent Magnesia und 36 Prozent Kieselsäure) bestehend, von annähernd 2,7 spez. Gewicht. Er entspricht im wesentlichen der Formel  $\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Mg}_3\text{H}_2$  und ist in Wasser und Säuren fast unlöslich. Für den pharmazeutischen und kosmetischen Gebrauch wird nur der weiße Talkstein benutzt und als ein feines Pulver vorrätig gehalten. Dieses Pulver fühlt sich fettig an, ist sehr zart und weich. Unter dem Mikroskop erscheinen die Partikel des Pulvers als farblose, durchsichtige Plättchen.

Der feingepulverte Talkstein ist ein unschädliches Streupulver und ein gewöhnlicher Bestandteil der weißen und roten Schminken. Man gebraucht ihn als ein die Reibung verminderndes Einstreupulver in Stiefel und Handschuhe, als Maschinenschmiermittel usw.

Da der ganze Stein sich auf der Drehbank leicht behandeln läßt, so macht man daraus Stopfen für Säuregefäße und Chlorentwicklungsapparate, auch Gasbrenner (Schnittbrenner und Argandbrenner).

In der Pharmazie wird der gepulverte Talkstein bisweilen zum Bestreuen der Pillen gebraucht. Als Volksmittel findet er als Streupulver auf wunde Hautstellen und bei Verbrennungen Anwendung. Er bildet einen Bestandteil des *Pulvis salicylicus cum Talco*.

**Anwendung.** Talkum dient nur als Streupulver.

## Tannalbin — Tannalbin (E. W.)

Ein durch Erhitzen einer Eiweiß-Gerbsäureverbindung auf 110° bis 120° gewonnenes Präparat. Gehalt etwa 50 Prozent Gerbsäure.

Bräunliches, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in kaltem Wasser und in Weingeist nur sehr wenig löslich ist. Schüttelt man 0,1 g Tannalbin mit 10 ccm Wasser, so nimmt das Filtrat nach Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 19) eine blaue Färbung an.

**Wertbestimmung.** 2 g Tannalbin werden mit 93 ccm Wasser von 40°, 7 ccm Normal-Salzsäure und 0,25 g Pepsin vermischt und ohne Umrühren 3 Stunden lang bei 40° stehengelassen. Das Gewicht des unlöslich bleibenden Anteils, der auf einem gewogenen, zuvor bei 100° getrockneten Filter gesammelt und nach dreimaligem Auswaschen mit je 10 ccm kaltem Wasser bei 100° getrocknet ist, muß 1 bis 1,15 g betragen.

0,25 g Tannalbin dürfen nach dem Verbrennen höchstens 0,002 g Rückstand hinterlassen.

*Die Menge des Rückstandes bei der Wertbestimmung ist jetzt genauer festgelegt, der zulässige Aschengehalt erhöht.*

**Darstellung.** Zu einer filtrierten 10prozentigen Hühnereiweißlösung gibt man 6 prozentige Gerbsäurelösung, bis keine Ausscheidung mehr erfolgt. Der Niederschlag wird bei nicht zu hoher Temperatur (40°) bis zum Zusammenballen erwärmt und dann auf einem Tuche mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Abpressen des Wassers trocknet man bei 40°, bis sich die Masse pulvern läßt. Diese Substanz soll im Magensaft noch ziemlich gut löslich sein, während das durch Trocknen während 6 Stunden bei 110—120° als Endprodukt erhaltene Tannalbin der Einwirkung des Magensaftes erheblichen Widerstand entgegengesetzt.

**Chemie.** Von der Aufstellung einer Formel wird man absehen müssen. Die Konstitution des Tannalbins ist noch ungeklärt, weshalb auch das Arzneibuch davon abgesehen hat, die Bezeichnung Tanninalbuminat hinzuzufügen. Es ist auch zu beachten, daß mit einer solchen Nebenbezeichnung Präparate mit gedeckt werden würden, die das Arzneibuch ausgeschaltet wissen will. Das „Tannalbin“-Herstellungsverfahren verwendet nach einem jetzt abgelaufenen Patent lediglich Hühnereiweiß, zahlreiche Tanninalbuminat-Präparate werden aber unter Verwendung anderer Eiweißquellen hergestellt. Zum Teil sind ganz eigenartige Vorschriften veröffentlicht worden, die keinesfalls zu Arzneibuchpräparaten führen; also Vorsicht bei Einkauf!

Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen: Durch das längere Erhitzen ist der unangenehm zusammenziehende Geschmack nach Gerbsäure vollständig verschwunden. Durch Behandeln mit verdünnter Sodälösung läßt sich Tannalbin teilweise wieder in Lösung bringen. Mit Salpetersäure gibt es eine orangefarbene, mit Schwefelsäure eine dunkelgelbe bis braune Lösung. Schüttelt man 0,1 g Tannalbin mit 5 ccm Wasser, so färbt sich das Filtrat mit einigen Tropfen Ammoniak hellgelb.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken: Von Wichtigkeit ist die Forderung: geruch- und geschmackloses Pulver.

Trotz der geringen Löslichkeit in Wasser läßt sich die Gerbsäure im Filtrat noch gut nachweisen. Aus der Wertbestimmung läßt sich gleichzeitig ein Schluß auf die Widerstandsfähigkeit gegen Magensaft ziehen. Man halte sich genau an die vorgeschriebene Temperatur. Wenn kein Thermostat vorhanden ist, beobachte man recht häufig das Thermometer.

**Anwendung.** Durch die Darstellungsmethode des Tannalbins wird das sonst im Magensaft lösliche Eiweiß-tannin für diesen unlöslich gemacht, erst im Darm wird langsam und in kleinen Mengen Tannin abgespalten, so daß die Belästigung des Magens und Darmes durch Tannin vermieden ist. — Die Indikationen für den Gebrauch sind dieselben wie für Tannin.

## Tannigen — Tannigen (E. W.)

Im wesentlichen ein Gemisch von Diazetyl- und Triazetyl-tannin.

Grauweißes oder gelblichweißes, fast geruch- und geschmackloses Pulver. Es löst sich schwer in Wasser, leichter in Weingeist, leicht in Natronlauge und Natriumcarbonatlösung.



Werden 0,5 g Tannigen mit 100 ccm Bleiazetatlösung geschüttelt und 5 ccm Natronlauge hinzugefügt, so nimmt das Gemisch nach kurzer Zeit eine rosa, später blutrote Färbung an. Beim Erwärmen eines Gemisches von Tannigen mit Weingeist und Schwefelsäure tritt der Geruch des Essigäthers auf. Wird 0,1 g Tannigen mit 5 ccm Chloroform und 1 Tropfen Eisenchloridlösung erwärmt, so nimmt das auf der wasserhellen Flüssigkeit schwimmende Pulver eine schmutzige grüne Färbung an.

Werden 0,5 g Tannigen mit 50 ccm Wasser geschüttelt, so darf das klare Filtrat nach Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung nur eine schwach grünliche, aber keine blaue Färbung zeigen (Gerbsäure).

0,2 g Tannigen dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

*Fast unverändert. Die Unterbezeichnung Azetyltannin ist fortgefallen.*

**Darstellung.** Tannin wird mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas essigsaurem Natrium im Kolben mit Rückflußkühler gekocht. Schüttet man dann das Reaktionsgemisch in viel Wasser, so scheiden sich Azetylverbindungen der Gerbsäure unlöslich ab. Der Niederschlag wird abfiltriert und an der Luft getrocknet. Zur weiteren Reinigung verreibt man das Präparat mit Wasser und wäscht an der Saugpumpe mit heißem Wasser aus. Zum Schluß löst man es in Weingeist, filtriert und läßt das Präparat sich hieraus ohne Wasserzugabe wieder abscheiden.

**Chemie.** Über die Zusammensetzung von Tannigen finden sich in der Literatur widersprechende Angaben.

Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen. Wie in Wasser, so ist Tannigen auch in Äther wenig löslich; dagegen wird es von Borax-, Natriumphosphat- und Kalkwasserlösung mit gelbbräuner Farbe aufgenommen. Durch Kochen mit ätzenden und kohlen-sauren Alkalien, sowie mit Erdalkalien und Ammoniak tritt leicht völlige Verseifung ein. Mit Säuren erfolgt sie weit schwerer. In einem Gemisch gleicher Teile konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure ist Tannigen mit ziegelroter, in Schwefelsäure allein mit hellgelber Farbe löslich, die beim Erwärmen in kräftig grün und schließlich blau übergeht.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken: a) Identität. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird Essigsäure abgespalten und zugleich deren Veresterung mit Weingeist zu Essigester befördert. Eisenchlorid färbt ein gutes Präparat in Chloroform aufgeschüttelt schmutzig grün. b) Reinheit. Ein bräunlich aussehendes Präparat läßt darauf schließen, daß bereits Zerfall in die Komponenten (Gerbsäure und Essigsäure) eingetreten ist; zudem würde sich in diesem Falle ein starker Geruch nach Essigsäure bemerkbar machen. Auch die vom Arzneibuch angeführte Probe auf Gerbsäure fahndet nach einem zersetzten Präparate. Doch ist hier zu beachten, daß nach dem Schütteln sofort und klar abfiltriert wird, da sonst unter Umständen nachträglich Zersetzung bzw. Blaufärbung auftreten könnte. Ein bereits zersetztes Tannigen würde unter gleichen Bedingungen eine schwarzblaue Färbung ergeben.

**Winke für die Dispensation.** Um das Hängenbleiben an Waage und Schiffchen zu verhindern, wird Bestäuben und Wiederabklopfen mit Lykopodium oder Talkum empfohlen. Mörser und Pistill wärmt man zweckmäßig vorher an. Die Elberfelder Farbenfabriken schreiben vor, daß, um ein Zusammenballen zu verhindern, ein Verreiben mit Milchzucker vorteilhaft sei. Ein Verordnen mit Alkalien und Eisensalzen oder in Oblaten, sowie ein Zusammenbringen mit heißen Flüssigkeiten ist zu vermeiden.

**Aufbewahrung.** In trocknen, luftdicht verschlossenen und möglichst gefüllten Gefäßen. Feuchte Luft führt baldige Zersetzung herbei.

**Anwendung.** Beim Tannigen wurde zuerst das später auch für die Darstellung des Aspirins befolgte Prinzip der Azetylierung angewendet, um in Säuren, also auch im Magensaft unlösliche Körper zu erhalten und so den Magen zu schonen. — Im übrigen ist die Anwendung und das Indikationsgebiet das gleiche wie beim Tannin.

## Tannoform — Tannoform (E. W.)

Ein durch Einwirkung von Formaldehyd auf Gerbsäure gewonnenes Präparat.

Leichtes, schwach rötlichbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol.

Tannoform schmilzt bei ungefähr 230° unter Zersetzung.

Erwärmt man 0,01 g Tannoform mit 2 ccm Schwefelsäure, so löst es sich mit gelbbrauner Farbe, die bei weiterem Erhitzen in Grün und dann in Blau übergeht. Läßt man diese Lösung in

Weingeist einfließen, so entsteht eine indigoblaue Färbung, die innerhalb kurzer Zeit über Violett in Rot übergeht. Werden 0,2 g Tannoform mit 20 ccm Wasser und 5 Tropfen Salzsäure einige Minuten lang geschüttelt und 5 ccm des Filtrats mit 2 bis 3 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, so entsteht eine grüne Färbung. Erwärmt man 10 ccm des Filtrats mit ammoniakalischer Silberlösung, so tritt Reduktion unter Abscheidung eines dunkel gefärbten Niederschlags ein.

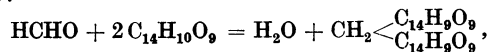
Schüttelt man 0,2 g Tannoform mit 20 ccm Wasser, so darf das Filtrat weder durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) oder durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden.

0,2 g Tannoform dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

*Die Angaben über die Löslichkeit sind geändert, die Identitätsprüfung wurde erweitert. Die Unterbezeichnung ist fortgefallen.*

**Darstellung.** Zu einer heißen wässrigen Lösung von Formaldehyd und Tannin gibt man konzentrierte Salzsäure, bis keine Fällung mehr entsteht. Der Niederschlag wird abfiltriert und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen.

**Chemie.** Wie schon der Name besagt, ist das Präparat ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Gallusgerbsäure. In der Literatur findet sich der Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt:



es muß aber dahingestellt bleiben, ob sie zutreffend ist, denn es ist nicht erwiesen, daß die in vorstehender Formel aufgeführte Digallussäure im Verlaufe der Reaktion gebildet wird.

Die vom Arzneibuche angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen: Das Pulver ist geschmacklos oder schwach bitter, zusammenziehend.

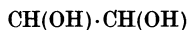
Mit absolutem Alkohol gibt Tannoform eine lichtbraune klare Lösung, die sich mit wenig Eisenchlorid intensiv violettgrün färbt. In einem Gemisch aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure löst es sich mit ziegelroter Farbe. Mit konzentrierter Salpetersäure allein entsteht eine kaffeebraune Färbung, die beim Erwärmen in Dunkelorange übergeht. Die Reduktion der ammoniakalischen Silbernitratlösung dürfte in der Hauptsache auf die Aldehydkomponente zurückzuführen sein, allerdings reduzieren auch Gerbstoffe alkalische Silberlösung.

**Anwendung.** Für Tannoform und seine Anwendung gilt das bei Tannalbin und Tannigen Gesagte.

## Tartarus depuratus — Weinstein.

### Saures weinsaures Kalium.

Syn.: Cremor Tartari.



Mol.-Gew. 188,14.

Gehalt mindestens 99 Prozent.

Weißes, kristallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes, säuerlich schmeckendes Pulver. Weinstein löst sich in etwa 200 Teilen Wasser von 20° und in 20 Teilen siedendem Wasser, leicht in Natronlauge; in Natriumcarbonatlösung löst er sich unter Aufbrausen. In Weingeist ist er unlöslich.

Beim Erhitzen verkohlt Weinstein unter Entwicklung des Karamelgeruchs und hinterläßt eine grauschwarze Masse, die mit Wasser angefeuchtetes Lachmuspapier bläut und beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme violett färbt.

Werden 0,5 g Weinstein in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 1 ccm Salpetersäure gelöst, so darf diese Lösung durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert und durch Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens opalisierend getrübt werden. Die Lösung von 1 g Weinstein in 3 ccm Ammoniakflüssigkeit und 15 ccm Wasser darf durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), auch nach dem schwachen Übersättigen mit verdünnter Essigsäure, nicht verändert werden. Löst man 0,4 g Weinstein unter Erhitzen in 2 ccm verdünnter Essigsäure und 10 ccm Wasser und läßt vollständig erkalten, so darf die nach dem Abfeilen klar abgegoßene Flüssigkeit nach Zusatz von 4 Tropfen Ammoniumogalatlösung innerhalb 1 Minute nicht verändert werden (Kalziumsalze). Beim Erwärmen von 1 g Weinstein mit 5 ccm Natronlauge darf sich kein Ammoniak entwickeln (Ammoniumsalze). Wird 1 g Weinstein in 2 ccm Salzsäure nach Zusatz von 2 Tropfen

Bromwasser unter Erwärmen gelöst und dann mit 3 cem Natriumhypophosphitlösung versetzt, so darf die Mischung nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

**Gehaltsbestimmung.** Zum Neutralisieren der heißen Lösung von 2 g Weinstein in 100 cem Wasser müssen mindestens 10,5 cem Normal-Kalilauge verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 99 Prozent Weinstein entspricht (1 cem Normal-Kalilauge = 0,18814 g Weinstein, Phenolphthalein als Indikator).

*Neu ist die Forderung eines Mindestgehalts und die Gehaltsbestimmung. Die Reinheitsprüfungen wurden vielfach geändert.*

**Vorkommen.** Kaliumbitartrat (Weinstein) findet sich in zahlreichen saftigen, sauren Früchten, namentlich in den Weintrauben und den Tamarinden; auch findet man ihn in den Blättern und Ranken des Weinstockes. Während der Gärung der jungen Weine, besonders bei der sogenannten stillen Gärung, bei der der Wein alkoholreicher wird, setzt sich der in Weingeist schwerer lösliche Weinstein an den Wandungen der Fässer in kristallinischen Krusten ab. Die französischen Weine und Rhein-Weine, hauptsächlich die sauren Weine, setzen den meisten Weinstein ab. Der rohe Weinstein ist Kaliumbitartrat, verunreinigt mit Hefeteilen, Farbstoffen, Extraktivstoffen, Kalziumtartrat, Pflanzenresten und Holzstückchen. Aus roten Weinen erhält man ihn rot gefärbt, aus weißen Weinen schmutzigweiß oder bräunlichweiß. Ein stark mit Sand, Ton, Gips und anderen fremden Salzen verunreinigter roher Weinstein ist nicht selten.

**Darstellung.** Aus dem rohen Weinstein wird durch Reinigung der Tartarus depuratus venalis oder venetus gewonnen, indem das Rohprodukt in Wasser gelöst wird; sodann wird durch Zusatz von Ton, der frei von Kalkerde ist, der Farbstoff gefällt, die Lösung durch Eiweiß geklärt und zur Kristallisation gebracht. Durch Umkristallisieren werden die Kristalle gereinigt. Das Kalziumtartrat kristallisiert zugleich mit aus und gibt den Weinsteinkristallen ein milchiges Aussehen.

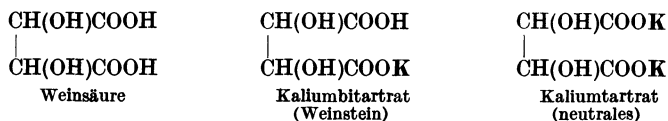
Der Weinstein des Arzneibuches, der möglichst kalkfrei sein soll, wird auf folgende Weise gewonnen. Eine kochende Weinsteinlösung wird mit stark verdünnter Salzsäure versetzt und während des Erkaltes durch ein Rührwerk in steter Bewegung gehalten, damit sich keine großen Weinsteinkristalle bilden können. Die Salzsäure löst den Kalk, der Weinstein setzt sich als Kristallmehl (Cremor Tartari) ab, das mit etwas Wasser abgewaschen und dann in Zentrifugen abgeschleudert wird. Die salzsäurehaltigen Mutterlaugen werden immer wieder angewendet, später wird die Weinsäure mit Kalkerde als Kalziumtartrat abgeschieden und dieses Salz schließlich auf Weinsäure verarbeitet.

**Eigenschaften.** Der fast kalkfreie Weinstein, Tartarus depuratus des Arzneibuches, ist ein weißes, kristallinisches, nicht hygroskopisches Pulver, geruchlos, von säuerlichem Geschmacke, löslich in 20 T. siedendem Wasser und in etwa 200 T. Wasser von 20°, unlöslich in Weingeist.

Beim Erhitzen verbreitet er Karamelgeruch und verkohlt schließlich unter Hinterlassung eines aus Kohle und Kaliumkarbonat bestehenden Rückstandes, der beim Auslaugen mit Wasser wegen der Hydrolyse des Kaliumkarbonates eine alkalisch reagierende Flüssigkeit liefert. Das Filtrat gibt mit überschüssiger Weinsäurelösung unter Aufbrausen einen kristallinischen Niederschlag von Kaliumbitartrat. Diese Identitätsreaktion auf Kalium ist im neuen Arzneibuch durch die Flammenfärbungsprobe ersetzt worden.

Alkalihydroxyde und Alkalikarbonate begünstigen die Auflösung des Weinstein in Wasser, indem sich dabei, je nach der Natur der angewendeten Agentien, neutrale Salze oder Doppelsalze der Weinsäure bilden.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist der Weinstein das saure Kaliumsalz der Weinsäure (Kaliumbitartrat):



In wässriger Lösung bilden sich die Ionen  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$  und  $[\text{CH(OH)COO}]_2^-$ ; wegen des Auftretens der  $\text{H}^+$ -Ionen reagiert die wässrige Lösung sauer.

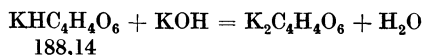
**Prüfung.** Der officinelle Weinstein soll 1. frei sein von Schwefelsäure und möglichst frei von Salzsäure; 2. frei von Schwermetallsalzen (Blei-, Kupfer- und Eisensalze); 3. fast frei von Kalziumtartrat; 4. frei von Ammoniumsalzen und frei von Arsenverbindungen.

Zur Prüfung auf Schwermetallsalze sollen zum Lösen des Weinstein 3 ccm (bisher 5 ccm) Ammoniakflüssigkeit verwendet werden; das Schwefelwasserstoffwasser wurde durch Natriumsulfidlösung ersetzt. Bei dieser Prüfung soll künftig durch das schwache Ansäuern mit verdünnter Essigsäure auch in saurer Lösung auf Schwermetallsalze geprüft werden. Die Prüfung auf Kalziumsalsalze wurde etwas modifiziert und diejenige auf Ammoniumsalsalze durch genaue Mengenangaben ergänzt. Die neu aufgenommene Prüfung auf Arsenverbindungen wird mit Natriumhypophosphitlösung durchgeführt. Der Zusatz von Bromwasser ist zur Oxydation der in den meisten Präparaten vorhandenen geringen Mengen schwefliger Säure nötig.

Ist Ammoniumbitartrat vorhanden, so macht daraus die stärkere Natronlauge Ammoniakgas frei, das am Geruch oder an der Bläuung von feuchtem, rotem Lackmuspapier erkannt werden kann.

**Gehaltsbestimmung.** Zum Neutralisieren der heißen Lösung von 2 g Weinstein in 100 ccm Wasser müssen mindestens 10,5 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 99 Prozent Weinstein entspricht.

Nach der Gleichung:



entsprechen:

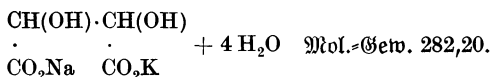
$$\begin{aligned} 1000 \text{ ccm N/1} - \text{KOH} &= 188,14 \text{ g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \\ 1 \text{ ,, N/1} - \text{KOH} &= 0,18814 \text{ g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \\ 10,5 \text{ ,, N/1} - \text{KOH} &= 1,9755 \text{ g KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6. \end{aligned}$$

Da für die Titration 2 g Weinstein verwendet werden, so entspricht das Ergebnis einem Gehalt des Präparates von  $1,9755 \cdot 50 = 98,77 =$  rund 99 Prozent  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

**Anwendung und Wirkung** siehe bei Kalium tartaricum.

## Tartarus natronatus — Kaliumnatriumtartrat.

Syn.: Sal polychrestum Seignetti. Seignettesalz. Rochellesalz.



Farblose, durchsichtige Säulen oder weißes, kristallinisches Pulver. Kaliumnatriumtartrat ist geruchlos und schmeckt milch salzig; es löst sich in etwa 1,4 Teilen Wasser.

Beim Erwärmen im siedenden Wasserbade schmilzt Kaliumnatriumtartrat zu einer farblosen Flüssigkeit; diese verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen unter Wasserverlust und Entwicklung des Karamelgeruchs in eine grauschwarze Masse, die mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier bläut und beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme gelb färbt.

Wird 1 g Kaliumnatriumtartrat in 10 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 5 ccm verdünnter Essigsäure geschüttelt, so scheidet sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus; die durch Abgießen vom Niederschlage getrennte und mit 1 Teil Wasser verdünnte Flüssigkeit darf nach Zusatz von 4 Tropfen Ammoniummolybdatlösung innerhalb 1 Minute nicht verändert werden (Kalziumsalze).

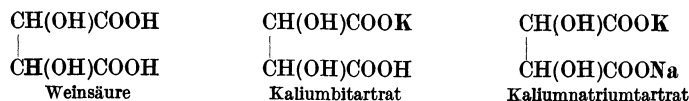
Die wässrige Lösung (1 + 19) darf durch 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung (Alkalikarbonate) nicht gerötet und nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) nicht verändert werden. Die wässrige Lösung (1 + 19) darf nach Zusatz von 1 ccm Salpetersäure durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert und durch Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens opalisierend getrübt werden. Nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure darf die wässrige Lösung (1 + 19) durch 0,5 ccm Kaliumferroxyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze). Beim Erwärmen von 1 g Kaliumnatriumtartrat mit 5 ccm Natronlauge darf sich kein Ammoniak entwickeln (Ammoniumsalze). Wird 1 g Kaliumnatriumtartrat in 2 ccm Salzsäure nach Zusatz von 2 Tropfen Bromwasser unter Erwärmen gelöst und dann mit 3 ccm Natriumhypophosphitlösung versetzt, so darf die Mischung nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

*Sachlich unverändert. Auch Seignettesalz in Pulverform ist nunmehr officinell. Die Reinheitsprüfungen wurden verbessert und Prüfungen auf Eisensalze und Arsenverbindungen neu aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Kaliumnatriumtartrat wurde im Jahre 1672 von Peter Seignette, Apotheker in Rochelle, zuerst dargestellt und von ihm als Geheimmittel verkauft. Geoffroi und Boulduc ent-

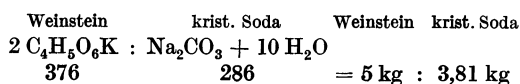
deckten, unabhängig voneinander, die Darstellung, die sie 1731 veröffentlichten; Scheele unterschied 1774 zuerst die Bestandteile dieses Doppelsalzes genauer.

**Darstellung.** Kaliumnatriumtartrat ist das Kalium-Natrium-Doppelsalz der Weinsäure. Es leitet sich von ihr dadurch ab, daß von den Wasserstoffatomen der beiden Karboxylgruppen der Weinsäure je eines durch Kalium und durch Natrium ersetzt ist. Man gewinnt das Kaliumnatriumtartrat durch Neutralisation des Weinstein (saures Kaliumtartrat) mittels Natriumkarbonat:



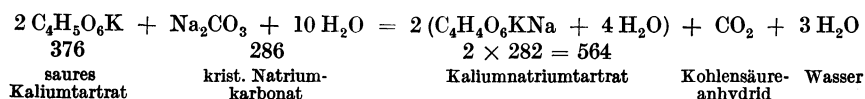
Die Darstellung des officinellen Präparates bietet bei Anwendung reiner Materialien keine Schwierigkeiten.

In einen geräumigen steinzeugenen Topf, nötigenfalls in einen zinnernen Kessel, bringt man 4 kg kristall. Natriumkarbonat in ganzen Kristallen, dazu 5 kg gepulverten gereinigten Weinstein und übergießt die Salze mit 25 Liter destill. Wasser. Man läßt einige Stunden stehen, stellt das Gefäß an einen warmen Ort, und rührt mit einem reinen Holzstabe öfter um. Unter allmählichem Entweichen von Kohlensäure geht die Reaktion langsam vor sich. Wenn die Kohlensäureentwicklung nachläßt, erhitzt man entweder im Sandbade bis zum Aufkochen oder im Dampfbade einige Stunden hindurch bis auf 80—90°, um die Kohlensäure möglichst zu beseitigen. Es wird von vornherein ein Überschuß an Natriumkarbonat angewendet, um die Ausscheidung des als Tartrat im Weinstein vorhandenen Kalziums als Karbonat zu bewirken. Da jedoch Kalziumkarbonat in Wasser mit freier Kohlensäure etwas löslich ist, so ist die Erhitzung zur Austreibung der Kohlensäure nicht zu umgehen.



Bei Verarbeitung reiner Substanzen würden 3,81 kg krist. Natriumkarbonat ausreichen, um mit 5 kg Kaliumbitartrat das Kaliumnatriumtartrat darzustellen. Nach dem Erhitzen stellt man die Flüssigkeit zum Absetzen des Kalziumkarbonates zwei Tage an einen kalten Ort, filtriert dann, dampft die klare Lösung in porzellanenen oder zinnernen Gefäßen so weit ein, bis ein Tropfen, auf eine kalte Glasplatte gebracht, kleine Kriställchen absondert, und stellt zur Kristallisation beiseite. Die Lösungen des Kaliumnatriumtartrates setzen beim Eindampfen kein Kristallhäutchen ab. Um schöne, große, ausgebildete Kristalle zu erlangen, treibt man die Konzentration nicht zu weit, sondern wiederholt sie mit den Mutterlaugen öfter. Enthält der Weinstein Eisenverunreinigungen, so leitet man in die letzte Mutterlauge Schwefelwasserstoff oder digeriert sie mit gereinigter tierischer Kohle. Die zuletzt anschließenden Kristalle sind stets etwas gefärbt. Aus der letzten Mutterlauge kann man den Weinstein auch durch Salzsäure ausfällen.

Der chemische Vorgang bei der Darstellung des Kaliumnatriumtartrates wird durch folgendes Schema erklärt:



Die theoretische Ausbeute beträgt (376 : 564 = 100 : 150) 150 T. Seignettesalz aus 100 T. Weinstein, wenn sich dieser im trockenen und reinen Zustande befand.

In den chemischen Fabriken verwendet man als Ausgangsmaterial rohen Weinstein oder das aus anderen Arbeiten als Nebenprodukt gesammelte Kalziumtartrat, das mittels Kaliumkarbonat zersetzt wird.

**Eigenschaften.** Das officinelle Kaliumnatriumtartrat bildet große, klare, farblose, rhombische (dem regulären Kristallsysteme angehörende), vielfach abgeflachte Kristalle oder ein weißes kristallinisches Pulver von mildsalzigem, bitterlichem, kühlendem Geschmacke. Kaliumnatriumtartrat ist an der Luft beständig und zeigt nur in der Wärme Neigung zum Verwittern. Spez. Gew. = 1,77. Beim Erwärmen (bei 38°) schmilzt es zuerst in seinem Kristallwasser. Bei weiterem Erhitzen verbreitet es Karamelgeruch; nach dem Glühen hinterläßt es einen aus Natrium- und Kaliumkarbonat bestehenden Rückstand, der wegen der Hydrolyse dieser Salze mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier bläut. Das kristallisierte Salz ist in etwa

1,4 T. kaltem und halb so viel heißem Wasser löslich, in Weingeist schwer löslich. Die wässrige Lösung ist gegen Phenolphthalein neutral, gegen Lackmus schwach alkalisch; Säuren fallen aus der wässrigen Lösung Weinstein aus. Beim längeren Liegen an der Luft verwittert es zum Teil, im gepulverten Zustande schneller und vollständiger. Völlig wasserfrei wird es bei 130°.

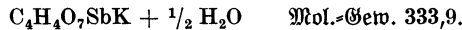
**Prüfung.** Da auch fremde Kristallsubstanzen (z. B. Alaun, Borax, Glaubersalz) den Kaliumnatriumtartratkristallen beigemischt sein können, so sind etwa 1 Dutzend Kristallbruchstücke zu mischen, zu zerreiben und in 9 T. Wasser zu lösen.

Seignettesalz soll fast frei sein von Kalziumtartrat, Chloriden und Eisensalzen, frei von Schwermetallsalzen, Arsenverbindungen, Sulfaten und Ammoniumverbindungen. Die einzelnen Prüfungen sind bei Tartarus depuratus erläutert worden. Hier sei bemerkt, daß das Verhalten der wässrigen Lösung gegenüber Phenolphthalein in eine Reinheitsprüfung zum Nachweis von Alkalikarbonaten verwandelt worden ist. Auf Schwermetallsalze wird mit Natriumsulfidlösung unter Zusatz von verdünnter Essigsäure geprüft. Zur Prüfung auf Sulfate und Chloride ist so viel Salpetersäure zuzusetzen, daß kein Weinstein ausfallen kann. Neu sind die Prüfungen auf Eisensalze und Arsenverbindungen.

**Aufbewahrung.** Das kristallisierte Kaliumnatriumtartrat wird in gläsernen oder porzellanenen Gefäßen aufbewahrt, in denen ein Verwittern des Salzes nicht leicht eintritt. Man hält es auch als Pulver vorrätig, denn es wird zuweilen in Pulvermischungen verordnet und ist ein Bestandteil des Pulvis aërophorus laxans. Das Pulver stellt man in der Weise dar, daß man die Kristalle in einem porzellanenen Mörser in ein grobes Pulver verwandelt, dieses auf Porzellantellern ausbreitet, bei einer Temperatur, die 25° C nicht erreicht, einen Tag (14—15 Stunden) austrocknen läßt und dann zu einem feinen Pulver zerreibt. Es soll nur das den Kristallen mechanisch adhärierende Wasser verdunstet werden. Eine Temperatur von 30° kann die Kristalle schon verflüssigen.

## Tartarus stibiatus — Brechweinstein.

Syn.: Tartarus emeticus.



Gehalt mindestens 99,5 Prozent.

Weiße, allmählich verwitternde Kristalle oder weißes, kristallinisches Pulver. Brechweinstein schmeckt widerlich süßlich; er verkohlt beim Erhitzen, löst sich in etwa 17 Teilen Wasser von 20° und in etwa 3 Teilen siedendem Wasser; in Weingeist ist er unlöslich.

Die wässrige Lösung rötet Lakmuspapier schwach und gibt mit Kalkwasser einen weißen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag und nach dem Versetzen mit Salzsäure mit Natriumsulfidlösung einen orangeroten Niederschlag.

Die Lösung von 1 g Brechweinstein in 2 ccm Salzsäure darf nach Zusatz von 4 ccm Natriumhypophosphitlösung und viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

**Gehaltsbestimmung.** Etwa 0,5 g Brechweinstein werden genau gewogen und mit 0,5 g Weinsäure in etwa 100 ccm Wasser gelöst. Die Lösung muß nach Zusatz von 5 g Natriumbicarbonat und 5 ccm Stärkelösung für je 0,5 g Brechweinstein mindestens 29,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung bis zur Blaufärbung verbrauchen, was einem Mindestgehalte von 99,5 Prozent Brechweinstein entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung = 0,016695 g Brechweinstein, Stärkelösung als Indikator).

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,1 g. Größte Tagesgabe 0,3 g.**

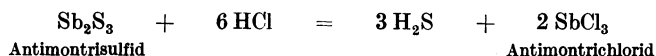
In den Anforderungen sachlich unverändert.

**Geschichtliches.** Der Brechweinstein war schon seit dem 16. Jahrhundert bekannt, jedoch wurde er 1631 durch Hadrian von Mynsicht, einem Arzt zu Schwerin in Mecklenburg, bekannter, der die Darstellung aus *Crocus metallorum* und Weinstein in einem von ihm veröffentlichten *Thesaurus chemicomedicus* angab. Glauber beschrieb 1648 seine Darstellung aus *Vitrum Antimonii* oder *Flores Antimonii* und Weinstein. Das Verfahren der Darstellung, das heute befolgt wird, beruht auf den Angaben und Erfahrungen von Lossonne (1786) und Buchholz (1806).

**Darstellung.** Die Darstellung des Brechweinsteins im pharmazeutischen Laboratorium ist eine lehrreiche Arbeit, wenn man sich das dazu notwendige Antimontrioxyd selbst darstellt. Man verfährt alsdann wie folgt:

Man wägt in einem geräumigen Kolben 4 T. rohe konz. Salzsäure (von 1,16 spez. Gewicht) und trägt 1 T. gepulvertes schwarzes Antimontrisulfid ein. Man schüttelt gut um, bedeckt den Kolben lose mit einem Glasrichter und erhitzt nun im Freien oder unter einem guten Ab-

zuge im Sandbade anfangs gelinde, später etwas stärker. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff wird das Antimontrisulfid zu Antimontrichlorid gelöst:

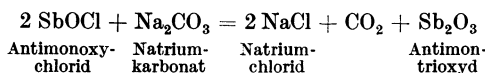


Ist nahezu alles in Lösung gegangen, so läßt man erkalten und gießt die Lösung in eine Flasche klar ab. Den Kolben beschickt man mit neuen Mengen Salzsäure und schwarzem Antimontrisulfid und stellt so eine neue Menge Antimontrichlorid dar. Die erhaltenen Lösungen werden vereinigt, gut absetzen gelassen und gegebenenfalls durch Glaswolle filtriert. Die erzeugte Antimontrichloridlösung enthält einen ziemlichen Überschuß von Salzsäure, ferner Arsentrichlorid. Um sie davon zu befreien, bringt man die Antimontrichloridlösung in eine tubulierte Retorte und destilliert nun aus dem Sandbade. Es geht zuerst Salzsäure, hierauf das ebenfalls leicht flüchtige Arsentrichlorid über. Man destilliert so lange, bis das schwerer flüchtige Antimontrichlorid überzugehen beginnt, was man daran erkennt, daß einige Tropfen des Destillates beim Einfallen in Wasser eine Trübung verursachen. Sobald dies der Fall ist, bricht man die Destillation ab.

Den aus Antimontrichlorid (Liquor Stibii chlorati) bestehenden Destillationsrückstand trägt man unter Umrühren in die 20fache Menge heißen Wassers ein. Es bildet sich ein weißer, aus Antimonoxychlorid (Algothpulver)<sup>1)</sup> bestehender Niederschlag:



Man läßt das Antimonoxychlorid absitzen, gießt das überstehende saure Wasser ab und wäscht den Niederschlag noch 2—3 mal mit lauwarmem Wasser aus. Darauf wird der Niederschlag in eine Porzellanschale gebracht und unter Erwärmen im Dampfbade mit so viel einer heißen Lösung von Natriumkarbonat versetzt, daß schließlich die Mischung alkalisch reagiert. Es entweicht hierbei Kohlendioxyd, und das Antimonoxychlorid geht in Antimontrioxyd über:



Man wäscht das als schwer löslicher weißer Niederschlag vorhandene Antimontrioxyd in der nämlichen Schale wiederholt mit Wasser aus und trocknet es schließlich durch Erhitzen im Wasserbade.

Durch die Destillation, die Fällung mit Wasser und die nachfolgende Behandlung mit Natriumkarbonat werden alle dem Antimontrioxyd etwa beigemengten Arsenverbindungen entfernt. — Um einen arsenfreien Brechweinstein zu erzielen, ist es unbedingt notwendig, arsenfreies Antimontrioxyd anzuwenden, da das Kaliumbitartrat sich mit arseniger Säure zu einer dem Brechweinstein analog zusammengesetzten Verbindung vereinigt, die durch Kristallisation nicht von dem Brechweinstein getrennt werden kann.

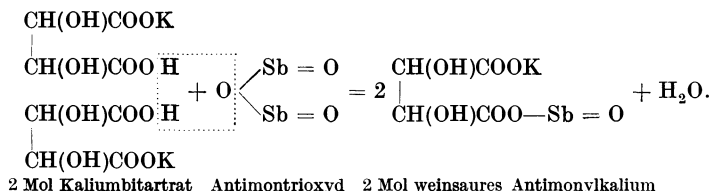
Das auf diese Weise gewonnene Antimontrioxyd dient zur weiteren Verarbeitung auf Brechweinstein. Natürlich kann man das Antimontrioxyd auch käuflich beziehen.

Man erwärmt in einer Porzellanschale 60 T. destilliertes Wasser bis nahe zum Sieden und trägt unter fortwährendem Umrühren mit einem Porzellanspatel allmählich eine innige Mischung aus 5 T. Antimontrioxyd und 6 T. kalkfreiem, gereinigtem Weinstein allmählich ein. Die Auflösung geht ziemlich rasch vor sich. Nachdem die ganze Mischung eingetragen, wird mit dem Erwärmen und Umrühren, unter zeitweiligem Ersatze des verdunsteten Wassers durch heißes Wasser, noch einige Zeit fortgeföhren und dann die Flüssigkeit heiß filtriert. Man gebraucht hierbei die Vorsicht, den Trichter vorher zu erwärmen und auch die zur Aufnahme des Filtrates bestimmte Flasche in warmes Wasser zu stellen, damit sich während der Filtration keine Kristalle abscheiden. Nachdem Schale und Filter mit heißem Wasser nachgewaschen sind, dampft man das Filtrat bis zur Bildung einer Salzhaut (bis auf etwa 40 T.) ein und stellt dann zur Kristallisation an einen kühlen Ort. Die ausgeschiedenen Kristalle werden in einem Trichter mit wenig kaltem dest. Wasser abgewaschen und zwischen Filtrierpapier bei sehr gelinder Wärme getrocknet. Die Mutterlaugen liefern durch Eindampfen weitere Mengen von Kristallen.

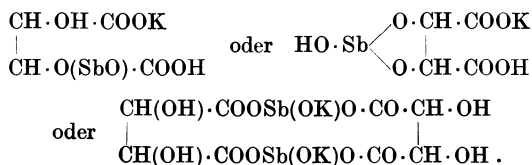
**Chemie.** Die Bildung des Brechweinsteins dachte man sich früher einfach so, daß von den beiden Wasserstoffatomen der Karboxylgruppen der Weinsäure das eine durch Kalium,

<sup>1)</sup> Genau genommen hat das Algothpulver die Zusammensetzung  $2 \text{SbOCl} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ .

das andere durch den Antimonyl-Rest  $\text{SbO}$  ersetzt sei (Bildung von „weinsaurem Antimonyl-Kalium“):



Gegen diese Formel sprechen aber verschiedene Tatsachen, vor allem die saure Reaktion der Brechweinsteinlösungen, die darauf hinweist, daß noch eine freie Karboxylgruppe vorhanden ist, damit sich  $\text{H}^+$ -Ionen bilden können. Man hat deshalb versucht, andere Strukturformeln aufzustellen, von denen folgende erwähnt seien:

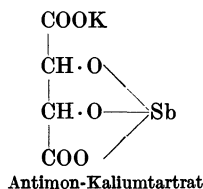


Da die Strukturformel noch nicht sicher ist, hat das Arzneibuch vermieden, eine solche aufzunehmen.

**Pulverung.** Der Brechweinstein wird als ein sehr feines Pulver vorrätig gehalten. Das Pulvern größerer Mengen, das nur in steinernen oder porzellanenen Mörsern vorgenommen werden darf, ist eine sehr beschwerliche Arbeit. Sie kann umgangen werden, wenn man das Salz aus seiner Lösung mittels Weingeistes fällt. 2 T. des kristallisierten Salzes löst man in 5–6 T. kochendem destillierten Wasser und gießt die heiße (wenn nötig filtrierte) Lösung unter Umrühren in 5 T. Weingeist. Unter andauerndem Umrühren läßt man erkalten, bringt den weißen Salzbrei in ein leinenes Kolatorium, preßt ihn sanft aus und trocknet ihn, auf Fließpapier ausgebreitet und vor Staub geschützt, an einem lauwarmen Orte. Aus der Flüssigkeit sammelt man den Weingeist im Dunstsammler oder durch Destillation. Der Destillationsrückstand ist giftig und daher an einem Orte zu beseitigen, wo er Menschen und Tiere nicht schädigen kann, aber nicht in Gruben der Aborte. Der durch Weingeist gefällte Brechweinstein bildet mikroskopische, rhombische Tafeln und Säulen und ist für das unbewaffnete Auge ein lockeres, schneeweißes Kristallmehl. Da  $\frac{5}{6}$  des Weingeistes wiedergewonnen werden und in der Fällungsflüssigkeit nur unbedeutende Mengen Brechweinstein verbleiben, deren Sammlung sich nicht lohnt, da ferner das oben erwähnte Salz aus arseniger Säure und Weinstein in verdünntem Weingeist löslicher ist als der Brechweinstein, so ist die Fällung durch Weingeist ganz besonders zu empfehlen.

**Eigenschaften.** Kristallisierter Brechweinstein oder weinsaures Antimonyl-Kalium bildet kleine, farblose, wasserhelle, nach einiger Zeit trübe und mürbe werdende, rhombische Oktaeder, gepulvert ein weißes Pulver, aus Kristallbruchstücken bestehend, mit Weingeist niedergeschlagen ein lockeres, schneeweißes Pulver, das aus mikroskopischen, oktaedrischen Kristallen besteht. Der Geschmack ist etwas süß, später ekelhaft metallisch. Der Brechweinstein löst sich in etwa 3 T. kochendem Wasser und in etwa 17 T. Wasser von  $20^\circ$ ; in Weingeist ist er unlöslich. Die Lösung reagiert sauer und läßt sich nicht lange ohne Zersetzung aufbewahren.

Von ihrem  $\frac{1}{2}$  Mol Kristallwasser verlieren die Kristalle einen Teil schon beim Liegen an trockener Luft, indem sie dabei undurchsichtig werden. Bei  $100^\circ$  wird das gesamte Kristallwasser abgegeben, es hinterbleibt wasserfreier Brechweinstein  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{SbO})\text{K}$ . Dieser gibt bei  $200^\circ$  nochmals intramolekular Wasser ab unter Bildung von Antimon-Kaliumtartrat:





Dieses Antimon-Kaliumtartrat geht beim Auflösen in Wasser wieder in Brechweinstein über.

Höher erhitzt, wird der Brechweinstein völlig zersetzt; unter Funkensprühen bilden sich brenzlige Produkte und weiße Dämpfe von Antimonoxyd. Beim Glühen im geschlossenen Gefäß hinterbleibt eine pyrophorische, kohlige Masse, in der eine Legierung von Antimon mit Kalium enthalten sein dürfte.

In der wässrigen Lösung des Brechweinsteins erzeugen Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure Niederschläge von antimioniger Säure  $H_3SbO_3$ , die sich in einem Überschuß der genannten Säuren, auch in Weinsäure, wieder auflöst. Arsensäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Gerbsäure scheiden Niederschläge von nicht näher bekannter Zusammensetzung aus, die im Überschusse dieser Säuren nicht löslich sind. Essigsäure, Weinsäure und Arsenigsäure bewirken dagegen keine Fällung.

Kalium- und Natriumhydroxyd sowie Ammoniakflüssigkeit und Alkalikarbonate fallen aus der wässrigen Lösung weißes Antimonoxyd  $Sb_2O_3$ , das in einem Überschuß von Kalium- und Natriumhydroxyd (nicht aber von Ammoniak und Alkalikarbonaten) löslich ist. Ebenso werden Fällungen von Antimontrioxyd hervorgerufen durch Kalkwasser und Barytwasser.

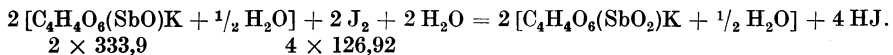
Die wässrige Lösung des Brechweinsteins wird durch Schwefelwasserstoff nur gelb gefärbt; wurde sie vorher mit einer Mineralsäure (HCl) angesäuert, so fällt Schwefelwasserstoff orangefarbenes Antimontrisulfid  $Sb_2S_3$ .

**Prüfung.** Das Arzneibuch schreibt nur eine einzige Prüfung und zwar die auf Arsenverbindungen vor, das den Brechweinstein regelmäßig begleitet und nur schwer zu entfernen ist. — Sehr wichtig ist für die Reinheitsprüfung die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser, weil sich dadurch eine Beimengung von Weinsäure-Brechweinstein (saurer Brechweinstein)  $C_4H_4O_6(SbO)K + C_4H_6O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$  leicht nachweisen läßt.

**Gehaltsbestimmung.** Das Antimonoxyd  $Sb_2O_3$  verhält sich gegenüber dem Jod in alkalischer Lösung genau wie arsenige Säure, d. h. es wird nach der Gleichung



zu Antimonpentoxyd oxydiert. Bei dieser Bestimmung ist es unbedingt erforderlich, daß sie in einer Flüssigkeit erfolgt, die einen Überschuß an Alkalibikarbonat enthält, weil sonst freier Jodwasserstoff auf Antimonpentoxyd im Sinne der Gleichung von rechts nach links wirkt, die Reaktion also nicht zu Ende, sondern nur bis zu einem Gleichgewicht verlaufen würde. Die Zugabe der Weinsäure erfolgt, um die Ausscheidung eines Antimonniederschlags mit Sicherheit zu verhindern. Die Einwirkung des Jods auf den Brechweinstein erfolgt unter diesen Umständen nach der Gleichung:



Es entsprechen demnach:

4 Grammäquivalente Jod . . . . . = 1 Gramm  $Sb_2O_3$  = 2 Gramm Brechweinstein,  
 4000 cem  $n_{10}$ -Jodlösung . . . . . = 667,8 g Brechweinstein.

Folglich:

1 cem  $n_{10}$ -Jodlösung . . . . . = 0,016695 g Brechweinstein,  
 29,8 cem  $n_{10}$ -Jodlösung . . . . . = 0,4975 g Brechweinstein.

Somit sollen 0,5 g Brechweinstein einen Gehalt aufweisen von 0,4975 g Kaliumantimonyltartrat, entsprechend 99,5 Prozent.

Häufig erhält man bei dieser Gehaltsbestimmung einen zu hohen Wert, der noch um ein geringes über den theoretisch möglichen Wert von 100 Prozent hinausgeht. Dies liegt am teilweisen Entweichen des Kristallwassers.

Bei dem Zusatz der Jodlösung trübt sich die Flüssigkeit bisweilen; diese Trübung besteht aus ausgeschiedener Antimonsäure  $HSbO_3$  und ist auf das Ergebnis ohne Einfluß.

**Aufbewahrung.** Wegen seiner giftigen Eigenschaften bewahre man den Brechweinstein vorsichtig und, da er in trockener warmer Luft Wasser abgibt, in gut verstopften Gefäßen auf.

**Anwendung.** Brechweinstein wird in kleinen Dosen als Auswurf beförderndes Mittel, in größeren als Emetikum gebraucht (in beiden Richtungen ist Antimon das allein Wirksame); das Erbrechen wird reflektorisch durch Reizung der Magenschleimhaut erzeugt. Für die zweite Indikation wird Brechweinstein meist mit Ipekakuanhainfus verordnet.

Das Unguentum Tartari stibiati wird zur Erzeugung eines pustulösen Exanthems (ableitende, derivierende Behandlung) gebraucht; jetzt nur noch selten.

In der Tierheilkunde wird Brechweinstein noch viel verordnet. Man benutzt es als Expektorans, Laxans, Ruminatorium, Brechmittel, Band- und Spulwurmmittel (bei Pferden 10—15 g am Tage), Antipyretikum (früher als solches auch in der Humanmedizin gebraucht) und äußerlich zu „scharfen“ Einreibungen.

## Tela depurata — Verbandmull.

Aus Baumwolle hergestelltes Gewebe, das hinsichtlich seiner Reinheit den an gereinigte Baumwolle gestellten Anforderungen genügen muß.

Wenn etwas anderes nicht vorgeschrieben ist, muß Verbandmull eine Breite von 100 cm und ein Gewicht von wenigstens 30 g für je 1 qm haben sowie in 1 qcm in Kette und Schuß zusammen mindestens 24 Fäden enthalten.

*Sachlich unverändert.*

Der zu Verbandzwecken bestimmte Mull darf nicht aus den gewöhnlichen Geschäften, sondern er muß aus Verbandstoffabriken bezogen werden, damit er frei von Schlichte, Appretur und anderen Unreinigkeiten ist. Ein mit Stärke appretierter Mull färbt sich z. B. mit Jodoform allmählich blau. Die Prüfung erfolgt wie unter *Gossypium* angegeben.

Die Zahl der Fäden im Quadratzentimeter bezieht sich auf die Summe der Fäden in den zwei Dimensionen.

## Terebinthina — Terpentin.

Syn.: Terebinthina communis.

Balsame verschiedener Pinus-Arten. Terpentin enthält 70 bis 85 Prozent Harz und 30 bis 15 Prozent Terpentinöl.

Terpentin ist dickflüssig, riecht eigenartig und schmeckt bitter. Die im Terpentin meist vorhandenen, kristallinischen Ausscheidungen schmelzen im Wasserbade; Terpentin ist dann gelblichbraun und fast klar, trübt sich jedoch beim Erkalten wieder. Mit 5 Teilen Weingeist gibt Terpentin eine klare Lösung, die mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier rötet.

10 g Terpentin werden mit Wasserdampf destilliert, bis etwa 250 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird nach Zusatz von 50 g Natriumchlorid dreimal mit je 25 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden durch ein trockenes Filter in ein vorher gewogenes Kölbchen filtriert und durch Destillation vom Petroläther befreit. Das Gewicht des zurückbleibenden, völlig farblosen Oles muß mindestens 1,5 g betragen.

*Neu aufgenommen wurde eine Bestimmung des Terpentins.*

**Geschichtliches.** Der Terpentin der Alten war meistens Lärchenterpentin. Dieser findet sich bei Dioskorides, Plinius und Galen erwähnt. Der Name Terebinthina bezog sich ursprünglich auf das Harz der *Pistacia terebinthus* L., den Chios-Terpentin, von dem er auf die Harzsäfte der Koniferen übertragen wurde.

**Abstammung und Gewinnung.** Von den beiden Typen des Terpentins, dem gemeinen und dem feinen, hat das Arzneibuch den ersten aufgenommen.

Für die Gewinnung officinellen Terpentins kommen hauptsächlich folgende Koniferen in Betracht:

1. *Pinus pinaster* Solander (Syn. *P. maritima* Poiret), die Seestrandskiefer. Sie bewohnt die westlichen Küsten des Mittelmeers und die südwestlichen Frankreichs, wo sie in dem Departement des Landes zwischen Bayonne und Bordeaux ausgebeutet wird.

2. *Pinus laricio* Poiret, besonders die Form: *austriaca* Endl., die Schwarzkiefer. Sie zieht sich von Südspeanien bis zum Pontus und von Sizilien bis nach Niederösterreich, wo sie insbesondere ausgebeutet wird.

3. *Pinus silvestris* L., die Föhre, Kiefer. Durch fast ganz Europa und Nordasien verbreitet, dient sie in Deutschland und Rußland zur Gewinnung von Terpentin.

4. *Pinus australis* Michx. (Syn. *P. palustris* Michx.), die Besenkiefer, Pitch- oder Broom-Pine, von Virginien bis Florida, und *P. taeda* L., die Weihrauchkiefer, Loblotly Pine, von Florida bis Nordkarolina, liefern amerikanischen Terpentin, von dem der größte Teil dort auf Öl verarbeitet wird.

Die feineren nicht officinellen Sorten sind:

1. Venetianischer Terpentin von *Larix decidua* Mill., der Lärche, in Südtirol gewonnen.
2. Straßburger Terpentin, *Terebinthina argentoratensis*, in den Vogesen und dem Schwarzwald von *Abies alba* Mill., der Edeltanne, gewonnen.
3. Ungarischer Terpentin von *Pinus montana* Mill., der Zwergkiefer, Latsche.
4. Karpathischer Terpentin, sogenannter Zedrobalsam, von *Pinus cembra* L., der Arve, Zirbelkiefer.
5. Kanadabalsam von *Abies balsamea* (L.) Mill., im östlichen Nordamerika.
6. Chios- oder Zyprischer Terpentin stammt von *Pistacia terebinthus* L.

Der Terpentin, vom Arzneibuch als Balsam bezeichnet, gehört zu den Pflanzensekreten.

Über seine Entstehung sind wir jetzt genügend unterrichtet. Die teilweise sehr ansehnlichen Sekretbehälter, die in der Rinde und in den Markstrahlen des Holzes verlaufen, sind schizogen angelegt, wobei das Sekret durch Umwandlung der von Tschirch als resinogene Schicht bezeichneten Schleimmembran entsteht. Aus ihnen tritt bei einer Verwundung jedoch nur wenig Harz aus. Dieses entsteht in der Hauptmenge in „Harzgallen“, die sich erst nach erfolgter Verletzung des Baumes bilden. Aus den Wunden der Bäume fließt jahrelang Harzsaft aus.

**Gewinnung.** Ein freiwilliges Austreten des Terpentins findet nicht statt; auch die scheinbar von selbst austretenden geringen Mengen haben ihren Weg nach außen infolge einer Verletzung gefunden.

In den Departements des Landes in Südfrankreich wird die Gewinnung systematisch getrieben. Man entfernt zur Lüftung der Anpflanzungen die jüngeren Bäume durch Abhauen, und auch ältere werden so weit entfernt, daß die Bäume 2 m voneinander stehen. Man erreicht dieses durch Anhauen an zwei Seiten, wodurch der Balsam austritt und die Pflanze in 4 bis 5 Jahren zum Absterben kommt.

Die übrigbleibenden, etwa 30 Jahre alten Bäume, sogenannte Pins de place, werden nun regelrecht bearbeitet. Man macht unten am Stamm eine Anzahl senkrechter Einschnitte, aus denen der Terpentin austritt und in angehängten Töpfen aufgefangen wird. Nach einer Reihe von Jahren, wenn die Wunden vernarbt sind, wiederholt man die Operation und kann dies noch mehrfach wiederholen.

In Karolina, Florida, Georgia usw. bohrte man früher alle Bäume über 12 Zoll Durchmesser an und erweiterte nach und nach die Wunde. Da aber dann der Baum in 4—5 Jahren abstirbt, während nach dem französischen Verfahren bei gehöriger Schonung der Baum sehr viel länger gebraucht werden kann und jetzt in Nordamerika die Wälder auch schon recht spärlich zu werden beginnen, hat man auch dort angefangen, die Bäume vernünftiger auszubenten.

In Österreich macht man ringförmige Einschnitte und nimmt Rinde und Splint oberhalb derselben ab. Der Saft fließt nun in diese Rinne und wird alle 2 Wochen ausgeschöpft. Hiermit fährt man bis zu 18 Jahren fort. Ein Baum liefert etwa 2 kg jährlich, während die französische Methode an alten Stämmen 30—40 kg im Jahre ergibt.

**Handelsware.** Der in Deutschland verbrauchte Terpentin ist teils inländisches Erzeugnis, z. B. aus Thüringen, sodann französische, österreichische, russische und finnische Ware. Nach Vogl produzierte Österreich vor dem Kriege jährlich 12 Millionen Kilo. Wesentlich größere Mengen erzeugt das südliche Nordamerika, wo *Pinus australis* etwa 100000 Quadratmeilen bedeckt. Im amerikanischen Handel unterscheidet man den zuerst gewonnenen Terpentin als „virgin dip“ von dem am Stamm erhärteten als „Sirope“ oder „Gum Thus“.

**Eigenschaften.** Der Beschreibung des Arzneibuches ist noch hinzuzufügen, daß der Terpentin sich in der Ruhe im Laufe der Zeit in eine obere helle oder dunkelgelbe und eine untere weißliche, körnige Schicht trennt. Diese besteht beim dunklen Terpentin aus den mikroskopischen, wetzsteinförmigen Kristallen der Abietinsäure (siehe Bestandteile). Im allgemeinen sieht er Honig am ähnlichsten.

Beim französischen Terpentin fluoresziert die obere Schicht etwas und die untere besteht aus Pimarsäure (siehe Bestandteile).

Terpentin ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol, Azeton, Eisessig, Chloroform und Terpentinöl. Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther lösen ihn nicht ganz.

**Bestandteile.** Terpentin ist eine unvollständige Lösung von Harz in Terpentinöl, dessen Menge schwankt. Nach dem Arzneibuch sollen 30—15 Prozent Öl vorhanden sein. Deutscher Terpentin enthält etwa 32, französischer 25, amerikanischer 17 Prozent.

Der harzige Bestandteil, das Kolophonium, besteht aus Säuren und ihren Anhydriden. Im deutschen, österreichischen und amerikanischen Terpentin ist dies die Abietinsäure, der von einigen Autoren die Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  zugeschrieben wird, während andere  $C_{20}H_{30}O_2$  angeben. Sie bildet Blättchen oder trikline Kristalle.

Im französischen Terpentin besteht das Harz im wesentlichen aus Pimarsäure  $C_{20}H_{30}O_2$ .

Bei der Pimarsäure unterscheidet man zwischen Rechts- und Links-Pimarsäure, von der Abietinsäure werden drei als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Säure bezeichnete Varietäten unterschieden. Ob die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Sylvinsäure und die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pininsäure Isomere der Abietin- bzw. Pimarsäure oder Umwandlungsprodukte sind, steht noch nicht fest.

Neben diesen Bestandteilen wurden 5—10 Prozent Wasser und ein Bitterstoff gefunden, der in wässriger Lösung mit Eisenchlorid, Gerbsäure und neutralem Bleiazetat Niederschläge gibt.

Eine paraffinartige Substanz ist zu 0,5—2 Prozent gefunden worden. Säurezahl 110,02 bis 140,93, Esterzahl 2,80—8,40, Verseifungszahl 113,87—149,33, Jodzahl 186,16 (E. Dieterich).

**Verwechslungen.** Solche sind nur mit den erwähnten feinen Terpentinarten möglich. Diese unterscheiden sich aber leicht durch ihre Klarheit, die nur selten etwas getrübt ist, jedenfalls zeigen sie nie die körnigen Abscheidungen von Harzsäuren. Der Geruch ist balsamisch, während gemeine Sorten zwar auch einen starken, aber nicht aromatischen Geruch haben.

**Verfälschungen.** Hager führt Gemische von Harz, Terpentinöl und Wasser an. Diese scheiden Wasser ab und haben keinen körnigen Bodensatz. Zusätze feiner Terpentinarten sind durch den höheren Preis ausgeschlossen.

In der letzten Zeit hat infolge der hohen Terpentinölpreise die Herstellung von künstlichen Terpentinarten, die im Sinne des Arzneibuchs als eine Fälschung angesehen werden muß, sehr zugenommen, so daß es bisweilen schwierig sein dürfte, vorschriftsmäßige Arzneibuchware zu erhalten. Die künstlichen Terpentine sind Lösungen von Kolophonium in Harzöl, das durch trockene Destillation des Kolophoniums gewonnen wird. Der einwandfreie Nachweis gefälschter Terpentine ist schwierig (vgl. Peters, Ph. Zentralhalle 1911, S. 1).

Ob der von dem Arzneibuch verlangte Gehalt an Terpentinöl vorhanden ist, wird durch das vorgeschriebene Abdestillieren mit Wasser festgestellt.

Der meiste Terpentin des Handels ist sehr eingetrocknet und wird oft das Minimum von 15 Prozent Öl nicht enthalten. Hartwich erhielt aus einem  $\frac{1}{2}$  Jahr lang im Keller lagernden Terpentin aus 100,0 g 14 ccm Öl = 11,9 g.

**Anwendung.** Terpentin wird innerlich nicht mehr verwendet, äußerlich nur als Pflaster, Liniement oder Salbe als Hautreizmittel oder auch als sogenannte Zugpflaster. — Siehe auch bei *Oleum Terebinthinae*.

## Terpinum hydratum — Terpinhydrat.



Farblose, glänzende, rhombische Kristalle. Terpinhydrat ist fast geruchlos, schmeckt schwach würzig und etwas bitter. Terpinhydrat löst sich in etwa 10 Teilen Weingeist von 20°, in 2 Teilen siedendem Weingeist, in 32 Teilen siedendem Wasser und in 1 Teil siedender Essigsäure. In kaltem Wasser, Äther oder Chloroform ist es schwer löslich. Terpinhydrat sublimesiert beim Erhitzen in feinen Nadeln und verbrennt mit leuchtender Flamme.

Terpinhydrat schmilzt bei 116° unter Entwicklung von Dampfbläschen. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wird das Bad vor dem Hineinbringen des Schmelzpunktröhrchens auf etwa 110° erwärmt und nach dem Hineinbringen mit so großer Flamme weiter erhitzt, daß zur Steigerung der Temperatur um je 1° höchstens 15 bis 20 Sekunden erforderlich sind.

Terpinhydrat wird von Schwefelsäure mit orangegelber Färbung aufgenommen. Erhitzt man die Lösung von 0,2 g Terpinhydrat in 10 ccm heißem Wasser nach Zusatz von 2 bis 3 ccm verdünnter Schwefelsäure, so trübt sie sich unter Entwicklung eines stark würzigen Geruchs.

Wird 1 g zerriebenes Terpinhydrat mit 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, so darf die wässrige Flüssigkeit Lackmuspapier nicht verändern.

0,2 g Terpinhydrat dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

*Die Formel sowie die Angaben über Geruch und Löslichkeit sind geändert. Die Anweisung zur Bestimmung des Schmelzpunktes ist neu aufgenommen.*

**Geschichtliches.** Geoffroy beobachtete 1728 das Auftreten von Kristallen in altem Terpentinöl. Blanchet und Sell, sowie Dumas und Péligot stellten später fest, daß diese kristalli-

nische Substanz, die auch in altem Kardamomen- und Basilikumöl aufgefunden worden war, „ein Hydrat des Terpeninöles“ sei. Im Jahre 1839 bemerkte Martfeld, Provisor der Apotheke in Otterberg bei Bremen, in einem Gemisch von Terpeninöl, Alkohol und Salpetersäure die Bildung von Kristallen, die er zur Untersuchung an Wiggers sandte. Dieser identifizierte sie als Terpinhydrat und gab die erste Methode zur Darstellung dieses Stoffes an. Durch die Untersuchungen von Wallach, Tiemann und Schmidt wurde seine Konstitution aufgeklärt.

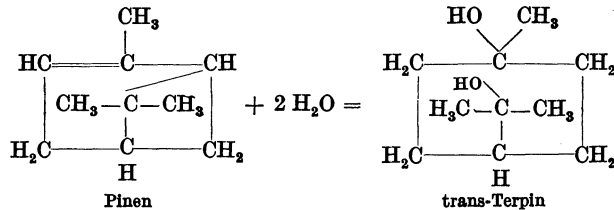
**Darstellung.** Zur Gewinnung des Terpinhydrats setzt man Terpeninöl in flachen Schalen (Porzellantellern) mit verdünntem Alkohol unter Zusatz einer Mineralsäure (gewöhnlich Salpetersäure) der Einwirkung der Luft aus. Nach Wiggers verwendet man auf 8 T. Terpeninöl 2 T. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,25—1,3 und 1 T. Alkohol von 80 Prozent. Deville nahm auf 4 Liter Terpeninöl 3 Liter Alkohol von 95 Prozent und 1 Liter käufliche Salpetersäure. Hempel fand als vorteilhafteste Mischung 8 T. Terpeninöl, 2 T. Alkohol und 2 T. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,255. Man kann diese Vorschriften auch dahin abändern, daß man, an Stelle der Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure nimmt.

Die Bildung des Terpinhydrats ist von mancherlei Umständen abhängig. Nicht selten treten die ersten Kristalle schon nach einigen Tagen auf, häufig vergehen aber auch mehrere Wochen, die Temperatur ist hierbei von großem Einfluß. Stehen die Schalen zu warm, so tritt leicht Braunfärbung und Verharzung des Reaktionsgemisches ein. In der Kälte geht hinwiederum die Terpinhydratbildung nur langsam vor sich. Am geeignetsten ist daher eine Mitteltemperatur von 20—30°. Nimmt die Menge der Kristalle nicht mehr zu, so preßt man ab und neutralisiert die Mutterlauge mit Alkali, worauf sich noch eine ziemlich beträchtliche Quantität Terpinhydrat abscheidet. Zur Reinigung kristallisiert man das Rohprodukt zweckmäßig einmal aus Eisessig und mehrmals aus 95prozentigem Alkohol um.

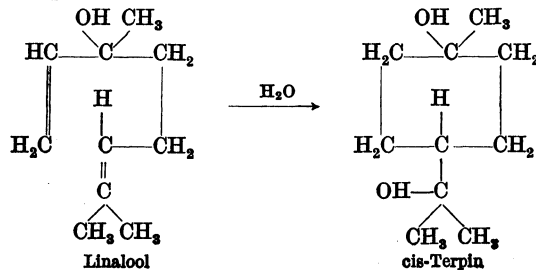
Rascher geht die Terpinhydratbildung vor sich, wenn man das Chlorhydrat des Dipentens (inaktives Limonen),  $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$ , in Alkohol löst, Wasser zusetzt und das Gemisch in flachen Schalen stehen läßt.

Die technische Gewinnung des Terpinhydrats vollzieht sich in der Weise, daß man amerikanisches Terpeninöl in einem mit Blei ausgekleideten und mit Rührwerk versehenen Holzbottich mit Holzspänen, am besten solchen von Nadelholz, innig mengt. Dann läßt man mehrere Stunden bedeckt stehen. Nun wird erwärmte Schwefelsäure von 25 Prozent hinzugerührt, wieder möglichst gut bedeckt und das ganze 10—14 Tage lang stehen gelassen, wobei die Temperatur nicht unter 25—30° sinken soll. Nach dieser Zeit ist der Inhalt des Bottichs zu einer festen Masse erstarrt, die zerkleinert und der Wasserdampfdestillation unterworfen wird. Dabei gehen unverändertes Terpeninöl und Terpinen über, während das Terpinhydrat in der sauren Masse zurückbleibt. Es wird durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gelöst und kristallisiert nach dem Filtrieren aus dem Filtrat aus.

**Bildung.** Die Bildung von Terpinhydrat aus Terpeninöl beruht auf dem Übergang von Pinen in Terpin durch Wasseraufnahme.



Das dabei entstehende trans-Terpin ist jedoch nicht direkt zur Hydratbildung befähigt, vielmehr wird diese Eigenschaft nur dem cis-Terpin zugeschrieben, das als Zwischenprodukt bei der Bildung von Terpinhydrat aus Linalool anzusehen sein dürfte.

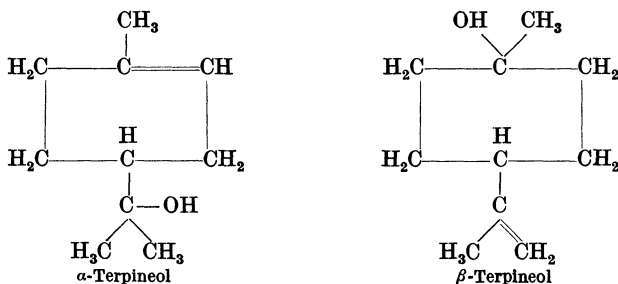


**Eigenschaften.** Terpinhydrat bildet farblose, stark glänzende, fast geruchlose und schwach aromatisch schmeckende, monokline Säulen. Es löst sich außer in den im Text des Arzneibuches angegebenen Lösungsmitteln in Methylalkohol, Amylalkohol, Essigester, Azeton, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich ist es in Petroläther, während es von ätherischen Ölen nur wenig aufgenommen wird. Seine Lösungen sind optisch inaktiv. Beim Aufbewahren über Schwefelsäure sowie in der Wärme, verliert das Terpinhydrat 1 Mol. Kristallwasser, wobei Terpin  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ , ein stark hygroskopischer, bei  $102^\circ$  schmelzender und bei  $258^\circ$  siedender Körper entsteht. Löst man Terpin in wasserhaltigem Alkohol auf, so kristallisiert dann wieder Terpinhydrat heraus. Terpinhydrat schmilzt beim raschen Erhitzen bei  $116^\circ$ . Während des Schmelzens entweicht das Kristallwasser unter starkem Aufschäumen. Das nunmehr im Kapillarrohr befindliche Terpin schmilzt, nachdem es wieder fest geworden ist, bei  $102^\circ$ . Aus diesem Grunde hat auch das Arzneibuch eine besondere Anweisung für die Bestimmung des Schmelzpunktes gegeben, die genau zu befolgen ist.

**Chemie.** Terpinhydrat  $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$  ist Terpin mit einem Mol. Wasser.

Seine Konstitution ist, da das Wasser kein Kristallwasser ist, noch nicht völlig geklärt. Terpinhydrat erleidet eine Wasserabspaltung, wobei jedoch je nach den Versuchsbedingungen verschiedenartige Produkte entstehen. Beim Erhitzen entsteht zunächst das oben angegebene cis-Terpin, dessen Schmelzpunkt nach Gildemeister und Hoffmann bei  $104\text{--}105^\circ$  liegt und das bei  $258^\circ$  siedet.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren findet ebenfalls Wasserabspaltung statt, und zwar entstehen hierbei auch verschiedene Produkte, in der Hauptsache jedoch das unter dem Namen „Terpineol“ bekannte fliederartig duftende Gemisch mehrerer Körper, unter denen das  $\alpha$ -Terpineol an erster und das  $\beta$ -Terpineol an zweiter Stelle steht.



Das  $\alpha$ -Terpineol schmilzt bei  $35^\circ$ , das  $\beta$ -Terpineol bei  $32^\circ$ .

**Prüfung.** Terpinhydrat muß fast geruchlos sein, es darf besonders keinen terpentinartigen Geruch haben, der davon herrührt, daß zum Umkristallisieren mit Terpentinöl denaturierter Spiritus verwandt wurde. Terpinhydrat darf ferner nicht scharf und stark bitter schmecken. Die heiße wässrige Lösung soll keine saure Reaktion zeigen, sie nimmt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beim Kochen einen äußerst angenehmen, von dem gebildeten Terpeneol herrührenden Fliegergeruch an (Identitätsreaktion), über den oben Näheres gesagt ist.

**Anwendung.** Das Terpinhydrat wird jetzt häufig für die innerliche Anwendung (besonders die als „expektorierendes“ Mittel) dem Terpentinöl (s. d.) vorgezogen, da Geruch und Geschmack besser sind.

## Theobromino-natrium salicylicum

### Theobrominnatriumsalizylat.

Diuretin (C. B.)

Gehalt mindestens 40 Prozent Theobromin ( $C_7H_8O_2N_4$ , Mol.-Gew. 180,10).

Weißes, fast geruchloses Pulver von süßsalzigem, zugleich etwas laugenhaftem Geschmack. Theobrominnatriumsalizylat löst sich in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, besonders leicht beim Erwärmen. Die wässrige Lösung bläut Lackmuspapier und wird nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure durch Eisenchloridlösung violett gefärbt.

Aus 1 cem der wässrigen Lösung (1 + 19) wird nach Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Salzsäure Theobromin, nach weiterem Zusatz von 5 Tropfen verdünnter Salzsäure auch Salizylsäure als weißer Niederschlag abgeschieden. Nach Zusatz von 0,5 cem Natronlauge oder 10 cem Ammoniaflüssigkeit tritt wieder vollständige Lösung ein.

Die Lösung von 1 g Theobrominnatriumsalicylat in 4 ccm Wasser muß farblos sein. Wird die Lösung von 0,5 g Theobrominnatriumsalicylat in 5 ccm Wasser und 5 ccm Natronlauge mit 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt und der Verbunftsungsrückstand des Chloroforms in einem Porzellanschälchen mit 10 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und 1 Tropfen Salzsäure erneut zur Trockne verdampft, so darf der Rückstand nicht gelbrot sein und sich beim Befeuchten mit 1 Tropfen Ammoniaflüssigkeit nur sehr schwach purpurrot färben (Koffein). 0,1 g Theobrominnatriumsalicylat muß sich in 1 ccm Schwefelsäure ohne Aufbrausen und ohne Färbung lösen (Natriumcarbonat, Zersetzungprodukte).

0,2 g Theobrominnatriumsalicylat dürfen durch einstündiges Trocknen bei 100° höchstens 0,01 g an Gewicht verlieren.

Bestimmung des Theobromingehalts. 0,5 g Theobrominnatriumsalicylat werden in einem Becherglas in 5 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 2 Tropfen Methylrotlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure bis zum Farbumschlage titriert. Hierzu dürfen nicht weniger als 12,3 ccm und nicht mehr als 12,7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure verbraucht werden. Nachdem die titrierte Flüssigkeit 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird der entstandene Niederschlag auf ein glattes Filter von 6 cm Durchmesser gebracht, viermal mit je 5 ccm Wasser ausgewaschen, nach dem Trocknen bei 100° vorsichtig von dem Filter gelöst und gewogen; sein Gewicht muß mindestens 0,2 g betragen.

Verdampft man 0,01 g dieses Niederschlags in einem Porzellanschälchen mit 10 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und 1 Tropfen Salzsäure zur Trockne, so hinterbleibt ein gelbroter Rückstand, der sich beim Befeuchten mit 1 Tropfen Ammoniaflüssigkeit purpurrot färbt.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

#### Vorsichtig aufzubewahren.

*Neu ist der Lichtschutz. Die Maximaldosen sind weggefallen. Der Theobromingehalt ist auf mindestens 40 Prozent festgelegt. Die Gehaltsbestimmung wurde verbessert. Identitätsreaktionen und Reinheitsprüfungen (auf Koffein) wurden genauer gefaßt und vereinfacht.*

**Geschichtliches.** Das Präparat wurde 1887 von Gram auf Grund der Arbeiten von von Schroeder zur therapeutischen Anwendung empfohlen und zuerst von der Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. unter dem Namen Diuretin in den Handel gebracht.

**Vorkommen des Theobromins.** Das Theobromin findet sich in den Kakaobohnen, und zwar in ihren Kotleedonen zu 1,4—1,8 Prozent, sowie in den Schalen zu 0,5—1,3 Prozent. Ferner enthalten junge, lufttrockne Kakaoblätter etwa 0,55 Prozent und mittlere Blätter etwa 0,3 Prozent, während alte Kakaoblätter fast theobrominfrei sind. In sehr geringen Mengen findet sich ferner Theobromin in der Pasta guarana, in dem Himalayatee, sowie in den Kolanüssen. Nach Reutter enthalten die frischen Samen des Kakaobaums Kakaorin  $C_{16}H_{20}N_8O_6$ , das bei der Hydrolyse Theobromin und eine violette Flüssigkeit gibt, aus der violette Blättchen von Kakaorot abgeschieden werden können.

Nach Krüger tritt das Theobromin als Umwandlungsprodukt von verfüttertem Koffein im Harn des Hundes auf.

**Bildung und Darstellung des Theobromins.** Man befreit Kakaobohnen oder Kakaomasse durch Auspressen möglichst von Fett und Öl, verwandelt die entfettete Masse in ein feines Pulver, mischt dieses mit dem halben Gewicht gelöschten Ätzkalk und kocht das Gemisch in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben sooft mit der fünf- bis sechsfachen Menge 80prozentigem Alkohol je eine Stunde lang aus, bis beim Erkalten des Filtrats keine Ausscheidung von Theobromin mehr erfolgt. Nach dem Erkalten der fast farblosen Filtrate scheidet sich ein Teil des ausgezogenen Theobromins als weißes kristallinisches Pulver ab. Der in der Lösung verbliebene Teil des Theobromins scheidet sich nach dem Abdestillieren des zuvor mit Salzsäure schwach angesäuerten Alkohols und Einengen der zurückbleibenden, heiß filtrierten Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, allmählich aus. Gereinigt wird das Theobromin durch Umkristallisieren aus heißem Wasser oder heißem 80prozentigem Alkohol.

Nach Dragendorff werden Kakaoschalen mit Wasser ausgekocht, die abgepreßte Auskochung mit Bleiessig versetzt, in dem Filtrate das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, die Flüssigkeit mit Magnesia eingedampft und der gepulverte Rückstand mit Alkohol ausgezogen.

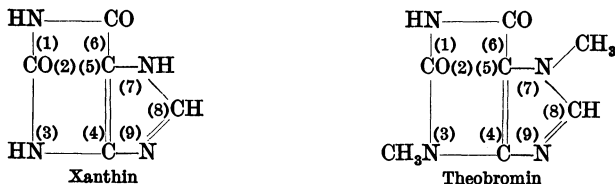
Aus gepulverten Kakaobabfällen kann man nach Grousseau und Vicongne das Theobromin gewinnen, indem man sie in Gegenwart von Ammoniak mit einem Gemisch aus Tetrachloräthan und Phenol ausschüttelt. Die Lösungsmittel werden aus der Lösung durch fraktionierte Destillation im Vakuum entfernt, der Rückstand der Einwirkung von Dampf unterworfen und nochmals im Vakuum destilliert. Aus dem festen Rückstand wird das Fett

durch Ausziehen mit Petroläther entfernt und das zurückbleibende Theobromin und Tannin in verdünnter Alkalilösung gelöst. Aus dieser Lösung wird die Base durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgeschieden. (A. P. 1386166.)

Nach Tiede werden die Kakaoabfälle vor der Extraktion unter gleichzeitigem Umrühren auf 200—300° erhitzt. Auf diese Weise wird aus den Abfällen, denen das Fett zuvor entzogen ist, das Theobromin sofort rein erhalten. Das Theobromin wird dann mit einem Lösungsmittel, z. B. Azetylentetrachlorid durch Auskochen aus den Abfällen herausgelöst und aus dieser Lösung durch Äther gefällt (D. R. P. 423761).

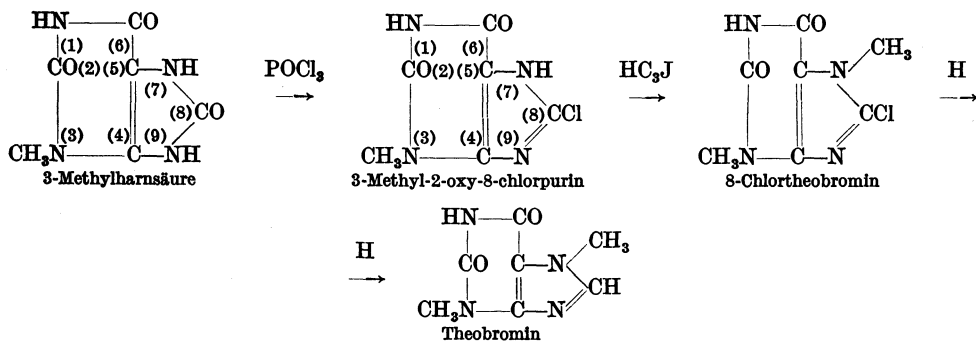
Künstlich kann das Theobromin auf verschiedene Weise gewonnen werden. Die hier folgenden Synthesen sind zum Teil auch für die fabrikmäßige Darstellung geeignet (2 und 3).

Das Theobromin ist ein Xanthinderivat, das folgende Konstitution besitzt; es ist



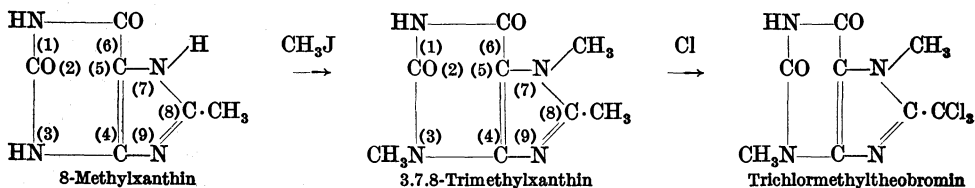
also 3.7-Dimethylxanthin oder 3.7-Dimethyl-2.6-dioxypurin (siehe auch Koffein).

1. Läßt man auf 3 Methylharnsäure, die sich leicht aus Jodmethyl und Harnsäure erhalten läßt, Phosphoroxchlorid einwirken, so entsteht das 3-Methyl-2-oxy-8-chlorpurin, das beim Methylieren 8-Chlortheobromin liefert, aus dem man durch Reduktion das Theobromin selbst erhält (E. Fischer und Ach, D. R. P. 99123).

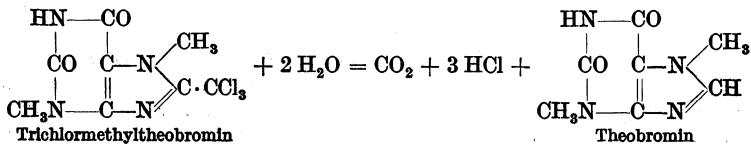


Man kann die Harnsäure auch zunächst in 3.7-Dimethylharnsäure überführen und dann mit POCl<sub>3</sub> in Chlortheobromin verwandeln (D. R. P. 99122).

2. Verfahren von Böhringer & Söhne, Waldhof: Man stellt zunächst aus Harnsäure das 8-Methylxanthin her (siehe Koffein). Sein trockenes Kaliumsalz liefert mit Jodmethyl das 3.7.8-Trimethylxanthin (D. R. P. 128212).



Das 3.7.8-Trimethylxanthin geht beim Behandeln mit berechneten Mengen Chlor in Trichlormethyltheobromin über (D. R. P. 146714), das beim Kochen mit Wasser Theobromin liefert.







**Darstellung des Theobromino-natrium salicylicum.** Man löse 1 T. Natriumhydroxyd in einem Gemisch von 1 T. Wasser und 8 T. Weingeist, läßt dann absitzen und bestimmt in einer Probe der klaren Flüssigkeit durch Titration den Gehalt an Natriumhydroxyd. Zu einer Menge dieser Lösung, die genau 40 T. (1 Mol) Natriumhydroxyd entspricht, gibt man 180 T. (1 Mol) Theobromin und 200 T. Wasser, erwärmt, bis Lösung eingetreten ist, fügt eine Lösung von 160 T. (1 Mol) Natriumsalicylat in 150 T. Wasser hinzu und dampft die Mischung zur Trockne ein, trocknet und pulvert. Man muß bei Darstellung dieses Salzes, ebenso, wie beim Coffeinum-Natrium salicylicum, eine Verunreinigung mit Eisen sorgfältigst vermeiden, da man sonst ein rötlich gefärbtes Präparat erhält.

**Eigenschaften des Theobromino-natrium salicylicum.** Das Präparat ist ein Doppelsalz des Theobrominnatriums mit dem salizylsauren Natrium. Nach Fernau besitzt es auch nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung  $(C_7H_7NaN_4O_2 \cdot C_6H_4OHCOONa + H_2O)$  und würde dann entsprechend 47,35 Prozent Theobromin enthalten. Daß in ihm kein Gemisch, wie beim Coffeinum-Natrium salicylicum vorliegt, geht daraus hervor, daß das Salz aus seiner konzentrierten wässerigen Lösung durch Alkoholzusatz unverändert wieder abgeschieden wird. (Salizylsaures Natrium ist in Alkohol löslich.) In wässriger Lösung ist das Salz stark hydrolysiert, die Lösung zeigt deshalb neben dem süßlichen Geschmack des salizylsauren Natriums gleichzeitig laugenhaften Geschmack und reagiert stark alkalisch.

**Identitätsreaktionen und Prüfung.** Mit Eisenchlorid gibt die essigsäure Lösung die bekannte Reaktion der Salizylsäure.

Die Ausscheidung des Theobromins, das an sich in Wasser viel schwerer löslich ist als die Salizylsäure, findet infolge von Übersättigungserscheinungen erst allmählich statt. Durch Natronlauge wird das Salz zurückgebildet; von Ammoniakflüssigkeit ist wegen der Schwerlöslichkeit des Theobromins in diesem Lösungsmittel ein großer Überschuß nötig.

Die Prüfung auf Koffein hat gegenüber der 5. Ausgabe eine andere Fassung erfahren. Beim Ausschütteln mit Chloroform in alkalischer Lösung geht nur Koffein in Lösung, das durch die bekannte Murexidprobe nachgewiesen wird. Die Prüfung auf Natriumkarbonat und Zersetzungsprodukte ist nicht geändert worden.

Natriumkarbonat, das bei unzweckmäßigem Aufbewahren durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft entstehen könnte, würde sich durch Aufbrausen beim Lösen in Schwefelsäure bemerkbar machen. Der Wassergehalt ist im Gegensatz zu der 5. Ausgabe auf 5 Prozent herabgesetzt. Da Diuretin einen schwachen Geruch besitzt, wird nur ein fast geruchloses Präparat verlangt.

Die Bestimmung des Theobromingehaltes hat eine neue Fassung erhalten. Durch die Titration wird der dem Theobromin entsprechende Gehalt an Natriumhydroxyd ermittelt. Das nachher ausgeschiedene Theobromin ist rot gefärbt infolge von Mitreißen des Indikators. Der Wert wird aber dadurch nicht beeinflusst, weil nur Spuren von Indikator zur Verwendung kommen. Zur Vereinfachung der Bestimmung wird das ausgeschiedene Theobromin nicht auf einem gewogenen Filter gesammelt und auf der analytischen Waage gewogen, sondern vom Filter, von dem es sehr leicht zu trennen ist, gelöst und auf der Handwaage gewogen. Der Theobromingehalt ist auf 40 Prozent herabgesetzt worden. Zu bemerken ist noch, daß die Theobrominabscheidung infolge von Übersättigungserscheinungen nur langsam erfolgt; deshalb muß man 3 Stunden bis zur völligen Abscheidung stehenlassen.

Der Nachweis des Theobromins erfolgt durch die Murexidprobe in der bei Koffein angegebenen neuen Form. Die zweckmäßige Ausführung dieser Reaktion ist bei Koffein beschrieben.

Außer dieser Bestimmungsmethode sind noch eine ganze Anzahl anderer Methoden beschrieben worden, die zum Teil für das Doppelsalz des Theobromins Anwendung finden können, zum Teil aber auch den Theobromingehalt in Kakaobohnen usw. feststellen sollen. So verwendet Anneler z. B. Phenol und Chloroform zum Ausschütteln. Ebenso verfährt Débourdeaux. Emery und Spencer scheiden das Theobromin durch Zusatz von  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung als Jodverbindung ab, der sie die Formel  $C_7H_8N_4O_2 \cdot HJ \cdot J_4$  geben.

Mossler hat eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet, bei der er sowohl den Natriumgehalt, wie auch Theobromin und die Salizylsäure bestimmt. Auch Benett und Windle bestimmen Theobromin und Salizylsäure. Für die Bestimmung des Theobromins in Kakaobohnen kommt hauptsächlich das von Monthulé abgeänderte und von Radford und Brewer nochmals modifizierte Kunzesche Verfahren in Betracht. Es würde zu weit führen, auf diese Bestimmungsmethoden näher einzugehen.

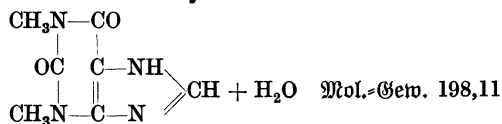
**Aufbewahrung.** Das Theobrominnatriumsalicylat ist hygroskopisch, außerdem wird es durch Säuren, auch durch die Kohlensäure der Luft unter Bildung von Natriumkarbonat und

Abscheidung von Theobromin zersetzt. Derartige Präparate sind in Wasser nicht mehr klar löslich. Aus diesem Grunde ist für gut schließende Aufbewahrungsgefäße zu sorgen und das Präparat vor dem Einfüllen zu trocknen. Größere Vorräte bewahre man unter Korkverschluss mit Paraffindichtung auf.

**Anwendung.** Das Präparat, auch als „Diuretin“ bekannt, wird ausschließlich als Diuretikum, harntreibendes Mittel, gebraucht, das Natr. salicylicum spielt bei seiner Anwendung keine Rolle. Theobromin ruft, wie alle Dimethylxanthine, eine stärkere Harnflut als Trimethylxanthin (Koffein) hervor, wird aber für sich allein gegeben zu schlecht resorbiert. Die Kombination mit dem Salizylat wird von Patienten mit empfindlichem Magen häufig nicht gut vertragen; es ist daher die Verbindung Theobromino-Natrium aceticum („Agurin“) empfohlen worden.

## Theophyllinum — Theophyllin.

Syn.: Theocin.



Feine, farb- und geruchlose Nadeln von schwach bitterem Geschmade. Theophyllin löst sich schwer in Wasser und in Weingeist von 20°, leicht in siedendem Wasser und in siedendem Weingeist. Die Lösungen verändern Lackmuspapier nicht. Wird Theophyllin in einem Porzellantiegel auf der Asbestplatte erhitzt, so schmilzt es zu einer grüngelben Flüssigkeit und sublimiert.

Schmelzpunkt 264° bis 265°.

Dampft man 0,01 g Theophyllin in einem Porzellanschälchen mit 10 Tropfen Wasserstoff-superoxyd-lösung und 1 Tropfen Salzsäure ein, so hinterbleibt ein gelbroter Rückstand, der sich beim Befeuchten mit 1 Tropfen Ammoniakflüssigkeit purpurrot färbt. In 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 199) rufen 0,5 ccm Gerbsäurelösung einen starken Niederschlag hervor, der sich nach weiterem Zusatz von 5 ccm des Fällungsmittels wieder löst.

0,01 g Theophyllin löst sich in 1 ccm verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 + 9) leicht und ohne Färbung auf; gibt man zu dieser Lösung 4 Tropfen Silbernitratlösung, so entsteht eine gallertartige Ausscheidung, die sich nach Zusatz von 3 ccm Salpetersäure wieder vollständig löst (Salzsäure). 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 199) darf weder sofort durch Bromwasser noch durch Jodlösung getrübt, noch durch Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) oder Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) verändert werden. 0,01 g Theophyllin muß sich in 1 ccm Schwefelsäure und in 1 ccm Salpetersäure ohne Färbung lösen (Alkaloide).

0,2 g Theophyllin dürfen durch Trocknen bei 100° höchstens 0,02 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen, wobei keine Verkohlung eintreten darf, keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,5 g. Größte Tagesgabe 1,5 g.**

*Jetzt ist Lichtschutz vorgeschrieben. Die Ausführung der Murexidreaktion und der Identitätsreaktion mit Gerbsäure wurden geändert. Die Reinheitsprüfungen wurden erweitert.*

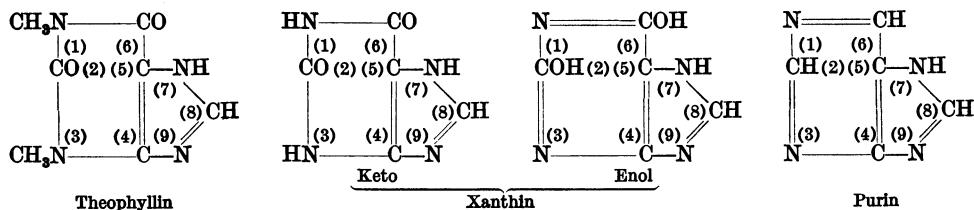
**Geschichtliches.** Das Theophyllin wurde 1888 von Kossel in den Teeblättern aufgefunden. Die erste Synthese des Körpers fanden 1895 E. Fischer und L. Ach auf.

**Vorkommen.** Das Theophyllin findet sich natürlich in den Rückständen von der Koffeindarstellung aus Tee in sehr geringer Menge vor. Es tritt ferner als Umwandlungsprodukt von verfüttertem Koffein, neben Methylxanthin, Paraxanthin und Theobromin im Harn des Hundes auf. Auch entsteht es in geringer Menge neben Pseudotheobromin bei der Einwirkung von Methyljodid auf Xanthinsilber.

**Darstellung des Theophyllins.** Zu der Gewinnung aus Tee wird das Tee-Extrakt zunächst durch Zugabe von Schwefelsäure von schmierigen Produkten befreit, darauf mit Ammoniak übersättigt und mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt und der entstandene Niederschlag nach längerem Stehen gesammelt. Dieser Niederschlag wird dann mit warmer Salpetersäure digeriert, wobei Theophyllin und Xanthin in Lösung gehen. Nach Ausfällung des Silbers mit Schwefelwasserstoff wird das Filtrat mit Ammoniak schwach übersättigt und eingeeengt. Es scheidet sich zuerst Xanthin und dann Theophyllin aus. Das in der Mutterlauge enthaltene Theophyllin wird durch Quecksilberoxydazetat in Form seiner Quecksilberverbindung abgetrennt.

Da Theophyllin im Tee nur in sehr geringer Menge enthalten ist, stellte sich der Preis für dieses Präparat so hoch, daß eine medizinische Verwendung kaum in Frage kam. Erst durch die synthetische Darstellung konnte deshalb Theophyllin Aufnahme in den Arzneischatz finden.

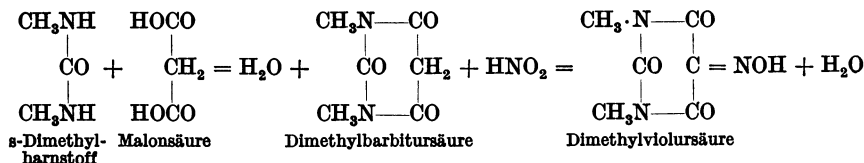
Das Theophyllin ist 1.3-Dimethylxanthin bzw. 1.3-Dimethyl-2.6-dioxypurin von folgender Konstitution.



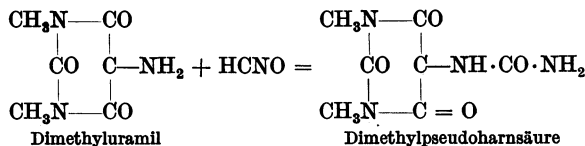
Theophyllin steht in naher Beziehung zum Theobromin und Koffein; mit dem ersten ist es isomer, in das zweite geht es durch Methylierung über. Es ist deshalb, wie das Theobromin, ein Koffein, in dem eine Methylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist.

Es ist eine ganze Reihe von synthetischen Methoden zur Darstellung des Theophyllins bekannt, die zum Teil (3 und 4) auch zur fabrikmäßigen Darstellung desselben verwendet werden.

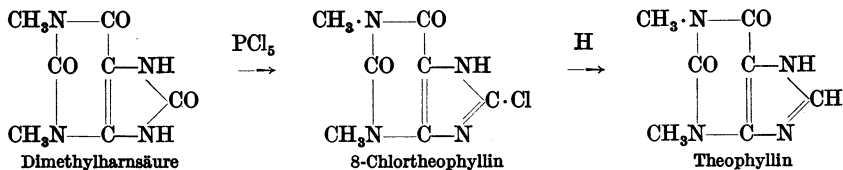
1. Malonsäure und Dimethylharnstoff kondensieren sich bei Behandlung mit Phosphor-pentachlorid zu Dimethylbarbitursäure, die man durch salpetrige Säure in Dimethylviolursäure verwandeln kann.



Durch Reduktion mit Jodwasserstoff liefert die Dimethylviolursäure das Dimethyluramil, aus dem man beim Erhitzen mit zyanurem Kalium auf 100° die Dimethylpseudoharnsäure erhält.

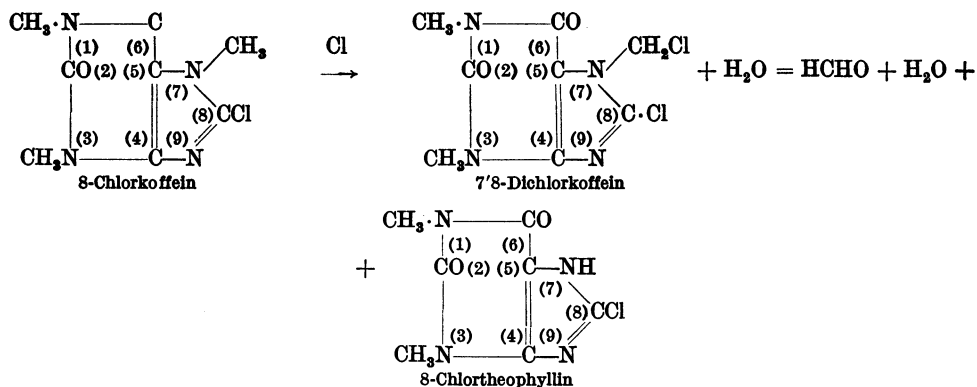


Die Dimethylpseudoharnsäure verliert beim Erhitzen mit Mineralsäuren 1 Mol Wasser und geht in 1.3-Dimethylharnsäure über.



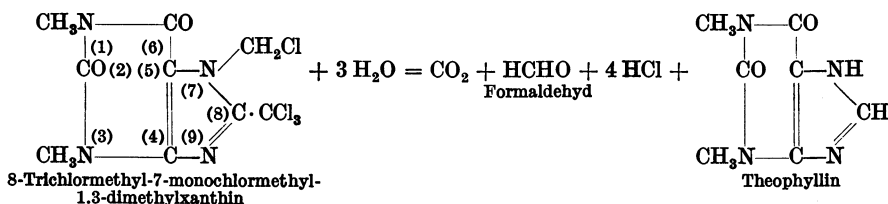
Aus der Dimethylharnsäure stellt man durch Behandeln mit Phosphor-pentachlorid und Phosphoroxychlorid das 8-Chlortheophyllin her, das bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Theophyllin liefert (E. Fischer und L. Ach 1895; D. R. P. 86562).

2. Eine weitere Darstellungsmethode geht vom Koffein (siehe dieses) aus. Bei der Einwirkung von Chlor auf Koffein entsteht zunächst 8-Chlorkoffein. Läßt man nun auf seine Lösung in Nitrobenzol oder Phosphoroxychlorid Chlor einwirken, so erhält man bei 100—110° 7.8-Dichlorkoffein (über 150° entsteht 3.8-Dichlorkoffein), das beim Erwärmen mit Wasser in Formaldehyd, Salzsäure, Kohlendioxyd und 8-Chlortheophyllin zerfällt.

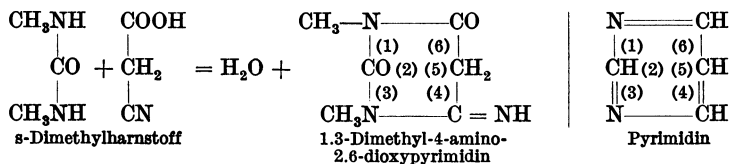


Durch Reduktion des Chlortheophyllins erhält man dann das Theophyllin selbst (E. Fischer und Fr. Ach; D. R. P. 145880, 153122 Böhringer & Söhne).

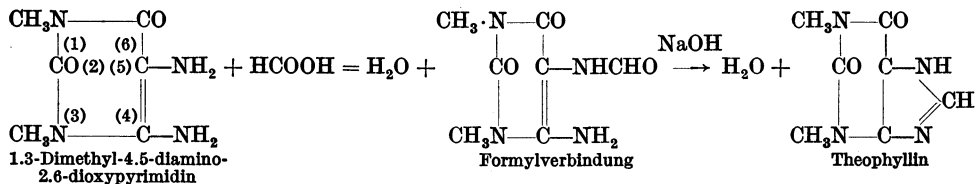
3. Theophyllin erhält man ferner aus dem nach D. R. P. 164714 (Böhringer & Söhne) dargestellten Trichlormethylkoffein (siehe Koffein, Bd. I, S. 434) auf folgende Weise: Durch weiteres Chlorieren des Trichlormethylkoffeins entsteht das 8-Trichlormethyl-7-monochlormethyl-1.3-dimethylxanthin (D. R. P. 151133), das beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Formaldehyd, Salzsäure und Theophyllin zerfällt.



4. Verfahren von W. Traube: Läßt man auf ein Gemenge von s-Dimethylharnstoff und Zyanessigsäure bei Gegenwart von Pyridin Phosphoroxchlorid einwirken, so erhält man sofort das 1.3-Dimethyl-4-amino-2.6-dioxyypyrimidin.



Das mit salpetriger Säure erhaltene Isonitrosoderivat dieser Verbindung wird beim Behandeln mit Schwefelammonium zu dem 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxyypyrimidin reduziert. Dieses Diamin gibt mit Ameisensäure eine Formylverbindung, die beim Erwärmen mit Alkali unter Ringschluß in Theophyllin übergeht (D. R. P. 138444, Elberfelder Farbenfabriken).



Yoshitomie ist es gelungen, das Theophyllin zu bromieren. Zu diesem Zwecke versetzte er ein siedendes Gemisch von Theophyllin in Nitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff mit Brom in Nitrobenzol, verjagte nach 2stündigem Kochen den Überschuß an Brom mit Luft, wusch mit Wasser und vertrieb die Lösungsmittel durch Dampf. Es resultieren Kristalle vom Schmelzpunkt 322°.

Eigenschaften des Theophyllins. Das Theophyllin besitzt sowohl saure als basische Eigenschaften, doch sind die basischen sehr wenig ausgeprägt. Es sind zwar Salze des

Theophyllins mit Mineralsäuren, besonders Salzsäure, bekannt, sie sind aber in wässriger Lösung sehr stark hydrolysiert. Von seinen Salzen mit Alkalien sind das Kalium- und das Ammoniumsalz sehr leicht, das Natriumsalz schwer in Wasser löslich. Diese Lösungen reagieren ebenfalls infolge von Hydrolyse alkalisch. Das Theophyllin kann außer in den vom Arzneibuche beschriebenen Nadeln auch in dünnen monoklinen Tafeln kristallisiert erhalten werden. In kaltem Wasser ist es im Verhältnis 1 : 180 löslich, während Koffein sich in 80, Theobromin in 3282 T. Wasser löst. Von diesen beiden Xanthinderivaten unterscheidet es sich auch durch seinen Schmelzpunkt 264—265°. (Koffein zeigt den Schmelzpunkt 230,5°, Theobromin sublimiert größtenteils unzersetzt bei 290°, ohne zu schmelzen.)

**Identitätsreaktionen.** Die Murexidreaktion hat eine neue Fassung gegenüber der 5. Ausgabe erhalten. Es wird zur Oxydation an Stelle von Chlorwasser Wasserstoffsperoxydylid genommen. Sie beruht auf der Bildung von Amalinsäure = Tetramethylalloxanthin  $C_{12}H_{14}O_8N_4$ , deren Ammoniumsalz purpurrot gefärbt ist. Durch Alkali wird der Fleck blau. Die gleiche Reaktion gibt das Koffein, eine ähnliche das Theobromin und die Harnsäure. Die zweckmäßige Ausführung dieser Reaktion ist bei Koffein beschrieben. Rojahn und Struffmann verwenden zur Oxydation eine angesäuerte, wässrige 15prozentige Chloraminlösung.

Eine Trübung mit Bromwasser oder Jodlösung würde fremde Alkaloide anzeigen. Aus der mit Bromwasser versetzten Lösung scheiden sich bei einigem Stehen weiße Flocken aus. Diesem Umstande Rechnung tragend, wird nur verlangt, daß nicht sofort eine Trübung auftritt.

Das Theophyllin verhält sich gegenüber Gerbsäure ähnlich wie das Koffein. Verschiedene Reaktionen zur Unterscheidung von Theophyllin, Theobromin und Koffein nach Winkler sind bei Koffein beschrieben.

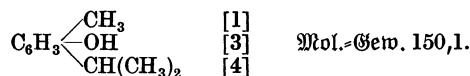
**Prüfung.** Eine dunkle Färbung mit Schwefelsäure könnte auf Zucker und andere fremde organische Stoffe, eine Rotfärbung auf Salizin hinweisen; eine Rotfärbung mit Salpetersäure würde auf eine Verwechslung mit Morphin oder Bruzin deuten. Die gallertartige Ausscheidung auf Zusatz von Silbernitratlösung stellt das Silbersalz des Theophyllin dar. Es ist in heißer Ammoniakflüssigkeit löslich und kristallisiert beim Erkalten in kleinen weißen Kriställchen aus. In Salpetersäure ist das Silbersalz löslich. Neu aufgenommen sind die Prüfungen auf Schwermetalle und Schwefelsäure. Ferner wurde zur Charakterisierung und Prüfung auf Verunreinigungen das Verhalten des Theophyllins beim Erhitzen aufgenommen. Da beobachtet wurde, daß das Theophyllin beim Erhitzen im Probierröhr, anscheinend infolge von Zersetzung, einen teerigen Rückstand hinterließ, wurde die oben angegebene Fassung gewählt. Der erlaubte Wassergehalt ist auf 10 Prozent erhöht worden.

**Allgemeines.** Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. haben sich den Namen Theocin für ihr synthetisches Theophyllin schützen lassen.

**Anwendung und Wirkung.** Theophyllin kommt (neben Koffein) im Tee in Spuren vor (Kosse 1888); von Schmiedeberg und Ach war dann festgestellt worden, daß dieses Dimethylxanthin weit stärker diuretisch als Theobromin wirkt; wegen der Kostspieligkeit des natürlichen Produktes war aber eine Verwendung in der Therapie nicht möglich. Nachdem es gelungen war, eine synthetische Darstellungsmethode zu finden, wurde es 1902 von Dreser in die Therapie eingeführt (als „Theocin“). — Theophyllin besitzt eine stärkere erregende Wirkung auf das Zentralnervensystem als Theobromin, die schon einige Male zu unangenehmen Erscheinungen (Krämpfen) geführt hat. — Theophyllin ist im Gegensatz zu Theobromin so weit wasserlöslich, daß es als solches verordnet werden kann; es existiert aber auch das Doppelsalz Theophyllino-Natrium aceticum im Handel.

## Thymolum — Thymol.

Syn.: Acidum thymicum. Thymiankampfer.



Farblose, nach Thymian riechende, würzig und brennend schmeckende Kristalle. Thymol löst sich in weniger als 1 Teil Weingeist, Äther oder Chloroform sowie in 2 Teilen Natronlauge und in etwa 1100 Teilen Wasser. In Wasser sinkt Thymol unter; geschmolzenes Thymol schwimmt dagegen auf Wasser. Mit Wasserdämpfen ist Thymol leicht flüchtig.

Schmelzpunkt 50° bis 51°.

Die Lösung eines Kriställchens Thymol in 1 ccm Essigsäure wird durch 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure blaugrün gefärbt.

Kocht man 0,5 g Thymol mit 10 ccm Wasser, so darf die nach dem Abkühlen abfiltrierte Lö-

fung Lackmuspapier nicht röten (Säuren), auch darf das Filtrat durch 1 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (1 + 9) nicht violett gefärbt werden (fremde Phenole).

0,2 g Thymol dürfen beim Erhitzen auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

An Stelle des Erstarrungspunkts ist wie in der 4. Ausgabe wiederum der Schmelzpunkt getreten.

**Geschichtliches.** Der Hofapotheker Neumann zu Berlin beobachtete 1719 die Ausscheidung von Kristallen aus dem Thymianöl, die er für identisch mit Kampfer hielt, worauf Brown erklärte, daß sie in England schon lange als *Sal volatile thymi* bekannt und vom Kampfer verschieden seien. Diese Verbindung wurde von Lallemand (1853) näher untersucht und „Thymol“ genannt, später auch von Haines und Stenhouse im Ajowanöle und vor diesen 1846 von Arppe (Stenhouse und Gerhardt) im Monardaöle aufgefunden. Von O. Widmann wurde das Thymol synthetisch aus Kuminol dargestellt.

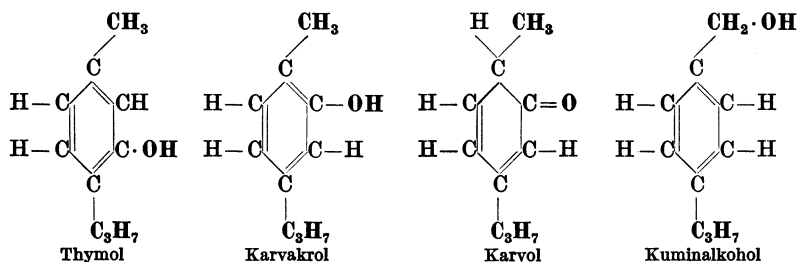
**Vorkommen.** Thymol kommt als wesentlicher Bestandteil vor in den ätherischen Ölen des Krautes von *Thymus serpyllum*, *Thymus capitatus*, *Satureja thymbra*, der Samen von *Ptychotis ajowan*, *Monarda punctata* und der Früchte von *Schinus mollis*. In der Regel ist es von Zymol  $C_{10}H_{14}$  und Karvakrol begleitet. Vgl. auch *Ol. Thymi*.

**Darstellung.** Das Thymol ist in den höher siedenden Anteilen der genannten ätherischen Öle enthalten. Als Ausgangsmaterial dienen insbesondere die Samen von *Ptychotis ajowan*, nur selten das *Thymianöl*.

Man unterwirft Ajowanöl der Destillation und fängt die bis 200° übergehenden Partien gesondert auf. Die im Rückstande verbleibenden Anteile, in denen das Thymol angereichert ist, werden mit Natronlauge behandelt. Man verdünnt die Lösung, die Thymolnatrium enthält, mit Wasser, läßt sie durch Absetzen klar werden, zerlegt dann die geklärte Lösung durch Salzsäure. Hierdurch scheidet sich freies Thymol ab, das man mechanisch von der Lauge trennt. Die letzten Reste gewinnt man aus dieser durch Ausschütteln mit Äther. — Das Rohthymol wird schließlich destilliert und durch Abkühlen zum Kristallisieren gebracht. Erscheint das Destillat gefärbt, so entfärbt man es vor dem Kristallisieren durch Digestion mit Tierkohle. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus Äther erhält man wohlausgebildete Kristalle.

Im Handel kommt das Thymol entweder in gut ausgebildeten und wasserhellen Kristallen oder in Kristallmassen vor; die ersten sind vorzuziehen.

**Chemie.** Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Thymol = m-Methyl-o-isopropylphenol. Es ist isomer mit dem Phenol Karvakrol, ferner mit dem Keton Karvol (im Kümmelöl) und mit dem Kuminalkohol.



Durch Oxydation entsteht aus Thymol Thymochinon ; durch Behandeln

mit Jod und Alkalilauge entsteht Dijoddithymol, das unter dem Namen Aristol ein Ersatzmittel für Jodoform ist.

**Eigenschaften.** Thymol bildet farblose, wasserhelle, schiefrhombische Prismen, die eigenartig thymianähnlich riechen und würzig-brennend schmecken. Das spez. Gewicht der Kristalle ist bei 15° = 1,028. Ein Kristall von Thymol sinkt daher unter, wenn man ihn in Wasser von gewöhnlicher Temperatur bringt, und er sich mit Wasser benetzt hat. Erhitzt man aber das Wasser mit dem Thymolkristall, so schmilzt das Thymol, wenn das Wasser die Temperatur von 50° erreicht hat und das geschmolzene Thymol schwimmt auf dem Wasser. Der Grund für diese Erscheinung ist, daß Thymol sich durch Erwärmen stärker ausdehnt als Wasser, also spezifisch leichter wird als dieses. Thymol schmilzt bei 50—51° und siedet bei 233—234°.

doch verdampft es schon beträchtlich bei 100°, ja sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich nicht unerheblich; mit Wasserdämpfen destilliert es leicht über.

Es löst sich in etwa 1100 T. kaltem Wasser; leicht löslich ist es in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol, flüchtigen und fetten Ölen, Eisessig. In Natronlauge löst es sich unter Bildung von Thymolnatrium  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot ONa$ . In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unter Bildung von Thymolsulfosäure  $C_6H_2(SO_3H) \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH$ . In der Kälte bleibt die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zunächst gelblich, beim Erwärmen (namentlich auf Zusatz von etwas Rohrzucker) wird sie rosenrot bis rotviolett.

**Identitätsreaktionen.** Löst man ein Kriställchen Thymol in 1 ccm Eisessig und läßt zu dieser Lösung vorsichtig 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure zufließen, so sammeln sich diese Säuren am Boden des Glases an, an der Berührungsschicht der Flüssigkeiten entsteht eine blaugrüne Zone. Schüttelt man um, so nimmt die ganze Flüssigkeit Färbung an; sie erscheint im auffallenden Lichte blaugrün, im durchfallenden Lichte rotviolett.

**Reinheitsprüfungen.** Die Lösung des Thymols (0,05 : 50) sei neutral und werde durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt, anderenfalls kann Phenol zugegen sein. Noch besser läßt sich Phenol erkennen durch das Verhalten gegen Bromwasser, wodurch es auch noch in großer Verdünnung in das gut kristallisierte Tribromphenol übergeführt wird. Die Bromsubstitutionsprodukte des Thymols sind dagegen flüssig.

**Aufbewahrung.** Wegen seiner leichten Flüchtigkeit ist Thymol in gut geschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Dauernd in einer Temperatur von 30—35° aufbewahrt, sublimiert es an die Wandungen der Aufbewahrungsgefäße. Gegen Licht ist reines Thymol nicht empfindlich. Beim Reiben im Porzellanmörser wird Thymol stark elektrisch. Man zerreibt es daher im eisernen Mörser unter mäßigem Druck und in kleinen Portionen.

**Anwendung.** Thymol wird innerlich gegen Bandwürmer, besonders gegen Anchylostomum duodenale, in relativ hohen Dosen gegeben; äußerlich wird es (in spirituöser Lösung) hauptsächlich als Munddesinfizienz gebraucht. — Seine Desinfektionskraft ist sehr bedeutend, doch steht einer weitergehenden Verwendung seine schlechte Wasserlöslichkeit im Wege. — Die Giftigkeit ist nicht groß.

## Tincturae — Tinturen.

Tinturen sind aus pflanzlichen oder tierischen Stoffen mit Hilfe von Weingeist, Ätherweingeist, Wein, Azeton oder Wasser hergestellte, dünnflüssige, gefärbte Auszüge. Auch weingeistige Lösungen solcher oder anderer Arzneistoffe können als Tinturen bezeichnet werden.

Tinturen, die mit einer essigsäurehaltigen Flüssigkeit hergestellt sind, bezeichnet man als Essige.

Tinturen werden, wenn etwas anderes nicht vorgeschrieben ist, in der Weise bereitet, daß die Arzneistoffe mit der zum Ausziehen vorgeschriebenen Flüssigkeit übergossen und in gut verschlossenen Flaschen an einem vor unmittelbarem Sonnenlichte geschützten Orte bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln etwa 10 Tage lang stehen gelassen werden. Abschließend wird die Flüssigkeit durchgeseiht, der Rückstand erforderlichenfalls ausgepreßt und die Gesamtlösung nach dem Absetzen filtriert, wobei Verdunstung der Flüssigkeit möglichst zu vermeiden ist.

Die Prüfung auf Methylalkohol und Azeton ist nach den in den „Allgemeinen Bestimmungen“ gegebenen Vorschriften auszuführen.

Tinturen sind in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren und klar abzugeben.

*Die Definition wurde erweitert und schärfer gefaßt. Die Dauer der Mazeration ist von 1 Woche auf 10 Tage verlängert worden. Neu ist die Vorschrift zur Prüfung auf Methylalkohol und Azeton.*

Mit **Tinktur** bezeichnet man im allgemeinen dünnflüssige, klare, gefärbte, Auszüge aus Arzneistoffen, die unter Verwendung von Wasser, Weingeist, Ätherweingeist, Wein oder Azeton (Tinctura Cantharidum) bereitet sind, zum Unterschiede von Elixir, unter welchem Namen man einen dickflüssigeren oder konzentrierteren Auszug oder eine Extraktlösung versteht. Von den Extrakten unterscheiden sich die Tinturen durch den Fortfall jeden Eindampfens.

**Bereitung.** Man bereitet Tinturen durch Digestion, Mazeration oder Perkolation. Die Digestion ist eine Mazeration während kürzerer Zeit aber bei erhöhter Temperatur (gewöhnlich 30—40°).

Die Mazeration ist deshalb vorzuziehen, weil die so bereiteten Tinturen nach der Filtration gewöhnlich klar bleiben, die durch Digestion gewonnenen Tinturen dagegen beim Aufbewahren meist Bodensätze bilden. In der Wärme löst der Weingeist nämlich viele Stoffe auf, die sich nach dem Erkalten zwar nicht sogleich, aber nach einiger Zeit wieder abscheiden.



Die Methode der Bereitung der Tinkturen durch Perkolat ion fand auch in dem 6. Arzneibuch noch keine Aufnahme, obwohl das Brüsseler Internationale Übereinkommen, betr. die stark wirkenden Arzneimittel für die in Betracht kommenden Tinkturen die Perkolat ion vorschreibt. Die gegen die Perkolat ion erhobenen Einwände, daß die Zusammensetzung der perkolierten Tinkturen von der der mazerierten abweiche, und daß die klinischen Erfahrungen mit den mazerierten Tinkturen gewonnen worden seien, so daß es nicht ohne weiteres angängig erscheine, ein neues Verfahren für die Tinkturenbereitung einzuführen, sind schon bei Herausgabe des D. A. B. 5 erhoben worden.

Durch Mazeration wird der Arzneistoff bekanntlich nicht völlig erschöpft, vielmehr geht nur so viel in Lösung, bis ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Daran kann auch länger dauernde Mazeration nichts ändern. Bei der Perkolat ion gehen dagegen zweifellos in vielen Fällen größere Mengen von Extraktivstoffen in Lösung, als nach Fertigstellung der Tinktur in Lösung bleiben können.

Vom wirtschaftlichen Standpunkte dürfte jedenfalls die Perkolat ion die Vorteile der rascheren Herstellung und der völligen Erschöpfung der Droge bei der Möglichkeit, im Vakuum den im Drogenrückstand enthaltenen Weingeist wiedergewinnen zu können, haben. Die Mazeration dauert zwar länger, bedarf aber geringerer Beobachtung und Beaufsichtigung. Kommt eine Rückgewinnung von Lösemittelresten nicht in Frage, so liefert sie zwar geringere Ausbeuten, verbraucht aber weniger Menstruum. Eine Entscheidung, ob der Mazeration oder der Perkolat ion der Vorzug zu geben ist, wird man daher nur auf Grund systematischer Versuche herbeiführen können.

Zur Klärung der Frage, welche Art der Tinkturenbereitung sowohl therapeutisch die wertvollste Tinktur wie auch das praktisch beste Ergebnis liefert, kann der im praktischen Berufe tätige Apotheker erfolgreich mitwirken. Es kommt dabei weniger darauf an, daß der einzelne möglichst zahlreiche Untersuchungen anstellt, als vielmehr darauf, daß jeder die von ihm in seiner praktischen Tätigkeit gesammelten Ergebnisse, wobei das einmal gewählte Untersuchungsverfahren stets genauestens innezuhalten ist, nach dem gleichen Schema zusammenstellt und in der Fachpresse bekannt gibt. Um alle zur Beurteilung einer Tinktur erforderlichen Daten zur Verfügung zu haben, ist folgender Untersuchungs- und Herstellungsgang empfehlenswert. In der Droge wird Extraktgehalt, Wassergehalt und Aschengehalt bestimmt. Bei Alkaloiddrogen auch der Alkaloidgehalt. Dann wird die Dichte des Menstruums gemessen. Dann bereitet man die Tinktur, zu Vergleichszwecken am besten auch einen kleinen Teil durch Perkolat ion. Von der fertigen Tinktur bestimmt man sofort und nach drei oder sechs Monaten (u. U. in aufbewahrten Mustern) Dichte, Trockenrückstand, Aschengehalt, Alkoholgehalt (Alkaloidgehalt falls möglich). Die Wiederholung der Bestimmung nach einiger Zeit ist erforderlich, um Veränderungen bei der Lagerung festzustellen, denn die sofort nach der Bereitung gehaltreichste Tinktur ist nicht immer die haltbarste.

Tinkturen, die nach dem Auspressen sofort filtriert werden, geben sehr bald Bodensätze, und man ist genötigt, die Filtration zu wiederholen. Diesem Übelstande begegnet man dadurch, daß man die Kolatur erst 4—5 Tage an einem Orte stehen läßt, der nicht wärmer als der spätere Aufbewahrungsort ist, ehe man zur Filtration schreitet.

Die Filtration geschieht durch Fließpapier, das Filter hält man durch öfteres Nachgießen möglichst voll, und den Trichter hält man während des Filtrierens mit einem Glasdeckel, einer Glasscheibe oder einem abgesprengten Kolbenboden bedeckt, um eine Verdunstung der Tinktur möglichst zu verhüten. Dabei gießt man zuerst die über den Bodensatz stehende klare Tinktur möglichst vollständig durch das Filter. Erst zuletzt rührt man den Bodensatz auf und trägt ihn auf das Filter, nachdem man das Auffanggefäß ausgewechselt hat.

Ätherische Tinkturen werden nicht abgepreßt, sondern nur abfiltriert, weil beim Abpressen der Verlust an Äther zu groß sein würde.

Der Arzneistoff, der bei der Tinkturenherstellung ausgezogen werden soll, muß den im einzelnen Falle vom Arzneibuche vorgeschriebenen Zerkleinerungsgrad haben. Man kann zwar sagen, daß, je feiner die auszuziehende Droge zerkleinert ist, desto gehaltreicher im allgemeinen auch die Tinktur ausfällt. Man will aber nicht nur möglichst gehaltreiche, sondern auch möglichst haltbare Tinkturen haben, und es hat sich gezeigt, daß Tinkturen, die aus zu weitgehend zerkleinerten Drogen bereitet waren, dieser letzten Forderung nicht gerecht wurden. Das Arzneibuch hat trotzdem die diesbezüglichen Anweisungen aus dem D. A. B. 5 fast unverändert übernommen. Mit Ausnahme von *Bulbus Scillae*, *Flores Arnicae*, *Fructus Colocynthis*, *Opium* und *Rhizoma Rhei* sind die Drogen stets in grob gepulvertem Zustand anzuwenden und die beim Pulvern entstehenden feineren Teile sind nicht abzusieben

(Allgem. Best. Ziff. 12 S. XXX). Wesentlich ist ein täglich vorzunehmendes Umschütteln des Ansatzes.

**Prüfung.** Bezüglich der Prüfung der Tinkturen gibt das Arzneibuch bei dem allgemeinen Artikel Tincturae lediglich die Vorschrift, daß sie auf Methylalkohol und Azeton (denaturierten Weingeist) zu prüfen sind. Bei einer Anzahl von Tinkturen kommt dann noch die Bestimmung des Alkoholgehaltes, sowie die Bestimmung des Gehaltes an Alkaloiden bzw. Glykosiden in Betracht. Hier sollen nur die drei ersten Prüfungen besprochen werden, während die letzte bei den betreffenden Tinkturen im einzelnen behandelt werden wird.

Die Prüfung auf Methylalkohol und Azeton und die Bestimmung der Alkoholzahl wird vom Arzneibuch im allgemeinen Teil unter der Ziffer 33 behandelt. Es kann daher an dieser Stelle zunächst auf die Ausführungen auf S. 55/56 verwiesen werden.

Zu der Bestimmung des Alkoholgehaltes in Tinkturen haben Peyer und Diepenbrock (Ap. Ztg. 1926) eine Arbeit veröffentlicht, in der sie die verschiedenen dafür in Frage kommenden Verfahren einer kritischen Würdigung unterziehen. Diese Autoren haben mit dem vom Arzneibuch aufgenommenen Verfahren nicht in allen Fällen befriedigende Resultate erzielt, und sie empfehlen von den geprüften Verfahren das des Schweizer Arzneibuches als einfach ausführbar und die besten Ergebnisse liefernd. Die 4. Ausgabe des Schweizer Arzneibuches gibt die folgende Vorschrift. Die darin genannte Tabelle XIV ist die Alkoholtabelle nach Windisch. „Für die Alkoholbestimmung gelten folgende Normen: 25 g der zu bestimmenden Tinktur werden mit 75 g Wasser gemischt und von der Mischung zwei Drittel abdestilliert. Das Destillat ist mit Wasser auf 100 g zu bringen, das spez. Gewicht dieser Flüssigkeit bei 15° zu ermitteln und daraus deren Alkoholgehalt der Tabelle Nr. XIV in Gew.-Prozenten zu entnehmen. Der gefundene Gehalt, mit 4 multipliziert, gibt den Alkoholgehalt der Tinktur in Gew.-Prozenten an.“

Das von Wratschko angegebene Verfahren wird von Peyer und Diepenbrock ebenso wie von anderen Autoren abgelehnt.

Bei der Prüfung auf Methylalkohol ist der Hinweis von Matthes (Pharm. Ztg. 1926) zu beachten, daß die beschriebene Reaktion nur dann eindeutig auf Methylalkohol weist, wenn das in die Schwefelsäure eingetragene Guajakol quantitativ in Guajakolsulfosäure übergegangen ist. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Methylalkohol Formaldehyd, aus dem Äthylalkohol Azetaldehyd. Mit Guajakolsulfosäure reagiert nur Formaldehyd in der beschriebenen Weise. Mit Guajakol dagegen neben den Formaldehyd auch Azetaldehyd! Man kann diese Fehlerquelle, die zu einer unberechtigten Beanstandung führen könnte, ausschalten, wenn man an Stelle von Guajakol eine entsprechende Menge Kalium sulfoguaiajolicum in der Schwefelsäure löst.

Neben diesen Prüfungen wäre noch eine auf Propylalkohole, insbesondere Isopropylalkohol von großer Wichtigkeit. Eine solche ist aber vom Arzneibuch nicht vorgeschrieben. Der genaue Nachweis von Isopropylalkohol ist jedoch nicht leicht, da es an charakteristischen und spezifischen Reaktionen mangelt. Peyer (Ap.-Ztg. 1926) gibt das folgende Verfahren zur Prüfung von Tinkturen auf Propylalkohole an:

a) Sinnenprüfung: Von 20 g Tinktur werden  $4 \times 3$  ccm abdestilliert und die Destillate in 4 Bechergläser von 400—500 ccm gebracht.

Gleichzeitig werden von 20 g einer zuverlässigen, selbst hergestellten Tinktur in gleicher Weise  $4 \times 3$  ccm abdestilliert und in 4 ebenso große Bechergläser verteilt. Danach wird für eine möglichst große Verteilung und Oberfläche der einzelnen Fraktionen dadurch gesorgt, daß man die Gläser der Reihe nach in fast horizontaler Haltung um ihre Längsachse dreht und die einzelnen Fraktionen durch den Geruch prüft.

Die etwaige Anwesenheit von Propylalkohol oder Isopropylalkohol ist in Fraktion 2 und 3 besonders deutlich wahrnehmbar und nicht zu verkennen, namentlich wenn man den Geruch dieser Fraktionen mit dem der aus reinen Tinkturen hergestellten vergleicht.

b) Chlorkalziumprobe: 50 g Tinktur werden mit 20 g Chlorkalzium siccum in gut mit Gummistopfen verschlossenem Erlenmeyer über Nacht unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen.

Danach werden 20 ccm in ein 20 ccm Pyknometer destilliert und die Dichte bestimmt<sup>1)</sup>. Das Destillat wird dann, ebenso wie ein Vergleichsdestillat aus garantiert reiner Tinktur, in ein

<sup>1)</sup> Bei Abwesenheit von Propylalkohol liegt das spez. Gewicht meist über 0,815. Ist Propylalkohol zugegen, so liegt *D* meist unter 0,815 entsprechend des geringeren spez. Gewichtes von Propylalkohol = 0,804 gegenüber Spiritus = 0,830. Diese Feststellung ist meist unwesentlich, dürfte aber in geeigneten Fällen zur Sicherheit der Diagnose dienen.

Reagensglas mit gut schließendem Gummistopfen und am besten mit Maßenteilung gebracht, 15 g Chlorkalzium siccum (grob gepulvert) hinzugefügt, kräftig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen.

Da Chlorkalzium in Propyl- und Isopropylalkohol unlöslich oder so gut wie unlöslich ist, sich hingegen in Alkohol löst, kann man aus der Höhe der am nächsten Morgen ungelösten Salzsäure im Vergleich mit der Kontrollprobe auf die Anwesenheit von Propylalkohol oder Isopropylalkohol schließen.

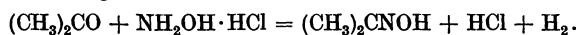
c) Identifizierung von Isopropylalkohol durch Oxydation zu Azeton. Von 50 g Tinktur werden 20 ccm abdestilliert. Diese 20 ccm werden mit 0,3 g Kaliumdichromat und sechs Tropfen Schwefelsäure versetzt und eine Viertelstunde lang am Rückflußkühler auf dem Drahtnetz (Sparflamme) oder auf dem Wasserbade erhitzt. Danach werden 10 ccm abdestilliert und wie folgt zur Prüfung auf Azeton verwendet:

1. Vorschrift des Arzneibuchs: 1 ccm des Destillats wird mit 1 ccm Natronlauge und fünf Tropfen frisch bereiteter (1 : 40) Nitroprussidnatriumlösung versetzt. Ist Azeton zugegen, so tritt eine Rotfärbung auf, die nach dem vorsichtigen Übersättigen der Flüssigkeit mit Essigsäure (Tropfglas!) in violett übergeht.

2. Nach Denigès: 2 ccm Destillat + 2 ccm Reagens nach Denigès (5 g Quecksilberoxyd werden in einer Mischung aus 20 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gelöst) werden im Wasserbad erwärmt. Bei Anwesenheit von Azeton entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag.

3. Nach Ellram: 3 ccm Destillat werden mit einem Tropfen wässriger Furfurolösung (1 : 20) versetzt, und diese Mischung wird auf 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure geschichtet. Nach einigen Minuten oder sofort beim Erwärmen entsteht an der Berührungsfläche, wenn Azeton vorhanden ist, eine rosa oder rote Färbung.

Mit der Sinnenprüfung lassen sich nach Peyer 10 Prozent Propylalkohole nachweisen, deren Geruch er als azetonartig oder in Mischung mit Äthylalkohol als chloroformähnlich beschreibt. Auch die Geschmacksprüfung kann herangezogen werden, da die Propylalkohole bitterlich schmecken. Weniger fein ist die Chlorkalziumprobe. Der chemische Nachweis beruht auf der Möglichkeit, Isopropylalkohol durch gelinde Oxydation in Azeton überzuführen, man muß sich selbstverständlich vor Ausführung der Oxydation davon überzeugt haben, daß das Destillat die Azetonreaktion nicht gibt. Diese Reaktion ist auch quantitativ gestaltet worden. O. Noetzel (Zeitschr. Unters. Lebensmittel 1927) oxydiert den Isopropylalkohol zu Azeton und führt dieses mit Hydroxylaminchlorhydrat in Azetoxim über, wobei Salzsäure frei wird. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Zur Ausführung des Verfahrens sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Kaliumdichromatlösung: 96 g zu 1000 ccm gelöst.
2. Schwefelsäure: 500 g zu 1000 ccm gelöst.
3. Ferrosulfatlösung: 250 g zu 1000 ccm gelöst.
4. Natronlauge: 10prozentig.
5. Methylorangelösung: 0,1 zu 100 ccm gelöst.

Die Arbeitsvorschrift lautet:

„Der zu untersuchende Alkohol, besser sein Destillat, ist so weit zu verdünnen, daß 100 ccm nicht mehr als 5 ccm Alkohol enthalten. Geringe Extraktmengen bis zu 0,3 Prozent üben keinen merkbaren Einfluß bei der Oxydation aus. Pyridin ist dagegen durch Zusatz einiger Kubikzentimeter ½-Normal-Schwefelsäure und Destillation zu entfernen. Von dem verdünnten Alkohol, z. B. 25 zu 250 ccm, werden 25 ccm in einen 500-ccm-Rundkolben pipettiert, in den man vorher bereits 50 ccm der Kaliumdichromatlösung gebracht hat; dann setzt man 100 ccm der Schwefelsäure hinzu, verschließt den Kolben und kühlt sofort im Wasserbade ab. Nach 3—4stündigem Stehen bei Zimmertemperatur werden zur Reduktion der unveränderten Chromsäure 100 ccm der Ferrosulfatlösung hinzugegeben. Unter Vorlage von 5 ccm 10prozentiger Natronlauge und 15 ccm Wasser in einem 200ccm-Rundkolben werden etwa 75 ccm mit Wasserdampf unter Verwendung eines Kugelaufsatzes abdestilliert. Die Vorlage steht in einem Wasserbade, das möglichst kalt zu halten ist. Der Kühler taucht mittels eines Ansatzes in die Flüssigkeit der Vorlage. Nach Beendigung der Destillation sind Ansatz und Kühler nachzuspülen. Von dem Destillat werden sofort nach Zusatz von etwas Bimsstein etwa 50 ccm in eine Vorlage destilliert, die 2 g Hydroxylaminhydrochlorid in 20 ccm Wasser enthält. Auch hier taucht der Kühler wie vorher in die Flüssigkeit der Vorlage ein. Das Destillat wird verkorkt unter öfterem Umschütteln eine Stunde stehen gelassen. Theoretisch kommen auf 1 Teil Azeton 1,2 Teile

Hydroxylaminhydrochlorid. Es ist aber vorteilhaft für die Reaktionsgeschwindigkeit, einen Überschuß des Salzes zu nehmen. Hydroxylaminhydrochloridlösung erleidet in wässriger Lösung geringe hydrolytische Spaltung und reagiert schwach sauer.

Die Bestimmung des Säuregrades des Hydroxylaminhydrochlorids wird in folgender Weise vorgenommen: Man löst 2 g des Salzes in ebensoviel Wasser wie das Volumen des Destillates beträgt (etwa 75 ccm), setzt zwei Tropfen Methylorange hinzu und titriert mit  $\frac{1}{4}$ -Normal-Natronlauge bis auf Gelborange. Hierzu genügen meist 0,5—0,6 ccm der Lauge. Diese neutralisierte Lösung dient zum kolorimetrischen Vergleich bei der Titration des Destillates, da der Farbumschlag hier nicht so scharf ist, wie bei reinen azidimetrischen Bestimmungen. Der Titer der Natronlauge ist gleichfalls auf diesen Farbenton einzustellen. Nachdem das Destillat die vorgeschriebene Zeit gestanden hat, werden 2 Tropfen Methylorange zugesetzt, und darauf wird mit  $\frac{1}{4}$ -Normal-Natronlauge auf den Farbenton der Kontrolllösung titriert. Von den verbrauchten ccm Lauge sind die zur Neutralisation von 2 g Hydroxylaminhydrochlorid verbrauchten ccm abzuziehen. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von der Einhaltung möglichst der gleichen Arbeitsweise ab, weshalb hierauf das größte Augenmerk zu richten ist. Man erhält die Menge des Isopropylalkohols, ausgedrückt in Volumprozenten, wenn man unter Berücksichtigung der Verdünnung die verbrauchten ccm  $\frac{1}{4}$ -Normal-Lauge mit 0,015 multipliziert und durch das spezifische Gewicht des Isopropylalkohols (0,789 bei 20°) dividiert.“

Ebensowenig wie das Arzneibuch eine Prüfungsvorschrift für Tinkturen auf Propylalkohole aufgenommen hat, hat es auch solche für die Bestimmung der Dichte, des Trockenrückstandes und des Aschengehaltes gegeben. Die Wichtigkeit, zur Kenntnis solcher Zahlen zu gelangen, ist jedoch schon seit Jahrzehnten von vielen Fachgenossen eingesehen worden, und zwar auch von solchen, die die Selbstherstellung der Tinkturen als eine selbstverständliche Obliegenheit jedes Apothekers betrachten. Einmal können solche Zahlen für den Revisor von großer Bedeutung sein, dann aber geben sie, worauf schon oben hingewiesen worden ist, und zwar nur sie, Fingerzeige für die rationellsten Wege zur Herstellung möglichst hochwertiger und haltbarer Erzeugnisse.

Die Bestimmung der Dichte ist in der allgemeinüblichen Weise auszuführen, wobei eine gute Mohrsche bzw. Westphalsche Waage oder das Pyknometer zu verwenden ist. Das Araometer kann nicht als genügend genaues Instrument betrachtet werden.

Bei der Bestimmung von Trockenrückstand und Aschengehalt ist zu beachten, daß vergleichbare Werte nur dann erhalten werden können, wenn stets nach der gleichen Methode gearbeitet wird. Peyer gibt (l. c.) dem Vorgange Frommes folgend die folgenden Arbeitsvorschriften hierfür:

„Trockenrückstand (Extrakt). 20—10—5 g Untersuchungsmaterial werden in gewogener Schale auf dem Wasserbade unter bisweiligen Bewegungen des Gefäßes eingedampft. Danach werden sie genau 2 Stunden im Trockenschrank (am besten mit Glycerinwasserfüllung) bei 103—105° getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen.

Mineralstoffgehalt. Der gewogene Trockenrückstand wird (anfangs zweckmäßig über dem Pilzbrenner) verascht, wobei gegebenenfalls ein Anschlätzen mit Wasser sich nötig macht, und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.“

Zu diesen Arbeiten verwendet man am besten eine flache Porzellanschale, eine sogenannte Weinschale. Da es wichtig ist, den Extraktgehalt der zur Tinkturenbereitung zu verwendenden Droge ebenfalls zu kennen, so sollte vor Ansetzen der Tinktur, falls es nicht schon beim Einkauf der Droge geschehen ist, eine Extraktgehaltsbestimmung nach den beim Artikel „Extrakte“ angegebenen Verfahren ausgeführt werden.

Trotzdem die Wichtigkeit, solche Normen, wie die vorherbeschriebenen, aufzustellen, wie gesagt schon seit langer Zeit erkannt worden ist, und trotzdem schon von den verschiedensten Autoren Zahlenangaben veröffentlicht worden sind, ist eine Festsetzung derartiger Normen noch nicht erfolgt. Im Texte dieses Buches sind bei den einzelnen Tinkturen eine Reihe von Analyseergebnissen in Tabellenform zusammengefaßt worden, die als Richtschnur dienen mögen. Die Dichteangaben sind fast allgemein für 15 Grad gemacht, da Messungen für die neue Arzneibuchdichte noch nicht vorliegen, Umrechnungen aber zwecklos erscheinen.

Das Gefäß, in dem die Tinktur angesetzt wird, ist in jedem Falle mit dem Namen der Tinktur und dem Datum, an dem die Mazeration begonnen hat, zu versehen. Die Signatur wird auf die Wandung des Gefäßes geklebt. Das oft übliche Anheften der Signatur auf den Kork des Ansatzgefäßes mittels einer Nadel ist nicht zu empfehlen.

Die Aufbewahrung der Tinkturen geschieht am zweckmäßigsten in gläsernen Flaschen mit Kork- oder Glasstopfen. Korkstopfen verdienen bei den Äther enthaltenden Tinkturen den Vorzug. Ein passender Standort ist ein Raum, dessen Temperatur sich ziemlich gleich bleibt,

die mittlere Temperatur nicht überschreitet, und der von direktem Sonnenscheine nicht durchleuchtet wird. Hat man nicht eine besondere Tinkturenkammer zur Verfügung, so ist der Keller der beste Aufbewahrungsort. Da die meisten Tinkturen flüchtige Stoffe, ätherische Öle sowie Harz enthalten, so ist das Fernhalten des Tageslichtes ein zu beachtendes Erfordernis. Tinkturen, die lange Zeit im Sonnenlichte gestanden haben, sind in der Regel stark gebleicht. Das Arzneibuch schreibt vor, daß Tinkturen in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren und klar abzugeben sind. Es bringt damit zum Ausdruck, daß Tinkturen, die bekanntlich häufig absetzen, während der Zeit der Aufbewahrung nicht filtriert werden sollen. Zumeist werden ja die Tinkturen im Keller aufbewahrt, und es ist verständlich, daß bei der kühleren Temperatur Inhaltstoffe ausfallen können, die nach dem Einfüllen in das Standgefäß in der Offizin, und in deren höheren Temperatur wieder in Lösung gehen.

**Anwendung.** Die Wirkung der Tinkturen ist die gleiche wie diejenige der Drogen, aus denen sie hergestellt worden sind. Es sei daher bezüglich ihrer Anwendung auf die betreffenden Artikel hingewiesen.

## Tinctura Absinthii — Wermuttinktur.

Zu bereiten aus

Grob gepulbertem Wermut . . . . . 1 Teil  
Verdünntem Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Wermuttinktur ist grünlichbraun, riecht nach Wermut und schmeckt bitter.  
Alkoholzahl nicht unter 7,5.

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Rogée	Ziegler
$d$ 15° . . . . .	0,903—0,912	0,904—0,910	0,910	0,910
Trockenrückstand . . .	2,5—3,3 Proz.	2,75—3,11 Proz.	3,7 Proz.	3,629 Proz.
Asche . . . . .	0,38 Proz.	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Aloes — Aloetinktur.

Grob gepulberte Aloe . . . . . 1 Teil  
Weingeist . . . . . 5 Teile.

Die Aloe wird in dem Weingeist gelöst.  
Aloetinktur ist dunkel grünlichbraun und schmeckt bitter.  
Alkoholzahl nicht unter 9,5.

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
$d$ 15° . . . . .	0,884—0,894	0,893—0,899	0,883—0,899	0,890—0,900	0,894	0,897
Trockenrückstand . . .	12,5—16,0 Prozent	15,22—17,29 Prozent	10,10—16,72 Prozent	13,07—16,3 Prozent	16,52 Prozent	14,109 Prozent
Asche . . . . .	0,06—0,09 Prozent	—	0,07—0,50 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

**Tinctura Aloes composita — Zusammengesetzte Aloetinktur.**

Syn.: Elixir ad longam vitam. Elixir Succicum. Lebenselixir.

Zu bereiten aus	Grob gepulverter Moe . . . . .	6 Teile
	Grob gepulvertem Rhabarber . . . . .	1 Teil
	Grob gepulverter Enzianwurzel . . . . .	1 Teil
	Grob gepulverter Zitwerwurzel . . . . .	1 Teil
	Safran . . . . .	1 Teil
	Verdünntem Weingeist . . . . .	200 Teilen.

Zusammengesetzte Aloetinktur ist rotbraun, riecht nach Safran und schmeckt würzig bitter. 1 ccm zusammengesetzte Aloetinktur färbt 500 ccm Wasser deutlich gelb.

Alkoholzahl nicht unter 7,7.

*Sachlich unverändert.*

Diese Tinktur dürfte als Ersatz des „Lebens-Elixirs“ anzusehen sein, obgleich ihr von seinen Bestandteilen der Lärchenschwamm und der opiumhaltige Theriak fehlen. Als Urheber des Lebens-Elixirs gilt der schwedische Arzt Hjärne († 1724).

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Holder- mann	Ziegler	Rogée
d 15° . . . . .	0,905—0,912	0,905—0,909	0,919—0,923	0,910	0,9065
Trockenrückstand	3,4—3,8 Proz.	3,48—3,80 Proz.	2,6—4,48 Proz.	3,854 Proz.	3,52 Proz.
Asche . . . . .	0,02—0,06 Proz.	—	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

**Tinctura amara — Bittere Tinktur.**

Zu bereiten aus	Grob gepulverter Enzianwurzel . . . . .	3 Teile
	Grob gepulvertem Tausendgülbenkraut . . . . .	3 Teile
	Grob gepulverten Pomeranzenschalen . . . . .	2 Teile
	Grob gepulverten unreifen Pomeranzen . . . . .	1 Teil
	Grob gepulverter Zitwerwurzel . . . . .	1 Teil
	Verdünntem Weingeist . . . . .	50 Teilen.

Bittere Tinktur ist grünlichbraun, riecht würzig und schmeckt bitter.

Alkoholzahl nicht unter 7,5.

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Ziegler	Rogée
d 15° . . . . .	0,910—0,920	0,916—0,924	0,918—0,926	0,910—0,920	0,914	0,9165
Trockenrückstand	4,5—6,0 Prozent	5,68—6,44 Prozent	4,41—6,15 Prozent	4,3—5,6 Prozent	4,244 Prozent	5,84 Prozent
Asche . . . . .	0,1—0,2 Prozent	—	0,15—0,18 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

**Tinctura Arnicae — Arnikatinktur.**

Zu bereiten aus	Arnikablüten . . . . .	1 Teil
	Verdünntem Weingeist . . . . .	10 Teilen.

Arnikatinktur ist gelbbraun, riecht nach Arnikablüten und schmeckt schwach bitter.

Alkoholzahl nicht unter 7,7.

*Sachlich unverändert.*

Man beachte, daß die vielgebrauchte Arnikatinktur der Homöopathen aus der frischen Pflanze bereitet wird.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
d 15° . . . . .	0,898—0,910	0,901—0,907	0,895—0,933	0,899—0,911	0,9035	0,903
Trockenrückstand	1,1—1,7 Prozent	2,11—2,33 Prozent	1,07—3,09 Prozent	1,4—1,55 Prozent	2,00 Prozent	1,753 Prozent
Asche . . . . .	0,13—0,18 Prozent	—	0,15—0,40 Prozent	—	—	—

Peyer fand (Ap. Ztg. 1927) bei 17 verschiedenen Mustern von Arnikatinktur d 20° zu 0,8915—0,8950. Für den Trockenrückstand stellt er als Norm 1,5—1,7 Prozent auf.

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura aromatica — Aromatische Tinktur.

Syn.: Tinctura Cinnamomi composita.

Zu bereiten aus Grob gepulvertem Ceylonzimt . . . . . 5 Teilen  
Grob gepulvertem Ingwer . . . . . 2 Teilen  
Grob gepulvertem Galgant . . . . . 1 Teil  
Grob gepulverten Gewürznelken . . . . . 1 Teil  
Zerquetschten Malabar-Kardamomen . . . . . 1 Teil  
Verdünntem Weingeist . . . . . 50 Teilen.

Aromatische Tinktur ist rotbraun und riecht und schmeckt würzig.  
Alkoholzahl nicht unter 7,7.

Sachlich unverändert.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holdermann	Rogée
d 15° . . . . .	0,900—0,906	0,902—0,904	0,909—0,919	0,895—0,902	0,903
Trockenrück- stand . . . . .	1,8—2,2 Proz.	1,52—1,98 Proz.	1,89—2,47 Proz.	1,7—2,1 Proz.	2,19 Proz.
Asche . . . . .	0,07—0,18 Proz.	—	0,12—0,17 Proz.	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Aurantii — Bomeranzentinktur.

Zu bereiten aus Grob gepulverten Bomeranzenschalen . . . . . 1 Teil  
Verdünntem Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Bomeranzentinktur ist rötlichbraun und riecht und schmeckt nach Bomeranzenschalen.  
Alkoholzahl nicht unter 7,4.

Sachlich unverändert.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Ziegler	Rogée
d 15° . . . . .	0,910—0,925	0,918—0,923	0,917—0,930	0,920—0,930	0,917	0,918
Trockenrückstand	5,4—7,2 Prozent	6,88—7,30 Prozent	7,20—7,28 Prozent	5,6—6,85 Prozent	5,118 Prozent	6,15 Prozent
Asche . . . . .	0,07—0,18 Prozent	—	0,15—0,60 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Benzoës — Benzoetinktur.

Zu bereiten aus

Grob gepulverter Benzoe . . . . . 1 Teil  
Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Benzoetinktur ist rötlichbraun und riecht und schmeckt nach Benzoe.

Benzoetinktur gibt mit Wasser eine milchige Flüssigkeit, die Lackmuspapier rötet.

Werden 5 cem Benzoetinktur im Wasserbade zur Trockne verdampft, so darf der fein zerriebene Rückstand beim Erwärmen mit 0,1 g Kaliumpermanganat und 10 cem Wasser auch bei längerem Stehen nicht den Geruch des Benzaldehyds entwickeln (zimtsäurehaltige Benzoe).

Alkoholzahl nicht unter 9,0.

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
d 15° . . . . .	0,875—0,890	0,874—0,879	0,856—0,883	0,8866	0,880	0,877
Trockenrückstand . . . . .	13—17 Prozent	13,47—16,76 Prozent	7,85—16,19 Prozent	12,8 Prozent	16,02 Prozent	16,948 Prozent
Asche . . . . .	0,01 Prozent	—	Spuren bis 0,05 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

Die saure Reaktion der Mischung dieser Tinktur mit Wasser rührt von der in freiem Zustande anwesenden Benzoesäure her. Die Prüfung auf nicht officinelle Benzoesorten ist dieselbe wie bei der Benzoe, und sie dürfte mehr für den Revisor als für den darstellenden Apotheker, der doch die zur Verwendung gelangte Benzoe schon geprüft hat, neu aufgenommen sein.

**Anwendung.** Benzoetinktur wird äußerlich zu Einreibungen bei leichten Hautaffektionen sowie als kosmetischer Zusatz bei Waschwässern usw. benutzt.

## Tinctura Calami — Kalmustinktur.

Zu bereiten aus

Grob gepulbertem Kalmus . . . . . 1 Teil  
Verbünntem Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Kalmustinktur ist gelbbraun, riecht nach Kalmus und schmeckt bitter und brennend.

Alkoholzahl nicht unter 7,7.

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Holder- mann	Rogée
d 15° . . . . .	0,905—0,917	0,905—0,909	0,920	0,9055
Trockenrückstand . . . . .	3,7—5,5 Proz.	3,56—3,80 Proz.	4,56 Proz.	2,88 Proz.
Asche . . . . .	0,17 Proz.	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Cantharidum — Spanischfliegentinktur.

Gehalt mindestens 0,07 Prozent Cantharidin.

Zu bereiten aus

Grob gepulverten spanischen Fliegen . . . . . 1 Teil  
Azeton . . . . . 10 Teilen  
Weinsäure . . . . . 0,1 Teil.

Spanischfliegentinktur ist grünlichgelb und riecht nach Azeton.



**Gehaltsbestimmung.** 60 g Spanischfliegentinktur destilliert man auf dem Wasserbad in einem kleinen Rößchen bis auf etwa 2 g ab und entfernt die letzten Anteile des Azetons ohne Erwärmen durch Einblasen eines Luftstroms. Den Rückstand nimmt man mit 20 g Chloroform auf und fügt 40 g Ather sowie 3 g getrocknetes Natriumsulfat hinzu. Nach halbstündigem Stehen filtriert man 50 g der Ather-Chloroformlösung (= 50 g Spanischfliegentinktur) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein gewogenes Rößchen. Hierauf destilliert man die Ather-Chloroformlösung bei mäßiger Wärme bis auf etwa 5 g ab und läßt das zurückbleibende Chloroform aus dem schräggestellten Rößchen an der Luft verdunsten. Nachdem man die letzten Anteile des Chloroforms durch Einblasen eines Luftstroms entfernt hat, übergießt man den Rückstand mit 10 ccm einer Mischung von 19 Raumteilen Petroleumbenzin und 1 Raumteil absolutem Alkohol und läßt das verschlossene Rößchen unter zeitweiligem Umschwenken 12 Stunden lang stehen. Alsdann gießt man die Flüssigkeit durch einen mit einem Wattebüschchen verschlossenen Trichter und wäscht den kristallinen Rückstand unter leichtem Umschwenken etwa viermal mit je 5 ccm der Petroleumbenzin-Alkoholmischung nach, bis diese farblos abläuft. Die auf die Watte gelangten Kristalle löst man durch Aufstopfen von 5 ccm Chloroform und gibt die Lösung in das Rößchen zurück. Das Chloroform läßt man unter gelindem Erwärmen verdunsten und trocknet den Rückstand 12 Stunden lang im Exsikkator. Das Gewicht des Rückstandes muß mindestens 0,035 g betragen, was einem Mindestgehalte von 0,07 Prozent Kantharidin entspricht.

Ist das so erhaltene Kantharidin nicht gut kristallinisch, sondern harzig und dunkel gefärbt, so löst man es in dem Rößchen durch ein dreimal zu wiederholendes mäßiges Erwärmen mit je 2 ccm Natronlauge, vereint die alkalischen Lösungen in einem Scheidetrichter und spült das Rößchen dreimal mit je 2 ccm Wasser nach. Nachdem man diese Lösung mit Salzsäure angesäuert hat, gibt man 10 ccm Chloroform in den Scheidetrichter und schüttelt 10 Minuten lang. Nach vollständiger Klärung gießt man die Chloroformlösung in ein gewogenes Rößchen und wiederholt die Ausschüttelung noch zweimal mit je 5 ccm Chloroform in derselben Weise. Hierauf destilliert man die vereinigten Chloroformlösungen bei mäßiger Wärme bis auf etwa 5 g ab und behandelt den Rückstand mit der Petroleumbenzin-Alkoholmischung in der vorher beschriebenen Weise.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,5 g. Größte Tagesgabe 1,5 g.**

*Die Herstellungsvorschrift ist geändert, die Gehaltsangabe und Gehaltsbestimmung ist neu aufgenommen.*

**Bereitung.** Die Herstellungsvorschrift ist einmal dahin abgeändert, daß an Stelle von Weingeist Azeton als Menstruum verwendet wird. Da Azeton dasjenige Lösungsmittel ist, in dem Kantharidin am besten löslich ist, während es Ballaststoffe nur in geringem Maße löst, so ist diese Änderung durchaus zu begrüßen, zumal ja eine innerliche Verwendung der Tinktur nicht allzu häufig sein dürfte. Die Einzeldosen sind außerdem so geringe, daß eine Schädigung durch das Azeton nicht zu befürchten ist. Die zweite Änderung in der Bereitungsvorschrift liegt in dem Zusatz von Weinsäure. Dieser Zusatz ist zur völligen Erschöpfung erforderlich, da das Kantharidin in den spanischen Fliegen nicht bzw. nicht nur frei, sondern als Kaliumsalz vorliegt, eine Form, in der es nur in Wasser löslich ist. Der Zusatz der Säure bewirkt eine Zerlegung des Salzes und Abscheidung der Säure, die bekanntlich als solche nicht beständig ist, vielmehr in das Anhydrid übergeht. Darüber ist das Nähere bereits bei dem Artikel Cantharides gesagt. Das mit der neuen Vorschrift eine völlige Erschöpfung der Cantharides leicht gelingt, ist von Eschenbrenner (Pharm.Ztg. 1927) festgestellt worden, der bei der Gehaltsbestimmung in einer D. A. B. 5-Tinktur nur 0,049 Prozent Kantharidin fand, während eine D. A. B. 6-Tinktur aus spanischen Fliegen mit 0,78 Prozent Kantharidin einen Gehalt von 0,078 Prozent aufwies.

**Gehaltsbestimmung.** Die Gehaltsbestimmung ist nach dem Abdunsten des Azetons in genau derselben Weise wie die der Cantharides selbst auszuführen, so daß hier auf die Ausführungen unter Cantharides verwiesen werden kann.

## Tinctura Capsici — Spanischpfeffertinktur.

Zu bereiten aus

Grob gepulvertem spanischem Pfeffer . . . 1 Teil  
Weingeist . . . . . 10 Teilen.

Spanischpfeffertinktur ist rötlichbraun und schmeckt stark brennend.  
Alkoholzahl nicht unter 10,8.

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
$d$ 15° . . . . .	0,835—0,845	0,837—0,842	0,912	0,849—0,852	0,8385	0,841
Trockenrückstand .	1,0—1,9 Prozent	1,42—1,57 Prozent	1,97 Prozent	1,7—2,5 Prozent	1,68 Prozent	0,845 Prozent
Asche . . . . .	0,05—0,07 Prozent	—	0,19 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae. Beim Veraschen verbreitet der Trockenrückstand ungemein heftig reizende Dämpfe.

**Anwendung.** Spanischpflastertinktur wird gegenwärtig nur noch äußerlich als hautreizendes Mittel benutzt.

### Tinctura Catechu — Katchutinktur.

Zu bereiten aus

- Grob gepulvertem Katchu . . . . . 1 Teil
- Verdünnem Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Katchutinktur ist dunkelbraun, nur in dünner Schicht durchsichtig und schmeckt zusammenziehend; sie rötet Lackmuspapier. 5 Tropfen Katchutinktur geben mit 10 ccm Wasser eine klare Mischung, die nach Zusatz von 5 Tropfen Eisenchloridlösung eine grünlichwarze Färbung annimmt. Alkoholzahl nicht unter 7,3.

Zur Bestimmung der Alkoholzahl wird eine Mischung von 10 g Katchutinktur, 5 ccm Wasser und 5 g Bleiazetatlösung nach der in den „Allgemeinen Bestimmungen“ beschriebenen Weise der Destillation unterworfen.

*Neu ist die Angabe der Reaktion gegen Lackmus.*

Für die Bestimmung der Alkoholzahl wird eine besondere Anweisung gegeben, die den Zweck hat, den Gerbstoff zu fällen und so übermäßiges Schäumen zu verhüten.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Rogée	Ziegler
$d$ 15° . . . . .	0,930—0,945	0,935—0,941	0,9435	0,934
Trockenrückstand .	9—10 Proz.	9,40—12,62 Proz.	12,72 Proz.	10,086 Proz.
Asche . . . . .	0,07—0,14 Proz.	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

### Tinctura Chinae — Chinatinktur.

Gehalt mindestens 0,74 Prozent Alkaloide, berechnet auf Chinin ( $C_{20}H_{24}O_2N_2$ ) und Cinchonin ( $C_{19}H_{22}ON_2$ ); der Berechnung wird das Mol.-Gew. 309,2 zugrunde gelegt.

Zu bereiten aus

- Grob gepulverter Chinarinde . . . . . 1 Teil
- Verdünnem Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Chinatinktur ist rotbraun und schmeckt stark bitter.

Alkoholzahl nicht unter 7,3.

Gehaltsbestimmung. 20 g Chinatinktur dampft man nach Zusatz von 1 g Salzsäure in einem gewogenen Rößchen von etwa 100 ccm Inhalt im siedenden Wasserbad auf 5 g ein, fügt zu dem Rückstand nach dem Erkalten 15 g Chloroform sowie nach kräftigem Umschütteln 2,5 g Natronlauge hinzu und schüttelt das Gemisch 10 Minuten lang erneut durch. Alsdann fügt man 25 g Äther und nach kräftigem Umschütteln 1 g Tragant hinzu. Nachdem man wiederum einige Minuten lang durchgeschüttelt hat, filtriert man 30 g der klaren Äther-Chloroformlösung (= 15 g Chinatinktur) durch ein Wattebäuschchen in ein Rößchen, fügt 10 ccm Weingeist hinzu und destilliert die Mischung bis zum Verschwinden des Äther-Chloroformgeruchs ab. Den Rückstand nimmt

man mit 10 ccm Weingeist unter gelindem Erwärmen auf, verdünnt die Lösung mit 10 ccm Wasser und titriert nach Zusatz von 2 Tropfen Methylrotlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure bis zum Farbumschlage. Hierzu müssen mindestens 3,59 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 0,74 Prozent Alkaloiden entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,03092 g Alkaloide, berechnet auf Chinin und Cinchonin, Methylrot als Indikator).

5 ccm der titrierten Flüssigkeit müssen, mit 1 ccm verdünntem Bromwasser (1 + 4) vermischt, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine grüne Färbung annehmen.

*Neu aufgenommen wurde die Identitätsprobe in der titrierten Alkaloidlösung, die Gehaltsbestimmung wurde vereinfacht.*

**Bereitung.** Die Tinktur wird noch immer durch Mazeration bereitet; sie soll mindestens 0,74 Prozent Alkaloide enthalten, rotbraune Farbe haben und stark bitter schmecken. Da für die Rinde ein Alkaloidmindestgehalt von 6,5 Prozent vorgeschrieben ist, so müßte die Tinktur bei völliger Erschöpfung, wie sie eine Perkolation gewährleisten würde, etwa 1,3 Prozent Alkaloide enthalten. Da man sich mit 0,74 Prozent begnügt, könnte das Verfahren des Arzneibuches als recht verschwenderisch bezeichnet werden. Es ist aber zu beachten, daß durch Perkolation allein zwar eine Tinktur mit hohem Alkaloidgehalt zu erzielen ist, eine solche Tinktur scheint aber nicht beständig zu sein. Bari hat (Pharm. Ztg. 1926) in sehr eingehenden Untersuchungen, die sich über eine längere Zeit erstreckten, die Bedingungen für die Herstellung von Chinatinkturen studiert. Bei der Perkolation mit verdünntem Weingeist, der mit etwas Salz- oder Schwefelsäure angesäuert war, erhielt er zwar Tinkturen, deren Alkaloidgehalt sehr viel höher war, als bei einer durch Mazeration bereiteten Tinktur, doch setzte eine solche Tinktur ziemlich erheblich ab, und der Alkaloidgehalt sank hierbei bedeutend. Innerhalb von 9 Monaten verminderte sich der Alkaloidgehalt einer Tinktur, die mit einem 0,5 Prozent HCl enthaltenden verdünnten Weingeist perkoliert war von 1,7 Prozent auf 0,6 Prozent, gleichzeitig ging der Trockenrückstand von 7,5 Prozent auf 4,5 Prozent zurück. Bari gibt nun an, daß eine Tinktur nach der folgenden Vorschrift einen Gehalt von 92 Prozent der in der Rinde enthaltenen Alkaloide aufwies und nach 5 Monaten im Alkaloidgehalt noch nicht zurückgegangen war. Die Droge wurde mit der 5fachen Menge ihres Gewichtes an 70prozentigem Weingeist, der 0,5 Prozent HCl enthielt, perkoliert. Der noch zur Erlangung der vollen Ausbeute erforderliche verdünnte Weingeist wurde dann ohne Säurezusatz auf die Droge gegeben. Von der so erhaltenen Tinktur wurde die Hälfte mit einer berechneten Menge Natronlauge neutralisiert, wobei der Zusatz der Lauge tropfenweise und unter ständigem Umschwenken erfolgte. Dann wurden beide Hälften wieder vereinigt. Die Tinktur enthielt 1,18 Prozent Alkaloide, das spezifische Gewicht war 0,9018, der Trockenrückstand betrug 6,2 Prozent. Nach fünfmonatlicher Lagerung betrug der Alkaloidgehalt 1,17 Prozent, war also praktisch nicht verändert. Ähnlich günstige Resultate erhielt dieser Autor, wenn er der zu perkolierenden Rinde 50 Prozent ihres Gewichtes an Bolus und Talkum zusetzte und dann mit verdünntem Alkohol ohne Säurezusatz perkolierte. Es wurden 89,5 Prozent Alkaloide aus der Rinde extrahiert und der Alkaloidgehalt der Tinktur ging in 12 Monaten von 1,44 nur auf 1,40 Prozent zurück. Es handelt sich also anscheinend darum, zu verhindern, daß bei der Perkolation unerwünschte Mengen Ballaststoffe in Lösung gehen, die später wieder ausfallen und dabei Alkaloide mitreißen.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
$d$ 15° . . . . .	0,910—0,920	0,910—0,919	0,905	0,917—0,923	0,9175	0,926
Trockenrückstand .	3,0—5,0 Prozent	4,20—6,52 Prozent	4,48 Prozent	3,4—4,7 Prozent	6,04 Prozent	6,34 Prozent
Asche . . . . .	0,05—0,09 Prozent	—	0,16 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

**Gehaltsbestimmung.** Die jetzt wesentlich vereinfachte und verbesserte Gehaltsbestimmung, deren Ausführung sich eng an die von Cortex Chinae anschließt, ist von Arzneibuche so eingehend angegeben, daß dem nur wenig mehr zuzufügen und nur auf die unter Cortex Chinae gegebenen Ausführungen hinzuweisen ist. Hier sei nur hervorgehoben, daß der zur Aufnahme der Alkaloide vorgeschriebene Weingeist vorher auf seine Neutralität gegenüber Methylrot zu prüfen ist, um ungenaue Ergebnisse zu vermeiden.

Die Gehaltsbestimmung des Arzneibuches ist der Frommeschen Methode, die bisher als einfach und sicher geschätzt war, in vielen Punkten ähnlich. Sie geht auch nicht mehr von 50 sondern nur von 20 g Tinktur aus. Die Titration erfolgt mit der Mikrobürette.

**Berechnung.** Die in 20 g Tinktur enthaltenen Alkaloide gehen nach der Vorschrift des Arzneibuchs in das Gemisch aus 15 g Chloroform und 25 g Äther (= 40 g) über. 30 g der abfiltrierten Chloroformätherlösung entsprechen also, nach dem Ansatz  $40 : 30 = 20 : x$ , 15,0 g Tinktur. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure bindet 0,03092 g Alkaloide (309,2 ist das Durchschnittsmol.-Gewicht von Chinin und Cinchonin) 3,59 ccm binden demnach = 0,1110 g in 15 g Tinktur enthaltene Alkaloide. Die Berechnung auf 100 g geschieht nach der Gleichung  $15,0 : 0,1110 = 100 : x = 0,74$  Prozent. Man erhält den Prozentgehalt an Alkaloiden direkt, wenn man die verbrauchte Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure mit ihrem Faktor und mit 0,20613 ( $\log 31415$ ) multipliziert.

Mit der bei der Titration erhaltenen Flüssigkeit läßt das Arzneibuch die sogenannte Talieochinreaktion zur Identifizierung der Chinaalkaloide ausführen, und zwar durch Zusatz von Bromwasser und Ammoniak. D. A. B. 5 hatte bei Cortex Chinae Chlorwasser und Ammoniak vorgeschrieben.

## Tinctura Chinae composita

### Zusammengesetzte Chinatinktur.

Syn.: Elixir roborans Whytii.

Gehalt mindestens 0,37 Prozent Alkaloide, berechnet auf Chinin ( $C_{20}H_{24}O_2N_2$ ) und Cinchonin ( $C_{18}H_{22}ON_2$ ); der Berechnung wird das Mol.-Gew. 309,2 zugrunde gelegt.

Zu bereiten aus

Grob gepulverter Chinatinde . . . . .	6 Teilen
Grob gepulverten Pomeranzenschalen . . . . .	2 Teilen
Grob gepulverter Enzianwurzel . . . . .	2 Teilen
Grob gepulbertem Ceylonzimt . . . . .	1 Teil
Verdünntem Weingeist . . . . .	50 Teilen.

Zusammengesetzte Chinatinktur ist rotbraun, riecht würzig und schmeckt würzig und bitter. Alkoholzahl nicht unter 7,3.

**Gehaltsbestimmung.** 20 g zusammengesetzte Chinatinktur dampft man nach Zusatz von 1 g Salzsäure in einem gewogenen Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt im siedenden Wasserbad auf 5 g ein, fügt zu dem Rückstand nach dem Erfalten 15 g Chloroform sowie nach kräftigem Umschütteln 2,5 g Natronlauge hinzu und schüttelt das Gemisch 10 Minuten lang erneut durch. Alsdann fügt man 25 g Äther und nach kräftigem Umschütteln 1 g Tragant hinzu. Nachdem man wiederum einige Minuten lang durchgeschüttelt hat, filtriert man 30 g der klaren Äther-Chloroformlösung (= 15 g zusammengesetzte Chinatinktur) durch ein Wattebäuschchen in ein Kölbchen, fügt 10 ccm Weingeist hinzu und destilliert die Mischung bis zum Verschwinden des Äther-Chloroformgeruchs ab. Den Rückstand nimmt man mit 10 ccm Weingeist unter gelindem Erwärmen auf, verdünnt die Lösung mit 10 ccm Wasser und titriert nach Zusatz von 2 Tropfen Methylrotlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure bis zum Farbumschlage. Hierzu müssen mindestens 1,80 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 0,37 Prozent Alkaloiden entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,03092 g Alkaloide, berechnet auf Chinin und Cinchonin, Methylrot als Indikator).

10 ccm der titrierten Flüssigkeit müssen, mit 1 ccm verdünntem Bromwasser (1 + 4) vermischt, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine grüne Färbung annehmen.

*Neu aufgenommen wurde die Identitätsprobe in der titrierten Alkaloidlösung, die Gehaltsbestimmung wurde vereinfacht.*

**Bereitung.** Diese Tinktur wird durch Mazeration der grobgepulverten Drogen mit verdünntem Weingeist hergetellt. Sie ist rotbraun, riecht aromatisch, schmeckt aromatisch bitter und enthält mindestens 0,37 Prozent Chinaalkaloide (Chinin und Cinchonin). Im übrigen sei auf das bei Tinctura Chinae an der gleichen Stelle Gesagte verwiesen. Bari (l. c.) verwirft es, gleichzeitig die Mazeration der Chinatinktur und der übrigen Drogen vorzunehmen, da dies den Alkaloidgehalt der Tinktur ungünstig beeinflusst. Es mazeriert vielmehr die Zusätze mit 20 Teilen Alkohol und vereinigt die Mazeration mit 30 Teilen Chinatinktur, die nach seinem Verfahren bereitet ist. Dabei erhielt er eine Tinktur mit 0,85 Prozent Alkaloidgehalt,  $d_{15}^{20} = 0,908$  Trockenrückstand 5,8. Nach 5 Monaten war der Alkaloidgehalt unverändert. Die Berechtigung der

Barischen Vorschläge ergibt sich schon aus dem Arzneibuch selbst. Dieses fordert für Tinctura Chinae einen Alkaloidgehalt von 0,74 Prozent. Da bei Tinctura Chinae 6 Teile Rinde mit 30 Teilen Weingeist ausgezogen werden, bei Tinctura Chinae composita aber mit 50, so müßte man, wenn schon keine höheren Alkaloidgehalte, — was zu erwarten wäre — zum mindesten eine gleich hohe, nämlich 0,44 Prozent erzielen. Das D. A. B. 6 begnügt sich aber mit 0,37 Prozent, gibt also noch weitere Alkaloidverluste zu.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
$d$ 15° . . . . .	0,910—0,920	0,917—0,925	0,913—0,941	0,906—0,924	0,9185	0,926
Trockenrückstand	4,6—7,0 Prozent	6,16—8,38 Prozent	4,89—6,92 Prozent	3,9—5,6 Prozent	6,28 Prozent	6,209 Prozent
Asche . . . . .	0,08—0,14 Prozent	—	0,09—0,48 Prozent	—	—	—
Alkaloidgehalt . .	0,43—0,47 Prozent	—	—	0,42—0,494 Prozent	0,38 Prozent	—

Über die Prüfung auf Methylalkohole, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

**Gehaltsbestimmung.** Siehe im allgemeinen Teil unter Alkaloidbestimmungen, Bd. I, S. 57, und Gehaltsbestimmung bei Cortex Chinae und Tinctura Chinae.

**Berechnung.** Sie wird in derselben Weise, wie bei Tinctura Chinae angegeben, ausgeführt. 1,80 cm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure binden also 0,055656 g Alkaloide, die in 15 g Tinktur enthalten sind.  $15,0 : 0,055656 = 100 : x = 0,37$  Prozent. Man erhält den Prozentgehalt von Alkaloiden direkt, wenn man die verbrauchte Anzahl cm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure mit ihrem Faktor und mit 0,20613 (log 31415) multipliziert. Bezüglich der Identitätsreaktion mit der titrierten Alkaloidlösung s. Tinctura Chinae.

## Tinctura Cinnamomi — Zimttinktur.

Zu bereiten aus Grob gepulvertem Ceylonzimt . . . . . 1 Teil  
Verdünntem Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Zimttinktur ist rotbraun und riecht und schmeckt nach Zimt.

Alkoholzahl nicht unter 7,5.

Zur Bestimmung der Alkoholzahl wird eine Mischung von 10 g Zimttinktur und 10 g Bleiazetatlösung nach der in den „Allgemeinen Bestimmungen“ beschriebenen Weise der Destillation unterworfen.

Sachlich unverändert.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
$d$ 15° . . . . .	0,900—0,910	0,901—0,908	0,912—0,923	0,889—0,907	0,907	0,905
Trockenrückstand	1,7 Prozent	1,06—1,85 Prozent	2,32—2,44 Prozent	1,1—1,8 Prozent	2,62 Prozent	2,386 Prozent
Asche . . . . .	0,1 Prozent	—	0,08—0,1 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

Ein Analytiker fand, daß die Asche von 100 g Tinktur in der Regel 2,5 cm  $\frac{1}{10}$ -Normal Salzsäure bindet.

## Tinctura Colchici — Zeitlosetinktur. Tinctura Colchici P. I.

Gehalt mindestens 0,04 Prozent Colchizin.

Zu bereiten aus Grob gepulvertem Zeitlosetfamen . . . . . 1 Teil  
Verdünntem Weingeist . . . . . 10 Teilen.

Zeitlofentinktur ist gelb und schmeckt bitter.

Alkoholzahl nicht unter 7,7.

Löst man den Verdunstungsrückstand von 20 Tropfen Zeitlofentinktur in 5 Tropfen Schwefelsäure und fügt der Lösung ein Körnchen Kaliumnitrat hinzu, so treten beim Umrühren blaviolette, rasch verblassende Schlieren auf.

**Gehaltsbestimmung.** 100 g Zeitlofentinktur dampft man in einem gewogenen Kolben von etwa 250 ccm Inhalt im siedenden Wasserbad auf 20 g ein, bringt die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser auf ein Gewicht von 95 g, fügt 5 g Bleiessig hinzu, schüttelt die Mischung 3 Minuten lang kräftig durch und filtriert sie durch ein trockenes Faltenfilter von 12 ccm Durchmesser in ein Arzneiglas von 150 ccm Inhalt vollkommen ab. Zu dem Filtrate gibt man 2 g zerriebenes Natriumphosphat, schüttelt 3 Minuten lang kräftig durch und filtriert die Lösung durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 80 g des Filtrats (= 80 g Zeitlofentinktur) versetzt man in einem Scheidetrichter mit 20 g Natriumchlorid, gibt nach dessen Lösung 50 g Chloroform hinzu und schüttelt die Mischung 5 Minuten lang kräftig durch. Nach vollständiger Klärung filtriert man die Chloroformlösung durch ein kleines glattes Filter. 40 g dieser Lösung (= 64 g Zeitlofentinktur) läßt man in einem gewogenen Kölbchen verdunsten und trocknet den Rückstand bei 70° bis 80° bis zum gleichbleibenden Gewichte. Die Menge des Rückstandes muß mindestens 0,026 g betragen, was einem Mindestgehalte von 0,04 Prozent Kolchizin entspricht.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 2,0 g. Größte Tagesgabe 6,0 g.**

*Neu aufgenommen ist die Gehaltsangabe und Gehaltsbestimmung, in Fortfall gekommen ist die Vorschrift der Abgabe von Tinctura Colchici an Stelle von Vinum Colchici.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Holder- mann	Rogée	Ziegler
d 15° . . . . .	0,897—0,905	0,899—0,901	0,902—0,906	0,899	0,898
Trockenrückstand .	0,5—1,7 Proz.	1,61—2,24 Proz.	1,4—2,6 Proz.	1,62 Proz.	1,900 Proz.
Asche . . . . .	0,07—0,08 Proz.	—	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

Bei Bereitung dieser Tinktur sehe man darauf, daß der sehr zähe Samen gut gepulvert ist. Am besten zermahlt man ihn in einer Mühle, stößt ihn noch einmal im Stoßmörser und schlägt ihn durch ein grobes Pulversieb. Zerstoßener Samen, der bereits lange gelegen hat, darf nicht verwendet werden.

Die Mazeration ist an einem schattigen Orte auszuführen und die fertige Tinktur an einem schattigen Orte vorsichtig aufzubewahren.

Die Identitätsreaktion ist dieselbe wie bei Samen Colchici. Die Forderung eines Alkaloidgehaltes von 0,04 Prozent aus einem Samen, dessen Alkaloidgehalt 0,4 Prozent betragen soll, erscheint besonders für ein Mazerationsverfahren sehr hoch. Eschenbrenner (Pharm. Ztg. 1927) fand bei zwei Analysen 0,038 bzw. 0,024 Prozent.

**Gehaltsbestimmung.** Die Gehaltsbestimmung wird gravimetrisch nach dem bei Samen Colchici näher beschriebenen Verfahren ausgeführt, da Kolchizin eine so schwache Base ist, daß mit den verfügbaren Indikatoren ein deutlicher Umschlag nicht zu erhalten ist. Wichtig ist der Zusatz von Chlornatrium zu der wässrigen Kolchizinlösung vor dem Ausschütteln mit Chloroform, da Kolchizin im Wasser so gut löslich ist, daß es sich nicht ausschütteln läßt. In Kochsalzlösung ist es hingegen unlöslich.

## Tinctura Colocynthisis — Koloquinthentinktur.

Zu bereiten aus

Grob zerschnittenen Koloquinth . . . . . 1 Teil  
Weingeist . . . . . 10 Teilen.

Koloquinthentinktur ist gelb und schmeckt sehr bitter.

Alkoholzahl nicht unter 11,5.

Zur Bestimmung der Alkoholzahl wird die in den „Allgemeinen Bestimmungen“ vorgeschriebene Mischung nach Zusatz von 0,5 g Gerbsäure der Destillation unterworfen.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 1,0 g. Größte Tagesgabe 3,0 g.**

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Rogée
d 15° . . . . .	0,837—0,847	0,902
Trockenrückstand . . . . .	1,0—2,0 Prozent	3,02 Prozent
Asche . . . . .	0,01—0,03 Prozent	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

Es ist zu beachten, daß sich die Gewichtsangabe des Arzneibuches auf die von den Samen befreiten Koloquinthen bezieht.

## Tinctura Digitalis — Fingerhutttinktur.

Zu bereiten aus Fingerhutblättern . . . . . 1 Teil  
Absolutem Alkohol . . . . . 10 Teilen.

Fingerhutttinktur ist dunkelgrün, riecht nach Fingerhutblättern und schmeckt bitter.

Fingerhutttinktur ist aus den in der Apotheke vorrätigen Fingerhutblättern herzustellen.

Fingerhutttinktur ist in braunen, gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren. Wird Tinctura Digitalis mit einem Zusatz wie titrata oder normata verordnet, so ist Tinctura Digitalis abzugeben.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 1,5 g. Größte Tagesgabe 5,0 g.**

*Die Tinktur wird jetzt aus der ausgewerteten Droge und mit absolutem Alkohol hergestellt.*

Fingerhutttinktur unterscheidet sich von allen anderen Tinkturen des Arzneibuches durch die Vorschrift, daß sie aus den in der Apotheke vorrätigen Fingerhutblättern herzustellen ist. Damit ist der Selbstherstellungszwang für den Apotheker zum Ausdruck gebracht, und zwar muß die Tinktur, da nur Fingerhutblätter mit nach der amtlichen Vorschrift ermittelten Wirkungswert in der Apotheke vorrätig gehalten werden dürfen, auch aus solchen bereitet werden. Der Ankauf von Fingerhutttinktur dürfte höchstens dann zulässig sein, wenn es in einer anderen Apotheke getätigt wird, Ankauf aus dem Handel erscheint hingegen auf jeden Fall unstatthaft.

Als Menstruum ist absoluter Alkohol zu verwenden. Dies ist deshalb erforderlich, weil die wirksamen Digitalisglykoside einerseits durch Wasser und dann vor allem durch die in der Droge enthaltenen Enzyme eine Aufspaltung erleiden. Die Enzyme können jedoch ihre Wirksamkeit nur in wässrigen Medien entfalten, in hochprozentigem Alkohol aber nicht, so daß eine mit absolutem Alkohol hergestellte Tinktur auch in ihrem Wirkungswert nicht beeinträchtigt wird. Das Arzneibuch schreibt nochmals besonders vor, daß die Aufbewahrung der Digitalistinktur in gut verschlossenen Flaschen, also am besten in solchen mit Glasstöpsel, zu geschehen habe. Der Apotheker wird zweifellos gut tun, auch die Herstellung in Glasstopfenflaschen vorzunehmen, damit der an sich hygroskopische absolute Alkohol keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann. Für die Blätter selbst ist bekanntlich ein Höchstgehalt an Feuchtigkeit von 3 Prozent zugelassen.

## Tinctura Ferri chlorati aetherea

### Ätherische Chloreisentinktur.

Syn.: Tinctura Bestuscheffi.

Eisenchloridlösung . . . . . 1 Teil  
Äther . . . . . 2 Teile  
Weingeist . . . . . 7 Teile.

Die Flüssigkeiten werden gemischt; die Mischung wird in weißen, nicht ganz gefüllten, gut verkorkten Flaschen den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bis sie völlig entfärbt ist. Alsdann läßt man die Flaschen unter bisweiligem Öffnen an einem vor unmittelbarem Sonnenlichte geschützten Orte stehen, bis der Inhalt wieder eine gelbe Farbe angenommen hat.

Ätherische Chloreisentinktur ist klar, gelb, riecht ätherisch und schmeckt brennend, zugleich eisenartig. In der mit Wasser verdünnten ätherischen Chloreisentinktur ruft sowohl Kaliumferrozyanidlösung als auch Kaliumferrizyanidlösung einen blauen, Ammoniakflüssigkeit einen schmutzigen grünen bis braunen und Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag hervor.

*Die Eisengehaltsangabe ist in Fortfall gekommen.*

**Geschichtliches.** Im Jahre 1725 bereitete ein russischer General, Bestuschew, als er sich in Kopenhagen aufhielt, ein ähnliches Präparat auf weitschweifigem, alchimistischem Wege. Klaproth gab 1782 eine einfachere Bereitungsweise an, die jetzt dahin abgeändert ist, daß statt des damaligen weingeisthaltigen Äthers Äther und Weingeist in Anwendung kommen, und ein Präparat von bestimmtem Eisengehalte erzielt wird.

**Darstellung.** Die Mischung wird in weißen, zylindrischen, verstopften Flaschen (langen Eau de Cologne Gläsern) dem Sonnenlichte ausgesetzt, bis sie ganz farblos geworden ist. Diese Flaschen müssen von starkem Glase, dürfen auch nur zu  $\frac{2}{3}$  ihres Rauminhaltes gefüllt und sollen mit Korken dicht geschlossen sein, die durch Mazeration in Weingeist oberflächlich vom Gerbstoff befreit sind. Glasstopfen schließen erfahrungsgemäß weniger dicht und lassen besonders ätherhaltigen Flüssigkeiten reichlichen Spielraum für die Verdunstung.

Der durch das Sonnenlicht bewirkte Bleichungsprozeß besteht darin, daß das Ferrichlorid in Ferrochlorid und Chlor zerfällt; das Chlor bildet dann mit einem entsprechenden Teile des Weingeistes Äthylchlorid und veranlaßt die Entstehung von etwas Aldehyd. Da das (wasserfreie) Ferrochlorid farblos ist, so resultiert auch eine farblose Lösung. Wird diese nun an einen schattigen Ort gestellt, und läßt man durch Öffnen des Stopfens Luft und damit Sauerstoff hinzutreten, so beginnt das Ferrochlorid wieder Sauerstoff aufzunehmen, es bildet sich etwas Ferrioxychlorid, das die Flüssigkeit gelblich färbt. Bei Verwendung einer vorschriftsmäßigen Ferrichloridlösung scheidet sich kein Ferrochlorid ab, ist die Ferrichloridlösung aber stark oxychloridhaltig, so bildet sich mit der Zeit ein ockerartiger Bodensatz.

Im Kommentar zum D. A. B. 5 war folgende Wertung der Tinctura Ferri chlorati aetherea zu finden: „Diese Tinktur, die selten in Anwendung kommt und bezüglich der Wirkung jetzt durch andere Eisenpräparate ersetzt ist, müssen wir als ein Vermächtnis aus dem Anfange des vorvorigen Jahrhunderts betrachten. Der schon vor 20 Jahren ausgesprochene Wunsch, daß sie aus dem Arzneibuch verschwinden möge, hat sich immer noch nicht erfüllt.“ Diese Sätze gelten auch heute noch, nur daß nicht 20 sondern 36 Jahre seither vergangen sind, sie gelten auch dann, wenn man, den Forschungen Starckensteins folgend (Pharm. Ztg. 1927), nur dem zuiwertigen Eisen therapeutische Bedeutung beimißt.

Die durch beide Blutlaugensalze erzeugte Blaufärbung zeigt an, daß die Tinktur sowohl Ferro- als Ferrisalz enthält.

## Tinctura Ferri pomati — Apfelsaure Eisentinktur.

Eisenhaltiges Apfelextrakt . . . . . 1 Teil

Zimtwasser . . . . . 9 Teile.

Das Extrakt wird in dem Zimtwasser gelöst und die Lösung nach dem Absetzen filtriert.

Apfelsaure Eisentinktur ist schwarzbraun, riecht nach Zimt, schmeckt miß nach Eisen und ist mit Wasser in jedem Verhältnis ohne Trübung mischbar.

*Sachlich unverändert.*

Mindestgehalt an Eisen 0,5 Prozent. Die Bestimmung des Eisengehaltes hat entsprechend der bei Extractum Ferri pomati gegebenen zu erfolgen.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Holdermann	Rogée	Ziegler
d 15° . . . . .	1,015—1,025	1,021—1,030	1,031—1,047	1,039	1,017
Trockenrückstand	7—8 Proz.	6,0—9,2 Proz.	8,24—12,5 Proz.	9,16 Proz.	8,164 Proz.

Man achte darauf, daß nicht ein Extrakt zur Verwendung gelangt, das schwer lösliche Kristalle von Ferrosukzinat enthält. Vor dem Filtrieren lasse man die Tinktur 8—14 Tage an einem kühlen Orte absetzen.

Ein scharfer Geschmack der Tinktur würde vermuten lassen, daß das *Extractum Ferri pomatum* teilweise oder gänzlich aus Vogelbeeren hergestellt wurde.

Die Tinktur ist also eigentlich eine Extraktlösung. Während aber das Extrakt als „Eisenhaltiges Apfelextrakt“ bezeichnet wird, lautet die deutsche Bezeichnung der Tinktur anders. Die deutsche Bezeichnung des *Extractum Ferri pomati* ist die logische, hingegen trifft dies weder für die lateinische Bezeichnung des Extraktes noch für beide Bezeichnungen der Tinktur zu. Selbst wenn man die Bezeichnung „apfelsaures Eisen“ als zutreffend betrachten wollte — was sie aber sicherlich nicht ist, da das theoretisch aus Eisen und Apfelsäure unter Wasserstoff-



entwicklung entstehende Ferrosalz der Apfelsäure zweifellos in Ferri- und in komplexe Eisenverbindungen übergegangen ist — und da die Apfelsäure nicht die einzige Fruchtsäure der Äpfel ist, so wäre doch, da Apfelsäure als *Acidum malicum* bezeichnet wird, besser *Tinctura Ferri malici* zu sagen. Tinctura Mali ferrata — eisenhaltige Apfeltinktur wäre aber wohl noch treffender.

### Tinctura Gallarum — Galläpfeltinktur.

Zu bereiten aus

- Grob gepulverten Galläpfeln . . . . . 1 Teil
- Verdünntem Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Galläpfeltinktur ist braun und schmeckt zusammenziehend; sie rötet Lackmuspapier und ist mit Wasser ohne Trübung mischbar. Mit Eisenchloridlösung gibt sie einen blauschwarzen Niederschlag.

Alkoholzahl nicht unter 6,5.

Sachlich unverändert.

Man beachte, daß Glasstopfen von dieser Tinktur leicht eingekittet werden.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
d 15° . . . . .	0,945—0,960	0,950—0,959	0,924—0,980	0,950—0,960	0,951	0,952
Trockenrückstand	11—14 Prozent	13,31—14,68 Prozent	7,30—15,00 Prozent	14,3—15,6 Prozent	12,90 Prozent	12,828 Prozent
Asche . . . . .	0,08—0,18 Prozent	—	0,10—0,20 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

### Tinctura Gentianae — Enziantinktur.

Zu bereiten aus

- Grob gepulverter Enziantwurzel . . . . . 1 Teil
- Verdünntem Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Enziantinktur ist gelbbraun, riecht nach Enziantwurzel und schmeckt bitter.

Alkoholzahl nicht unter 7,3.

Sachlich unverändert.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
d 15° . . . . .	0,917—0,930	0,916—0,926	0,933	0,916—0,928	0,926	0,919
Trockenrückstand .	6—8 Prozent	6,05—7,97 Prozent	5,30 Prozent	4,8—6,5 Prozent	7,70 Prozent	7,128 Prozent
Asche . . . . .	0,07 Proz.	—	0,10 Proz.	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

### Tinctura Ipecacuanhae — Brechwurzelntinktur.

#### Tinctura Ipecacuanhae P. I

Gehalt mindestens 0,194 Prozent Alkaloide, berechnet auf Emetin (C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Mol.-Gew. 496,4).

Zu bereiten aus

- Grob gepulverter Brechwurzel . . . . . 1 Teil
- Verdünntem Weingeist . . . . . 10 Teilen.

Brechwurzelntinktur ist hellbraun.

In einer Mischung von 5 Tropfen Brechwurzel-tinktur und 10 Tropfen verdünnter Salzsäure ruft ein Körnchen Chloralk eine lebhaft orangegelbe Färbung hervor.

Alkoholzahl nicht unter 8,0.

**Gehaltsbestimmung.** 20 g Brechwurzel-tinktur dampft man in einem gewogenen Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt im siedenden Wasserbad auf 5 g ein, fügt zu dem Rückstand nach dem Erkalten 25 g Äther hinzu, schüttelt kräftig durch und versetzt das Gemisch mit 2 g Ammoniak-flüssigkeit. Nun schüttelt man die Flüssigkeit einige Minuten lang und läßt sie unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine halbe Stunde lang stehen. Nach Zusatz von 0,5 g Tragantpulver schüttelt man die Mischung noch so lange, bis sich die ätherische Schicht vollständig geklärt hat, gießt 20 g der klaren Lösung (= 16 g Brechwurzel-tinktur) durch ein Wattebüschchen in ein Kölbchen, destilliert den Äther ab und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Äthergeruchs. Nachdem man den Rückstand in 1 ccm Weingeist gelöst hat, gibt man 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und 5 ccm Wasser in das Kölbchen, fügt 2 Tropfen Methylrotlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlage. Hierzu dürfen höchstens 3,75 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 1,25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 0,194 Prozent Alkaloiden entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure = 0,02482 g Alkaloide, berechnet auf Emetin, Methylrot als Indikator).

#### Vorsichtig aufzubewahren.

Die Gehaltsbestimmung ist vereinfacht, in Fortfall gekommen ist die Bestimmung, daß an Stelle von Vinum Ipecacuanhae Tinctura Ipecacuanhae abzugeben ist.

Da für Radix Ipecacuanhae ein Mindestgehalt von 1,99 Prozent Alkaloide zulässig ist, erscheint es fraglich, ob aus einer solchen Wurzel durch Mazeration eine Tinktur mit 0,194 Prozent Alkaloiden zu erhalten ist. Eschenbrenner (Pharm. Ztg. 1927) fand bei zwei mazerierten Tinkturen aus einer Wurzel mit 1,99 Prozent Alkaloiden 0,173 und 0,164 Prozent. Eine aus der gleichen Wurzel durch Perkolation unter Salzsäurezusatz hergestellte Tinktur ergab 0,196 Prozent Alkaloide.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holdermann	Rogée
d 15° . . . . .	0,902	0,898—0,906	0,906—0,910	0,886—0,897	0,9025
Trockenrückstand	1,35 Proz.	1,77—2,27 Proz.	1,07—2,00 Proz.	1,18—2,0 Proz.	1,82 Proz.
Asche . . . . .	0,08 Proz.	—	Spuren bis 0,08 Proz.	—	—
Alkaloide . . . . .	—	—	—	0,196—0,206 Proz.	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

**Gehaltsbestimmung.** Bezüglich der Ausführung der Gehaltsbestimmung sei auf das bei Radix Ipecacuanhae hierüber Gesagte verwiesen.

**Berechnung.** Die zur Titration kommende wässrige Flüssigkeit enthält 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und die Alkaloide aus 16 g Tinktur. Werden zur Bindung der überschüssigen Säure 3,75 ccm  $\frac{1}{10}$  = Normallauge gebraucht, so sind 1,25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure an die in obiger Menge Tinktur enthaltenen Alkaloide gebunden. 1 ccm bindet 0,02482 g Alkaloide (auf Emetin berechnet). In 16 g Tinktur sind also  $1,25 \times 0,02482 = 0,03102$  g, in 100 g Tinktur  $\frac{100}{16}$  mal soviel = 0,1939, rund 0,194 g Alkaloide enthalten.

Waren zur Rücktitration  $a$  ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge erforderlich, so enthält die Tinktur  $(5 \cdot F(\frac{1}{10} \text{ HCl}) - a \cdot F(\frac{1}{10} \text{ KOH})) \cdot 0,15513$  [log 19068] Prozent Alkaloide.

## Tinctura Jodi — Jodtinktur.

Gehalt 6,8 bis 7 Prozent freies Jod (J, Atom-Gew. 126,92) und 2,8 bis 3 Prozent Kaliumjodid (KJ, Mol.-Gew. 166,02).

Jod . . . . .	7 Teile
Kaliumjodid . . . . .	3 Teile
Weingeist . . . . .	90 Teile.

Das Jod und das Kaliumjodid werden in dem Weingeist ohne Erwärmen gelöst.

Jodtinktur ist dunkelrotbraun und riecht nach Jod; beim Erwärmen auf dem Wasserbade hinterläßt sie einen schwarzbraunen Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen Joddämpfe ausstößt und schließlich eine weiße Farbe annimmt.

Dichte 0,898 bis 0,902.

Zur Prüfung auf Methylalkohol und Azeton werden 10 g Jodtinktur mit 3 g einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung (1 + 1) versetzt; die Mischung wird sodann ohne Zusatz von Wasser nach der in den „Allgemeinen Bestimmungen“ beschriebenen Weise einer einmaligen Destillation unterworfen. Die ersten übergehenden 2 ccm werden zur Prüfung verwendet.

Bestimmung des Gehalts an freiem Jod. Etwa 2 g Jodtinktur werden genau gewogen und nach Zusatz von 0,3 g Kaliumjodid und 25 ccm Wasser mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert. Hierbei müssen für je 2 g Jodtinktur 10,7 bis 11,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 6,8 bis 7 Prozent freiem Jod entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung = 0,012692 g) Jod, Stärke-  
lösung als Indikator.

Bestimmung des Kaliumjodidgehalts. Etwa 2 g Jodtinktur werden in einem Kolben mit eingeriebenem Glasstopfen genau gewogen und mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure und 3 g gepulverter Oxalsäure versetzt. Ohne darauf zu achten, daß die Oxalsäure gelöst ist, fügt man unter Umschwenken 20 ccm halbprozentige Kaliumpermanganatlösung hinzu und läßt unter wiederholtem Umschwenken 3 Stunden lang stehen. Nach Zusatz von 5 ccm Chloroform titriert man mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung unter häufigem, kräftigem Umschütteln bis zum Farbumschlage. Nach Abzug der für die Bestimmung des Gehalts an freiem Jod verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung müssen für je 2 g Jodtinktur 3,37 bis 3,61 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 2,8 bis 3 Prozent Kaliumjodid entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung = 0,016602 g Kaliumjodid, Stärke-  
lösung als Indikator).

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,2 g. Größte Tagesgabe 0,6 g.**

*Der Gehalt an freiem Jod ist herabgesetzt, ein Jodkaliumzusatz ist hinzugekommen und die Prüfungsvorschrift ist abgeändert.*

**Bereitung.** Das Arzneibuch schreibt vor, daß Jod und Jodkalium in dem Weingeist ohne Erwärmen zu lösen sind. Dabei ist zu beachten, daß Jodkalium in Weingeist verhältnismäßig schwer löslich ist, von dem es zur Lösung 12 Teile erfordert. Da aber die Umsetzungen zwischen freiem Jod und Weingeist, die bei der Jodtinktur des D. A. B. 5 zu beobachten waren, nachweislich schon während der Lösungsprozesses einsetzen, so ist möglichst rasche Lösung des Jodkaliums, das als Stabilisator dient, erwünscht. Zu diesem Zwecke ist es ratsam, das Jodkalium möglichst fein zu zerreiben. Dadurch wird auch die Lösungsgeschwindigkeit des Jods erhöht. Man kann auch das Jodkalium zuvor in Wasser lösen, wenn man zur Herstellung der Tinktur von 95 prozentigem Weingeist, wie ihn das Monopolamt liefert (Primasprit) ausgeht. Die Formel des Arzneibuches ändert sich dann wie folgt:

Jod . . . . .	7 Teile,
Jodkalium . . . . .	3 Teile,
Wasser . . . . .	6,5 Teile,
Weingeist (95 Prozent) . . . . .	83,5 Teile.

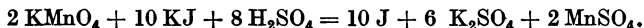
Man löst das Jodkalium in dem Wasser, setzt das Jod hinzu und dann den Weingeist. Die nach dem D. A. B. 6 hergestellte Jodtinktur besitzt eine viel weitgehendere Haltbarkeit als die frühere, bei der von den zugesetzten 10 Prozent Jod schon nach wenigen Wochen nur noch etwa 7,5 Prozent als freies Jod nachweisbar waren. Die Jodtinktur mit Jodkaliumzusatz weist hingegen auch nach längerer Lagerung noch fast den vollen Gehalt an freiem Jod auf.

**Prüfung.** Das Arzneibuch läßt bei der Jodtinktur die Dichte bestimmen, auf Methylalkohol und Azeton prüfen, sowie den Gehalt an freiem Jod und an Jodkalium feststellen. Die Dichtebestimmung hat für die Beurteilung der Tinktur keine maßgebende Bedeutung. Die Bestimmung der Alkoholzahl ist nicht vorgesehen. Zur Prüfung auf Methylalkohol und Azeton ist vorher durch Zusatz von 3 g Natriumthiosulfatlösung (1 + 1) das freie Jod zu binden, dann wird in der Weise, wie sie für die Bestimmung der Alkoholzahl angegeben ist, destilliert und die ersten zwei ccm des Destillates werden ohne nochmalige Rektifikation zur Untersuchung verwendet.

**Gehaltsbestimmung.** Die vom Arzneibuche vorgeschriebene Gehaltsbestimmung zerfällt in zwei Abschnitte. Bei dem ersten wird nach Zugabe von 0,3 g Jodkalium und 25 ccm Wasser

zu etwa 2 g Jodtinktur, die auf der Analysenwaage genau ausgewogen worden sind, der Gehalt an freiem Jod durch Titration vermittels  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Eschenbrenner (Pharm. Ztg. 1927) ist der Ansicht, daß der nochmalige Zusatz von Jodkalium bei dieser Titration unnötig ist. Ist  $g$  die Einwage an Jodtinktur,  $k$  der Verbrauch an  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung in ccm,  $F$  der Faktor dieser Lösung, so ist  $\frac{k \cdot F}{g} \cdot 1,2692$  der Prozentgehalt der Jodtinktur an freiem Jod.

Zur Bestimmung des Jodkaliumgehaltes der Jodtinktur wird ein weiteres Quantum von etwa 2 g, das ebenfalls auf der Analysenwaage genau auszuwägen ist, nach Schwefelsäurezusatz vermittels Kaliumpermanganat oxydiert. Das freie Jod soll dabei nicht verändert werden, während das als Jodion vorliegende, aus dem Kaliumjodid stammende entsprechend der folgenden Gleichung oxydiert wird:



Es entsteht also auf je 1 Molekül Jodkalium ein Molekül freies Jod, so daß bei der anschließenden Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung nunmehr sowohl das von vornherein als freies Jod in der Tinktur vorhanden gewesene Jod, als auch das aus dem Jodkalium durch die Oxydation freigemachte Jod gemessen wird. Die Differenz zwischen dem Ergebnis der zweiten und der ersten Titration ergibt dann das als Jodkalium zugesetzte Jod.

Das Arzneibuch schreibt nun noch einen Zusatz von Oxalsäure vor, die vor Zusatz der Kaliumpermanganatlösung in Kristallen zugegeben werden soll, wobei nicht darauf zu achten ist, ob die Oxalsäure in Lösung geht oder nicht. Der Oxalsäurezusatz verfolgt einen doppelten Zweck, nämlich den einmal, das nicht zur Oxydation von Jodionen verbrauchte Kaliumpermanganat zu zerstören und dann den weiteren, eine etwa bereits eingetretene weitergehende Oxydation von Jod zu Jodat wieder rückläufig zu gestalten.

Die Methode der Jodtinkturgehaltsbestimmung in der Fassung des Arzneibuchs wird von verschiedenen Autoren als vollständig unbrauchbar bezeichnet, da sie für den Jodkaliumgehalt erhebliche Überwerte liefert. Es ist das darauf zurückzuführen, daß das Kaliumpermanganat nicht nur den Jodwasserstoff zu Jod oxydiert, sondern auch darüber hinaus zur Jodatbildung Anlaß gibt. Da nun aber bei der Titration mit Natriumthiosulfat Jodnatrium entsteht, so reagiert dieses mit dem Jodat unter neuerlicher Jodabscheidung. Dadurch entstehen die Überwerte. Die zugesetzte Oxalsäure ist nicht imstande, innerhalb von drei Stunden das gebildete Jodat zu reduzieren. Diese Vorgänge bei der Gehaltsbestimmung der Jodtinktur sind zuerst durch v. Bruchhausen und Stempel (Ap. Ztg. 1927) veröffentlicht worden. Der Hinweis von Rupp (Ap.-Ztg. 1927), daß die Bestimmung dann gelingt, wenn man die Permanganatlösung nicht in einem Gusse, sondern langsam zugibt, wird dann von Matthes und Brause (Pharm. Ztg. 1927) dahin berichtigt, daß es auch unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßnahme nicht generell, sondern nur in gewissen Fällen möglich ist, annähernd richtige Ergebnisse zu erzielen. Nach diesen beiden Autoren verläuft die reduzierende Reaktion zwischen Oxalsäure und Kaliumpermanganat nur dann mit der erforderlichen Geschwindigkeit, wenn der Lösung vorher Manganosulfat als Katalysator zugesetzt worden ist. Sie erklären das gelegentliche Gelingen ohne diesen Zusatz daraus, daß manchmal aus den ersten Anteilen Kaliumpermanganat ausreichende Mengen Manganosulfat entstehen, die dann ihrerseits die entsprechende Wirkung ausüben.

Wenn man also nach der Arzneibuchmethode arbeiten will, so muß man vor dem Zusatz der Kaliumpermanganatlösung 2 ccm 10prozentige Manganosulfatlösung zugeben. Dann kann man innerhalb der vorgeschriebenen Zeit und unter den Bedingungen des Arzneibuches annähernd richtige Ergebnisse erwarten.

Die Berechnung des Jodkaliumgehaltes aus dem Ergebnis der Bestimmung nach der Arzneibuchmethode (die Modifikation ändert an der Berechnungsart nichts) ist äußerst umständlich, da man bei der zweiten Wägung sicherlich nicht (was ein Zufall wäre) genau die gleiche Menge an Jodtinktur eingewogen haben wird, wie bei der Bestimmung des freien Jods. Man kann also nicht etwa diejenige Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung, die man zu der Bestimmung des freien Jods verbrauchte, in Abzug bringen, sondern man muß erst rechnen. Hat man bei der ersten Titration eine Einwage von  $ag$  gehabt, bei der zweiten eine von  $bg$ , und hat man zur Titration der  $a$  Gramm  $m$  ccm verbraucht, so würde man bei der Einwage von  $b$  Gramm  $\frac{b \cdot m}{a}$  ccm verbraucht haben, und diese Menge ist von der bei der zweiten Titration erhaltenen Gesamtzahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Berechnung des Jodkaliumgehaltes in Abzug zu bringen.

Um diese reichlich umständliche Berechnung zu vermeiden, kann man, da ja die Dichte der Jodtinktur sowieso bestimmt wird, an Stelle von Einwagen Abmessungen mit der Feinbürette vornehmen, wobei man es dann in der Hand hat, zu beiden Bestimmungen genau die gleichen Raummengen und also auch Gewichtsmengen zu verwenden. In dem Produkt aus Dichte mal Volumen erhält man dann die angewendete Gewichtsmenge, die man in die Berechnung einsetzt. Dann kann man die bei der Bestimmung des freien Jods erhaltene Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung ohne jede Umrechnung in die Bestimmung des Jodkaliums einsetzen. Es dürfte sich jedoch empfehlen, die Arzneibuchmethode überhaupt fallen zu lassen, da genügend einwandfrei und elegant durchführbare Methoden bekannt geworden sind, die es gestatten, in einer einzigen Einwage sowohl das freie, wie auch das gebundene Jod zu bestimmen. Solche Methoden haben angegeben: v. Bruchhausen und Stempel, Matthes und Brause, Herzog und Schulze, Paul Runge, R. Berg sowie M. Teitelbaum.

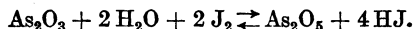
**Methode nach v. Bruchhausen und Stempel** (Ap. Ztg. 1927): „Etwa 2 g Jodtinktur werden in einem Kolben mit eingeschliffenem Stopfen genau gewogen. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser und 2 g Natriumbikarbonat (Handwaage) titriert man das freie Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenitlösung bis zum Umschlag von gelb in farblos. Die Erkennung des Endpunktes ist auch ohne Stärkelösung ausgezeichnet. Dann setzt man unter kräftigem Umschütteln langsam 23 ccm Normal-Salzsäure zu. Nun werden 10 ccm einer 1prozentigen Lösung von jodsaurem Kali ( $\text{KJO}_3$ ), 1 ccm Phosphorsäure 25 Prozent und nach einigen Minuten 25 ccm gesättigter Dinatriumphosphatlösung hinzugefügt. Nach weiterer Zugabe von 3 g Natriumbikarbonat und 0,3 g Kaliumjodid titriert man abermals mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenitlösung, indem man zum Schluß etwas Stärkelösung als Indikator zugibt.

Bezeichnet man die Anzahl der zuerst verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenitlösung mit  $m$ , die zur zweiten Titration gebrauchten mit  $n$ , den Faktor der Arsenitlösung mit  $f$  und die abgewogene Menge Tinktur mit  $a$ , so berechnet sich der Prozentgehalt der Jodtinktur an Jod und Jodkali nach den Formeln:

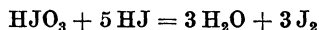
$$\text{Prozente Jod} = \frac{m \cdot f \cdot 1,2692}{a}; \quad \text{Prozente Jodkali} = \frac{\left(\frac{5}{6}n - m\right) \cdot f \cdot 1,6602}{a}.$$

Dieser Methode liegen die folgenden Reaktionen zugrunde:

Molekulares Jod wird von arseniger Säure zu Jodwasserstoff reduziert:



Diese Reaktion verläuft quantitativ von links nach rechts, wenn für Entfernung des Jodwasserstoffes Sorge getragen wird. Dazu dient Natriumbikarbonat, das karbonatfrei sein muß, da sonst Nebenreaktionen vorlaufen, bei denen Jod verbraucht wird (Bildung von Hypojodid bzw. Jodoform). Vermittels der Arsenittitration wird also das freie Jod in Jod-Jon übergeführt und dabei gemessen. Die Reaktionsflüssigkeit enthält also nun das gesamte Jod der Jodtinktur als Jodion, das mit dem Kaliumjodat in saurerer Lösung nach der Gleichung



reagiert. Zur Erzielung der sauren Reaktion wird erst das Natriumbikarbonat in Chlornatrium verwandelt, dann wird durch Phosphorsäure sauer gemacht. Da nun zu der nun folgenden Titration des Jods mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenitlösung wieder bikarbonatalkalische Reaktion herrschen soll, gibt man zunächst Dinatriumphosphat zu, das die Phosphorsäure ohne Gasentwicklung (und also ohne Jodverlust) neutralisiert. Dann erst wird wieder Natriumbikarbonat zugefügt. Von den so gemessenen 6 Jodäquivalenten entstammen nach der obigen Gleichung nur  $\frac{5}{6}$  der Jodtinktur, weshalb in der Formel zur Berechnung des Jodkaligehaltes nicht die verbrauchten  $n$  ccm, sondern nur  $\frac{5}{6}n$  ccm eingesetzt werden dürfen.

Die alkalische  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natrium-Arsenitlösung des Arzneibuches ist, wie die genannten Autoren (l. c.) feststellten, nicht titerbeständig, muß also eingestellt werden, was gegen die sehr titerbeständige  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumbromatlösung geschehen kann.

**Methode von Matthes und Brause** (Pharm. Ztg. 1927). Die Verfasser geben die folgende Prüfungsvorschrift nach der von ihnen modifizierten Methode von Berg (Ztschr. anal. Chem. Bd. 69, S. 1) an: „Etwa 2 g Jodtinktur werden genau gewogen, mit 10 ccm etwa  $\frac{1}{2}$ -Normal-Zyankalilösung<sup>1)</sup>, 50 ccm Wasser, 20 ccm 25prozentige Salzsäure und etwas Stärkelösung ver-

<sup>1)</sup> Das zur Anwendung kommende Zyankalium muß unbedingt beständig gegen Kaliumpermanganat sein, da sonst mit Fehlresultaten zu rechnen ist.

setzt und bis zur Entfärbung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumbromatlösung titriert, und zwar gibt man die Bromatlösung gegen Schluß der Titration so langsam tropfend zu, daß pro Sekunde etwa 1 Tropfen einfällt. Eine etwa bei zu schnellem Titrieren auftretende rötlich violette Färbung der Stärke geht bei kurzem Warten in reines Blau über.

Hierauf titriert man mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung wiederum auf farblos, denn der erste einfallende Tropfen der Natriumthiosulfatlösung bewirkt Blaufärbung der Stärke, weil durch Wechselwirkung des Natriumthiosulfats mit Jod etwas Jodnatrium gebildet wird, das mit Jodzyan sofort eine Blaufärbung der Stärke hervorruft, die erst beim geringsten Überschuß von Natriumthiosulfat wieder verschwindet.

Berechnung. Ist  $a$  die Anzahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumbromatlösung,  $b$  die Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung und  $c$  die abgewogene Menge Jodtinktur, so ergibt sich der Prozentgehalt der Jodtinktur an Jod und Jodkali nach den Formeln

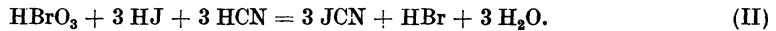
$$\text{Prozente Jod} = \frac{(b - a) \cdot 1,2692}{c}$$

$$\text{Prozente Jodkali} = \frac{\left(a - \frac{b}{2}\right) \cdot 1,6602}{c}.$$

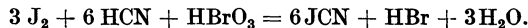
Dem Verfahren liegen die folgenden Reaktionen und Berechnungen zugrunde.  
Molekulares Jod reagiert mit Zyanwasserstoff nach der Gleichung:



Oxydiert man Jodwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure und Zyanwasserstoff mit Kaliumbromat, so wird Jod in Jodzyan übergeführt.



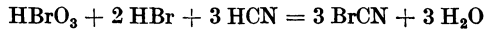
Das gesamte molekulare Jod läßt sich also vermittels Zyanwasserstoff und Bromsäure in Jodzyan überführen, und zwar lautet die Bruttogleichung für diesen Vorgang:



Während Jodzyan für sich allein nicht auf Stärke reagiert, bläut es diese bei Gegenwart von Jodnatrium, das bei den ersten Tropfen Thiosulfat entsteht.

Da Jodzyan nicht bläut, ist der Endpunkt der Umsetzung leicht feststellbar.

Die Gefahr, daß der entstehende Bromwasserstoff durch Bromsäure nach der Gleichung

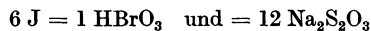


in Bromzyan übergeführt wird, besteht bei Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen nicht.

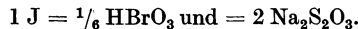
Das entstandene Jodzyan läßt sich nun mit Natriumthiosulfat titrieren nach der Gleichung



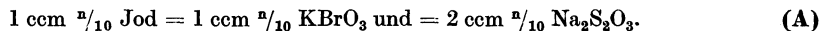
Bezüglich des freien Jods der Jodtinktur gilt also das Verhältnis



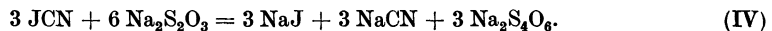
oder



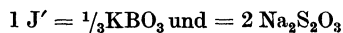
Da nun die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumbromatlösung  $\frac{1}{60}$  molar ist, so ist



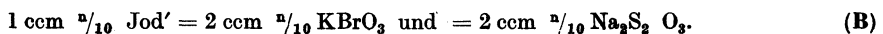
In der Jodtinktur ist nun neben freiem Jod noch Jodkalium enthalten, also Jodion, das zwar nicht nach Gleichung (I), wohl aber nach Gleichung (II) reagiert. Die dabei entstandenen 3 Mol. Jodzyan reagieren [entsprechend (III)] nach (IV)



Es ergibt sich also bei der Titration des Jodions, daß



ist. Wir haben also jetzt die Relation



Wenn nun die zur Analyse abgewogene Menge Jodtinktur  $x$  ccm  $1/10$ -Normal-Jodlösung und  $y$  ccm  $1/10$ -Normal-Jodionlösung enthält, wenn ferner bei der Titration zuerst  $a$  ccm  $1/10$ -Normal-Kalibromatlösung und  $b$  ccm  $1/10$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht wurden, so ergibt sich aus (A) und (B)

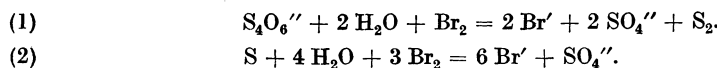
$$\begin{aligned} x + 2y &= a \\ \text{und} \quad 2x + 2y &= b \\ x &= a - 2y \\ 2(a - 2y) + 2y &= b & 2y &= a - x \\ 2a - 4y + 2y &= b & 2x + a - x &= b \\ 2a - 2y &= b & x + a &= b \\ 2y &= 2a - b & x &= b - a \\ y &= a - \frac{b}{2} \end{aligned}$$

Mithin entsprechen also die eingewogenen Gramm Jodtinktur  $(b - a)$  ccm  $1/10$ -Normal-Jodlösung oder  $(b - a) \cdot 0,012692$  g Jod und  $\left(a - \frac{b}{2}\right)$  ccm  $1/10$ -Normal-Jodkaliumlösung oder  $\left(a - \frac{b}{2}\right) \cdot 0,016602$  g Jodkalium.

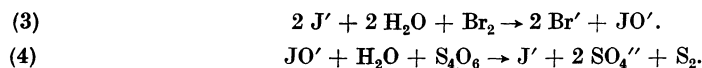
**Methode von J. Herzog und K. Schulze** (Ap. Ztg. 1927). Der Gehalt an ungebundenem Jod wird nach der Arzneibuchvorschrift jedoch ohne weiteren Zusatz von Kaliumjodid bestimmt. Das bei dieser Bestimmung erhaltene Reaktionsgemisch wird dann in einen Scheidetrichter übergeführt, mit 15 ccm Schwefelkohlenstoff, 20 ccm verdünnter Schwefelsäure sowie 20 ccm Kaliumdichromatlösung (1 : 20) versetzt und mehrmals mit Zwischenpause von 10 Minuten kräftig geschüttelt. Dabei wird alles in der Jodtinktur enthaltene und nach der ersten Titration gebunden vorliegende Jod durch das Kaliumdichromat in Gegenwart der Schwefelsäure zu freiem Jod oxydiert. Es löst sich in dem Schwefelkohlenstoff. Diese Lösung wird abgelassen, die wässrige Flüssigkeit wird noch dreimal mit je 10 ccm Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, und dann werden die vereinigten Schwefelkohlenstofflösungen unter kräftigem Schütteln mit  $1/10$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert. Von dem Ergebnis wird die bei der ersten Titration gefundene Jodmenge in Abzug gebracht, woraus sich der Gehalt der Tinktur an Jodkalium errechnen läßt.

**Methode nach Runge** (Ap. Ztg. 1927). Dieses Verfahren ist eine Modifikation des vorerwähnten, indem der Schwefelkohlenstoff durch Chloroform und das Kaliumdichromat durch Wasserstoffsperoxyd ersetzt wird. Die Vorschrift lautet: „Die nach Bestimmung des freien Jods erhaltene Flüssigkeit wird in einen Scheidetrichter gebracht unter zweimaligem Nachspülen mit je 10 ccm Wasser. Nun setzt man 15 ccm Chloroform, 20 ccm verdünnte Schwefelsäure und 5 ccm Wasserstoffsperoxyd D. A. B. 6 hinzu, schüttelt leicht durch und läßt  $3/4$  Stunden stehen. Darauf schüttelt man etwa eine Minute kräftig durch, läßt den tiefvioletten Chloroform-Auszug in das Jodkölbchen fließen, spült mit etwa 2 bis 5 ccm Chloroform nach und schüttelt nun noch zweimal mit je 10 ccm Chloroform aus. Ein weiteres Ausschütteln ist nicht erforderlich. Die vereinigten Chloroformauszüge werden dann unter Zusatz von 10 bis 20 ccm Wasser mit  $1/10$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung bis auf farblos titriert unter häufigem kräftigen Umschütteln. Die Berechnung des Gehalts an Jodid ergibt sich dann aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter abzüglich der für die Bestimmung des freien Jods angewandten.“

**Methode von R. Berg und M. Teitelbaum.** Diese Methode beruht im Prinzip auf Folgendem: Bei der Titration des Jods mit Thiosulfat entstehen Natriumjodid und Natriumtetrathionat. Durch Zusatz von Brom in Form von Bromwasser wird das entstandene Jodid zu Jod oxydiert, gleichzeitig verläuft die Oxydation des Tetrathionats nach folgenden Gleichungen:



Neben diesen unmeßbar schnell verlaufenden Reaktionen scheinen sich noch folgende Reaktionen mit meßbarer Geschwindigkeit abzuspielen:



Es werden also von neuem Jodionen gebildet, und es ist zur Erzielung einer quantitativen Oxydation der Jodwasserstoffsäure ein zweimaliger Zusatz von Bromwasser erforderlich.

Das entstandene Jod wird dem Reaktionsgemisch durch Ausschütteln mit Benzol entzogen und kann dann direkt ohne Abtrennung durch Titration mit Thiosulfat bestimmt werden, da das Reaktionsgemisch nur aus den gegen Thiosulfat indifferenten Reaktionsprodukten besteht.

Die Ausführung der Gehaltsbestimmung von Jodtinktur nach dieser Methode vollzieht sich wie folgt:

„I. Bestimmung des freien Jods: In einer gewogenen Menge Jodtinktur (ca. 2 g) wird nach dem Verdünnen mit 5 bis 10 ccm Wasser in einem Kolben mit Schliffstopfen das freie Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,012692 g Jod, woraus sich der normale Verbrauch für 2 g der Tinktur zu 10,7 bis 11 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung ergibt. Dieses entspricht einem Prozentgehalt von 6,8 bis 7,0 Prozent an freiem Jod.

II. Bestimmung des Gesamtjods. Zur Bestimmung des Gesamtjods wird folgendermaßen verfahren: Zu der aus I. resultierten farblosen Lösung, die jetzt Jodnatrium, Jodkalium und Natriumtetrathionat enthält, werden ca. 30 ccm Benzol zugegeben und der Inhalt des Kolbens kräftig durchgeschüttelt. Unmittelbar darauf gibt man, ohne die Klärung der Emulsion abzuwarten, 10 ccm gesättigten Bromwassers<sup>1)</sup> aus einer Mensur in einem Guß hinzu. Es empfiehlt sich, die gemessene Bromwasserlösung vor dem Umschütteln mit Benzol bereitzuhalten. Das Gemisch wird dann 5 bis 10 Sekunden kräftig geschüttelt, und unmittelbar darauf mit weiteren 10 ccm Bromwasser versetzt. Nunmehr wird  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute geschüttelt und das freigewordene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfat ebenfalls unter kräftigem Schütteln bis zur Farblosigkeit der Benzolschicht titriert. Der Endpunkt der Titration ist auch ohne Stärkezusatz gut zu erkennen.

Bezeichnet man die Menge der für das freie Jod verbrauchten Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung mit  $a$ , die Menge der verbrauchten ccm für das Gesamtjod mit  $b$  und das Gewicht der angewandten Jodtinktur mit  $c$ , so ergibt sich der Prozentgehalt der Jodtinktur an Jod und Jodkali aus den Gleichungen:

$$\text{Prozent Jod} = \frac{a \cdot 1,2692}{c}$$

$$\text{Prozent Jod} = \frac{(b-a) \cdot 1,6602}{c} \text{ „}$$

Schließlich sei noch erwähnt, daß von verschiedenen Autoren, darunter R. Weinland (Ap. Ztg. 1927) vorgeschlagen wird, nur das freie Jod titrimetrisch zu bestimmen und dann in einer zweiten Probe den Abdampfdruckstand festzustellen, um so den Gehalt an Jodkalium zu bestimmen. Damit wären aber Fälschungen nicht immer zu erkennen, so daß beim Einkauf von Jodtinktur besser eine der vorstehend angegebenen Prüfungen auszuführen wären.

**Aufbewahrung.** Jodtinktur ist in Glasflaschen mit Glasstopfen und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Jodtinktur ist einer der Hauptfeinde der Emailleschilder, besonders aber der roten Emailleschrift.

Bei der Tinktur des D. A. B. 5 war die Aufbewahrung unter Lichtschutz unzweckmäßig, weil unter dem Einfluß von Luft und Licht ein Teil des gebundenen Jods wieder in Freiheit gesetzt wurde.

Mischungen der Tinktur mit Wasser, mit Gerbstoff enthaltenden Flüssigkeiten, die Jod binden und in der Wirkung mindern, und mit Metallsalzen und Metallsalzlösungen sind zu vermeiden, desgleichen Mischungen mit ammoniakhaltigen Flüssigkeiten (Linimenten), wegen der Gefahr der Bildung von Jodstickstoff.

**Anwendung.** Jodtinktur wird nur noch äußerlich verwendet; man pinselt mit ihr (meistenteils nach Verdünnung mit Spiritus) die Haut ein, um die Resorption von darunter liegenden pathologischen Produkten (Ausschwitzungen, Drüsengeschwülsten usw.) zu beschleunigen; der Nutzen ist aber sehr zweifelhaft. — Auch gegen eine Reihe von Hauterkrankungen (Ekzeme, parasitäre Erkrankungen,

<sup>1)</sup> Das Bromwasser soll eine gesättigte Lösung (ca. 3 Prozent) von Brom in Wasser darstellen. Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich, vor Beginn der Titration freien Jods die Flasche mit Bromwasser, deren Boden mit einer  $\frac{1}{2}$  bis 1 cm dicken Bromschicht bedeckt sein muß, einige Male gut durchzuschütteln.



Geschwüre u. a.) wendet man die Einpinselungen an; ebenso auch bei syphilitischen Geschwüren der Schleimhäute. — Die Jodtinktur spritzt man ferner in pathologische Höhlungen ein, um diese durch den Entzündungsreiz zur Verödung zu bringen (z. B. bei Hydrozele) und in gewisse Geschwülste (Lymphdrüsen, Kropf). — In neuester Zeit wird Jodtinktur als bestes Mittel zur Hautdesinfektion vor Operationen empfohlen.

In der Tierheilkunde gelten im wesentlichen dieselben Indikationen für den Gebrauch der Tinktur; sie wird hier auch als Ätzmittel benutzt.

## Tinctura Lobeliae — Lobelientinktur. Tinctura Lobeliae P. I.

Zu bereiten aus

Grob gepulbertem Lobelienkraut. . . . . 1 Teil  
Verdünntem Weingeist. . . . . 10 Teilen.

Lobelientinktur ist braungrün, riecht schwach und schmeckt widerlich kratzend.

Alkoholzahl nicht unter 8,0.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 1,0 g. Größte Tagesgabe 3,0 g.**

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Holdermann	Rogée
$d$ 15° . . . . .	0,890—0,905	0,899—0,903	0,896—0,903	0,902
Trockenrückstand . . .	1,2—2,0 Proz.	1,70—2,05 Proz.	1,1—2,02 Proz.	1,44 Proz.
Asche . . . . .	0,15 Proz.	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

Das Arzneibuch läßt bei Tincturae Lobeliae ebensowenig wie bei Herbe Lobeliae in Alkaloidbestimmung ausführen, obwohl die Maximaldosis nur die Hälfte der bei Tinctura Colchici zulässigen Menge beträgt, für die eine Gehaltsbestimmung vorgeschrieben ist.

## Tinctura Myrrhae — Myrrhentinktur.

Zu bereiten aus

Grob gepulverter Myrrhe . . . . . 1 Teil  
Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Myrrhentinktur ist gelbrot, riecht nach Myrrhe und schmeckt bitter. Durch Wasser wird sie milchig getrübt.

Alkoholzahl nicht unter 10,2.

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
$d$ 15° . . . . .	0,840—0,850	0,843—0,856	0,828—0,856	0,837—0,850	0,8405	0,847
Trockenrückstand	4—6 Prozent	6,70—7,95 Prozent	3,42—5,50 Prozent	3,8—4,7 Prozent	3,42 Prozent	5,153 Prozent
Asche . . . . .	0,01 Prozent	—	0,03—0,05 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Opii benzoica — Benzoesäurehaltige Opiumtinktur.

### Tinctura Opii benzoica P. I.

Syn.: Elixir paregoricum.

Gehalt 0,05 Prozent Morphin.

Anisöl . . . . .	1 Teil
Kampfer . . . . .	2 Teile
Benzoesäure . . . . .	4 Teile
Einfache Opiumtinktur . . . . .	10 Teile
Verdünnter Weingeist . . . . .	183 Teile.

Der Kampfer und die Benzoesäure werden in dem verdünnten Weingeist gelöst und das Anisöl und die einfache Opiumtinktur hinzugemischt.

Benzoesäurehaltige Opiumtinktur ist gelbbraun, riecht würzig und schmeckt würzig süß und rötet Lackmuspapier.

Alkoholzahl nicht unter 7,4.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Sachlich unverändert.*

Dieses der Dubliner Pharmakopöe entstammende Medikament ist in England bei Hysterie und krampfhaften Leiden ein beliebtes Hausmittel geworden. Trotz des geringen Opiumgehaltes läßt das Arzneibuch die Tinktur vorsichtig aufbewahren. Eine Angabe über den Morphin-gehalt wird zwar gemacht, eine Gehaltsbestimmung aber nicht vorgeschrieben. Man sollte daher diese Tinktur auf jeden Fall selbst zusammenmischen.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Caesar u. Loretz	Rogée
d 15° . . . . .	0,897—0,902	0,907—0,908	0,9025
Trockenrückstand . . . . .	0,44—0,60 Prozent	2,13 Prozent	0,46 Prozent
Asche . . . . .	—	0,03 Prozent	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

**Anwendung.** Die benzoehaltige Opiumtinktur wird, da der Opiumgehalt nur gering ist, ausschließlich als Hustenmittel verordnet.

## Tinctura Opii crocata — Safranhaltige Opiumtinktur.

### Tinctura Opii crocata P. I.

Syn.: Laudanum liquidum Sydenhami.

Gehalt 0,98 bis 1,02 Prozent Morphin ( $C_{17}H_{19}O_3N$ , Mol.-Gew. 285,2).

Zu bereiten aus

Mittelfein gepulvertem Opium . . . . .	15 Teilen
Safran . . . . .	5 Teilen
Grob gepulverten Gewürznelken . . . . .	1 Teil
Grob gepulvertem Ceylonzimt . . . . .	1 Teil
Verdünntem Weingeist . . . . .	70 Teilen
Wasser . . . . .	70 Teilen.

In der so zubereiteten Tinktur wird der Gehalt an Morphin ermittelt.

Zu diesem Zwecke dampft man 25 g der Tinktur in einem gewogenen Schälchen auf dem Wasserbad auf 7,5 g ein, verdünnt alsdann mit Wasser bis zum Gewichte von 19 g und fügt unter Umschwenken 1 cem einer Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser hinzu. Das Gemisch filtriert man sofort durch ein trockenes Faltenfilter von 8 cm Durchmesser in ein Rößchen und setzt zu 16 g des Filtrats (= 20 g Tinktur) unter Umschwenken 5 cem Essigäther und 2,5 cem der Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser hinzu, verschließt das Rößchen, schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang, fügt hierauf noch 10 cem Essigäther hinzu und läßt unter zeitweiligem, leichtem Umschwenken eine Viertelstunde lang stehen. Alsdann bringt man zuerst die Essigätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 7 cm Durchmesser, gibt zu

der im Rößlchen zurückgebliebenen wässerigen Flüssigkeit nochmals 5 ccm Essigäther, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Essigätherschicht auf das Filter. Nach dem Ablaufen der ätherischen Flüssigkeit läßt man das Filter lufttrocken werden, gießt die wässerige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Rößlchens haftenden Kristalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses sowie das Rößlchen dreimal mit je 2,5 ccm mit Äther gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Rößlchen gut ausgelaufen und das Filter vollständig abgetropft ist, trocknet man beide bei 100°, löst dann die Morphin-kristalle in 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure, gießt die Lösung in ein Rößlchen, wäscht Filter, Rößlchen und Stopfen sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schließlich auf etwa 50 ccm. Nach Zusatz von 2 Tropfen Methylrot-Lösung titriert man mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlage. Aus der Anzahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure ergibt sich durch Multiplikation mit 0,1426 der Morphingehalt in 100 g der Tinktur.

Safranhaltige Opiumtinktur, die einen höheren Gehalt an Morphin aufweist, ist durch eine Mischung von gleichen Teilen Wasser und verdünntem Weingeist auf den vorgeschriebenen Gehalt einzustellen.

Safranhaltige Opiumtinktur ist dunkelgelbrot, in der Verdünnung rein gelb, riecht nach Safran und schmeckt bitter.

Alkoholzahl nicht unter 3,5.

**Gehaltsbestimmung.** Die Gehaltsbestimmung der eingestellten safranhaltigen Opiumtinktur erfolgt in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben ist. Es dürfen nicht mehr als 3,13 und nicht weniger als 2,85 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 6,87 und höchstens 7,15 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure erforderlich sind, was einem Gehalte von 0,98 bis 1,02 Prozent Morphin entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,02853 g Morphin, Methylrot als Indikator).

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelabgabe 1,5 g. Größte Tagesgabe 5,0 g.**

*Die Gehaltsbestimmung ist vereinfacht, bei der Gehaltsangabe ist ein Spielraum gelassen worden.*

**Geschichtliches.** Der Urheber dieser Zusammensetzung ist Thomas Sydenham, ein berühmter englischer Arzt des 17. Jahrhunderts. Das Wort *Laudanum* hat Paracelsus zum Autor. Ist es von dem lateinischen *laudare* abgeleitet, so muß es *laudänum* akzentuiert werden. Daß dies Wort aus *ladänum* gebildet sei, ist unwahrscheinlich, man findet jedoch auch *laudänum*.

**Bereitung.** Das Arzneibuch gibt in der Vorschrift an, daß die Tinktur aus mittelfein gepulvertem Opium zu bereiten sei. Hier ist natürlich das mindestens 12 Prozent Morphin enthaltende Opium nicht aber „Opium pulveratum“ gemeint. Die Herstellung kleinerer Mengen kann so erfolgen, daß man das Opiumpulver mit dem gleichen Gewicht Wasser in einer Schale anreibt, einige Zeit stehen läßt, den Brei mit der Restmenge Wasser in die Ansatzflasche spült und dann die übrigen Drogen und den verdünnten Weingeist zusetzt. Es ist auch vorgeschlagen worden, das Opium mit dem gleichen Gewicht Sand zu verreiben und dann wie oben zu verfahren. Dadurch verhütet man das Festbacken des Bodensatzes. Da eine völlige Erschöpfung durch Mazeration auch nicht hinsichtlich der Alkaloide möglich ist, so kann man den Preßrückstand durch Perkolation nachextrahieren und das Perkolat für einen neuen Herstellungsgang verwenden. Die Tinktur soll 0,98—1,02 Prozent Morphin enthalten und muß, wenn die Gehaltsbestimmung mehr ergibt, was bei hochprozentigem Opium immer der Fall sein wird, eingestellt werden. Aus diesem Grunde erscheint die Angabe von Konstanten, wie Dichte, Trockenrückstand und Aschengehalt wenig bedeutsam, da ein viel Morphin enthaltendes Opium eine Tinktur liefert, die mit Weingeist und Wasser einzustellen ist. Da bei hohem Alkaloidgehalt nicht auch gleichzeitig eine hohe Dichte oder hoher Extraktgehalt vorhanden sein muß, so wird eine verdünnte Tinktur unter Umständen zwar den richtigen Alkaloidgehalt aber eine niedrige Dichte oder wenig Trockenrückstand aufweisen.

**Gehaltsbestimmung.** Sie schließt sich ganz an die des Opiums an. Das Eindampfen von 25 g auf 7,5 g dient zur Entfernung des Alkohols, der im Verlauf des Verfahrens stören würde. Von der auf 7,5 g eingedampften und mit Wasser auf 19 g gebrachten, alsdann mit 1 g verdünnter Ammoniakflüssigkeit (17 + 83) versetzten Flüssigkeit wird so viel abfiltriert, daß 16 g Filtrat zur weiteren Bestimmung verwendet werden können. Diese entsprechen noch der Gleichung  $20 : 25 = 16 : x$ , 20 g Tinktur.

**Berechnung.** Zur Titration gelangt eine Alkaloidlösung, die 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und das Morphin aus 20 g Tinktur enthält. Werden zur Neutralisation der nicht an Morphin gebundenen Säure, z. B. 2,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge gebraucht, so ist die in  $10,0 - 2,0 = 8$  ccm enthaltene Menge HCl an Morphin gebunden. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure sättigt 0,02852 g Morphin, 8 ccm also  $8 \times 0,02852 = 0,22816$  g Morphin. Diese Menge mit 5 multipliziert ergibt

einen Prozentgehalt von 1,14. Das Arzneibuch gibt zur Errechnung des Prozentgehaltes gleich den aus der Multiplikation von  $5 \times 0,02852$  erhaltenen Faktor 0,1426 an (log 15412).

**Einstellung.** Die Einstellung auf 0,98—1,02 also rund 1 Prozent Morphin soll mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Wasser und verdünntem Weingeist vorgenommen werden. Hat die Tinktur nach dem oben gegebenen Beispiel einen Morphingehalt von 1,14 Prozent, so sind je 100 g Tinktur auf 114 g zu verdünnen, sie sind also mit 14 g des Spiritus-Wassergemisches zu versetzen. Trägt das Gewicht der einzustellenden Tinktur  $g$  Gramm und ihr Prozentgehalt  $p$ , so ist die Tinktur auf  $g \cdot p$  Gramm zu verdünnen.

Von der so eingestellten Tinktur müssen bei der Gehaltsprüfung für 20 g Tinktur nicht mehr als 3,13 und nicht weniger als 2,85 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zur Bindung der überschüssigen Salzsäure verbraucht werden.

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

**Aufbewahrung.** Da die safranhaltige Opiumtinktur im direkten Sonnenlichte erheblich heller wird, so sollte sie vor Licht geschützt, und wegen ihrer sonstigen Eigenschaften zugleich vorsichtig aufbewahrt werden.

**Anwendung.** Die safranhaltige Opiumtinktur hat dieselbe Wirkung und die gleiche Indikation wie die T. Opii simplex (s. b. Extractum Opii).

## Tinctura Opii simplex — Einfache Opiumtinktur.

### Tinctura Opii P. I.

Syn.: Tinctura Thebaica. Tinctura Meconii. Laudanum.

Gehalt 0,98 bis 1,02 Prozent Morphin ( $C_{17}H_{19}O_3N$ , Mol.-Gew. 285,2).

Zu bereiten aus

Mittelfein gepulvertem Opium . . . . .	15 Teilen
Verdünntem Weingeist . . . . .	70 Teilen
Wasser . . . . .	70 Teilen.

In der so zubereiteten Tinktur wird der Gehalt an Morphin ermittelt.

Zu diesem Zwecke dampft man 25 g der Tinktur in einem gewogenen Schälchen auf dem Wasserbad auf 7,5 g ein, verdünnt mit Wasser bis zu einem Gewichte von 19 g und fügt unter Umschwenken 1 ccm einer Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser hinzu. Das Gemisch filtriert man sofort durch ein trockenes Faltenfilter von 8 cm Durchmesser in ein Kölbchen und setzt zu 16 g des Filtrats (= 20 g Tinktur) unter Umschwenken 5 ccm Essigäther und 2,5 ccm der Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser hinzu, verschließt das Kölbchen, schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang, fügt hierauf noch 10 ccm Essigäther hinzu und läßt unter zeitweiligem, leichtem Umschwenken eine Viertelstunde lang stehen. Alsdann bringt man zuerst die Essigätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 7 cm Durchmesser, gibt zu der im Kölbchen zurückgebliebenen wässerigen Flüssigkeit nochmals 5 ccm Essigäther, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Essigätherschicht auf das Filter. Nach dem Abfließen der ätherischen Flüssigkeit läßt man das Filter lufttrocken werden, gießt die wässrige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Kristalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses sowie das Kölbchen dreimal mit je 2,5 ccm mit Äther gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Kölbchen gut ausgelaufen und das Filter vollständig abgetropft ist, trocknet man beide bei  $100^\circ$ , löst dann die Morphinkristalle in 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure, gießt die Lösung in ein Kölbchen, wäscht Filter, Kölbchen und Stopfen sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schließlich auf etwa 50 ccm. Nach Zusatz von 2 Tropfen Methylrotlösung titriert man mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zum Farbumschlage. Aus der Anzahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure ergibt sich durch Multiplikation mit 0,1426 der Morphingehalt in 100 g der Tinktur.

Einfache Opiumtinktur, die einen höheren Gehalt an Morphin aufweist, ist durch eine Mischung von gleichen Teilen Wasser und verdünntem Weingeist auf den vorgeschriebenen Gehalt einzustellen.

Einfache Opiumtinktur ist rötlichbraun, riecht nach Opium und schmeckt bitter.

Alkoholzahl nicht unter 3,5.

**Gehaltsbestimmung.** Die Gehaltsbestimmung der eingestellten einfachen Opiumtinktur erfolgt in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben ist. Es dürfen nicht mehr als 3,13 und nicht weniger als 2,85 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 6,87 und höchstens 7,15 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Morphins er-

forderlich sind, was einem Gehalte von 0,98 bis 1,02 Prozent Morphin entspricht (1 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzfäure = 0,02852 g Morphin, Methylrot als Indikator).

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzeldose 1,5 g. Größte Tagesgabe 5,0 g.**

*Die Gehaltsbestimmung ist vereinfacht, bei der Gehaltsangabe ist ein Spielraum gelassen worden.*

**Bereitung.** Wie die safranhaltige, so ist auch die einfache Opiumtinktur aus Opium mit mindestens 12 Prozent Morphin herzustellen. Man reibt das mittelfeine Opium zweckmäßig mit seinem gleichen Gewicht Wasser an, läßt es einige Zeit stehen, spült den Brei mit der Restmenge Wasser in das Ansatzgefäß und setzt darauf den verdünnten Weingeist zu. Man kann auch ebenso wie bei der safranhaltigen Opiumtinktur Sand zusetzen und nachperkolieren. Die Tinktur soll 0,98—1,02, also rund 1 Prozent Morphin enthalten und muß, da sie bei Bereitung aus hochprozentigem Opium meistens diesen Gehalt überschreitet, eingestellt werden.

Bezüglich der übrigen Ausführungen, insbesondere betreffs Dichte, Trockenrückstand, Gehaltsbestimmung, Berechnung und Einstellung sei auf die diesbezüglichen Ausführungen bei Tinctura Opii crocata verwiesen.

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Pimpinellae — Vibernelltinktur.

Zu bereiten aus Grob gepulverter Vibernellwurzel . . . . . 1 Teil  
Verdünnem Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Vibernelltinktur ist gelbbraun, riecht nach Vibernellwurzel und schmeckt kratzend.  
Alkoholzahl nicht unter 7,3.

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
d 15° . . . . .	0,900—0,915	0,905—0,910	0,926—0,931	0,906—0,912	0,905	0,911
Trockenrückstand	3—4,5 Prozent	1,66—2,63 Prozent	3,33—4,50 Prozent	3,2—3,9 Prozent	2,34 Prozent	4,435 Prozent
Asche . . . . .	0,06—0,16 Prozent	—	0,14—0,28 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Ratanhiae — Ratanhiatinktur.

Zu bereiten aus Grob gepulverter Ratanhiawurzel . . . . . 1 Teil  
Verdünnter Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Ratanhiatinktur ist dunkelrot und schmeckt zusammenziehend.

Alkoholzahl nicht unter 7,4.

Zur Bestimmung der Alkoholzahl wird eine Mischung von 10 g Ratanhiatinktur, 5 cem Wasser und 5 g Bleiazetatlösung nach der in den „Allgemeinen Bestimmungen“ beschriebenen Weise der Destillation unterworfen.

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
d 15° . . . . .	0,910—0,925	0,918—0,926	0,909—0,947	0,892—0,915	0,919	0,913
Trockenrückstand	4—7 Prozent	5,56—8,60 Prozent	4,09—8,21 Prozent	3,6—5,1 Prozent	5,79 Prozent	5,609 Prozent
Asche . . . . .	0,04—0,05 Prozent	—	0,04—0,26 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Rhei aquosa — Wässerige Rhabarbertinktur.

In Scheiben zerschnittener Rhabarber . . . . .	10 Teile
Borax . . . . .	1 Teil
Kaliumkarbonat . . . . .	1 Teil
Wasser . . . . .	90 Teile
Zimtwasser . . . . .	15 Teile
Weingeist . . . . .	9 Teile.

Der Rhabarber, der Borax und das Kaliumkarbonat werden mit dem zum Sieden erhitzten Wasser übergossen und in einem verschlossenen Gefäß eine Viertelstunde lang stehengelassen. Alsdann wird der Weingeist hinzugemischt, das Gemisch nach 1 Stunde durch ein wollenes Tuch gefeilt und der Rückstand gelinde ausgebrüht, so daß 85 Teile Flüssigkeit erhalten werden. Diesen wird das Zimtwasser zugemischt.

Wässerige Rhabarbertinktur ist dunkelrotbraun und mit Wasser ohne Trübung mischbar.  
*Die Vorschrift des D. A. B. 4 ist wieder aufgenommen worden.*

Tinctura Rhei aquosa ist ihrer Bereitungsvorschrift nach viel mehr als eine Extraktlösung denn als eine Tinktur zu bezeichnen. Die Wiederaufnahme der D. A. B. 4-Vorschrift ist zu begrüßen, da die Tinktur aus Rhabarberscheiben weniger leicht zu Trübungen neigt als die Tinktur aus zerschnittenem Rhabarber. Auch der Boraxzusatz ist für die Haltbarkeit von Bedeutung. Die Aufbewahrung der wässerigen Rhabarbertinktur sollte am besten in kleinen, ganz gefüllten Flaschen erfolgen. Gegebenenfalls käme zur Haltbarmachung auch ein Zusatz von Nipagin in Frage. Über die Dichte, Trockenrückstand und Aschengehalt von wässriger Rhabarbertinktur nach der Vorschrift des D. A. B. 6 liegen Angaben noch nicht vor.

## Tinctura Rhei vinosa — Weinige Rhabarbertinktur.

### Tinctura Rhei Darelii. Vinum Rhei.

In Scheiben zerschnittener Rhabarber . . . . .	8 Teile
Fein zerschnittene Pomeranzenschalen . . . . .	2 Teile
Berqueitschte Malabar-Kardamomen . . . . .	1 Teil
Xereswein . . . . .	100 Teile
Zucker . . . . .	nach Bedarf.

Der Rhabarber wird mit den Pomeranzenschalen, den Malabar-Kardamomen und dem Xereswein in einer gut verschlossenen Flasche an einem vor unmittelbarem Sonnenlichte geschützten Orte bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln 1 Woche lang stehengelassen. Die durchgeseigte und durch Pressen von dem Rückstand getrennte Flüssigkeit wird nach dem Absetzen filtriert. In dem klaren Filtrate wird der siebente Teil seines Gewichts Zucker aufgelöst.

Weinige Rhabarbertinktur ist gelbbraun, riecht würzig und schmeckt würzig süß. Mit Wasser gemischt, darf sie sich kaum trüben; durch Zusatz von Natronlauge wird sie rotbraun gefärbt.

*Es ist wieder die Vorschrift des D. A. B. 4 aufgenommen worden, die Rhabarber in Scheiben vorsieht. An Stelle mittelfein zerschnittener Pomeranzenschalen sind fein zerschnittene vorgeschrieben.*

Hinsichtlich des Rhabarbers gilt das bei der wässerigen Rhabarbertinktur Gesagte. Dadurch wird die Filtration wesentlich erleichtert, und es wird eine klar bleibende Tinktur erhalten. Zur Bereitung kann jeder Süd- oder Süßwein vom Charakter des Xeresweines, z. B. Marsala oder griechischer Wein benutzt werden; siehe unter *Vinum*.

Die Kolatur ist von dem Filtrieren etwa 8 Tage lang zum Absetzen an einen kühlen Ort zu stellen. Die Menge des zuzusetzenden Zuckers richtet sich nach der Ausbeute an Filtrat. Nach erfolgtem Zuckerzusatz wird nicht mehr filtriert. Es ist daher sehr wichtig, einen Zucker zu verwenden, der von vornherein blanke Lösungen gibt und der die Arzneibuchproben, besonders die Veraschungsprobe, gut hält. Konstanten können für die weinige Rhabarbertinktur zur Zeit ebensowenig angegeben werden wie für die wässerige.

## Tinctura Scillae — Meerzwiebeltinktur.

Zu bereiten aus

Mittelfein zerschnittener Meerzwiebel . . . . .	1 Teil
Verdünntem Weingeist . . . . .	5 Teilen.

Meerzwiebeltinktur ist gelb und schmeckt widerlich bitter. — Alkoholzahl nicht unter 6,8. Zur Bestimmung der Alkoholzahl wird die in den „Allgemeinen Bestimmungen“ vorgeschriebene Mischung nach Zusatz von 0,5 g Gerbsäure der Destillation unterworfen.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Holder- mann	Rogée	Ziegler
d 15° . . . . .	0,940—0,950	0,940—0,948	0,942	0,945	0,957
Trockenrückstand	11—15 Proz.	11,85—13,72 Proz.	8,6 Proz.	12,92 Proz.	13,16 Proz.
Asche . . . . .	0,13 Proz.	—	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

Während Digitalistinktur nur aus titrierter Droge hergestellt werden darf und Strophanthustinktur auf ihren Glykosidgehalt chemisch geprüft wird, fehlen diesbezügliche Vorschriften bei Meerzwiebeltinktur völlig. Daß sie durchaus nicht überflüssig wären, beweist u. a. eine Arbeit von Focke (Arch. Pharm. 1927), der feststellte, daß die aus dem Ursprungslande in getrocknetem Zustande eingeführten Meerzwiebeln bereits den größten Teil ihrer wirksamen Substanzen eingebüßt haben. Er empfiehlt, frische Meerzwiebeln zu importieren und selbst zu trocknen. Eine solche Droge ist voll wirksam, gut haltbar und dürfte auch eine einwandfreie Tinktur liefern.

## Tinctura Strophanthi — Strophanthustinktur.

Gehalt 0,39 bis 0,41 Prozent wasserfreies g-Strophanthin.

Grob gepulverter Strophanthusamen . . . . . 1 Teil

Verdünnter Weingeist . . . . . 10 Teile.

Der grob gepulverte Strophanthusamen wird zunächst durch Petroleumbenzin im Perkulator entfettet und darauf getrocknet. Alsdann wird mit dem verdünnten Weingeist die Tinktur bereitet.

In der so zubereiteten Tinktur wird der Gehalt an wasserfreiem g-Strophanthin ermittelt.

Zu diesem Zwecke dampft man 50 g der Tinktur in einem gewogenen Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt im siedenden Wasserbad auf 5 g ein, fügt zu dem Rückstand 10 g heißes Wasser hinzu, verjagt die heiße Flüssigkeit mit 15 Tropfen Bleiessig und erwärmt noch einige Minuten lang. Die heiße Lösung filtriert man durch ein glattes Filter von 6 cm Durchmesser in ein Kölbchen von 50 ccm Inhalt und wäscht Kölbchen und Filter viermal mit je 5 g heißem Wasser nach. In das warme Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, erwärmt 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, filtriert durch ein glattes Filter von 6 cm Durchmesser in eine Porzellanschale von 100 ccm Inhalt und wäscht Kölbchen und Filter zweimal mit je 5 g heißem Wasser nach. Die filtrierte Lösung dampft man auf dem Wasserbade bis auf etwa 5 g ein, führt sie in ein gewogenes zylindrisches Gläschen von etwa 4 cm Durchmesser und 2 cm Höhe über, spült die Porzellanschale dreimal mit je 1 g heißem Wasser nach und dampft auf dem Wasserbade bis auf etwa 2,0 bis 2,5 g ein. Nun läßt man zur Kristallisation etwa 24 Stunden lang stehen, bis das Gewicht auf ungefähr 1 g zurückgegangen ist, gießt die Mutterlauge vorsichtig ab, schwenkt dreimal mit je 0,5 ccm Wasser gelinde um und gießt die Waschlösung vorsichtig ab, so daß kein Verlust an Strophanthinkristallen entsteht. Der nach 2stündigem Trocknen bei 105° bis 110° hinterbleibende Rückstand wird gewogen. Durch Multiplikation des gefundenen Gewichts mit 2 ergibt sich der Prozentgehalt der Tinktur.

Strophanthustinktur, die einen höheren Gehalt an wasserfreiem g-Strophanthin aufweist, ist durch verdünnten Weingeist auf den vorgeschriebenen Gehalt einzustellen.

Strophanthustinktur ist klar, gelbbraunlich und schmeckt sehr bitter.

Alkoholzahl nicht unter 7,5.

Gehaltsbestimmung. Die Gehaltsbestimmung der eingestellten Strophanthustinktur erfolgt in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben ist. Hierbei müssen 0,195 bis 0,205 g Rückstand erhalten werden, was einem Gehalte von 0,39 bis 0,41 Prozent wasserfreiem g-Strophanthin entspricht.

**Vorsichtig aufbewahren. Größte Einzelgabe 0,5 g. Größte Tagesgabe 1,5 g.**

*Neu sind die Gehaltsangabe und die Gehaltsbestimmung sowie die Vorschrift, daß der Strophanthusamen vor der Verarbeitung zu Tinktur zu entfetten ist.*

Von der Angabe von Konstanten (Dichte, Trockenrückstand usw.) für diese Tinktur soll Abstand genommen werden, da die in der Literatur zu findenden Zahlen sich auf Tinktur aus Kombe-Strophanthussamen und auf aus nicht entfetteten Samen hergestellte Tinktur beziehen.

**Bereitung.** Da Strophanthussamen, und zwar nicht nur von Gratus — sondern auch von anderen Arten stark fetthaltig ist, hat das Arzneibuch vor der Mazeration eine Entfettung mit Petroleumbenzin vorgeschrieben, und zwar soll der grob gepulverte Same durch Perkolation entfettet werden. Dabei ist nun verschiedenes zu beachten. Petroleumbenzin soll bekanntlich nach der Arzneibuchvorschrift bei 50—75° zu mindestens 80 Prozent flüchtig sein. Über den Siedepunkt der übrigen 20 Prozent ist nichts gesagt. Normale Handelsbenzine sollen allerdings keine oberhalb von 150° siedenden Bestandteile enthalten. Befinden sich aber unter den 20 Prozent schwerer flüchtige Bestandteile, so wird das entfettete Samenmehl den Geruch dieser schwerflüchtigen Fraktionen hartnäckig zurückhalten, es könnte auch der Fall eintreten, daß zwar das Pflanzenfett auf diese Weise extrahiert wird, dafür ein aber gewisser Gehalt an mineralölartigen Verunreinigungen aufgenommen wird. Man sollte daher, wenn man es nicht vorzieht, nur die bis 75° siedenden 80 Prozent des Petroleumbenzins zur Extraktion zu verwenden, sich vorher davon überzeugen, daß das Petroleumbenzin, wenn man mehrere Tropfen auf Filtrierpapier verdunsten läßt, weder einen Ölfleck noch einen hartnäckig haftenden Geruch hinterläßt. Die Perkolation mit Petroleumbenzin wird man in einem gut bedeckten Perkolator ausführen und so lange fortsetzen, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit auf Filtrierpapier beim Verdunsten keinen Ölfleck mehr hinterlassen. Aus der Benzin-Öllösung kann man das Benzin durch Destillation aus dem Wasserbade wiedergewinnen. Das entfettete Samenpulver breitet man dann in dünner Schicht aus und trocknet es unter öfterem Umwenden. Auf die besondere Feuergefährlichkeit von Benzindampf-Luft-Gemischen sei noch hingewiesen. An die Trocknung schließt sich die Mazeration mit verdünntem Weingeist, bei der Besonderheiten nicht zu beachten sind.

**Gehaltsbestimmung.** Die Bestimmung des Strophanthingehaltes in der Tinktur ist sinngemäß die gleiche wie bei Samen Strophanthi selbst. Das Strophanthin wird zur Wägung gebracht, und falls die Tinktur einen höheren als den vorgeschriebenen Gehalt aufweist, wird sie durch Zugabe von verdünntem Spiritus eingestellt. Beträgt das Gewicht der einzustellenden Tinktur  $g$  Gramm und der Prozentgehalt  $p$ , so ist die Tinktur auf ein Gesamtgewicht von  $2,5 g \cdot p$  Gramm einzustellen. Von der eingestellten Tinktur sollen 50 g bei der Gehaltsbestimmung einen Rückstand von 0,195 bis 0,205 g Glykosid ergeben.

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Strychni — Brechnußtinktur.

### Tinctura Strychni P. I.

Syn.: Tinctura Nucis vomicae.

Gehalt 0,246 bis 0,255 Prozent Alkaloide, berechnet auf Strychnin ( $C_{21}H_{22}O_2N_2$ ) und Bruzin ( $C_{22}H_{26}O_4N_2$ ) der Berechnung wird das Mol.-Gew. 364,2 zugrunde gelegt.

Zu bereiten aus

Grob gepulverter Brechnuß . . . . .	1 Teil
Verdünntem Weingeist . . . . .	10 Teilen.

In der so bereiteten Tinktur wird der Gehalt an Alkaloiden ermittelt.

Zu diesem Zwecke dampft man 20 g der Tinktur nach Zusatz von 1 g verdünnter Schwefelsäure in einem gewogenen Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt im siedenden Wasserbad auf 5 g ein, fügt zu dem Rückstand nach dem Erkalten 8 g Chloroform sowie nach kräftigem Umschütteln 0,5 g Natronlauge und 3 g Natriumcarbonatlösung hinzu und schüttelt 5 Minuten lang kräftig durch. Alsdann gibt man 17 g Äther hinzu und schüttelt nochmals 5 Minuten lang. Nach Zusatz von 1 g Traganthpulver schüttelt man hierauf noch so lange, bis sich die Äther-Chloroformschicht vollständig geklärt hat, gießt 20 g der klaren Lösung (= 16 g Tinktur) durch ein Wattebüschchen in ein Kölbchen und destilliert bis auf einige Kubitzentimeter ab. Nun gibt man 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und 5 ccm Wasser in das Kölbchen, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Äther-Chloroformgeruchs, fügt nach dem Erkalten 2 Tropfen Methylrotlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Nalilauge bis zum Farbumschlage. Aus der Anzahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure ergibt sich durch Multiplikation mit 3,642 und Division durch 16 der Alkaloidgehalt in 100 g der Tinktur.



Brechnußtinktur, die einen höheren Gehalt an Alkaloiden aufweist, ist durch verdünnten Weingeiß auf den vorgeschriebenen Gehalt einzustellen.

Brechnußtinktur ist gelb und schmeckt sehr bitter. — Alkoholzahl nicht unter 7,5 g.

Gehaltsbestimmung. Die Gehaltsbestimmung der eingestellten Brechnußtinktur erfolgt in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben ist. Es dürfen nicht mehr als 3,92 und nicht weniger als 3,88 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 1,08 und höchstens 1,12 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide erforderlich sind, was einem Gehalte von 0,246 Prozent bis 0,255 Prozent Alkaloiden entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure = 0,03642 g Alkaloide, berechnet auf Strychnin und Bruzin, Methylrot als Indikator).

Versetzt man 2 ccm der titrierten Flüssigkeit mit 0,5 ccm verdünntem Bromwasser (1 + 4), so färbt sie sich vorübergehend rot; nach weiterem Zusatz von 0,5 ccm verdünntem Bromwasser (1 + 4) entsteht eine milchiggelbe Trübung. Unterschichtet man dieses Gemisch mit dem gleichen Raumteil Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche eine rötlich-violette Färbung, die sich beim Stehen der ganzen Lösung mitteilt.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 1,0 g. Größte Tagesgabe 2,0 g.**

Die Gehaltsbestimmung ist vereinfacht, die — abgeänderte — Farbreaktion wird nunmehr mit der titrierten Alkaloidlösung ausgeführt.

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
<i>d</i> 15° . . . . .	0,896—0,910	0,898—0,913	0,898—0,917	0,897—0,902	0,9015	0,908
Trockenrückstand	1,2—1,6 Prozent	1,16—1,31 Prozent	0,85—1,48 Prozent	1,2—1,5 Prozent	1,34 Prozent	1,64 Prozent
Asche . . . . .	0,03—0,04 Prozent	—	0,03—0,08 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

**Gehaltsbestimmung.** Es wird von 20 g Tinktur ausgegangen, die durch Eindampfen nach Zusatz von Schwefelsäure von Alkohol befreit wird. Die übrige Bestimmung schließt sich der für Samen Strychni vorgeschriebenen Methode eng an.

**Berechnung.** 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure entspricht 0,03642 g Alkaloiden, und da zur Titration die in 16 g Tinktur enthaltenen Alkaloide verwendet werden, so ergibt sich der Prozentgehalt der Tinktur, wenn man die verbrauchte Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure mit  $\frac{3,642}{16} = 0,2276$  (log 35722) multipliziert.

**Einstellung.** Die Tinktur ist, wenn der Alkaloidgehalt über 0,255 Prozent hinaus geht, mit verdünntem Weingeiß einzustellen. Beträgt das Gewicht der einzustellenden Tinktur *g* Gramm, der Alkaloidgehalt *p* Prozent, so ist das Gesamtgewicht auf  $4 \cdot g \cdot p$  Gramm zu ergänzen.

Über die Farbreaktionen siehe bei Semen Strychni. Es wird nicht mehr Logenin sondern Bruzin und Strychnin damit nachgewiesen.

## Tinctura Tormentillae — Tormentilltinktur.

Zu bereiten aus

Grob gepulverter Tormentillwurzel . . . . . 1 Teil  
Verdünntem Weingeiß . . . . . 5 Teilen.

Tormentilltinktur ist rotbraun und schmeckt zusammenziehend.

Alkoholzahl nicht unter 7,7.

Zur Bestimmung der Alkoholzahl werden 25 g Tormentilltinktur mit 15 ccm Wasser und 10 g Bleiazetatlösung vermischt und durch ein trockenes, glattes Filter filtriert. 20 g des Filtrats (= 10 g Tormentilltinktur) werden nach der in den „Allgemeinen Bestimmungen“ beschriebenen Weise der Destillation unterworfen.

*Neu aufgenommen.*

Die Tormentilltinktur soll ähnliche arzneiliche Eigenschaften haben wie die Ratanhiatinktur und dürfte aus diesem Grunde in das Arzneibuch aufgenommen worden sein.

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Valerianae – Baldriantinktur.

Zu bereiten aus

Grob gepulvertem Baldrian . . . . . 1 Teil  
Verbünntem Weingeist . . . . . 5 Teilen.

Baldriantinktur ist braun und riecht und schmeckt nach Baldrian.  
Alkoholzahl nicht unter 7,5.

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
<i>d</i> 15° . . . . .	0,906—0,920	0,908—0,915	0,895—0,926	0,918—0,930	0,9085	0,909
Trockenrückstand	3,3—5,0 Prozent	3,11—4,30 Prozent	2,05—5,00 Prozent	3,2—5,8 Prozent	3,49 Prozent	3,701 Prozent
Asche . . . . .	0,07—0,15 Prozent	—	0,05—0,55 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel *Tincturae*.

Wenn für alle Tinkturen der Satz gilt, daß eine einwandfreie Beschaffenheit nur durch die Selbsterstellung gesichert werden kann, so ist dies insbesondere bei Baldriantinktur zu betonen, da bekanntlich gerade bei *Radix Valerianae* Drogen von ganz verschiedenem Werte im Handel sind und die Güte der Tinktur natürlich vollständig von der Güte der verwendeten Droge abhängig ist. Neuerdings taucht auch der japanische Baldrian, *Valeriana officinalis* Linné var. *angustifolia* Miquel als Verfälschung oder Ersatz von Baldrian auf, und es ist daher auch damit zu rechnen, daß Tinkturen aus japanischem Baldrian im Handel angeboten werden. Nach Untersuchungen von Kroeber (Heil- und Gewürzpflanzen 1926) unterscheiden sich Tinkturen aus echter und japanischer Droge in den Konstanten fast gar nicht, wohl aber schon bei der Sinnesprüfung wie folgende Übersicht zeigt:

### Tinctura Valerianae officinalis.

Spezifisches Gewicht bei 21° C. . . . . 0,910  
Extrakt (Trockenrückstand) . . . . . 3,612  
Asche (Mineralbestandteile) . . . . . 0,184  
Säuregrad . . . . . 19,6

Farbe: hellbraun

Geruch: milde, aromatisch

Geschmack: brennend scharf, bitterlich

### Tinctura Valerianae japonicae.

0,907  
3,06 Prozent  
0,176 „  
16,8

dunkelbraun

streng, kampferähnlich

brennend scharf, kampferähnlich, bitter.

Da die japanische Droge sehr viel mehr ätherisches Öl enthält als die deutsche, so dürfte das Verhalten einer Tinktur bei Verdünnen mit dem gleichen Raumteil Wasser zur Unterscheidung von Tinkturen aus deutschem und japanischem Baldrian zweckmäßig sein. Offizinelle Tinktur darf kaum eine Trübung erkennen lassen, während sich Tinktur aus japanischem Baldrian erheblich trübt. Kroeber empfiehlt auch den Vergleich der Kapillarbilder von notorisch echter Tinktur mit der zu prüfenden. Es gibt (l. c.) folgende Beschreibung der Kapillarbilder:

„Die aus *Tinct. Valerianae officinalis* gewonnenen Kapillarbilder sind an ihrem Fußende ziemlich gleichmäßig leicht bläulich, in einer schmalen Mittelzone schwarzbraun, in dem hieran anschließenden Oberteile in von unten nach oben zu abnehmendem Maße dunkelbraun gefärbt, um mit einer hiervon deutlich abgesetzten helleren Kuppe abzuschließen.

Bei *Tinctura Valerianae japonicae* folgt einem schmalen, nahezu ungefärbten Fußende eine bogenförmig abschließende gelblich-braun gefärbte Zone, die sich an eine scharf abgesetzte von unten nach oben an Intensität abnehmende rotbraune Zone unmittelbar anschließt.

Mischungen beider Tinkturen im Verhältnisse 4:1 bzw. 3:2 in der Reihenfolge *Tinct. Valerianae officinalis*-*Tinctura Valerianae japonicae* liefern ein am unteren Ende bläulich, an der Übergangsstelle zum Oberteile weniger stark wie bei reinem deutschem Baldrian gefärbtes, im Oberteile in der Intensität die Mitte zwischen beiden Tinkturen haltendes Kapillarbild, das von einer nicht deutlich abgesetzten helleren Zone überlagert wird.“

## Tinctura Valerianae aetherea Ätherische Baldriantinktur.

Zu bereiten aus

Grob gepulvertem Baldrian . . . . . 1 Teil  
Ätherweingeist . . . . . 5 Theilen.

Ätherische Baldriantinktur ist gelb und wird nach längerem Aufbewahren dunkler. Sie riecht und schmeckt ätherisch und nach Baldrian.

5 ccm ätherische Baldriantinktur müssen beim Schütteln mit 5 ccm Kaliumazetatlösung 2 bis 2,5 ccm ätherische Flüssigkeit absondern.

*Neu aufgenommen ist die Kaliumazetatprobe auf Äther.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
<i>d</i> 15° . . . . .	0,810—0,825	0,814—0,821	0,813—0,831	0,815—0,829	0,8155	0,815
Trockenrückstand	1,4—2,5 Prozent	1,12—2,08 Prozent	1,10—1,85 Prozent	1,7—3,07 Prozent	1,76 Prozent	1,870 Prozent
Asche . . . . .	0,005 Proz.	—	—	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae. Ein Abpressen empfiehlt sich nicht, um Ätherverlust möglichst zu vermeiden.

Die neu aufgenommene Probe auf Äthergehalt gestattet nur eine annähernde Bestimmung des Äthergehaltes. Wenn von 2—2,5 ccm „ätherische Flüssigkeit“ gesprochen wird, so könnte die irrije Auffassung entstehen, daß diese Flüssigkeit in der Hauptmenge aus Äther besteht. Es ist aber zu bedenken, daß 5 ccm Spiritus aethereus nur etwa 1,4 ccm Äther enthalten und bei 5 ccm ätherischer Baldriantinktur, die noch aus der Droge stammendes Wasser enthält, muß der Rauminhalt an Äther noch geringer sein. Die ätherische Flüssigkeit ist also in Wirklichkeit ein Äther-Weingeist-Wassergemisch. Sowohl unter 2 als auch über 2,5 ccm liegende Werte deuten auf Unregelmäßigkeiten hin.

## Tinctura Veratri — Nieswurztinktur.

Zubereiten aus

Grob gepulverter weißer Nieswurz . . . . . 1 Teil  
Verdünnem Weingeist . . . . . 10 Theilen.

Nieswurztinktur ist dunkelröthlichbraun und schmeckt bitter und kratzend.

Alkoholzahl nicht unter 7,7.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Sachlich unverändert.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holdermann	Rogée
<i>d</i> 15° . . . . .	0,900—0,910	0,905—0,908	0,909	0,895—0,903	0,904
Trockenrückstand	2,0—2,5 Proz.	2,55—2,82 Proz.	2,15 Proz.	1,4—2,08 Proz.	1,98 Proz.
Asche . . . . .	—	—	Spuren	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

## Tinctura Zingiberis — Ingwertinktur.

Zu bereiten aus

Grob gepulvertem Ingwer . . . . . 1 Teil  
Verdünnem Weingeist . . . . . 5 Theilen.

Ingwertinktur ist gelbbraun, riecht nach Ingwer und schmeckt brennend.

Alkoholzahl nicht unter 7,7.

*Sachlich unverändert, doch ist zu beachten, daß jetzt geschälter Ingwer officinell ist.*

	Kommentar z. D. A. B. 5	Riedel	Caesar u. Loretz	Holder- mann	Rogée	Ziegler
d 15° . . . . .	0,895—0,905	0,898—0,900	0,914—0,917	0,899	0,8995	0,898
Trockenrückstand .	0,75—1,5 Prozent	1,25—1,33 Prozent	1,10—1,56 Prozent	1,07 Prozent	1,36 Prozent	0,896 Prozent
Asche . . . . .	0,13—0,19 Prozent	—	0,15—0,65 Prozent	—	—	—

Über die Prüfung auf Methylalkohol, Azeton, Propylalkohol und die Bestimmung von Alkoholzahl, Dichte, Trockenrückstand und Asche siehe den allgemeinen Artikel Tincturae.

Es ist nicht anzunehmen, daß die Verwendung geschälten Ingwers die Kennzahlen wesentlich beeinflusst.

## Tragacantha — Traganth.

Syn.: Gummi Tragacantha.

Der aus den Stammorganen zahlreicher kleinasiatischer Astragalus-Arten ausgetretene, an der Luft erhärtete Schleim.

Traganth besteht aus blattartigen, bandartigen oder sichelförmigen, flachen, weißen oder gelblichweißen, durchscheinenden, nur etwa 1 bis 3 mm dicken und mindestens 0,5 cm breiten, oft gestreiften Stücken. Er ist von hornartiger Beschaffenheit, schwer zu pulvern und kurz brechend. Mit 50 Teilen Wasser übergossen, quillt Traganth allmählich zu einer etwas trüben, gallertartigen Masse auf, die mit Natronlauge beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelb wird.

Traganth ist geruchlos und schmeckt fade und schleimig.

Läßt man zu dünnen, in Glycerin liegenden Querschnitten von Traganth Wasser fließen, so erkennt man unter dem Mikroskope zahlreiche, geschichtete Schleimzellohnen und, von diesen umschlossen, Gruppen von meist rundlichen, zum Teil zusammengesetzten Stärkekörnern, deren Durchmesser meistens 6 bis 10  $\mu$ , ausnahmsweise bis 20  $\mu$  beträgt.

Traganthpulver ist weiß und gekennzeichnet durch Bruchstücke der Schleimzellohnen und einzelne oder zu Gruppen vereinigte, nur ausnahmsweise bis 20  $\mu$  große Stärkekörner.

Wird 1 g Traganthpulver in einer Reibschale mit 2 ccm Weingeist angerieben und dann nacheinander zweimal mit je 10 ccm Wasser gut verrührt, so muß eine gallertartige Masse entstehen, die nach einer Viertelstunde beim Neigen der Reibschale keine fließende Bewegung mehr erkennen läßt. Nach Zusatz von weiteren 30 ccm Wasser muß die Masse eben gießbar werden. Wird diese Masse mit 2 g weingeistiger Benzidinlösung (1 + 49) vermischt, so darf nach 6 bis 12 Stunden eine bläulichgraue Verfärbung nicht eintreten (arabisches Gummi).

In einem mit einer Mischung von gleichen Teilen Weingeist und Jodlösung hergestellten Präparate dürfen andere als die rundlichen Stärkekörner von 6 bis 10  $\mu$ , ausnahmsweise bis 20  $\mu$  Durchmesser (fremde Stärke) sowie gelbbraune, rotbraune oder violettbraune Schollen oder Körner (Dextrin) nicht vorhanden sein.

1 g Traganth darf nach dem Verbrennen höchstens 0,035 g Rückstand hinterlassen.

Zur Herstellung des Pulvers wird Traganth bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

*Neu aufgenommen wurde eine Viskositätsprüfung, sowie die Prüfung auf arabisches Gummi durch die von Peyer angegebene Oxydasereaktion mit Benzidin. Ferner ist neu die Prüfung des Pulvers auf Dextrin und fremde Stärke.*

**Geschichtliches.** Den Griechen (z. B. Theophrastos, 4. Jahrhundert v. Chr.) war der Traganth wohl bekannt, ebenso den Römern. In Deutschland erscheint er zuerst im 12. Jahrhundert.

**Abstammung.** Die Gattung *Astragalus* gehört zur Familie der *Leguminosae-Papilionatae*, Gruppe der *Galegeae*. Sämtliche Traganth liefernden Arten gehören zur Untergattung *Tragacantha*, die Sträucher und Halbsträucher mit einfachen Haaren und in einen Dorn endigenden Blattmittellrippen umfaßt. Die Blüten sitzen einzeln oder zu mehreren in den Blattachsen, die Hülsen sind stets klein, rundlich und einsamig. Die zahlreichen Arten der Gattung, die Traganth liefern, sind chemisch in den Hochsteppengebieten Vorderasiens.

Traganth ist ein Umwandlungsprodukt und kein Sekret. Es ist auch unzutreffend, den Traganth wie früher als „Gummi“ zu bezeichnen, wenngleich z. B. auch Tschirch von einer „Vergummung“ bei der Traganthbildung spricht. Nach ihm entsteht Traganth durch Vergummung des Markes und der Markstrahlen, die in den inneren Markpartien anfängt, indem

die anfangs dünnwandigen Zellen immer dickere Membranen bekommen, die deutlich Schichtung zeigen und in Wasser aufquellen. Allmählich verschwindet die Schichtung, die Membran erscheint als homogene Gallerte, und es vergummen auch die primären Membranen (Tschirch). Der Prozeß schreitet im Stengel von innen nach außen fort, und bei trockener Witterung drängt sich der Schleim freiwillig oder durch künstlich gemachte Einschnitte nach außen. 3—4 Tage nach dem Austreten ist er erhärtet und kann gesammelt werden. Man sammelt den Traganth hauptsächlich in den Gegenden südwestlich von Angora bis zum See von Buldur, sowie in den Bergen von Ala Dagh zwischen Kaisarieh und Tarsus in Kleinasien, ferner in Kurdistan, im Hochlande von Bingül Dagh und Musch, südlich von Erzerum, in den Gebirgen zwischen Ispahan und dem Nordende des Persischen Golfs, sowie im Peloponnes. Es scheint, als ob die Traganthbildung an eine gewisse Meereshöhe gebunden ist, da manche Arten in der Ebene gar keinen, im Gebirge dagegen reichlich Traganth bilden.

**Beschreibung und Sorten.** Die verschiedenartigen Formen des Traganth sind abhängig von der Gestalt der Öffnungen, durch die er sich ins Freie preßt. Die beste Sorte, der Blättertraganth (*Tragacantha in foliis*), besteht aus farblosen oder gelblichen, flachen, halbmondförmigen Stücken, die in großer Zahl aneinander, zum Teil übereinander gereiht sind. Sie liegen alle in derselben Ebene oder sind zum Teil zu derselben etwas geneigt. Bisweilen sieht man an solchen Stücken eine feine Längsstreifung, die durch Luftblasen bedingt wird, und den Umriss der Stücke wiederholende zierliche Streifung, welche auf die von der Witterung und Tageszeit bedingte Ungleichheit im Erguß des Traganth zurückzuführen ist.

Der Traganth von Smyrna besteht meist aus der beschriebenen Sorte. Er ist allein die zur pharmazeutischen Verwendung zugelassene Sorte.

Wurmförmiger Traganth (*Tragacantha vermicularis* und Vermillon im italienischen Handel) besteht aus schmalen Streifen oder Fäden, die oft in zierlicher Weise zusammengeknäuelnd oder traubenförmig zusammengefloßen sind und freiwillig aus kurzen Rissen der Rinde austreten. Er ist weiß, fast durchsichtig, gelb, gelbbraun bis dunkelbraun. Der Morea oder griechische Traganth besteht meist aus solcher Sorte.

Der syrische Traganth besteht aus kugeligen, knolligen, traubenförmigen oder stalaktitenartigen Massen von bräunlicher oder gelblicher Farbe, denen oft Rindenstücke anhaften.

Eine in ganz unförmlichen, großen, grauen und braunen Knollen vorkommende Sorte ist unter der Bezeichnung Traganthon im Handel.

Afghanischer Traganth von *A. heratensis* Bunge und *A. strobiliferus* Royle kommt in 2 Sorten: Katira und einer schlechteren: Anserus vor.

Aus den oben genannten Sorten, die meist nicht rein in den Handel kommen, werden durch Auslesen die verschiedenen Handelssorten gebildet.

Afrikanischer, australischer, indischer Traganth wird meist von *Sterculia*-Arten gesammelt; er ist vom *Astragalus*-Traganth durchaus verschieden und zeigt nicht dessen sehr charakteristische Struktur. Er enthält keine Stärke. Therapeutisch wird er wegen seiner großen Quellfähigkeit als Abführmittel, meist mit Zusatz von Anthrachinondrogen, wie auch Agar-Agar, verwendet. Da er in saurer Lösung nicht quillt, belästigt er den Magen nicht. Ein solches Präparat kommt unter dem Namen „Normacol“ in den Handel. Das Arzneibuch läßt auf eine Verfälschung mit indischem Traganth, den man besser als Sterkuliagummi bezeichnen würde, prüfen.

Dünne Schnitte durch den Traganth zeigen unter dem Mikroskop, in Alkohol oder Glycerin betrachtet, um das Aufquellen zu verhüten, meist noch deutlich die einzelnen Zellen, aus denen er entstanden ist, und zahlreiche in den Zellen lagernde Stärkekörner (Abb. 146). Er ist zähe, nicht gut schneidbar, selbst nach dem Trocknen schwierig zu pulvern.

**Bestandteile.** Ganz reiner Traganth ist geschmacklos, unreiner etwas bitterlich. Der Bitterstoff nebst einer Spur Zucker ist durch kochenden Alkohol ausziehbar. Mit Wasser übergossen quillt er stark auf. Spez. Gewicht 1,46—1,47. Ogle (1889) fand in einer vorzüg-

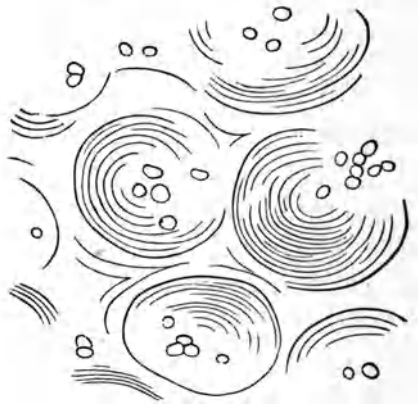


Abb. 146. Querschnitt durch den Traganth. Man sieht noch deutlich die Reste der in Gummi übergeführten Zellmembranen und einzelne Stärkekörner. (Flückiger und Tschirch.)

lichen syrischen Sorte 18,92 Prozent Feuchtigkeit, nach 6stündiger Digestion bei 80° in Wasser lösliche Anteile 44,33 Prozent (auf Trockensubstanz berechnet); die Asche bestand zum größeren Teil aus Kalzium- und Kaliumphosphat. Das Filtrat der Gummilösung wurde durch Weingeist gefällt und gab mit basischem Bleiazetat eine weiße, gelatinöse Masse. Durch Borax entstand kein Niederschlag (Unterschied von Arabin), wohl aber durch Natriumstannat, sowie durch neutrales Bleiazetat. Nach dem Kochen mit Salzsäure wurde Fehlingsche Lösung reduziert. Der in Wasser unlösliche Anteil (42,39 Prozent) war löslich in Kalilauge; Kalkwasser schien nicht zu lösen. Asche 2,75 Prozent; der in Wasser lösliche Anteil derselben bestand aus dem Phosphaten des Kalium und Natrium, sowie aus Chlornatrium, der unlösliche aus Karbonaten. Nach Hilger und Dreyfus enthält Traganth 13,21 Prozent Wasser, 2,85 Prozent Asche (nach anderen 1,75—3,57 Prozent), ferner Bassorin (C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>), aber kein Arabin. Die Chemie des Traganth ist keineswegs geklärt. Weder ist festgestellt, ob der Schleimstoff des Traganth mit Bassorin identisch oder nur verwandt ist, noch ist entschieden, ob Traganth überhaupt keine Fermente oder nur solche enthält, die von den Gummi-Oxydase deutlich verschieden sind. Siehe darüber auch Peyer, Jahresberichte von Caesar und Loretz 1924 und 1925, woselbst auch zahlreiche Literaturangaben zu finden sind.

**Pulverung und Verwandlung in Schleim.** Ein guter Traganth gibt ein weißes Pulver. Durch Trocknen bei gelinder, über 40—50° C nicht hinausgehender Wärme macht man ihn zum Pulvern geeignet. Eine Wärme von 50—100° macht ihn etwas gelblich. Soll das Pulver zu einem Schleim gerührt werden, so zerrühre man es zuvor in einem Mörser und setze auf einmal unter Umrühren die 20fache Menge Wasser zu. Wird das Wasser allmählich und in kleineren Portionen zugemischt, so quillt er ungleichmäßig auf, und seine gleichmäßige Verteilung im Wasser wird schwierig. Mit der oben angegebenen Menge Wasser quillt er allmählich zu einem derben Schleim auf. Ohne Schwierigkeit läßt sich ein Traganthschleim herstellen, wenn man das Pulver zuerst mit der doppelten Menge Weingeist anreibt und darauf das Wasser zusetzt.

Ist als Zusatz zum Traganthschleim *Sir. simpl.* vorgeschrieben, so mischt man das Pulver mit der entsprechenden Menge Zucker und setzt allmählich das Wasser hinzu; es wird hierdurch die Bildung von Klumpen völlig vermieden.

**Prüfung.** Traganth in Stücken oder Blättern ist einer Verfälschung kaum ausgesetzt, wenigstens sind abweichende Stücke leicht herauszulesen. Der gepulverte wird mit Gummi arabicum verfälscht, daher läßt das Arzneibuch auf die im Gummi arabicum vorhandene Oxydase mit Benzidin prüfen; 1 g Traganth mit 20 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure gekocht darf sich nicht rosa bis rot färben (Indischer Traganth).

**Pulver.** Untersucht man den weißen, feingepulverten Traganth in konzentriertem Glycerin, so erkennt man zahlreiche farblose, größere und kleinere Schollen mit meist scharfen, selten mehr oder weniger abgerundeten Kanten und ebenen oder seltener gekrümmten Flächen. Daneben sind spärlich kleine, freiliegende Stärkekörner zu erkennen. Setzt man nun dem Glycerinpräparat seitlich (neben das Deckgläschen!) ein kleines Tröpfchen Wasser zu, so macht sich rasch eine Quellwirkung bemerkbar. Besonders in größeren Schollen bemerkt man bald undeutlich umgrenzte Räume, die mit kleinen Stärkekörnern gefüllt sind. Nach und nach tritt dann die Zellstruktur der Schollen immer deutlicher in Erscheinung; die Mittellamelle der Wandung läßt sich erkennen, die meist scharf polygonal die Zellen begrenzt, und das Lumen der einzelnen Zellen hebt sich scharf ab. Allmählich nimmt dann weiter die Wanddicke der einzelnen Zellen zu, so daß sich die Lumen verkleinert und eine unregelmäßige Gestalt annimmt, und in den Wandungen zeigt sich zunächst eine zarte konzentrische Streifung, die rasch an Deutlichkeit zunimmt. Bei weiterem Wasserzutritt vergrößern sich die Schollen sehr stark, die Zellen nehmen unregelmäßige Gestaltungen an, zerreißen dann und entlassen die im Lumen lagernde Stärke, die Schichten der Wandung nehmen an Dicke zu, werden dann aber bald undeutlich und verschwinden zuletzt ganz, worauf aus der ursprünglichen Scholle ein mehr oder weniger unregelmäßiger Schleimballen, eine Schleimkugel oder ein Schleimkugelaggregat hervorgegangen ist, die man mit Hilfe von Bismarckbraunlösung färben kann. Die Stärke tritt jetzt in ziemlicher Menge freiliegend im Präparat auf. Die Stärkekörner sind meist einfach, kugelig, 5—15  $\mu$  groß, selten größer oder kleiner, und zeigen eine deutliche zentrale Kernhöhlung; seltener sind zu 2—4 zusammengesetzte Körner; auch etwas verquollene Körner kommen gelegentlich vor.

Charakteristisch für das Pulver sind besonders die Quellungserscheinungen bei Wasserzusatz und das dann regelmäßige Auftreten der stärkeerfüllten Lumina der Zellen. Man erkennt bei dieser Gelegenheit eventuell leicht und deutlich auch alle fremden Zusätze, wie Rindenteile, Bodenpartikelchen u. dgl., ferner Fälschungen wie Gummi arabicum, Dextrin, Stärke u. dgl.

Im übrigen läßt sich gleichzeitig auf Stärke und Dextrin in der vom Arzneibuch angegebenen Weise mit einer Jodlösung prüfen, die 50 Prozent Weingeist enthält. Dieser Gehalt an Weingeist verhütet eine Lösung der einzelnen Dextrinkörner.

**Anwendung.** Traganth wird ebenso wie Gummi arabicum verwendet. Indischer Traganth findet wegen seiner großen Quellfähigkeit als Abführmittel Verwendung.

## Traumaticinum — Guttaperchalösung.

Syn.: Solutio Guttaperchae.

Klein geschnittene Guttapercha . . . . . 1 Teil  
Chloroform . . . . . 9 Teile.

Die Guttapercha und das Chloroform werden in einer verschlossenen Flasche wiederholt geschüttelt, bis die Guttapercha gelöst ist. Nach dem Absetzen wird die Lösung abgegossen.

Guttaperchalösung ist gelblich bis bräunlich und hinterläßt beim Verdunsten des Chloroforms eine elastische Haut.

An Stelle von „gereinigter Guttapercha“ ist jetzt nur „Guttapercha“ vorgeschrieben.

Das Präparat des Arzneibuches soll gelblich-bräunlich sein. Gelblich wird es sein, wenn gereinigte und gebleichte Guttapercha verwendet worden ist, bräunlich hingegen bei Verwendung ungebleichter Guttapercha. Traumatizin ist eines der Präparate, die in der Apotheke selbst hergestellt werden sollten. Dabei ist es erforderlich, der zunächst trüben Lösung etwas entwässertes Natriumsulfat zuzusetzen, absetzen zu lassen und entweder klar abzugießen oder zu filtrieren. Eine Angabe des spez. Gewichts wäre zweckmäßig, es beträgt bei der 10prozentigen Lösung des Arzneibuchs bei 15° = 1,45—1,46.

**Anwendung.** Traumatizin dient ebenso wie Kollodium zum Schutze kleiner Hautwunden usw.

## Triturationes — Verreibungen.

Verreibungen sind feinste Pulver, die durch anhaltendes Reiben eines Arzneimittels mit Milchzucker hergestellt werden. In der Verreibung dürfen auch mit Hilfe der Lupe einzelne Teilchen des verriebenen Arzneimittels nicht mehr wahrnehmbar sein.

*Sachlich unverändert.*

Die Tatsache, daß das Arzneibuch die Triturationes als Verreibungen eines Arzneimittels mit Milchzucker definiert, beweist, daß damit lediglich homöopathische Verreibungen gemeint sein können. Die Technik des Verreibens wird in Schwabes homöopathischem Arzneibuche gemäß den Anweisungen Hahnemanns wie folgt beschrieben

### „§ 7. Verreibung trockener Substanzen.

Bei der Herstellung der Verreibungen verfährt man in folgender Weise:

Nach der Zentesimalskala wird 0,1 g mit 9,9 g, nach der Dezimalskala 1 g mit 9 g Milchzucker verrieben, und zwar wird der Milchzucker in drei gleiche Teile geteilt. Den ersten Teil gibt man in eine Porzellanschale, rührt einige Male um, um evtl. Poren des Mörsers zu verschließen, gibt den Urstoff zu und reibt dann 6 Minuten lang mit einiger Kraftanstrengung, dann schabt man 4 Minuten lang ab, reibt abermals 6 Minuten und schabt wieder 4 Minuten lang ab, hierauf setzt man das zweite Drittel Milchzucker zu, reibt abermals 6 Minuten und schabt wieder 4 Minuten lang ab und wiederholt diese beiden Manipulationen nochmals. Man fügt schließlich den Rest Milchzucker hinzu und verfährt wieder in der soeben angegebenen Weise, so daß also 10 g der Verreibung 1 Stunde Arbeitszeit benötigen. Indem 0,1 g der ersten Zentesimalverreibung oder 1 g der ersten Dezimalpotenz wieder mit 9,9 bzw. 9 g Milchzucker in der gleichen Weise verrieben werden, erhält man die zweite Zentesimalpotenz bzw. die zweite Dezimalpotenz. In der gleichen Weise werden die höheren Potenzen bereitet.“

Da sich durch die Untersuchungen Ostwalds herausgestellt hat, daß bei der Herstellung in offenen Reibeschalen sehr leicht in unkontrollierbarer Weise Staubeilchen, die in der Luft umherfliegen, sich den Verreibungen beimischen, ist es zweckmäßig, die Arbeiten in geschlossenen Kästen oder aber in eigens dafür konstruierten Reibemaschinen vorzunehmen, welche während der Arbeit vollständig geschlossen bleiben.

Bezüglich der zur Verreibung zu verwendenden Maschinen sei auf die unter Unguenta beschriebene Pulver- und Salbenreibmaschine verwiesen. Es sei noch bemerkt, daß die Lupenver-

größerung als Kriterium des Feinheitsgrades nicht allgemein als ausreichend angesehen wird. Ebensowenig wird die Zeit von einer Stunde in allen Fällen zur Erzielung eines vorschriftsmäßigen Feinheitsgrades genügen. Den Anforderungen des deutschen Arzneibuches entspricht jedenfalls ohne Berücksichtigung der Herstellungszeit eine Verreibung dann, wenn vermittels Lupe keine Arzneimittelteilchen mehr zu erkennen sind.

## Tropacocainum hydrochloricum

### Tropakofainhydrochlorid.

(C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N)HCl Mol.-Gew. 281,6.

Farblose Kristalle oder weißes, kristallinisches Pulver von bitterem Geschmade. Tropakofainhydrochlorid ruft auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung verändert Lackmuspapier nicht.

In je 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) ruft Jodlösung einen braunen, Kaliumdichromatlösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen hellorange gelben und Silbernitratlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einen weißen Niederschlag hervor. Wird die Lösung von 0,1 g Tropakofainhydrochlorid in 2 ccm Wasser mit 3 ccm Natriumkarbonatlösung versetzt, so entsteht eine milchige Trübung, die beim Schütteln mit 10 ccm Äther verschwindet. Wird der Äther von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und auf dem Wasserbade verdampft, so hinterbleibt ein farbloses Öl, das beim Stehen über Schwefelsäure nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Diese Kristalle schmelzen bei 49° bis 50°; ihre Lösung in Weingeist bläut mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier.

0,01 g Tropakofainhydrochlorid muß sich in 1 ccm Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff ohne Färbung lösen (fremde Alkaloide). Wird 1 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so muß die Lösung violett gefärbt werden. Die violette Färbung darf bei staubficherem Abschluß der Lösung im Laufe einer halben Stunde kaum eine Abnahme zeigen (fremde Kofabaßen). Fügt man dann 1 ccm Kaliumpermanganatlösung hinzu, so muß nach 1 bis 2 Stunden Auscheidung von violetten, nadelförmigen Kristallen erfolgen.

0,2 g Tropakofainhydrochlorid dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

#### Vorsichtig aufzubewahren.

*Die Anforderungen an Tropakokain sind im wesentlichen dieselben geblieben.*

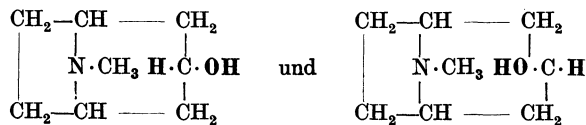
**Geschichtliches.** Das Tropakokain wurde 1891 von Giesel in Kokablättern, die von einer auf Java kultivierten schmalblättrigen Kokaart stammten, aufgefunden und in demselben Jahre von Liebermann untersucht, der seine Spaltung in Benzoesäure und  $\psi$ -Tropin lehrte und gleichzeitig auch das Alkaloid aus diesen Spaltungsstücken wieder aufbaute. Durch die von Willstätter 1901 durchgeführte Synthese des  $\psi$ -Tropins aus dem Suberon wurde auch die des Tropakokains zu einer totalen.

Das Tropakokain wurde 1892 zuerst von Chadbourne auf seine physiologische Wirksamkeit untersucht und als lokales Anästhetikum empfohlen.

**Vorkommen.** Das Tropakokain findet sich in geringer Menge in auf Java kultivierten schmalblättrigen Kokapflanzen. Ihre Blätter enthalten bis zu 2 Prozent Alkaloid, aber nur wenig Kokain; die Hauptmenge besteht aus amorphen Zinnamylverbindungen neben kristallisierbarem Zinnamylkokain, sowie Truxillin und Hygrinen. Bei der Verarbeitung von 20 kg dieser Alkaloide erhielt Giesel 80 g Tropakokain in Form des schwer löslichen bromwasserstoffsäuren Salzes.

In den schmalblättrigen amerikanischen Truxilloblättern findet sich kein Tropakokain.

**Bildung und Darstellung.** Das Tropakokain ist der Benzoesäureester des Pseudotropins, eines Isomeren des Tropins. Nach Willstätter sind Tropin und  $\psi$ -Tropin stereoisomer; ihre Isomerie läßt sich durch folgende Formeln gut veranschaulichen.

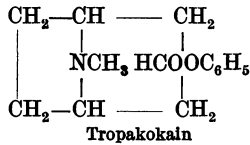


Behandelt man Pseudotropin mit Chromsäure, so erhält man dasselbe Tropinon, welches bei der Oxydation des Tropins gewonnen wird. Daraus geht hervor, daß in beiden Tropinen

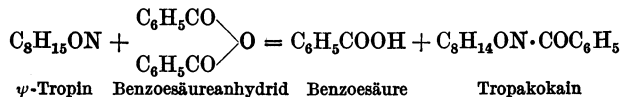


das Hydroxyl an demselben Kohlenstoffatom hängt. Bei der Reduktion des Tropinon mit Natrium und Alkohol erhält man nur Pseudotropin. Es hat also eine Umlagerung des einen Stereoisomeren in das andere stattgefunden. Bei der elektrolytischen Reduktion des Tropinons erhält man Tropin.

Das Tropakokain besitzt folgende Formel:



Die Spaltung des Tropakokains in  $\psi$ -Tropin und Benzoesäure ist 1891 von Liebermann durch Kochen der Base mit Salzsäure ausgeführt worden. Derselbe Forscher hat gleichzeitig durch Erhitzen von  $\psi$ -Tropin mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid die Base wieder regeneriert.



1896 fand R. Willstätter die Umlagerung von Tropin in  $\psi$ -Tropin auf und ermöglichte dadurch eine fabrikmäßige Synthese des Alkaloides. Durch den ebenfalls von R. Willstätter bewirkten Aufbau des  $\psi$ -Tropins aus dem Suberon (siehe Atropin. sulfuric.) ist die künstliche Darstellung des Tropakokains aus den Elementen ermöglicht worden.

Zur Darstellung des Tropakokains geht man von Tropin aus, das man durch Verseifen von rohem Hyoszyamin oder Atropin (siehe Homatropin) erhält. Dieses lagert man durch Kochen mit Natriumamylat um in  $\psi$ -Tropin. In 100 g Amylalkohol löst man 5 g met. Natrium auf, gibt zu der siedenden Lösung 5 g Tropin in 5 g Amylalkohol gelöst hinzu und erhält 2 $\frac{1}{2}$  Stunden im Sieden. Darauf wird die amyalkoholische Lösung vor dem völligen Erkalten mit 40 g Wasser durchgeschüttelt; die amyalkoholische und die wässrige Schicht werden getrennt, letztere mit Äther extrahiert, und dann die ätherische Schicht, sowie die amyalkoholische Schicht mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wird die Base durch fraktionierte Destillation gereinigt. Sie geht bei 240—241° über. (Willstätter, D. R. P. 88270). Ausbeute 75 Prozent.

1 Mol des so erhaltenen  $\psi$ -Tropins wird mit seinem halben Gewicht Wasser und etwa 1 $\frac{1}{4}$  Mol Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbade 1 $\frac{1}{4}$  Stunde fast zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und die entstandene Benzoesäure und das überschüssige Benzoesäureanhydrid durch Ausäthern entfernt. Die wässrige Lösung wird dann mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Beim Verjagen des Lösungsmittels bleibt dann das Tropakokain als farbloses Öl zurück, das, wenn es wasserfrei ist, bald erstarrt.

Das Chlorhydrat erhält man durch Lösen der Base in Äther und Einleiten von gasförmiger Salzsäure als weiße Nadeln.

**Eigenschaften des Tropakokains.** Das freie Tropakokain bildet eine strahlig kristallinische Masse, die bei 49° schmilzt. Die alkalische Lösung reagiert stark alkalisch; es ist eine starke Base, deren Salze neutral reagieren. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Bei raschem Erhitzen destillieren kleine Mengen fast unzersetzt. Das Alkaloid ist optisch inaktiv.

Das Tropakokain zeigt in seinen Reaktionen manche Ähnlichkeit mit dem Kokain, insbesondere fehlen auch ihm empfindliche charakteristische Farbenreaktionen. Mit den meisten Alkaloidfällungsmitteln gibt es Niederschläge, so mit Quecksilberchlorid u. a.

Schwer löslich ist sein Golddoppelsalz, gelbe Nadeln, die bei 208° schmelzen; sein ebenfalls schwer lösliches Pikrat schmilzt bei 240—242° (Kokainpikrat F. 165—166°).

Weitere Identitätsreaktionen siehe unten.

**Eigenschaften des Tropacocainum hydrochloricum.** Das Tropakokainchlorhydrat kristallisiert aus absolutem Alkohol, in dem es in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in stark lichtbrechenden Täfelchen, die rhombischen Habitus zeigen.

Die wässrigen Lösungen des Tropakokains sind bedeutend beständiger als die von Kokain, Atropin und den anderen Tropinen. Nach Matsunami kann man Tropakokainlösungen bei 130° eine Stunde erhitzen, ohne daß die geringste Zersetzung eintritt, während sich bei zwei-stündigem Erhitzen auf 135—140° eine sehr geringe Veränderung zeigt.

Bei der üblichen Sterilisation einer zweiprozentigen Lösung wurden aus 10 g Tropakokainhydrochlorid 0,0004—0,0005 g Benzoesäure und 0,0006—0,0007 g  $\psi$ -Tropin isoliert. Es ist erforderlich, zur Sterilisation vollkommen alkalifreie Gläser zu nehmen, weil sonst eine sehr geringe Zersetzung der Lösung eintritt. Zur Feststellung dieser äußerst geringfügigen Zersetzung, die sich chemisch nicht mehr nachweisen läßt, benutzt man mit Vorteil das Interferometer. Es ist sehr wichtig, vollkommen unzersetzte Lösungen zu verwenden, weil von medizinischer Seite mehrfach festgestellt worden ist, daß die geringsten Spuren von Zersetzung sehr unangenehme Nebenerscheinungen hervorrufen.

**Identitätsreaktionen.** Mit Jodlösung entsteht ein Perjodid der Base, Kaliumdichromat gibt in saurer Lösung einen direkt kristallinen Niederschlag des Chromates, der sich beim Erhitzen ziemlich schwer löst und beim Erkalten schön kristallinisch wieder abscheidet. Kokain gibt unter denselben Verhältnissen einen ölig harzigen Niederschlag, der sich beim Erhitzen zunächst zusammenballt, und der nach dem Erkalten wieder amorph ausfällt und erst nach längerem Stehen kristallinische Form annimmt. Mit Silbernitrat entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber.

Die durch Natriumkarbonat in der Lösung des Salzes erzeugte Trübung, die von ausgeschiedener freier Base herrührt, wird bei längerem Stehen im Gegensatz zum Kokain nicht kristallinisch, sondern bleibt milchig. Wichtig ist der Schmelzpunkt der freien Base, er liegt bei 49°, gewöhnliches l-Kokain zeigt F.P. 98°. Das r-Kokain, das den Schmelzpunkt 46—47° zeigt, dürfte für eine Verwechslung kaum in Betracht kommen.

**Prüfung.** Von fremden Kokabasen, die das Tropakokain verunreinigen könnten, kommt hauptsächlich das Zinnamylkokain in Betracht, das in saurer Lösung Permanganat rasch entfärbt. Der durch weiteren Permanganatzusatz entstehende Niederschlag ist Tropakokainpermanganat.

**Anwendung.** Tropakokain besitzt eine gute lokalanästhesierende Wirkung und ist weniger giftig als Kokain, am Auge macht es keine Pupillenerweiterung. Ein Nachteil für seine Anwendung ist, daß die anästhesierende Wirkung langsamer eintritt und flüchtiger ist als die des Kokains; mit Suprarenin läßt es sich nicht kombinieren, da es eine Gefäßerweiterung hervorbringt und dadurch die verengende Wirkung des Suprarenins aufhebt. — Außer zur Einspritzung in den Wirbelkanal wird es jetzt nur relativ wenig gebraucht.

## Tubera Jalapae — Jalapenwurzel.

Syn.: Radix Jalapae.

Gehalt mindestens 10 Prozent Harz.

Die knollig verdickten, bei starker Wärme getrockneten Nebenwurzeln von *Exogonium purga* (*Wenderoth*) *Benth.*

Jalapenwurzel ist sehr hart und schwer, von mehr oder weniger kugelförmiger, birnförmiger, eiförmiger oder länglich-spindelförmiger Gestalt, oft bis über hühnereigroß, zuweilen eingeschnitten, selten in Stücke geschnitten, außen dunkelbraun, tief längsfurchig und mehr oder weniger stark netzförmig gerunzelt, durch kurze, hellere, quergestreckte Lentizellen gezeichnet, in den Vertiefungen harzglänzend. Am oberen Ende trägt sie Narben von abgeschnittenen Stengelteilen, am unteren solche von Wurzelzweigen und der schlanken Wurzelspitze. Auf dem Querschnitt läßt Jalapenwurzel am Rande eine oder mehrere unregelmäßig konzentrische Zonen, weiter im Innern verschiedenartig gestaltete, durch sekundäre Kambien gebildete, dunkler gefärbte Zonen oder Inseln erkennen. Der Rand ist meist dunkler, horniger, glänzender, die Mitte der Stücke heller, weicher und matter, nur selten sind sie gleichmäßig dunkelbraun. Der Bruch ist glatt, fast muschelig, weder faserig noch holzig.

Jalapenwurzel riecht schwach und schmeckt fade und krausend.

Unter einer starken Rorkschicht liegt eine schmale Rinde aus reichlich Kalziumoxalatdrüsen führendem Parenchym, in dem sich zahlreiche, in Längsreihen angeordnete Milchsaftzellen und zuweilen einzelne Steinzellen finden. Innerhalb des Kambiumringes liegen in dem den größten Teil der Wurzel ausmachenden Holzparenchyme die Gefäße in Gruppen oder radialen Reihen zusammen. Um diese herum verlaufen sekundäre Kambien, die nach innen neben Parenchym Gefäße, nach außen Siebelemente, Parenchym und Milchsaftzellen gebildet haben. In älteren Wurzeln sind die sekundären Kambien häufig in unregelmäßiger Weise miteinander verschmolzen. Alle parenchymatischen Elemente enthalten entweder Kalziumoxalatdrüsen oder bis 60  $\mu$  große, kugelige konzentrisch oder seltener exzentrisch geschichtete, oft mit strahligem Spalte versehene Stärkekörner sowie Zwillingkörner mit gekrümmter Berührungsfäche. In den äußeren Schichten der Wurzel sind die Stärkekörner meist mehr oder weniger vollständig verkleistert.

Jalapenwurzelpulver ist gelblich-graubraun und gekennzeichnet durch die reichlich vorhandene, teils unveränderte, teils verkleisterte Stärke, die sich frei und in Parenchymtrümmern vorfindet, zahlreiche, durch Jodlösung sich tiefgelb färbende, kugelige Milchsafttropfen, Bruchstücke weiter Netzgefäße und Hofstüpfelgefäße, gelbbraune Korffezzen, Kalziumoxalatdrüsen und vereinzelte Steinzellen.

Jalapenwurzelpulver darf verholzte Fasern in größerer Menge nicht enthalten (Hölzer, Drizabawurzel).

Werden 2,5 g fein gepulverte Jalapenwurzel mit 15 ccm Äther übergossen und 6 Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln stehengelassen, wird sodann abfiltriert und das Pulver dreimal mit je 5 ccm Äther nachgewaschen, so darf das Gewicht des nach dem Verdunsten des Äthers und nach dem Trocknen bei 100° hinterbleibenden Rückstandes höchstens 0,03 g betragen (Drizabawurzel, fremde Harze).

1 g Jalapenwurzel darf nach dem Verbrennen höchstens 0,065 g Rückstand hinterlassen.

Bestimmung des Harzgehalts. 3 g fein gepulverte Jalapenwurzel werden in einem Arzneiglas mit 30 g Weingeist übergossen und nach dem Verschließen des Glases 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehengelassen. 20 g des Filtrats (= 2 g Jalapenwurzel) werden in einer gewogenen Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser auf dem Wasserbade verdampft; der Rückstand wird so lange mit Wasser von etwa 50° gewaschen, bis dieses sich nicht mehr gelblich färbt. Hierzu sind drei- bis viermal je etwa 20 ccm Wasser erforderlich. Die Waschwässer werden durch ein kleines, glattes Filter gegossen, um etwa mitgerissene Harzteile zurückzuhalten. Diese werden nach dem Auswaschen mit Wasser in heißem Weingeist gelöst, die Lösung wird in die Porzellanschale zurückgegeben. Nach dem Verdampfen des Weingeistes auf dem Wasserbad und etwa 2stündigem Trocknen bei 100° muß das Gewicht des Harzes mindestens 0,2 g betragen, was einem Mindestgehalte von 10 Prozent Harz entspricht.

#### Vorsichtig aufzubewahren.

In der anatomischen Beschreibung wurden auch die vereinzelt vorkommenden Steinzellen berücksichtigt. Bei den Stärkekörnern wurde der charakteristische strahlige Spalt angeführt. Bei der Pulverbeschreibung wurde die Färbung des Milchsaftes mit Jodlösung aufgenommen, da der größte Teil der Milchsafttropfen hierdurch erst sichtbar wird. Neu ist die Prüfung auf Orizabawurzel und fremde Harze durch Ätherextraktion. Bei der Bestimmung des Harzgehaltes werden endlich einige von Siedler vorgeschlagene Vorsichtsmaßregeln angewendet, um Harzverluste zu vermeiden.

**Geschichtliches.** Die Jalape ist zu Anfang des 17. Jahrhunderts in Europa bekannt geworden; 1634 ist bereits das Harz als Magisterium Jalapae im Gebrauch.

**Abstammung.** *Exogonium purga* (Wenderoth) Bentham (*Convolvulus purga* Wenderoth), Familie der *Convolvulaceae*, eine andauernde, linkswindende Pflanze, die aus der Knollenwurzel mehrere bis 3 m hohe Stengel treibt, die auf langen Stielen die breit herzförmigen, ganzrandigen,

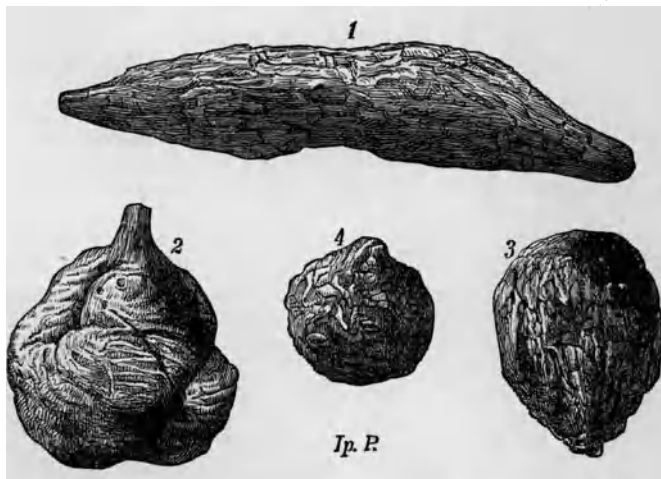


Abb. 147. Tubera Jalapae. Knollen verschiedener Gestalt.

kahlen, unterseits purpurnen Blätter tragen. Die einzeln oder dichotomisch zu dreien in den Blattachseln sitzenden, gestielten Blüten haben kleine, eiförmige Vorblätter. Die purpurrote Krone besteht aus einer 5 cm langen, schwach bauchigen Röhre und dem 7 cm breiten, tellerförmigen, kurzklappigen Saum. Die Staubbeutel ragen etwas über den Schlund der Krone hervor. Heimisch in den ostmexikanischen Kordillern in einer Höhe von 1500—2500 m, kultiviert ebenfalls in Mexiko bei Huachinango, Kordoba, Huatusko, ferner in Südamerika, Jamaika und Indien. Die wildwachsende wird bei Orizaba, Kordoba und Tehuacan gesammelt. Die beste Zeit, sie zu sammeln, ist nach Arthur Meyer der Oktober. Die bei uns im Handel vor-

kommende Ware kommt ausschließlich in 50 kg schweren Ballen über Veracruz aus Mexiko und stammt von wildwachsenden und kultivierten Pflanzen.

**Beschreibung.** Die im Boden steckende Knolle treibt an ihrem oberen Ende Adventivknospen, die teils zu im Boden kriechenden Ausläufern, teils zu oberirdischen, Blätter usw. tragenden Achsen werden. Die unterirdischen Ausläufer, die auch selbst ihre Spitzen zu oberirdischen Achsen entwickeln können oder Zweige, die sich ober- oder unterirdisch weiter bilden, aussenden, bestehen aus 6 cm langen Internodien, deren Ende je durch ein kleines Schuppenblatt markiert ist. Neben diesen Schuppenblättern kann dann je eine kleine Nebenwurzel entstehen, die sich an ihrer Basis verdickt und selbst wieder zu einer Knolle wird, die unter Umständen den Mittelpunkt eines neuen Individuums bildet. Die Knollen charakterisieren sich also morphologisch als die stark angeschwollenen, mit Reservestoffen erfüllten Teile der Wurzeln. Die Droge besteht nur aus den

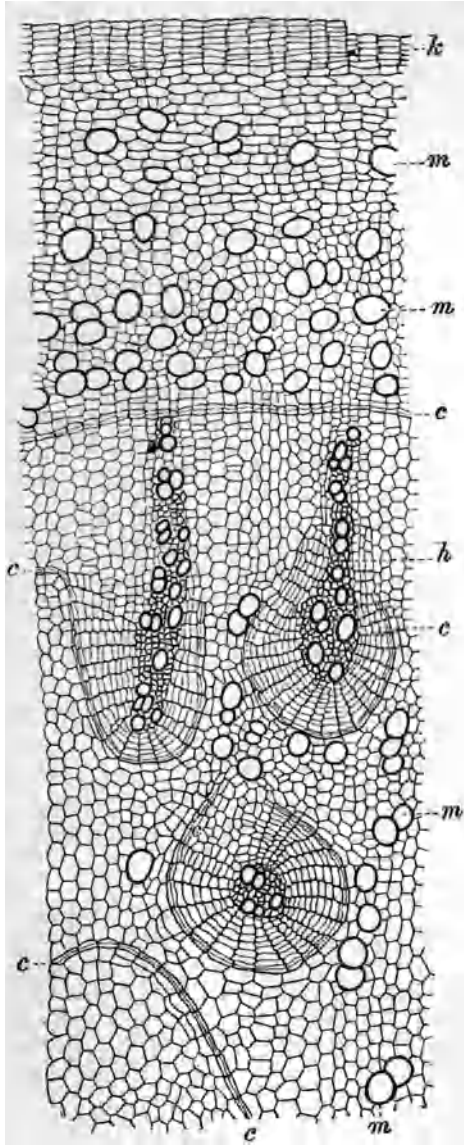


Abb. 148. Querschnitt durch die Randpartie der Jalapenknolle, *k* Kork, *m* Milchsaftzellen, *c* Kambiumzonen, außen das primäre Kambium, im Innern zahlreiche sekundäre Kambien, *h* Gefäßgruppen. (Tschirch.)



Abb. 149. *Tubera Jalapae*. Stärkeköerner ( $\times 200$ ). (Gilg.)

oberen, dicken Teilen der Knollen, denen also die untere, dünne Wurzelspitze und die oberen Achsen abgeschnitten sind. Die verschiedenartige, hornige oder mehlig Beschaffenheit des Querschnitts hat ihren Ursprung in der verschiedenen Art des Trocknens; geschieht das Trocknen bei höherer Temperatur, z. B. in heißer Asche, so wird die Beschaffenheit infolge der Verkleisterung der Stärkeköerner eine hornige. Größere Knollen sind oft eingeschnitten, um das Trocknen zu erleichtern. Die Form der Knollen ist recht verschieden: kugelig, birnförmig, spindelförmig, dattelförmig (Abb. 147). Der Geruch ist etwas rauchartig, der Geschmack ist zuerst fade, dann kratzend. Im übrigen braucht der Beschreibung des Arzneibuchs nichts hinzugefügt zu werden. Sie wird durch die Abb. 148 und 149 erläutert.

**Pulver.** Das gelblichgraue bis graubraune, feine Pulver (Sieb VI) besteht zum großen

Teil aus freiliegenden Stärkekörnern, den fein zermahlenden, farblosen Trümmern dünnwandiger Parenchymzellen, Emulsionskugeln, winzigen farblosen Protoplasmakörnchen. Wohl-erhaltene, größere Gewebefetzen kommen im Pulver nur äußerst selten vor, dagegen findet man nicht selten vereinzelte, mehr oder weniger unverletzte Parenchymzellen oder kleine Verbände solcher; die Zellen sind kugelig oder rundlich-rechteckig, seltener polygonal oder sogar ansehnlich gestreckt, dünnwandig, mit farbloser oder seltener gelblicher bis bräunlicher Wan-

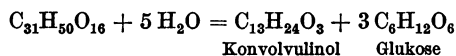
dung, ungetüpfelt oder sehr undeutlich und spärlich getüpfelt, dicht mit Stärkekörnern erfüllt, die einer farblosen oder gelblichen bis bräunlichen Zwischensubstanz eingelagert sind; die Stärkekörner sind entweder einfach, kugelig oder schwach eiförmig mit deutlichem zentralem oder schwach exzentrischem Kern oder Kernspalt, um den gewöhnlich deutliche konzentrische Schichten herumlaufen, in der Größe außerordentlich wechselnd (8—40  $\mu$ , manchmal bis 60  $\mu$  groß), oder aber zu zweien, dreien oder vierten zusammengesetzt, wovon oft ungleich große Zwillingkörner mit gekrümmter Berührungsfläche die häufigsten sind; nicht selten treten mehr oder weniger zahlreiche Stärkekörner als Stärkeballen auf, wobei jene durch eine meist gelbliche bis gelblich-bräunliche Zwischensubstanz zusammengehalten werden; häufig sind im Pulver auch verkleisterte, mehr oder weniger stark verquollene Stärkekörner oder aber Kleisterballen, wobei der gesamte Stärkeinhalt einer Zelle erhalten sein kann. Spärlich oder selten treten im Pulver auf: meist gelbliche Gefäßbruchstücke, behört porös oder seltener treppenförmig verdickt; stark verdickte, isodiametrische oder etwas gestreckte, deutlich geschichtete und deutlich getüpfelte, meist gelbliche Steinzellen; gelbbraune Korkfetzen aus dünnwandigen, in der Flächenansicht polygonalen, in der Querschnittsansicht flachen, rechteckigen, in Reihen liegenden Zellen; großlumige, gelegentlich in den spärlichen Parenchymfetzen aufzufindende, in deutlichen Längsreihen angeordnete, inhaltslose Sekretzellen, deren Inhalt sich in den Präparaten in Form farbloser, sehr wechselnder, trüber, scheinbar gekörnter Emulsionskugeln stets in Menge findet; spärliche, 15—25  $\mu$  große, häufig zertrümmerte Drusen.

Besonders charakteristisch für das Pulver sind die massenhaften Stärkekörner, Stärkeballen, verkleisterten Stärkekörnern und Kleisterballen, die reichlichen Emulsionskugeln, das stärkeführende, dünnwandige Parenchym.

Reichlich oder überhaupt in nennenswerten Mengen vorkommende Steinzellen oder verdickte Fasern dürfen im Pulver nicht vorhanden sein.

Das Pulver wird untersucht in Wasser (Studium der Stärke!), in Wasser nach Zusatz von Jodkaliumlösung (Untersuchung der jetzt gelblich oder gelb gefärbten Emulsionskugeln, die in Menge vorhanden sein müssen!), sowie in Chloralhydratlösung (nach Lösung der Stärke [Präparat eventuell mehrmals unter dem Deckgläschen stark erwärmen] Studium der vorkommenden Zellformen und der Kristalle!).

**Bestandteile.** Neben allgemein verbreiteten Stoffen: Stärke, Zucker (bis 19 Prozent), Gummi, enthält die Jalapae als wirksamen Bestandteil zu 10—13, selten bis zu 25 Prozent Harz (Resina Jalapae). Dieses besteht hauptsächlich aus zwei Körpern, dem in Äther und Petroläther unlöslichen Konvolvulin (zu 95 Prozent) und dem in Äther löslichen Jalapin (zu 5 Prozent). Konvolvulin (Rhodeoretin)  $C_{31}H_{50}O_{16}$  (es werden auch andere Formeln angegeben) ist eine weiße, amorphe Masse, die bei 140—150° schmilzt. Man hält es für ein linksdrehendes Glykosid. Es ist jedoch noch nicht erwiesen, daß es sich tatsächlich um einen einheitlichen Körper handelt. Bei der Hydrolyse zerfällt es nach der Gleichung:



Beim Kochen mit Barytwasser wird das Konvolvulin gespalten in Traubenzucker, Methyläthylsigsäure, Methylkrotonsäure und zwei amorphe, nicht flüchtige Säuren: Konvolvulin-säure, in Äther unlöslich, und Purginsäure, in Äther löslich.

Man gewinnt das Konvolvulin nach der bei Res. Jalapae gegebenen Vorschrift, indem man das mit Weingeist Extrahierte so lange mit Wasser auswäscht, bis dieses farblos abläuft. Durch wiederholte Fällung mit Wasser aus alkoholischer Lösung, die mit Tierkohle entfärbt wurde, wird es farblos erhalten. Das Jalapin wird als ein dem Konvolvulin ähnliches, hauptsächlich im Skammoniumharz vorkommendes Glykosid beschrieben. Außer diesen wirksamen Stoffen wurden noch höhere Fettsäuren, Zetylalkohol, Sterine, ein zweiwertiger Alkohol Ipurganol und Methyläskuletin in der Jalappenwurzel gefunden.

Den Gehalt an Harz (Res. Jalapae) normiert das Arzneibuch auf 10 Prozent, wie es ähnlich die deutschen bzw. preußischen Pharmakopöen, seit sie darüber überhaupt Angaben enthalten, fast gleichmäßig festsetzen. Das erhebliche Herabgehen in den Ansprüchen, das die Pharm. Germ. III festsetzte (7 Prozent), scheint veranlaßt gewesen zu sein durch eine Publikation von Squibb und Turner (1888), der zufolge Jalape von dem früheren Harzgehalt (mindestens 10 Prozent) überhaupt nicht mehr im Handel vorkomme, da sie durchschnittlich nur etwa 7,7 Prozent erzielten. Flückiger sprach dann die Ansicht aus, da ein wirkliches Zurückgehen der Pflanze im Harzgehalt nicht wohl anzunehmen sei, daß den Knollen bereits an den Produktionsorten das Harz teilweise betrügerischerweise entzogen werde. Demgegenüber wiesen

Th. Waage u. A. an der Hand reichlichen Materials nach, daß die Jalape mindestens einen Durchschnittsgehalt von 9,4 Prozent aufweist, ja daß ein Zurückgehen im Harzgehalt, vorausgesetzt, daß gute Ware verarbeitet wird, überhaupt nicht nachzuweisen sei, da Muster mit einem Harzgehalt von 16 Prozent vorgelegen haben.

Das Arzneibuch läßt eine Aschen- und eine Harzbestimmung ausführen. Die erste wird in der bekannten Weise ausgeführt. Die Asche soll höchstens 6,5 Prozent betragen. Die zweite lehnt sich an die von Fromme in dem Geschäftsbericht von Caesar & Loretz (1909, S. 111) gegebene Vorschrift an. Die Extraktion läßt sich dadurch beschleunigen, daß man das Pulver mit dem Weingeist in einem Erlenmeyerkolben am Rückflußkühler 1 Stunde lang im Wasserbade in mäßigem Kochen erhält. Der etwa verdunstete Weingeist muß nach dem Erkalten des Gemisches ersetzt werden.

**Sorten und Prüfung.** Im allgemeinen gelten kleinere, rundlichere Knollen als harzreicher, als große, gestreckte; ganz zu verwerfen sind der Ware oft beigemengte, leichte, holzige, hellgefärbte, harzarme Spaltstücke, die wahrscheinlich Ausläufer (s. oben) sind. Ebenso sind natürlich Knollen zu verwerfen, denen ein Teil des Harzes schon entzogen ist, was sich sicher aber nur durch eine Bestimmung des Harzgehaltes nachweisen läßt. Solche Knollen zeigen kein oder wenig Harz in den Milchsatzellen, sondern sind mit einer dünnen, glänzenden Harzschicht gleichmäßig überzogen. Künstliche Nachbildungen, Paranüsse, Kartoffeln usw., getrocknete Birnen, werden sich bei einiger Aufmerksamkeit leicht herausfinden lassen.

Ferner sollen die Knollen anderer Konvolvulaceen untergeschoben werden; als solche sind zu nennen:

1. Die Tampikowurzel von *Ipomoea simulans* Hanbury, die meist von runzlicher, korkiger Oberfläche und holzigem Bruch ist. Ihr Harz soll mit dem Orizabin identisch sein.

2. Orizabawurzel, *Stipites Jalapae*, *Radix Jalapae fibrosa* s. *levis* s. *fusiformis*, *Radix Mechoacannae* von *Ipomoea orizabensis* Ledanois bildet höchst unregelmäßige, kantige, gekrümmte oder plattenförmige, auch ästige Stücke von hellerer Farbe. Enthält Orizabin  $C_{34}H_{56}O_{16}$ . Die Droge kommt wahrscheinlich auch von anderen Arten.

3. Turpethwurzel von *Ipomoea turpethum* R. Br., heimisch in Ostindien, Polynesien und Australien, bildet holzige, leichte Wurzeln, die grob längsgerunzelt sind, und enthält im Rindengewebe sehr auffallende Gefäßbündel. Das in ihr enthaltene Turpethharz soll größtenteils Orizabin sein.

4. Brasilianische Jalape, von *Ipomoea operculata* Martius, ist von heller Farbe, innen gelb oder grünlichgelb gestreift. Das Harz soll dem der echten Jalape nahestehen.

5. Skammonia wurzel von *Convolvulus scammonia* L., der Turpethwurzel ähnlich, doch fehlen die Rindenstränge. Das Harz soll mit dem Orizabin übereinstimmen.

Das Pulver der Jalape soll mit Guajakholzpulver und anderen braunen Pulvern verfälscht vorkommen.

Zum Nachweis von Pulver aus Jalapenstengeln in dem Pulver der Droge ist auf die Stärkekörner zu achten, die in der Droge geschichtet, in den Stengeln umgeschichtet sind.

Das Pulvern der Jalape hat der heftigen Wirkung wegen mit großer Vorsicht zu geschehen; beim Stoßen im offenen Mörser muß der Arbeiter Nase und Mund schützen.

**Anwendung.** Siehe bei Resina Jalapae.

## Tubera Salep — Salep.

Die zur Blütezeit gesammelten, in siedendem Wasser gebrühten, getrockneten Tochterknollen verschiedener Arten der Orchidaceae aus der Gruppe der Ophrydinae.

Die Knollen sind fast kugelig oder eiförmig bis länglich, hart und schwer, 2 bis 4 cm lang und 0,5 bis 3 cm dick, glatt oder rau, graubräunlich oder gelblich, schwach durchscheinend. An der Spitze tragen sie ein verkürztes Endknöpfchen oder die von dessen Entfernung herrührende Narbe. Die Bruchfläche ist von derselben Farbe wie die Oberfläche, fast hornartig.

Salep ist geruchlos und schmeckt fade und schleimig.

Das gesamte, von verhältnismäßig wenigen, dünnen Gefäßbündeln durchzogene Grundgewebe der Knolle besteht aus dünnwandigem Parenchyme. Die meisten Zellen enthalten Stärke in allen Graden der Verkleisterung, meist als Kleisterklumpen; zwischen ihnen liegen zahlreiche, größere Zellen, die Schleim und darin kleine Raphidenbündel führen.

Saleppulver ist weißlich oder gelblichweiß und bei der Untersuchung in Weingeist gekennzeichnet durch die Schleimzellen, die in der sehr gleichmäßigen Masse als weißliche Schollen hervortreten;

läßt man langsam Wasser zufließen, so vergrößern sich die Schleimschollen und verwandeln sich in runde, blasenartige Ballen, in denen sich Kalziumoxalaträphen finden; setzt man nun Jodlösung hinzu, so färben sich die Schleimballen dunkelgelb bis braunrot, während fast die ganze übrige Masse, in der spärlich Gefäßbruchstücke vorkommen, eine blaue Farbe annimmt.

Saleppulver gibt beim Kochen mit 50 Teilen Wasser einen nur leicht gefärbten, geschmacklosen, nach dem Erkalten ziemlich steifen Schleim, der sich mit Jodlösung blau färbt.

Saleppulver darf unverkleisterte Stärke nicht enthalten (fremde Stärkearten).

1 g Salep darf nach dem Verbrennen höchstens 0,03 g Rückstand hinterlassen.

*Sachlich unverändert.*

**Geschichtliches.** Die Benutzung der Salepknollen als Nahrungsmittel ist sehr alt; dann galten sie als Aphrodisiakum, da man aus der Gestalt der zwei zusammenhängenden Knollen (*ὄρχις* = Hoden) auf eine Wirkung auf die Geschlechtsorgane schließen zu müssen glaubte. So stammt auch der Namen Salep vom arabischen Chusjata ssalab, Hoden des Fuchses.

**Abstammung.** Die Salep liefernden Arten gehören sämtlich zur Familie der *Orchidaceae*, Gruppe *Monandreae-Basionae*, und zwar die Gattungen *Orchis* und *Anacamptis* zu den *Ophrydeae-Serapiadinae*, die Gattung *Platanthera* zu den *Ophrydeae-Gymnadeniinae*. Alle Arten sind erdbewohnende Pflanzen, die aus der nachher zu beschreibenden Knolle einen mit reichblütiger Ähre endigenden Sproß über den Boden senden. Bei *Orchis* beginnt der Sproß mit einigen

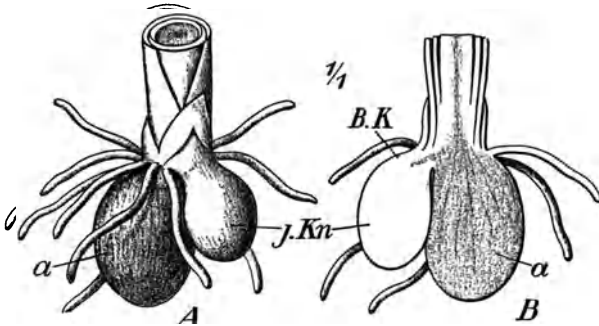


Abb. 150. Tubera Salep. A Knollen einer blühenden Pflanze, B dieselben längs durchgeschnitten ( $\frac{1}{1}$ ). a alte, vorjährige Knolle, j.Kn junge, diesjährige Knolle, die nächstes Jahr die blühende Pflanze B.K zur Entwicklung bringen wird. (Gilg.)

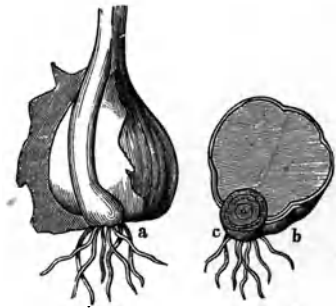


Abb. 151. Knollzwiebel von *Colchicum autumnale*.

Niederblättern, denen die 3—5 bodenständigen Laubblätter folgen. Der Blütenschaft trägt ebenfalls noch einige kleinere Laubblätter oder schmale Deckblätter und die charakteristisch gebauten Blüten.

*Orchis mascula* L., *O. militaris* Huds., *O. morio* L., *O. ustulata* L., *Anacamptis pyramidalis* Rich., *Platanthera*-Arten liefern in Mitteleuropa Salep, der in Deutschland z. B. in der Rhön, im Taunus und Odenwald gesammelt wird. Außer den genannten Arten wird auch von anderen gesammelt, so weit sie runde oder längliche, aber nicht handförmig geteilte Knollen (z. B. *O. maculata* L., *latifolia* L., *Gymnadenia conopsea* R. Br.) haben. In Thessalien und Epirus wird Salep von *O. morio* L., *O. mascula* L., *O. saccifera* Brongniart, *O. coriophora* L., *O. longicurvis* Link gesammelt. Dieselben und wohl noch andere Arten liefern auch die Droge in Kleinasien, von wo die größte Menge der Droge in den Handel kommt. Man sammelt Salep im Norden bei Kastamuni und Angora, im Süden bei Mersina, Muglas und Milas. Ferner wird in Nordpersien von *O. latifolia* L. und *O. laxiflora* Lam. Salep gesammelt. Alle diese Sorten dürften den Anforderungen des Arzneibuches entsprechen, etwa mit Ausnahme von *O. latifolia* L., deren Knollen handförmig geteilt sind (vgl. Abb. 153). Der kleinasiatische Salep kommt über Smyrna und Konstantinopel in den Handel. Der jährliche Export beträgt etwa 5000 Okka ( $\approx 125,8$  kg). Die ausgegrabenen Knollen werden abgewaschen, oft auch abgerieben, gebrüht und, zuweilen auf Fäden gereiht, getrocknet.

Nicht den Vorschriften des Arzneibuches entsprechend ist der indische Salep (Zuckersalep, Misrisalep), der von den im frischen Zustande faustgroßen Luftknollen von *Eulophia campestris* Lindl., *E. herbacea* Lindl., den Knollen von *Habenaria pectinata* Don und anderen Arten gesammelt wird.

**Beschreibung.** Die Knollen entstehen auf morphologisch gleiche Weise wie die Akonitknollen. Am Grunde des Stengels sitzen außer den starken, fadenförmigen, fleischigen Wurzeln 2 Knollen, von denen die eine, schlaffe, den Stengel trägt, während die andere aus der für das nächste Jahr bestimmten Hauptknospe und der mit dieser verschmolzenen, knolligen Hauptwurzel besteht (Abb. 150). Die schlaffen, den diesjährigen Stengel tragenden Knollen sind zu verwerfen und nur die prallen, für das nächste Jahr bestimmten zu sammeln. Die Knollen des orientalischen Salep sind oft mindestens doppelt so groß, wie die des deutschen. Bisweilen findet man eine Blau- bis Violettfärbung der Schleimzellen und Schleimballen. Die Ursache hierfür liegt in der Entwicklungsgeschichte der Schleimzellen. Peyer fand bei der Untersuchung frischer Salepknollen und frischen Alkoholmaterials in einzelnen Raphidenzellen neben unversehrten und mehr oder weniger entstellten Stärkekörnern eigenartige amöbenförmige Gebilde, die sich mit Jod bläulich, manchmal auch nicht mehr färbten. Die unversehrten und nur leicht deformierten Körner gaben die Jodreaktion noch recht deutlich. Es handelt sich also anscheinend um eine Schleimbildung durch Verflüssigung der Stärke (Fermentwirkung). Ist der Schleim noch jung, also stärkereich, so resultiert die Blau- bis Violettfärbung; ist er alt, d. h. sind alle Stärkekörner restlos umgewandelt, so zeigt sich die gelbrote Orangefärbung.

Auf Zusatz von Jodlösung überwiegt bei einer Anzahl Drogen das Rotbraun oder Orange, bei einer anderen das Dunkel der Färbung der Stärke und der Gewebe. Schon so kann man gute Sorten von schlechten unterscheiden. Hand in Hand geht mit dieser Beobachtung die Viskositätszahl.

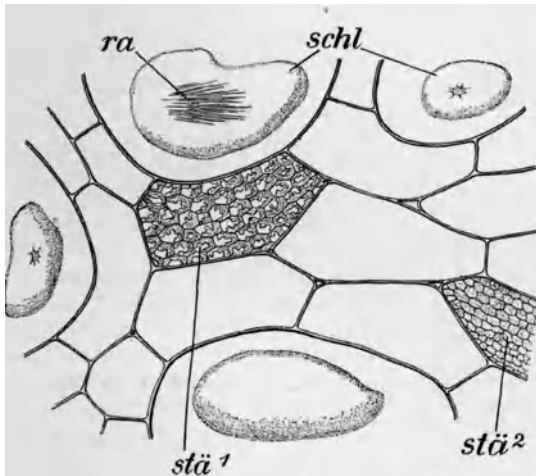


Abb. 152. Querschnitt durch Tubera Salep. *ra* Raphidenbündel, *schl* Schleimballen, *stä¹* Zelle mit noch deutlichen, verkleisterten Stärkekörnern, *stä²* Zelle in der nur noch das polygonale Maschenwerk der protoplasmatischen Grundsubstanz der Stärkekörner erhalten geblieben ist. Vergr.  $\frac{1}{10}$ . (Gilg.)



Abb. 153. Wurzelknollen von *Gymnadenia odoratissima*.

Überwiegt rotbraun und orange, so ist die Viskositätszahl niedrig, überwiegt das Dunkel, so ist sie hoch. Daraus geht hervor, daß es schleimreiche, wertvolle und schleimarme, minderwertige Drogen gibt. Die minderwertigen, schleimarmen (stärkereichen) Salepknollen sind wahrscheinlich zu früh geerntet worden. — Im übrigen ist der ausführlichen Beschreibung des Arzneibuchs weiter nichts hinzuzufügen. Sie wird durch Abb. 152 erläutert.

**Pulver.** Das weißliche oder gelblichweiße, feine Pulver (Sieb VI) besteht in der Hauptmenge aus fein zermahlenden Trümmern der farblosen, dünnwandigen Parenchymzellen, denen häufig ein feines polygonales Maschenwerk von Plasma anhängt, farblosen Bruchstücken der Schleimballen (Schleimschollen), die sich nach Wasserzusatz schnell zu Schleimkugeln entwickeln, farblosen Bruchstücken der Kleisterballen, winzigen farblosen Protoplasmakörnchen, Raphidenbruchstückchen. Dazwischen finden sich ziemlich spärlich Gewebefetzen mit wohl-erhaltenen Zellelementen. Diese bestehen meist aus dünnwandigen, unregelmäßig kugelig-polygonalen, gewöhnlich mit gewellten Wänden versehenen, undeutlich fein getüpfelten Parenchymzellen, die meist mit einem Kleisterballen (die einzelnen verquollenen Stärkekörner lassen sich meist noch undeutlich erkennen) vollständig erfüllt sind und bei geeigneter Behandlung ein feines polygonales Maschenwerk von Plasma erkennen lassen; seltener beobachtet man in Parenchymzellen Bündel von Raphidennadeln, die auch freiliegend im Pulver, meist in die einzelnen Nadeln aufgelöst, vorkommen. Den Parenchymfetzen eingelagert, oft aber auch freiliegend, kommen ferner sehr große, kugelige bis eiförmige, dünnwandige, manchmal ein feines



polygonales Maschenwerk von Plasma zeigende Schleimzellen vor, die durch einen farblosen Schleimballen vollständig oder fast vollständig ausgefüllt werden. Diese lichtbrechenden Schleimballen sind ausgefallen in ganzer Form oder in Bruchstücken sehr häufig im Pulver; sie quellen bei Wasserzusatz sehr rasch unter Bildung feiner konzentrierter Streifungen und lassen dann häufig in ihrem Innern eine unregelmäßige, ein winziges Raphidenbündel bergende Höhlung erkennen. Nur verhältnismäßig selten trifft man im Pulver meist zu kleinen Bündeln vereinigte enge, farblose, ringförmig oder seltener netzartig verdickte Gefäße, sowie gelbliche Epidermisfetzen mit ziemlich dünnwandigen, scharf polygonalen Zellen.

Besonders charakteristisch für das Pulver sind die Kleisterballen oder allermeist deren Bruchstücke, die Schleimzellen oder deren zerbrochene Schollen, die Parenchymbruchstücke mit dem oft anhängenden Protoplasmamaschennetz, die großen Schleimzellen, die Raphiden.

Unverkleisterte Stärke sowie mechanische Elemente irgendwelcher Art dürfen in dem Pulver nicht vorhanden sein.

Saleppulver wird untersucht in Glycerin (Schleimballen unverquollen! im Polarisationsmikroskop zeigen die Schleimballen prächtige Polarisationsfarben!), in Glycerin nach Zusatz zunächst einer sehr geringen Menge stark verdünnter wässriger Bismarckbraunlösung (das protoplasmatische, polygonale Maschenwerk der Parenchymzellen und der Kleisterballen wird gefärbt. Die Schleimzellen bleiben ungefärbt!), worauf dann später ein weiterer Zusatz von derselben Bismarckbraunlösung vom Rande des Präparates her erfolgt (die sich bildenden Schleimkugeln färben sich am Rande!), in Glycerin nach geringem Wasserzusatz (Quellung der Schleimballen und Schleimschollen!), in Chloralhydratlösung (nach mehrmaligem, starkem Anwärmen des Präparates unter dem Deckgläschen ist der Kleister und der Schleim verschwunden und die Zellen lassen sich nun deutlicher feststellen!), in Jodjodkaliumlösung (Feststellung der Kleistermassen!).

**Bestandteile.** Der Hauptbestandteil ist Schleim, der sich mit Schwefelsäure und Jod nur gelb färbt, mit Salpetersäure nicht Schleimsäure, sondern Oxalsäure, Dextrose und Iso-mannose gibt. Man kann ihn daher nicht zu den echten Schleimen rechnen; wahrscheinlich ist er eine Hemizellulose. Dragendorff fand in einer Sorte 48 Prozent Schleim, 27 Prozent Stärke, 1 Prozent Zucker, 5 Prozent Eiweiß, 3 Prozent Asche. Es sind im Handel Knollen, die in betrügerischer Weise mit starker Kochsalzlösung getränkt waren, vorgekommen; diese enthielten bis zu 13 Prozent Asche.

**Verwechslungen** sind vorgekommen mit den ebenfalls auf Wiesen wachsenden Knollen von *Colchicum autumnale* (Abb. 151).

Als Substitution des Salep werden eine Anzahl anderer Drogen verwendet:

1. In Mexiko die Knollen der Orchidazeen *Bletia campanulata*, *B. coccinea*, *Epidendrum pastoris*, *Arpophyllum spicatum*.

2. In Marokko diejenigen von *Orchis munbyana* und *O. robertiana*.

3. In Indien *Ungernia trisphaera* (Amaryllideae).

4. In Afghanistan *Allium Macleani*. Die sub 3 und 4 aufgeführten Drogen liefern den Königssalep.

5. In Indien wird auch aus Kartoffelbrei und Zucker künstlicher Salep fabriziert.

Nochmals erwähnt sei, daß die Beschreibung des Arzneibuchs ausdrücklich handförmig geteilte Salepknollen, obgleich diese gerade so schleimreich sind wie die officinellen, von der Verwendung ausschließt (Abb. 153).

**Pulverung.** Das Pulvern der Salepknollen wird am besten fabrikmäßig vorgenommen, da die Einrichtung der Apothekenstoßkammer dazu gewöhnlich nicht ausreicht. Jedenfalls sind dann Identität und Reinheit mikroskopisch festzustellen. Zur Bereitung des Schleimes eignet sich am besten ein mittelfeines Pulver (siehe Mucilago Salep).

**Anwendung.** Salep wird in Form der Mucilago Salep oder eines Dekoktes nicht nur als schleimiges Vehikel für andere Arzneistoffe, sondern auch selbst als Mittel gegen Darmkatarrh, besonders bei Säuglingen, verwendet.

## Tuberkuline.

Nach den Angaben von R. Koch aus Tubertelbazillenkulturen auf flüssigen Nährböden durch Eindampfen auf ein Zehntel und darauffolgendes Filtrieren gewonnene Flüssigkeiten.

Tuberkuline dürfen nur in staatlich anerkannten und unter staatlicher Aufsicht stehenden Herstellungsstätten hergestellt werden.

Tuberkuline, die einer staatlichen Prüfung unterliegen, dürfen nur in den Handel gebracht werden, nachdem sie in einer staatlichen Prüfungsstelle nach den für die einzelnen Tuberkuline angegebenen besonderen Verfahren auf Unschädlichkeit, auf Keimfreiheit, auf den etwaigen Gehalt an Konservierungsmitteln sowie auf ihren Gehalt an wirksamen Stoffen staatlich geprüft sind.

Die einer staatlichen Prüfung unterliegenden Tuberkuline werden in Fläschchen, die mit Gummistopfen oder Gummikappen oder mit Korkstopfen verschlossen sind, oder in zugeschmolzenen Ampullen in den Handel gebracht. Die Gefäße müssen mit Plombenverschluß oder Abstempel versehen sein. Der die staatliche Prüfung kennzeichnende Verschluß der Fläschchen besteht aus einem über dem Stopfen oder der Kappe angebrachten Deckpapiere, das mit einem Plombenverschlusse festgehalten wird. Die Plombe, die mit Bindfaden oder Spiraldraht festgehalten wird, muß das Hoheitszeichen des Staates zeigen, in dem die Herstellungsstätte des Tuberkulins gelegen ist. Außerdem tragen die Fläschchen die Aufschrift „Staatlich geprüft“. Erfolgt die Abfüllung in Ampullen, so wird die staatliche Prüfung entweder durch die Anbringung der Plombe am Ampullenhalse gekennzeichnet, der zu diesem Zwecke eine Einschnürung tragen muß, oder durch einen Abstempel, der um das staatliche Hoheitszeichen die Umschrift „Staatliche Kontrolle“ zeigt. Die Gefäße und ihre Verpackung tragen eine Aufschrift, die außer der Bezeichnung der Herstellungsstätte der Angabe über den Inhalt in Kubikzentimeter und der Kontrollnummer noch Vermerke enthält, aus denen die Prüfungsstätte und der Tag der staatlichen Prüfung zu ersehen sind.

Die Tuberkuline sind klare, hellgelbe oder braune Flüssigkeiten von eigenartig aromatischem Geruche, die in Wasser leicht löslich sind; sie dürfen 0,5 Prozent Phenol enthalten.

Feste Tuberkuline sind aus flüssigen Tuberkulinen gewonnene Trockentuberkuline. Sie stellen grauweiße Pulver dar, die sich leicht in Wasser lösen. In der Aufschrift auf den Gefäßen ist die Angabe enthalten, in wieviel Raumteilen Wasser 1 Gewichtsteil des Pulvers zu lösen ist, damit die Lösung dem flüssigen Tuberkulin entspricht.

Verdünnungen von Tuberkulinen, die der staatlichen Prüfung unterliegen, sind in folgender Weise herzustellen: Zunächst wird durch Vermischen von 1 Raumteil Tuberkulin mit 9 Raumteilen einer 0,5 prozentigen, mit sterilem Wasser angefertigten Phenollösung eine 10prozentige Tuberkulinlösung hergestellt, die als Stammlösung für weitere Verdünnungen dienen kann. Aus dieser werden die weiteren Verdünnungen in der Weise hergestellt, daß von der Stammlösung 1 Raumteil mit 9 Raumteilen 0,5prozentiger Phenollösung und von der so gewonnenen Lösung wieder 1 Raumteil mit 9 Raumteilen 0,5prozentiger Phenollösung vermischt wird usw.

Die zur Herstellung der Verdünnungen bestimmten Meßzylinder und Pipetten sowie die zur Aufnahme der Verdünnungen bestimmten Arzneigläser sind unmittelbar vor der Herstellung der Verdünnung im Trockenschrank bei 150° zu sterilisieren. Die Aufnahmegefäße müssen mit dem Gehalte der Verdünnungen an Tuberkulin und dem Tage der Herstellung bezeichnet werden. Der Inhalt angebrochener Originalgefäße von Tuberkulin muß sogleich zu einer Stammlösung verarbeitet werden. Verdünnungen des Tuberkulins dürfen nur in keimfreiem Zustand und in zugeschmolzenen Glasampullen vorrätig gehalten werden.

Tuberkuline sind kühl aber frostfrei und vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

### 1. Tuberkulin Koch.

Nach den Angaben von R. Koch aus glyzerinhaltigen Fleischbrühekulturen von Tuberkelbazillen des typus humanus durch Eindampfen auf ein Zehntel und darauffolgendes Filtrieren gewonnene Flüssigkeit.

Tuberkulin Koch enthält neben den wirksamen Stoffen Glycerin und Bestandteile der Fleischbrühe. Als Konservierungsmittel darf das Tuberkulin Koch 0,5 Prozent Phenol enthalten.

Tuberkulin Koch darf nur in den Handel gebracht werden, nachdem es durch das Staats-Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. auf Unschädlichkeit, auf Keimfreiheit, auf einen etwaigen Gehalt an Konservierungsmitteln sowie auf seinen Gehalt an wirksamen Stoffen geprüft und zum Verfaufe zugelassen worden ist.

Tuberkulin Koch stellt eine klare, braune, eigenartig würzig riechende Flüssigkeit dar, die in Wasser leicht löslich ist.

Aus flüssigem Tuberkulin Koch wird auch ein festes Präparat, ein Trockentuberkulin Koch, gewonnen, das ebenfalls der staatlichen Prüfung untersteht. In der Aufschrift auf den Gefäßen ist die Angabe enthalten, in wieviel Raumteilen Wasser 1 Gewichtsteil des Pulvers zu lösen ist, damit die Lösung dem flüssigen Tuberkulin Koch entspricht.

## 2. Tuberkulin A. F. Albumosefreies Tuberkulin.

Eine nach den Angaben von R. Koch gewonnene Flüssigkeit; sie wird aus Kulturen der Tuberkelbazillen, die auf einer besonderen, von Albumosen und Peptonen freien Nährsalzlösung gezüchtet sind, durch Eindampfen auf ein Zehntel und darauffolgendes Filtrieren hergestellt.

Als Konservierungsmittel darf das Tuberkulin A. F. 0,5 Prozent Phenol enthalten.

Tuberkulin A. F. darf nur in den Handel gebracht werden, nachdem es durch das Staats-Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. auf Unschädlichkeit, auf Keimfreiheit, auf einen etwaigen Gehalt an Konservierungsmitteln sowie auf seinen Gehalt an wirksamen Stoffen geprüft und zum Verkaufe zugelassen worden ist.

Tuberkulin A. F. stellt eine klare, hellgelbe Flüssigkeit dar von eigenartig aromatischem Geruche, die in Wasser leicht löslich ist.

Aus flüssigem Tuberkulin A. F. wird auch ein festes Präparat, ein Trodentuberkulin A. F., gewonnen, das ebenfalls der staatlichen Prüfung untersteht. In der Aufschrift auf den Gefäßen ist die Angabe enthalten, in wieviel Raumteilen Wasser 1 Gewichtsteil des Pulvers zu lösen ist, damit die Lösung dem flüssigen Tuberkulin A. F. entspricht.

## 3. Bovo-Tuberkulin Koch. Perlsucht-Tuberkulin.

Nach den Angaben von R. Koch aus glyzerinhaltigen Fleischbrühekulturen von Tuberkelbazillen des typus bovinus durch Eindampfen auf ein Zehntel und darauffolgendes Filtrieren gewonnene Flüssigkeit.

Bovo-Tuberkulin Koch enthält neben den wirksamen Stoffen Glycerin und Bestandteile der Fleischbrühe. Als Konservierungsmittel darf das Bovo-Tuberkulin 0,5 Prozent Phenol enthalten.

Bovo-Tuberkulin Koch darf nur in den Handel gebracht werden, nachdem es durch das Staats-Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. auf Unschädlichkeit, auf Keimfreiheit, auf den etwaigen Gehalt an Konservierungsmitteln sowie auf seinen Gehalt an wirksamen Stoffen geprüft und zum Verkaufe zugelassen worden ist.

Bovo-Tuberkulin Koch stellt eine klare, braune, eigenartig würzig riechende Flüssigkeit dar, die in Wasser leicht löslich ist.

Aus flüssigem Bovo-Tuberkulin Koch wird auch ein festes Präparat, ein Troden-Bovo-Tuberkulin Koch, gewonnen, das ebenfalls der staatlichen Prüfung untersteht. In der Aufschrift auf den Gefäßen ist die Angabe enthalten, in wieviel Raumteilen Wasser 1 Gewichtsteil des Pulvers zu lösen ist, damit die Lösung dem flüssigen Bovo-Tuberkulin Koch entspricht.

**Allgemeines.** Am Ende des Jahres 1890 wurde von R. Koch, dem Entdecker des Tuberkelbazillus, mitgeteilt, daß es ihm gelungen sei, aus den Leibern der Tuberkelbazillen<sup>1)</sup> ein Präparat zu gewinnen, das die tuberkulösen Krankheitserscheinungen spezifisch beeinflusse. Dieses Präparat war im wesentlichen dasselbe wie das in die Pharmakopöe aufgenommene; im Gegensatz zu anderen, später von Koch empfohlenen, ebenfalls aus den Tuberkelbazillen bereiteten Präparaten wird es Alt-Tuberkulin genannt. Ein entsprechendes aus die Perlsuchtbazillen gewonnenes Präparat stellt das Bovo-Tuberkulin-Koch dar. — Auch das albumosefreie Tuberkulin wurde von Koch angegeben; er ging dabei von dem Bestreben aus, den unerwünschten Nebenwirkungen des Tuberkulins, die er zum Teil auf unspezifische Eiweiß- und Almosenbestandteile zurückführte, zu vermeiden. Seitdem sind noch von zahlreichen anderen Autoren Tuberkulinpräparate angegeben worden, die auf die verschiedenartigste Weise hergestellt sind. Keines dieser Präparate hat sich aber als den Tuberkulinen Robert Kochs überlegen erwiesen. Diese sind deshalb auch heute noch die gebräuchlichsten.

**Darstellung.** Zur Gewinnung des Alt-Tuberkulins und des Perlsucht-Tuberkulins werden Tuberkelbazillen vom Typus humanus bzw. Typus bovinus in einem flüssigen Nährboden (Bouillon mit Pepton und Glycerin) bei 37° mehrere Wochen lang gezüchtet, bis sie reichlich gewachsen sind. Dann werden die Kulturen ½ Stunde lang im strömenden Dampf sterilisiert, unter vermindertem Druck bei 70° auf ein Zehntel des ursprünglichen Volumens eingedampft, filtriert und mit 0,5 Prozent Karbol versetzt; nach einiger Zeit scheiden sich noch unwirksame Substanzen ab, die durch nachmaliges Filtrieren entfernt werden. Albumosefreies Tuberkulin wird auf die gleiche Weise gewonnen, nur werden die Bazillen in einer Nährsalzlösung gezüchtet,

<sup>1)</sup> Man unterscheidet Tuberkelbazillen des Menschen (Typus humanus) und des Rindes (Perlsuchtbazillen, Typus bovinus).

die frei von Albumosen und Peptonen ist. Tuberkulin enthält sowohl die Stoffe der Bakterienleiber (Endotoxine) als die Toxine der Kulturflüssigkeit.

Die Kochschen Tuberkuline, welche staatlich geprüft sind, werden zur Zeit in Deutschland von der J. G. Farbenindustrie in Höchst, von den Behringwerken in Marburg, von den Firmen Merck-Darmstadt und Ruete-Enoch-Hamburg hergestellt.

**Prüfung.** In Deutschland erfolgt die staatliche Prüfung der Tuberkuline nach einer von Dönitz ausgearbeiteten Modifikation des Kochschen Verfahrens, das darauf beruht, daß tuberkulöse Meerschweinchen auf Einspritzung verschieden großer Tuberkulindosen verschieden evtl. mit Tod reagieren. Die Prüfung der Tuberkuline hat unter besonderen Vorsichtsmaßregeln zu erfolgen. Eine größere Zahl von Meerschweinchen wird mit einer annähernd gleichen Zahl von Tuberkelbazillen (einer frischen 10—14tägigen Kultur) subkutan infiziert. Von diesen Tieren werden zum Prüfungsversuch des Tuberkulins nur solche ausgewählt, die deutliche Zeichen allgemeiner Tuberkulose aufweisen. Sechs Meerschweinchen wird Standard-Tuberkulin in steigenden Dosen von 0,05—0,3 ccm subkutan eingespritzt und zugleich einer gleichen Zahl von Tieren das zu prüfende Tuberkulin in gleicher Menge. Wenn in beiden Versuchsreihen die Resultate ungefähr die gleichen sind, genügt das Tuberkulin den Anforderungen. Wirksames Tuberkulin tötet an allgemeiner Tuberkulose erkrankte Meerschweinchen bei einer Dosis von 0,1—0,5 ccm innerhalb von 24 Stunden.

Dieses Prüfungsverfahren zeigt aber zu wenig von der spezifischen Wirkung des Tuberkulins; man hat deshalb auf verschiedenen Wegen nach einer Verbesserung des Verfahrens gesucht, z. B. durch Intrakutanreaktion und neuerdings in Amerika durch die sog. Spermatozyte-Reaktion. Bei dieser zieht man die Wirkung der verschiedenen Tuberkulinverdünnungen auf die Keimzellen der Hoden tuberkulöser Meerschweinchen als Maßstab für die Standardisierung heran. Von Reagenzglasmethoden, bei denen die Wirkung des Tuberkulins gegenüber einem hochwertigen spezifischen Tuberkulose-Serums geprüft wird, sind die Komplementbindungs- und die Präzipitationsreaktion zur Wertbestimmung der Tuberkuline empfohlen worden.

**Wirkung und Anwendung.** Tuberkulin ist für gesunde Menschen und Tiere in Dosen bis 0,01 g ohne Wirkung. Bei Tuberkulösen tritt dagegen schon bei subkutaner Injektion von 0,0001—0,001 g Tuberkulin eine starke Allgemeinreaktion (Fieber, Mattigkeit, Gliederschmerzen usw.) und häufig eine sog. Herdreaktion auf, d. h. bei allen im Körper vorhandenen Tuberkuloseherden tritt infolge der spezifischen Tuberkulineinspritzung eine stärkere Durchblutung und seröse Durchtränkung ein, die sich z. B. bei Lungenherden durch das Auftreten von Rasselgeräuschen usw. bemerkbar macht. Diese Wirkung wird als spezifische Überempfindlichkeitsreaktion (Anaphylaxie) des tuberkulösen Körpers auf die Gifteinspritzung aufgefaßt. Bei Schwertuberkulösen tritt die Reaktion wegen des Darniederliegens aller Abwehrkräfte nicht mehr ein (negative Anergie). Wegen des Auftretens dieser Reaktion hat man das Tuberkulin hauptsächlich zur Sicherung der Diagnose benutzt. Man unterscheidet dabei verschiedene Verfahren: die subkutane Tuberkulininjektion (Robert Koch), die intrakutane Injektion (Mantoux) und die Stichreaktion Escherichs, die kutane Impfung nach Pirquet und die nach Ponnendorf, die kutane Einreibung nach Moro und die sog. Ophthalmoreaktion (Einträufelung von Tuberkulin in den Bindehautsack) nach Wolff-Eisner und Calmette. Die gebräuchlichsten Methoden sind die nach Koch, Mantoux und Pirquet. Die subkutane Injektion von Alt-Tuberkulin (nach Koch) darf nur am fieberfreien Patienten erfolgen; es wird meist mit der Injektion von 0,01 mg begonnen, tritt danach eine Allgemeinreaktion auf (Temperaturerhöhung von über 0,5° gegenüber der Norm, Mattigkeit usw.), so ist irgendwo im Körper ein tuberkulöser Herd, die Reaktion ist positiv. Stärkere Allgemein- und Herdreaktionen sind zu vermeiden. Ist die Reaktion negativ, so werden nach einigen Tagen die gleiche Tuberkulinmenge und dann allmählich höhere Dosen (bis höchstens 10 mg) unter genauester Beobachtung des Patienten eingespritzt. Bei negativer Reaktion kann keine frische oder fortschreitende Tuberkulose vorliegen.

In der Kinderheilkunde werden besonders die Quaddelprobe nach Mantoux, wobei 0,1 ccm Tuberkulin in die Haut eingespritzt wird, und die kutane Impfung nach Pirquet verwendet, bei der auf eine kleine, nichtblutende Ritzwunde ein Tropfen verdünnter Tuberkulinlösung gebracht wird. Bei beiden Verfahren tritt eine sichtbare Reaktion (Hautrötung und Schwellung) an der Injektionsstelle auf, wenn das betreffende Kind tuberkulös ist. Alle anderen bisher angegebenen Methoden beruhen auf demselben Prinzip der Erzeugung einer lokalen oder Allgemeinreaktion beim Tuberkulösen durch Verabreichung von Tuberkulin; mit keiner ist es aber bisher möglich gewesen, eine aktive (d. h. fortschreitende) Tuberkulose sicher von einer inaktiven (d. h. im Ruhezustand befindlichen) zu unterscheiden. Der positive Ausfall der Reaktion sagt nur, daß sich im Körper des Untersuchten ein tuberkulöser Krankheitsherd befindet. Die Bedeutung der Reaktion zur Erkennung der beginnenden Tuberkulose ist aber sehr groß.

Die Anwendung des Tuberkulins zur Behandlung der Tuberkulose ist noch vielumstritten. Bei Auswahl geeigneter Fälle von beginnender Tuberkulose (ohne Mischinfektion) sind die Behandlungserfolge aber deutlich. Bei den Einspritzungen beginnt man mit 0,1 mg und steigt allmählich mit der Dosierung unter Vermeidung von stärkeren Allgemein- oder Herdreaktionen. Die Tuberkulin-

kur wirkt nach zwei Richtungen, erstens erzeugt sie eine örtliche Hyperämie und dadurch Abgrenzung der Krankheitsherde und zweitens tritt eine Immunität gegen das Tuberkulosegift ein. Bei der Tuberkulintherapie werden die mannigfaltigsten Präparate verwendet, bei deren Herstellung man bestrebt ist, die schädigende Wirkung des Tuberkulins möglichst auszuschalten und die immunisierenden Eigenschaften zu verstärken.

In großem Maßstabe wird von der diagnostischen Tuberkulineinspritzung in der Tierheilkunde Gebrauch gemacht, um möglichst alle tuberkulösen Stücke aus einer Rinderherde auszumerzen; die gewöhnliche Dosis ist 0,5 ccm Bovotuberkulin.

## Unguenta — Salben.

Salben sind Arzneimittel zum äußeren Gebrauche, deren Grundmasse in der Regel aus Fett, Öl, Wollfett, Vaselin, Zeresin, Glycerin, Wachs, Harz, Pflastern und ähnlichen Stoffen oder aus deren Mischungen besteht. Sie sind bei Zimmertemperatur von meist butterähnlicher Konsistenz und schmelzen, mit Ausnahme der Glycerinsalbe, beim Erwärmen.

Wenn bei der Bereitung einer Salbe Schmelzen erforderlich ist, so werden zunächst die schwerer schmelzbaren Stoffe verflüssigt und dann die leichter schmelzbaren hinzugesetzt, wobei jede unnötige Steigerung der Temperatur zu vermeiden ist. Die geschmolzene Masse wird bis zum Erfalten gerührt. Gleichzeitig wird die Beimengung anderer, nicht zu schmelzender Stoffe vorgenommen.

Wenn nichts anderes vorgeschrieben ist, ist als Salbengrundmasse weiche Salbe zu verwenden. Unlösliche oder schwer lösliche Stoffe werden, wenn nichts anderes vorgeschrieben ist, als feinstes Pulver mit wenig Salbengrundmasse, die nötigenfalls etwas erwärmt wird, angetrieben. Nachdem eine völlig gleichmäßige Verteilung erzielt ist, wird der Rest der Salbengrundmasse hinzugemischt.

In Wasser leicht lösliche Salze sowie Extrakte sind in wenig Wasser zu lösen oder damit anzureiben und mit der gesamten Grundmasse zu mischen.

Salben müssen von gleichmäßiger Beschaffenheit und dürfen nicht ranzig sein.

Für die Ausrüstung der Schiffsapotheken sowie zum Gebrauch in tropischen Ländern dürfen in den Salben das Schweineschmalz, das Öl und das Vaselin bis zu einem Drittel ihres Gewichtes durch gelbes Wachs, weißes Wachs oder Zeresin ersetzt werden.

*Neu ist die Vorschrift, daß mangels anderer Angaben Unguentum molle als Salbengrundlage zu verwenden ist.*

Die Begriffsbestimmung, die das Arzneibuch für Salben gibt, ist erschöpfend und klar, hinzuzufügen wäre vielleicht noch bei den Grundmassen, bei denen Pflaster bereits genannt sind, Seifen, deren Verwendung zu Salben neuerdings wieder in Aufnahme gekommen ist.

Die Wahl der Salbengrundlage, die ja im allgemeinen Sache des Arztes sein sollte, erfolgt oft genug lediglich aus technischen Gesichtspunkten heraus, indem man bestrebt ist, eine möglichst gleichmäßige Salbe herzustellen, die auch, wenn die Herstellung fabrikmäßig geschieht, möglichst lange unverändert haltbar sein soll, um die oft recht langen Wege des In-den-Verkehrbringens gut zu überstehen. Dabei wird dann auf das Wichtigste, nämlich auf eine gute Wirksamkeit der Salbe, am allerwenigsten Rücksicht genommen.

Für die Wirkung einer Salbe sind nämlich nicht nur ihre Inhaltsstoffe sondern auch die Grundlage von größter Bedeutung. Es kann hier besonders auf Arbeiten von Paul Unna jr. verwiesen werden, der in der Deutschen med. Wochenschrift 1926 über den Einfluß der Salbengrundlagen berichtet. Es gibt nämlich bislang noch keine ideale Salbengrundlage, die allen an eine solche zu stellenden Forderungen, nämlich Geschmeidigkeit, Indifferenz (gegen Chemikalien), Unveränderlichkeit (in der Zu-

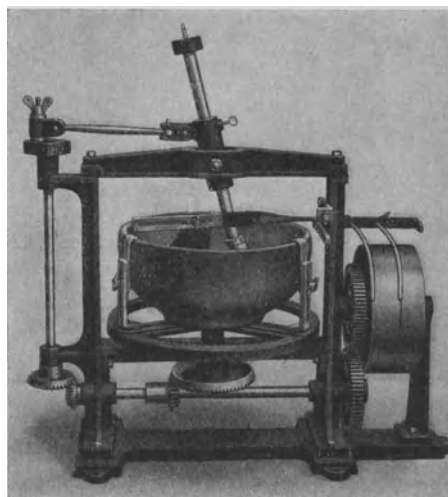


Abb. 154. Salbenmisch und -reibmaschine.

sammensetzung), Wasseraufnahmefähigkeit und Haltbarkeit, gerecht wird. Salbengrundlagen, die, wie z. B. Vaseline, indifferent gegen Chemikalien, konstant in der Zusammensetzung und unbegrenzt haltbar sind, nehmen kein Wasser auf und geben daher ihnen einverleibte Arznei-

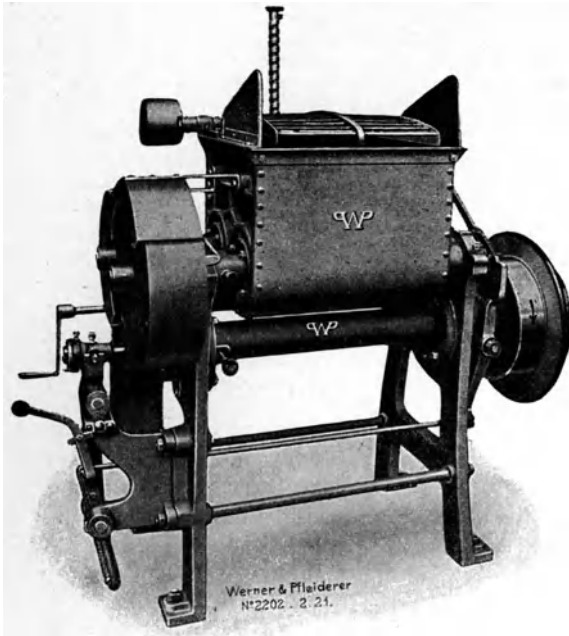


Abb. 155. Salbenmischmaschine.

Grundsatz streng zu beachten, daß stets die schwerst schmelzbaren Bestandteile zuerst zu schmelzen sind, dann setzt man unter Vermeidung unnötiger Erwärmung die leichter schmelz-



Abb. 156. Die Mischflügel der Salbenmischmaschine der Abb. 155.

mittel, selbst wenn diese leicht löslich sind, nicht oder nur äußerst langsam wieder ab. Umgekehrt gibt Schweineschmalz, wie die Versuche Unnas gezeigt haben, einverleibte Arzneistoffe schnellstens ab. Eine Kühlsalbe aus Wollfett und Wasser kühlt nicht, während eine solche, bei der das Wasser einem Gemisch von Wollfett und Schweineschmalz zugesetzt ist, sich als hochwirksam erweist. Auch eine Arbeit von Rapp (Pharm. Ztg. 1927) beleuchtet diese interessanten Verhältnisse und gibt Einblick in die dermatologische Bedeutung der Salben, deren Kenntnis auch für den Apotheker von größter Wichtigkeit ist.

Die Angaben des Arzneibuches über die Herstellung von Salben sind grundsätzliche, doch wird man im einzelnen noch manchen Punkt zu beachten haben.

Sind Salben aus solchen Stoffen zu bereiten, die in der Salbengrundlage löslich sind, so wird man die Salbe, wenn irgend angängig, durch Schmelzen herstellen. Davon wäre nur in den Fällen abzusehen, in denen die Erwärmung zu Zersetzungen führen könnte. Beim Schmelzen ist der vom Arzneibuche gegebene

Prozess streng zu beachten, daß stets die schwerst schmelzbaren Bestandteile zuerst zu lösen sind, dann setzt man unter Vermeidung unnötiger Erwärmung die leichter schmelzbaren und schließlich das zu lösende Arzneimittel hinzu. Das Arzneibuch schreibt nun vor, daß bis zum Erkalten zu rühren ist. Für kleine und kleinste Mengen wird man diese Vorschrift stets befolgen, bei größeren aber wird man es oft vorziehen, ruhig erkalten zu lassen und dann durch Agitieren die richtige Salbenkonsistenz herbeizuführen. Welches Verfahren man wählt, wird vom Einzelfalle abhängen, keinesfalls darf aber eine Salbe, die aus mehr als einem Bestandteile besteht (wie z. B. Vaseline) unagitiert abgegeben werden, wenn auch aus der Schmelze erstarrte Salben stets ansprechender aussehen als verriebene. Das Agitieren wird man bei kleineren Mengen mit der Hand ausführen, bei größeren bedient man sich auch im Apothekenlaboratorium einer Salbenmischmaschine. Reine Mischmaschinen, die also

lediglich mischen, ohne gleichzeitige Reibwirkung, stellen die Abb. 155 und 156 dar, und zwar zeigt Abb. 155 die äußere Ansicht, Abb. 156 das Innere des Mischtroges mit den beiden Misch- und Knetflügeln. Eine Mischmaschine älterer Bauart ist in der Abb. 154 dargestellt. Sie entfaltet gleichzeitig eine gewisse, wenn auch nicht allzu intensive Reibwirkung.

Es ist beim Kaltrühren und Agitieren von Salben wichtig, darauf zu achten, daß nicht größere Luftmassen eingearbeitet werden, die keinesfalls von günstigem Einfluß sein können.

Soll eine Flüssigkeit einer Salbengrundlage einverleibt werden, so ist es wichtig, erst durch einen Versuch im kleinen festzustellen, inwieweit die Grundlage die Flüssigkeit aufnimmt. Auf jeden Fall verfährt man so, daß man die gesamte Fettmenge, die zunächst zur Verarbeitung kommen soll, für sich allein agitiert und dann unter ständiger Fortsetzung des Agitierens die Flüssigkeit in kleinen Anteilen zugibt, wobei ein weiterer Zusatz von Flüssigkeit erst dann erfolgen darf, wenn die zuerst zugesetzte Menge restlos aufgenommen ist. Auch für diese Arbeiten eignen sich Maschinen, besonders die der Abb. 155.

Salben, die Flüssigkeiten, besonders wässrige enthalten, sind zumeist Emulsionen, und es gelten für sie daher auch die für diese gütigen Regeln.

Müssen Salben in der Weise hergestellt werden, daß ein oder mehrere unlösliche Stoffe der Salbengrundlage beizumengen sind, so müssen diese Stoffe in feinste Verteilung gebracht werden. Dabei ist zu beachten, daß, wenn einmal Salbengrundlage in einer gewissen Menge zugesetzt ist, die Erreichung einer weiteren Verfeinerung auf die größten Schwierigkeiten stoßen kann. Hierüber wäre das bei Unguentum Hydrargyri cinereum über das Töten des Quecksilbers Gesagte nachzulesen. Ideal fein wird die Verteilung nützlich dann sein, wenn man, wie bei der gelben und weißen Quecksilbersalbe, frisch gefällte, noch feuchte Niederschläge zur Salbenherstellung verwendet. Wo das nicht angeht, kann man aber trotzdem recht gute Ergebnisse erzielen, wenn man die unlösliche Substanz, zunächst für sich fein pulvert und siebt. Dann setzt man ihr ganz wenig Salbengrundlage zu, und zwar, wenn irgend möglich in flüssiger Form. Man verwendet also zum Anreiben am besten fettes oder Paraffinöl oder man schmilzt etwas von der Salbengrundlage. Mit je weniger Fettmasse man das Anreiben ausführt, um so größer ist die Gewißheit, feinste Salben zu erhalten. Auch zu dieser Arbeit bedient man sich mit Vorteil maschineller Hilfsmittel, die Abb. 157 und 158 stellen verschiedene Typen solcher Salbenreibmaschinen dar. Während bei der Maschine nach Abb. 157 das Zerreiben zwischen zwei mühlsteinartigen Platten erfolgt, findet es bei Abb. 158 zwischen den gegeneinanderlaufenden Steinwalzen statt. Bei ihnen wird nur oder fast nur feingerieben, eine Mischung der ganzen Masse kann mit ihnen nicht zweckmäßig erreicht werden. Von dem Feinheitsgrad der Salbe überzeugt man sich, indem man eine kleine Menge zwischen zwei Objektträger bringt, die man dann gegeneinander drückt, worauf man den einen von den anderen abzieht. Dann betrachtet man den „Ausstrich“ bei entsprechender, schwacher Vergrößerung. Erst wenn die gewünschte Feinheit erzielt ist, setzt man den Hauptteil der Salbengrundlage zu und mischt dann von Hand mit dem Pistill oder in der Mischmaschine.

Daß man durch Schmelzen bereitete Salben durch Mull durchgießt und sie so von allen etwa vorhandenen mechanischen Verunreinigungen befreit, sei nur kurz erwähnt.

Wenn man vegetabilische oder tierische Fettstoffe zu Salben zu verarbeiten hat, so ist immer damit zu rechnen, daß die Salben ranzig werden. Wenn man das auch nicht vollständig ver-

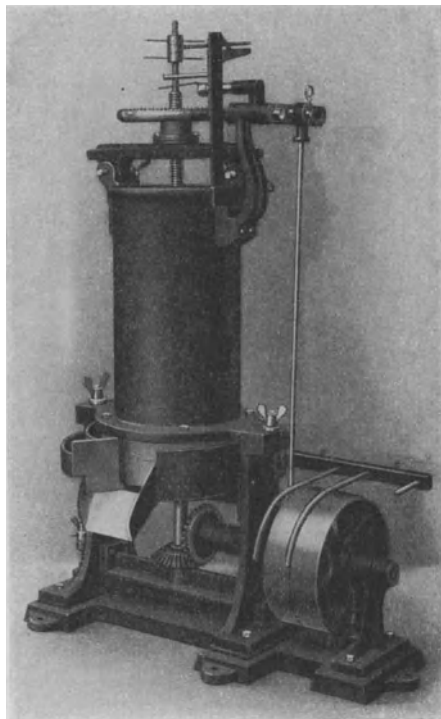


Abb. 157. Salbenmühle.

hüten kann, so kann man das Auftreten der Ranzidität, das durch Gegenwart von Wasser und durch Zutritt von Luft und Licht befördert wird, doch sehr hinausschieben. Fast alle pflanzlichen und tierischen Fette enthalten freie Fettsäuren und Wasser. Beide müssen entfernt werden. Freie Fettsäuren entfernt man in der Wärme, und zwar entweder durch Zusatz von etwa 5 Prozent Natrium carbonicum siccatum oder durch Zugabe der gleichen Menge mindestens 30prozentiger Natronlauge. Man rührt gut durch und hält einige Stunden unter öfterem Rühren warm. Findet keine gute Klärung statt, so besprengt man das warme Fett mit etwas konzentrierter warmer Kochsalzlösung. Man gießt dann ab (den Rückstand kann man zur Seifenbereitung verwenden, wenn es sich lohnt) und setzt nun etwa 5 Prozent getrocknetes Natriumsulfat zu, mit dem man wieder in der Wärme gut verrührt. So raffinierte und unter möglichstem Luft- und Lichtabschluß aufbewahrte Fette halten sich lange Zeit unverändert. Zusatz von Benzoesäure allein hat wenig Wert, das Ausschmelzen mit Benzoeharz ist ein Entwässerungsprozeß, bei dem gleichzeitig flüchtige Fettsäuren zur Verflüchtigung gebracht werden. Durch den Zusatz von Natrium sulfuricum sicc., den das D. A. B. beim Benzoeschmalz jetzt vorschreibt, wird die Entwässerung wesentlich gefördert.

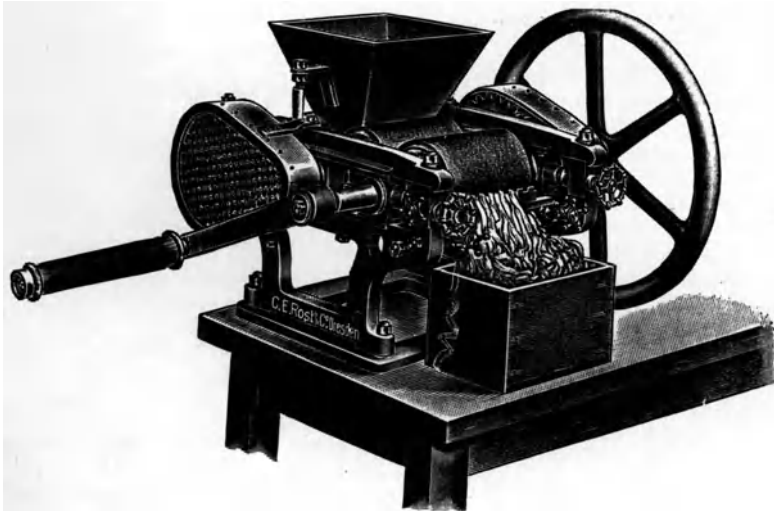


Abb. 158. Dreiwälzwerk zur Salbenverreibung.

Als Aufbewahrungsgefäße für Salben wähle man gut glasierte Porzellanbüchsen, da sich schlecht glasierte Gefäße mit den Salben vollsaugen und zum Ranzigwerden der neuen Vorräte Anlaß geben können. Steingut- oder Tongefäße haben wohl niemals eine so gute Glasur, daß das Eindringen der Fettstoffe in die Masse, aus der die Gefäße bestehen, auf die Dauer verhindert werden kann. Je luftdichter der Verschuß ist, um so haltbarer wird die Salbe sein.

Das Schmelzen von Salben in kupfernen Gefäßen ist unter allen Umständen zu vermeiden, da solche Salben infolge des Gehalts der Fette an freien Fettsäuren immer Kupferoleat enthalten und außerdem bald mißfarbig werden, am besten eignen sich emaillierte Eisenschalen zum Schmelzen der Salbenmassen.

## Unguentum Acidi borici – Borsalbe.

Zu bereiten aus

Fein gepulverter Borsäure . . . . .	1 Teil
Weißem Baselin. . . . .	9 Teilen.

Borsalbe ist durchscheinend weiß.

Unverändert übernommen.

**Anwendung.** Borsalbe wird als Wundsalbe, auch in der Augenheilkunde, sowie bei Verbrennungen angewendet.



## Unguentum Argenti colloidalis — Silberfalbe.

Kolloides Silber. . . . .	15 Teile
Wasser . . . . .	5 Teile
Benzoeschmalz . . . . .	73 Teile
Gelbes Wachs. . . . .	7 Teile.

Das kolloide Silber wird mit dem Wasser gleichmäßig verrieben und die aus Benzoeschmalz und gelbem Wachs bereitete Salbenmasse hinzugemischt.

Silberfalbe ist schwarz.

*Sachlich unverändert.*

Der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Bereitungsweise ist hinzuzufügen, daß vollständige, rückstandslose Aufschwemmung des kolloiden Silbers mit 5 T. Wasser nicht zu erzielen ist. Eschenbrenner (Pharm. Ztg. 1922) gibt an, daß hierzu für 15 T. Argentum colloidalis mindestens 12 T. Wasser erforderlich sind. Der Fettkörper kann auch diese Wassermenge bequem aufnehmen.

**Anwendung.** Silbersalbe dient zur Wundbehandlung, insbesondere bei schlecht granulierenden Wunden und entzündlichen Prozessen.

## Unguentum basilicum — Königsfalbe.

Syn.: Unguentum resinae.

Zu bereiten aus

Erdnußöl . . . . .	9 Teilen
Gelbem Wachs . . . . .	3 Teilen
Kolophonium . . . . .	3 Teilen
Hammeltalg . . . . .	3 Teilen
Terpentin . . . . .	2 Teilen.

Königsfalbe ist gelbbraun.

*Unverändert.*

Die Salbe wird durch Schmelzen im Dampfbade bereitet, wobei erst das Kolophonium mit dem Erdnußöl verflüssigt wird. Dann folgen Wachs und Talg, die möglichst ohne weitere Wärmezufuhr nur durch Rühren zu schmelzen sind. Der Terpentin wird zuletzt zugesetzt, damit möglichst wenig ätherisches Öl verloren geht. Ist alles gelöst, so kühlt man die noch flüssige Masse direkt in das Standgefäß.

**Anwendung** siehe bei Terebinthina.

## Unguentum Cantharidum pro usu veterinario

### Spanischfliegenfalbe für tierärztlichen Gebrauch.

Mittelfein gepulverte spanische Fliegen . . . . .	2 Teile
Erdnußöl . . . . .	2 Teile
Benzoeschmalz . . . . .	2 Teile
Gelbes Wachs. . . . .	1 Teile
Terpentin . . . . .	2 Teile
Mittelfein gepulvertes Euphorbium . . . . .	1 Teil.

Die gepulverten spanischen Fliegen werden mit dem Erdnußöl und dem Benzoeschmalz 2 Stunden lang auf dem Wasserbad in einer bedeckten Schale unter wiederholtem Umrühren erwärmt; alsdann wird das gelbe Wachs und der Terpentin zugesetzt. Dem geschmolzenen und wieder halb erkalteten Gemische setzt man das gepulverte Euphorbium hinzu und rührt bis zum Erkalten.

Spanischfliegenfalbe für tierärztlichen Gebrauch ist grünlichschwarz.

*Schweineschmalz ist durch Benzoeschmalz ersetzt, die Zeit zur Extraktion der Kanthariden ist von 10 auf 2 Stunden herabgesetzt.*

Als Gefäße zur Bereitung dieser Salbe benutzt man zweckmäßig emaillierte Eisenschalen, zum Rühren wählt man hölzerne Keulen. — Das Erhitzen der gepulverten spanischen Fliegen mit dem Öl und dem Schmalz hat den Zweck, das Kantharidin möglichst zu lösen. Die Herabsetzung der Dauer des Erwärmens ist der Flüchtigkeit des Kantharidins halber zu begrüßen.

Nach 2stündigem Erwärmen gibt man das Wachs hinzu, und sobald dieses geschmolzen ist, nimmt man die Schale vom Wasserbad und fügt den Terpentin hinzu, der in dem heißen Gemisch ohne weiteres schmilzt. Zum Schluß wird das gepulverte Euphorbium zugemischt und das Gemisch bis zum Erstarren gerührt, damit die pulverförmigen Drogen sich nicht absetzen können.

**Anwendung.** Spanischfliegensalbe findet bei chronischem Gelenkrheumatismus, bei Entzündungen der Sehnen und Sehnenscheiden, bei Spat, Überbeinen, Lahmheit, ferner bei Geschwülsten, Phlegmone usw. Anwendung.

## Unguentum cereum — Wachsalsbe.

Syn.: Unguentum simplex.

Zu bereiten aus

Erdnußöl . . . . .	7 Teilen
Gelbem Wachs . . . . .	3 Teilen.

Wachsalsbe ist gelb.

*Unverändert.*

Diese Salbe macht bei der Herstellung insofern manchmal Schwierigkeiten, als sie leicht stückig wird. Sie wird durch Schmelzen bereitet, wobei es sich empfiehlt, das Wachs mit etwa der gleichen Menge Erdnußöl zusammenzuschmelzen und dann den Rest des Erdnußöls zugeben. Rührt man jetzt kalt, so scheidet sich leicht am Rande der Schale und des Pistills Wachs aus, so daß die Masse stückig wird. Man läßt daher besser die Schmelze völlig erkalten und reibt sie dann entweder von Hand mit einem Holzpistill ab, oder man schickt sie durch eine Salbenmühle (s. b. Unguenta, S. 645 und 646, Abb. 157 und 158).

**Anwendung.** Wachssalbe dient hauptsächlich als Salbengrundlage.

## Unguentum Cerussae — Bleiweißsalbe.

Zu bereiten aus

Fein gepulvertem Bleiweiß . . . . .	3 Teilen
Weißem Vaseline . . . . .	7 Teilen.

Bleiweißsalbe ist weiß.

*Unverändert.*

Die Bleiweißsalbe ist eine sehr weiße Salbe. Man bereitet die Salbe in der Art, daß man in einem warmen Mörser etwa 1 T. weißes Vaseline flüssig macht und damit 3 T. gepulvertes und gesiebtes Bleiweiß so lange zerreibt, bis dieses völlig präpariert ist, d. h. bis eine Probe zwischen zwei Objektträgern auseinander gestrichen bei mäßiger Vergrößerung betrachtet durchaus gleichförmig aussieht und keine größeren Bleiweißkörnchen erkennen läßt. Dann wird das übrige Quantum Vaseline dazu gemischt.

**Anwendung.** Bleiweißsalbe findet kaum noch medizinische Verwendung. Sie wirkt austrocknend. Bezüglich der Anwendung sind dieselben Bedenken zu erwägen, wie sie unter Unguentum Plumbi erwähnt werden.

## Unguentum Cerussae camphoratum

### Kampferhaltige Bleiweißsalbe.

Zu bereiten aus

Fein gepulvertem Kampfer . . . . .	1 Teil
Bleiweißsalbe . . . . .	19 Teilen.

Kampferhaltige Bleiweißsalbe ist weiß und riecht nach Kampfer.

*Unverändert.*

Zweckmäßig ist es, den zerriebenen Kampfer (5 T.) in dem weißen Vaseline (66,5 T.) im Wasserbade zu lösen und dann aus dieser Lösung in der unter *Unguentum Cerussae* angegebenen Weise mit dem Bleiweiß (28,5 T.) die Salbe fertigmachen. Bei gutem Verschluss verdirbt sie nicht und erleidet auch keinen Kampferverlust (durch Verdunstung).

## Unguentum contra Scabiam — Krätzealbe.

Zu bereiten aus

Sublimiertem Schwefel . . . . .	1 Teil
Birfenteer . . . . .	1 Teil
Schweinefett . . . . .	2 Teilen
Kalifeife . . . . .	2 Teilen.

Krätzealbe ist braun.

*Neu aufgenommen.*

Für die sogenannte Wilkinson'sche Salbe werden in den verschiedenen Rezeptsammlungen eine Reihe von Vorschriften angegeben, die außer den in die Arzneibuchvorschrift aufgenommenen Bestandteilen fast stets noch Creta alba enthalten, das viele Ärzte als für die Wirksamkeit wesentlich ansehen.

**Anwendung.** Wie der Name besagt, wird diese Salbe bei Krätze zur Abtötung der Milben angewendet.

## Unguentum diachylon — Bleipflasteralbe.

Syn.: Diachylonsalbe. Hebräische Bleisalbe. Hebräsalbe.

Bleipflaster . . . . .	2 Teile
Weißes Vaseline . . . . .	3 Teile.

Das Bleipflaster und das weiße Vaseline werden im Wasserbade geschmolzen; das Gemisch wird bis zum Erkalten umgerührt. Nachdem die Salbe 24 Stunden lang an einem kühlen Orte gestanden hat, wird sie nochmals gut durchgerührt.

Bleipflasteralbe ist hellgelb.

*Die Mengenverhältnisse sind geändert, an Stelle von Vaseline ist weißes Vaseline getreten.*

Nach Vorschrift der Pharm. Germ. I wurde die Salbe aus gleichen Teilen Bleipflaster und Leinöl bereitet, welcher Zusammensetzung man besondere Heilkräfte für Wunden und wunde Hautstellen beilegte. In späteren Arzneibüchern ersetzte man das Leinöl durch Olivenöl. Die mit Olivenöl bereitete Salbe hat jedoch nicht befriedigt, besonders, weil diese Salbe sehr rasch ranzig wurde. Dies soll durch den Zusatz von Vaseline verhindert werden. In der Tat bleibt eine mit Vaseline bereitete Diachylonsalbe länger gut als eine mit Öl bereitete, schließlich verfällt aber auch sie dem allgemeinen Schicksal aller Bleipflastersalben, da nicht nur das zugesetzte Öl, sondern auch das Bleipflaster ranzig wird. Die nach dem D. A. B. 5 aus gleichen Teilen Bleipflaster und Vaseline bereitete Salbe war zu fest, deshalb hat D. A. B. 6 den Vaselinezusatz erhöht. Gegen den Vaselinezusatz wird seitens der Dermatologen der Einwand erhoben, daß die Salbe dadurch zur Ekzembehandlung unbrauchbar wird, die eines ihrer Hauptindikationsgebiete darstellt (Rapp, Pharm. Ztg. 1927, S. 266). Dieser Autor empfiehlt daher eine frisch zu bereitende Mischung gleicher Teile Bleipflaster und Olivenöl. Man sollte jedenfalls nur immer kleinere Mengen dieser Salbe herstellen und sie vor Abgabe nochmals agitieren.

Hebras Originalvorschrift lautete: Man kocht 500 T. Bleiglätte mit 125 T. Wasser und 2500 T. Olivenöl entweder über freiem Feuer (und alsdann unter öfterem Ersatz des verdampften Wassers) oder mit gespanntem Dampf bis zum völligen Verschwinden der rötlichen Färbung. Man verdampft alsdann das überschüssige Wasser, wäscht die Salbenmasse mit warmem Wasser wiederholt aus, bis das Waschwasser nicht mehr süß schmeckt, verdampft alsdann das in der Masse noch vorhandene Wasser unter Umrühren und setzt schließlich 30 T. Lavendelöl zu.

**Anwendung.** Bleipflastersalbe wird als deckende, reizlose Wundsalbe insbesondere in der Volksmedizin gebraucht. Für die Ekzetherapie ist sie infolge ihres Vaselinegehaltes nicht mehr in dem Maße wie die früher mit Öl bereitete Salbe brauchbar.

## Unguentum Glycerini — Glycerinsalbe.

Syn.: Glycerolatum simplex.

Weizenstärke . . . . .	10 Teile
Wasser . . . . .	15 Teile
Glycerin . . . . .	100 Teile
Weingeist . . . . .	5 Teile
Fein gepulverter Traganth . . . . .	2 Teile.

Die Weizenstärke wird mit dem Wasser angerührt und hierauf das Glycerin zugefügt. Der Traganth wird mit dem Weingeist angerieben und dem Gemische hinzugefügt. Alsdann wird unter Umrühren so lange erhitzt, bis der Weingeistgeruch verschwunden und eine durchscheinende Gallerte entstanden ist.

*Die Mengenverhältnisse sind geändert, außerdem ist Traganthzusatz vorgeschrieben.*

An Stelle der bisherigen Vorschrift ist die des D. A. B. 3 getreten, die eine qualitativ befriedigendere Salbe ergibt. Bei der Darstellung ist zu beachten, daß die Weizenstärke mit dem Wasser gleichmäßig angerieben wird, bevor das Glycerin zugemischt wird. Ebenso wichtig ist es, den Traganth sorgfältig mit dem Weingeist anzuschlämmen, wobei man zweckmäßig eine Kleinigkeit von dem Weingeist zum Nachspülen der Reibschale zurückbehält. Die Darstellung geschieht am besten in einer Infundierbüchse oder Porzellanschale unter Umrühren mit einem Holzspatel oder Glasstabe. Man halte nur geringe Mengen vorrätig und bewahre die Glycerinsalbe in einem gut schließenden Gefäß auf. Durch Zusatz von 0,1 Prozent Nipagin könnte man sie vor Schimmelansatz oder Verflüssigung durch Bakterien schützen.

## Unguentum Hydrargyri album

### Quecksilberpräzipitatsalbe.

Syn.: Weiße Präzipitatsalbe.

Quecksilberchlorid . . . . .	27 Teile
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	nach Bedarf
Wasser . . . . .	780 Teile
Wollfett . . . . .	50 Teile
Weißes Vaselin . . . . .	125 Teile.

Das Quecksilberchlorid wird in 540 Teilen warmem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung nach dem Erkalten unter Umrühren mit so viel Ammoniakflüssigkeit vermischt, daß diese ein wenig vorwaltet; hierzu sind etwa 40 Teile erforderlich. Der entstandene Niederschlag wird auf einem gewogenen, glatten Filter aus gehärtetem Filtrierpapiere gesammelt und nach dem Abfließen der Flüssigkeit allmählich mit 240 Teilen Wasser ausgewaschen. Unter Lichtabschluß läßt man sodann völlig abtropfen, neigt den Trichter zur Seite und läßt durch leichtes Klopfen das Filter zusammenfallen. Zwischen Filtrierpapier wird hierauf der Niederschlag so weit abgepreßt, daß sein Gewicht 75 Teile beträgt. Der noch feuchte Niederschlag wird alsdann mit dem Wollfett und dem weißen Vaselin verrieben.

Quecksilberpräzipitatsalbe ist fast weiß.

*Die Herstellungsvorschrift ist vollkommen geändert.*

Die Herstellung der weißen Präzipitatsalbe nach der Vorschrift des D. A. B. 5 hatte eine außerordentlich sorgfältige Verreibung des Hydrargyrum praecipitatum album zur Voraussetzung. Im Salbenmörser konnte nur eine kleine Menge in der wünschenswerten Feinheit bereitet werden. Das D. A. B. 6 hat nunmehr eine Vorschrift aufgenommen, bei der frisch gefälltes noch feuchtes Präzipitat verwendet wird, dessen Feinheitsgrad allen Anforderungen entspricht, ohne daß bei der eigentlichen Salbenherstellung besondere Sorgfalt beim Verreiben aufzuwenden ist. Die Herstellung zerfällt also in zwei Teile, einmal in die Ausfällung des Hydrargyrum praecipitatum album, die in der bei dem Artikel über dieses Präparat beschriebenen Weise auszuführen ist. Der erhaltene und ausgewaschene Niederschlag wird dann aber nicht getrocknet, sondern noch feucht mit dem Wollfett und dem Vaselin zur Salbe verarbeitet. Dabei ist vorgeschrieben, daß der noch feuchte Niederschlag ein bestimmtes Gewicht aufweisen soll, nämlich 75 T., von denen 25 T. aus Quecksilberverbindung und 50 T. aus Wasser bestehen. Das Filter, auf dem der Niederschlag zu sammeln ist, muß vorher gewogen worden sein, und zwar wird man gut tun, es nach dem Benetzen mit Wasser zur Wägung zu bringen, da ja das trockene

Filter eine nicht unbeträchtliche Menge Wasser aufsaugt, die bei der Bestimmung des Gewichtes des feuchten Niederschlages nicht unberücksichtigt bleiben sollte.

Eine Frage ist in bezug auf die Arzneibuchvorschrift oft gestellt worden, nämlich, wie bei der Herstellung größerer Mengen zu verfahren ist, wenn z. B. durch Arbeiten mit einer Saugpumpe mehr Wasser aus dem Niederschlage entfernt worden ist, so daß weniger als 75 T. feuchter Niederschlag zurückbleiben. Man könnte das fehlende Gewicht durch Wasserzusatz oder durch Zusatz an Salbengrundlage ausgleichen, das erste erscheint uns sinngemäßer und auch im Hinblick auf die Gleichmäßigkeit der Erzeugnisse das Richtigere, denn die Ergänzung durch zweifellos stets wechselnde Mengen Salbengrundlage muß zu Salben führen, die zwar nicht bezüglich der wirksamen Substanz, doch aber in äußeren Eigenschaften Unterschiede aufweisen werden.

In der Apothekenpraxis wird es häufig erwünscht sein, eine konzentrierte Verreibung von Hydrargyrum praecipitatum album vorrätig zu halten, die ebenfalls mit frisch gefälltem Präzipitat bereitet ist. Eschenbrenner hat (Pharm. Ztg. 1927) eine solche Vorschrift für eine Verreibung 1 + 2 ausgearbeitet. Seine Vorschrift lautet wie folgt: „108,0 Quecksilberchlorid werden in 2160,0 Wasser gelöst und die filtrierte, abgekühlte Lösung wird in dünnem Strahl in ein Gemisch von 180,0 Liq. Ammon. caust. mit 300,0 Wasser eingegossen. Der Niederschlag wird auf einem, vorher (samt Bindfaden zum Zubinden) feucht tarierten Leinentuch gesammelt und mit 960 T. Wasser ausgewaschen. Dann wird der Niederschlag mit Filtrierpapier abgetrocknet, abgepreßt, bis er ca. 180,0 wiegt (rechnerisch 100,2 Hg. praecip. alb.) und mit ca. 100,0 Eucerin. anhydric verrieben. In dieser Verreibung wird der Gehalt an Präzipitat festgestellt, indem man 1,0 Salbe in etwas Äther löst und 2,0 Kal. jodat. nebst 25,0 Wasser zufügt; nach beendeter Umsetzung gibt man einen Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -HCl (meist genügen 30 ccm) hinzu und titriert nach Zusatz von Methylorange mit  $\frac{1}{10}$ -KOH zurück. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -HCl = 0,0126 Präzipitat. Nach Berechnung läßt sich die Verreibung mit der fehlenden Menge Eucerin anhydric. auf die Stärke 1 + 2 einstellen.“ Die hier von Eschenbrenner gegebene Gehaltsbestimmung könnte auch für die officinelle Salbe angewendet werden, wobei allerdings Voraussetzung wäre, daß bei der Herstellung das gesamte Ammoniak ausgewaschen worden ist. Da aber zum Auswaschen nicht eine beliebige, sondern eine genau bemessene Menge Wasser verwendet werden muß, will man die Zusammensetzung des Präzipitates nicht beeinflussen, und da ferner das Äquivalentgewicht des Ammoniaks nur den siebenten Teil von dem des Präzipitates beträgt, so kann die azidimetrische Titration zu Irrtümern Anlaß geben. Die rhodanometrische Bestimmung scheidet des Chlorgehaltes halber aus, gut brauchbar ist aber die des D. A. B. 5 für die Präzipitatsalbe, wenn sie in der nachstehenden Modifikation zu Anwendung kommt:

5 g Quecksilberpräzipitatsalbe werden in einem Kölbchen mit 25 g verdünnter Salzsäure unter öfterem Umschwenken 10 Minuten lang im Wasserbad erwärmt, worauf man etwa 30 ccm Wasser hinzufügt und erkalten läßt. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt, spült die Vaselinschicht wiederholt mit Wasser.

Zu 25 ccm dieser Lösung, die sich in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase befinden, gibt man 1 g Kaliumjodid und nach dessen Lösung 10 ccm Kalilauge. Alsdann fügt man 3 ccm Formaldehydlösung, die zuvor mit 10 ccm Wasser verdünnt worden sind, hinzu und säuert nach 1 Minute mit 25 ccm verdünnter Essigsäure an. Das ausgeschiedene Quecksilber wird in 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung gelöst und der Jodüberschuß durch  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung entspricht 0,012605 g weißem Quecksilberpräzipitat, Stärkelösung als Indikator).

**Anwendung.** Weiße Quecksilbersalbe wird in der Augenheilkunde und manchmal bei syphilitischen Hautaffektionen, ferner bei chronischen Hautaffektionen, Impedigo, bei Kopfgrind gebraucht. Auch in der Veterinärpraxis findet sie bei Hautkrankheiten und Augenleiden Anwendung.

## Unguentum Hydrargyri cinereum — Quecksilbersalbe. Unguentum Hydrargyri P. I.

Syn.: Unguentum mercuriale. Unguentum neapolitanum.

Gehalt 30 Prozent Quecksilber (Hg, Atom-Gew. 200,6).

Quecksilber . . . . .	30 Teile
Wollfett . . . . .	5 Teile
Olivenöl . . . . .	1 Teil
Schweinefett . . . . .	40 Teile
Hammetalg . . . . .	24 Teile.

Das Quecksilber wird mit dem Gemische von Wollfett und Olivenöl so lange verrieben, bis Quecksilberkugeln unter der Lupe nicht mehr wahrzunehmen sind. Darauf wird das geschmolzene und wieder nahezu erkaltete Gemisch von Schweineschmalz und Hammeltalg hinzugefügt.

Quecksilbersalbe ist bläulichgrau; Quecksilberkugeln dürfen in ihr unter der Lupe nicht wahrzunehmen sein.

**Gehaltsbestimmung.** 2 g Quecksilbersalbe erhitzt man mit 20 ccm roher Salpetersäure etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbad in einem Kölbchen mit aufgesetztem Trichter. Sobald in dem Gemische keine Quecksilberkugeln mehr zu erkennen sind, fügt man 25 ccm Wasser, den Trichter damit abspülend, hinzu und erhitzt von neuem, bis sich die Fettschicht klar abgeschieden hat. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung durch ein Wattebäuschchen in ein Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt, zerfeinert die Fettscheibe, spült sie und das Kölbchen vier- bis fünfmal mit je etwa 5 ccm Wasser nach, versetzt die vereinigten wässrigen Flüssigkeiten mit so viel Kaliumpermanganatlösung (1 + 19), daß eine bleibende Rötung eintritt oder sich braune Flocken abscheiden, und entfärbt oder klärt das Gemisch durch Zusatz von wenig Ferrosulfat. Man füllt darauf die Lösung bis zur Marke auf. 25 ccm der filtrierten Lösung werden nach Zusatz von 5 ccm Ferriammoniumsulfatlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Farbumschlage titriert. Hierzu müssen 15 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 30 Prozent Quecksilber entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung = 0,01003 g Quecksilber, Ferriammoniumsulfat als Indikator).

*Sachlich kaum verändert.*

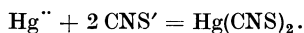
**Darstellung.** Sie beruht darauf, daß Quecksilber mit Fett so lange verrieben wird, bis es in äußerst kleine Kügelchen verteilt ist, die dadurch, daß jedes von ihnen mit einer Fettschicht überzogen ist, am Zusammenfließen in größere Tropfen verhindert werden. Die Operation, die die feine Verteilung des Quecksilbers bewirkt, wird „Extinction“ oder „Tötung“ genannt.

Das Quecksilber ist nach dem Arzneibuche hinreichend getötet, wenn eine kleine Portion der Masse, auf Wachspapier glatt und dünn ausgestrichen, mit der Lupe keine glänzenden Metallkügelchen mehr erkennen läßt. In dem Kommentar zum D. A. B. 5 war zu der Bereitung der Ungt. Hydrargyri cinereum das folgende gesagt:

„Die Bereitung der Quecksilbersalbe erfolgt am besten in maschinell besonders dazu ausgestatteten Fabriken. Die Selbstherstellung dieser Salbe ist, wenn nicht die nötigen Einrichtung zur Verfügung steht, nicht zu empfehlen. Hier liegt einer der wenigen Fälle vor, in dem tatsächlich das gewöhnliche Apothekenlaboratorium in bezug auf die Güte des Arzneimittels nicht mit den Fabriken wetteifern kann.“

Es ist nun sehr interessant, daß die moderne Forschung zu genau der gegenteiligen Feststellung gekommen ist. Prof. van der Wielen hat Untersuchungen über die Größenverhältnisse der Quecksilberkügelchen in Quecksilbersalben angestellt, und er kommt zu den folgenden Ergebnissen (Pharm. Ztg. 1927, Nr. 41). Die Größen der Quecksilberkügelchen schwanken in verschiedenen Quecksilbersalben zwischen  $2 \mu$  und  $100 \mu$ . Bestimmend für die Größe ist lediglich die Arbeit des „Tötens“. Ist diese einmal beendet, so gelingt es auch mit maschinellen Mitteln nicht, die Teilchengröße noch nachträglich zu verringern. Je rascher die Extinktion vor sich geht, um so größer sind die einzelnen Quecksilberkügelchen. Die Vorschrift der D. A. B. gestattet zwar sehr rasches Arbeiten, doch haben die Kügelchen den Durchmesser von etwa  $100 \mu$ . Verwendet man zum Töten nur Wollfett, und arbeitet man in einem warmen Mörser, so wird die Teilchengröße wesentlich verringert, die erforderliche Zeit stark verlängert. Nur mit Wollfett und im kalten Mörser dauert die Arbeit am längsten, die Teilchengröße sinkt bis auf  $2 \mu$ , und die Farbe der Salbe wird nahezu schwarz. Nach Prof. van der Wielen gelingt es mit maschinellen Hilfsmitteln nicht, bis zu Korngrößen von  $2 \mu$  zu gelangen, wie sie durch die beschriebene Handarbeit zu erzielen sind.

**Gehaltsbestimmung.** Zur Ermittlung des Quecksilbergehaltes in chlorionfreien Präparaten bedient man sich der von Rupp und Kraus empfohlenen Rhodanmethode, die auf folgender Umsetzung beruht:



Rhodanionen geben mit Ferrisalzen die bekannte Rotfärbung, da Merkurirhodanid vollkommen undissoziiert ist, so bleibt die Rotfärbung so lange aus, als die Bildung von Merkurirhodanid möglich ist, d. h. solange noch Quecksilber in dissoziierter oder dissoziierbarer Form vorhanden ist.

Das Merkurirhodanid setzt sich als schwerer weißer Niederschlag ab. Beim Lösen des Quecksilbers bedeckt man zweckmäßig den als Rückflußkühler dienenden Trichter mit einem mit Wasser gefüllten Uhrglas, um etwaige Verflüchtigung des Quecksilbers zu vermeiden.

Wenn die Lösung des Merkurinitrats durch Nachspülen bis auf etwa 75 ccm gebracht worden ist, setzt man zur Oxydation der beim Lösen entstandenen salpetrigen Säure und von etwa vorhandenem Merkursalz Kaliumpermanganatlösung hinzu. Den Überschuß von Permanganat oder ausgeschiedenem Braunstein entfernt man durch Zusatz von Ferrosulfatlösung.

Den Prozentgehalt an Quecksilber erhält man durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  Normal-Ammoniumrhodanidlösung mit dem Faktor der Lösung und mit 2,006.

**Unguentum Hydrargyri cinereum venale.** Im Handverkaufe wird zum Töten von Ungeziefer eine schwächere Quecksilbersalbe abgegeben. Selbstverständlich darf auch diese Salbe nur aus einwandfreiem, zur Vermeidung von Hautentzündungen usw. keinesfalls ranzigem Fett, bereitet werden.

**Anwendung.** Die graue Salbe ist auch gegenwärtig noch diejenige Form der Quecksilbermedikation, die am häufigsten angewendet wird (Schmierkur); auf welchem Wege hierbei das Quecksilber in den Organismus gelangt, ist noch nicht völlig aufgeklärt, da metallisches Quecksilber die Haut nicht durchdringt. Hauptsächlich kommt eine Aufnahme auf der Haut verdampfenden Quecksilbers durch die Lungen und ein Übergang von metallischem Quecksilber in fettsaures durch Einwirkung der Hautfette und der Luft in Betracht; das fettsaure Quecksilber wird dann langsam gelöst und gelangt so in den Organismus. — Außer gegen Syphilis wird die graue Salbe auch zu Einreibungen gegen Filzläuse und gegen chronische Drüsenschwellungen gebraucht.

## Unguentum Hydrargyri flavum

### Gelbe Quecksilberoxydsalbe.

Quecksilberchlorid . . . . .	19 Teile
Natronlauge . . . . .	54 Teile
Wasser . . . . .	nach Bedarf
Wollfett . . . . .	60 Teile
Weißes Vaselin . . . . .	nach Bedarf.

Das Quecksilberchlorid wird in 380 Teilen warmem Wasser gelöst und die filtrierte auf etwa 30° abgekühlte Lösung allmählich unter Umrühren in eine Mischung der Natronlauge mit 270 Teilen Wasser eingegossen. Dieses Gemisch wird unter häufigem Umrühren und vor Licht geschützt etwa 1 Stunde lang stehengelassen. Der entstandene Niederschlag wird auf einem gewogenen, glatten Filter aus gehärtetem Filtrierpapiere gesammelt und nach dem Ablaufen der Flüssigkeit mit Wasser von etwa 30° ausgewaschen, bis das Waschwasser durch Silbernitratlösung höchstens noch opalisierend getrübt wird. Unter Lichtabschluß läßt man sodann völlig abtropfen, neigt den Trichter zur Seite und läßt durch leichtes Klopfen das Filter zusammenfallen. Das Filter bringt man nun auf eine Lage Filtrierpapier oder Zellstoff, die auf einer Glasplatte ausgebreitet ist, schlägt es vorsichtig auseinander und läßt durch leichtes Klopfen auf die Unterseite der Glasplatte das Wasser möglichst weglassen, bis sich der Niederschlag von dem Filter löst. Den Niederschlag nimmt man mit einem Spatel möglichst vollständig von dem Filter ab, verreibt ihn mit dem Wollfett und 20 Teilen weißem Vaselin und stellt die Mischung bedeckt an einen dunklen Ort. Das Filter wird bei 100° getrocknet, gewogen und so die noch anhängende Menge Quecksilberoxyd festgestellt. Diese Menge wird von den aus den 19 Teilen Quecksilberchlorid zu gewinnenden 15 Teilen Quecksilberoxyd in Abzug gebracht und die Salbe dann durch Zugabe von weißem Vaselin auf das 20fache Gewicht der rechnerisch ermittelten Menge von tatsächlich vorhandenem Quecksilberoxyd gebracht.

*Neu aufgenommen.*

Die Herstellung ist im Arzneibuch in allen Einzelheiten beschrieben. Wichtig ist es, unter möglichst vollständigem Lichtabschluß zu arbeiten, da Licht den Zerfall des Quecksilberoxyds zu niederen Oxydationsstufen begünstigt. An Stelle der Wägung des am Filter hängengebliebenen Quecksilberoxyds wird es in vielen Fällen einfacher sein, durch eine Gehaltsbestimmung in der Salbe den Gehalt an Quecksilberoxyd genau zu ermitteln und an Hand der Bestimmung die Einstellung der Salbe mit weißem Vaselin auf einen Gehalt von 5 Prozent vorzunehmen. Für die Bestimmung ist das bei Unguentum Hydrargyri rubrum angegebene Verfahren anzuwenden. Die oft erwünschte Herstellung einer konzentrierten Salbe aus gelbem Quecksilberoxyd geschehe sinngemäß nach den bei Unguentum Hydrargyri album hierfür gegebenen Richtlinien.

**Anwendung.** Die gelbe Quecksilbersalbe wird vor allen Dingen als Augensalbe verwandt.

**Unguentum Hydrargyri rubrum — Quecksilberoxydsalbe.****Syn.: Rote Präzipitatsalbe.**

Gehalt 10 Prozent Quecksilberoxyd (HgO, Mol.-Gew. 216,6).

Zu bereiten aus

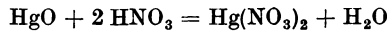
Quecksilberoxyd . . . . .	1 Teil
Weißem Vaselin. . . . .	9 Teilen.

Quecksilberoxydsalbe ist rot.

**Gehaltsbestimmung.** 5 g Quecksilberoxydsalbe erhitzt man mit 20 ccm Salpetersäure unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbad in einem Kölbchen mit aufgesetztem Trichter, bis die rote Farbe der Salbe völlig verschwunden ist. Alsdann fügt man 25 ccm Wasser, den Trichter damit abspülend, hinzu und erhitzt von neuem, bis sich die Vaselinschicht klar abgeschieden hat. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung durch ein Wattebäuschchen in ein Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt, spült die Vaselinschicht und das Kölbchen vier- bis fünfmal mit je 5 ccm Wasser nach, versetzt die vereinigten wässerigen Flüssigkeiten mit so viel Kaliumpermanganatlösung (1 + 19), daß eine bleibende Rötung eintritt oder sich braune Flocken abheben, und entfärbt oder klärt das Gemisch durch Zusatz von wenig Ferrosulfat. Man füllt darauf die Lösung bis zur Marke auf. 50 ccm der filtrierten Lösung werden nach Zusatz von 5 ccm Ferriammoniumsulfatlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Farbumschlage titriert. Hierzu müssen 23,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung verbraucht werden, was einem Gehalte von 10 Prozent Quecksilberoxyd entspricht (1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung = 0,01083 g Quecksilberoxyd, Ferriammoniumsulfat als Indikator).

*Sachlich unverändert.*

Die Gehaltsbestimmung erfolgt in derselben Weise wie bei der grauen Quecksilbersalbe beschrieben worden ist. Eine Entwicklung nitroser Gase findet jedoch hier nicht statt, da ja das Quecksilberoxyd in Salpetersäure nach der Gleichung



löslich ist. Man errechnet den Prozentgehalt an Quecksilberoxyd durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  Normal-Ammoniumrhodanidlösung mit dem Faktor dieser Lösung und mit 0,4332 (log 63669).

**Anwendung.** Die rote Quecksilbersalbe wird in der Augenheilkunde (meist mit anderen indifferenten Salben verdünnt) und gegen manche Hautaffektionen, auch nicht syphilitische, verordnet.

**Unguentum Kalii jodati — Kaliumjodidsalbe.****Syn.: Kroptsalbe.**

Zu bereiten aus

Kaliumjodid . . . . .	20 Teilen.
Natriumthiosulfat . . . . .	0,25 Teilen
Wasser . . . . .	15 Teilen
Schweineschmalz. . . . .	165 Teilen.

Kaliumjodidsalbe ist weiß.

Wird Kaliumjodidsalbe mit freiem Jod zusammen verordnet, so ist sie ohne Natriumthiosulfat frisch zu bereiten.

*Unverändert.*

Die Jodkaliumsalmbe der Pharm. Germ. I war aus Jodkalium, Schweineschmalz, Wasser und etwas Natriumthiosulfat zusammengesetzt. Pharm. Germ. II ließ sie aus Jodkalium Paraffinsalbe und Wasser bereiten. Das Arzneibuch 3 griff wieder auf die Vorschrift der Pharm. Germ. I zurück. Der Grund hierfür ist in der inzwischen gewonnenen Erkenntnis zu suchen, daß die Paraffinsalbe die Resorption des Kaliumjodids durch die Haut eher verhindert als begünstigt.

Da sich in Kaliumjodid-Fettsalben sehr bald freies Jod ausscheidet, so ist der Zusatz von Natriumthiosulfat vorgeschrieben, das freies Jod unter Bildung von Natriumtetrathionat bindet.

**Darstellung.** Das Kaliumjodid ist mit dem Natriumthiosulfat in der Kälte durch Rühren (nicht Reiben!) aufzulösen, dann diese Lösung mit dem Schweineschmalz zu mischen. Beim



Auflösen des Kaliumjodids unter Erwärmen kann es vorkommen, daß sich in der Salbe Kristalle von Kaliumjodid abscheiden, die die Haut beim Einreiben empfindlich zu ritzen instande sind.

Falls Kaliumjodidsalbe in Verbindung mit freiem Jod verordnet wird, so ist diese unter Weglassung des Natriumthiosulfates zu bereiten, da es sonst vorkommen kann, daß trotz des Jodzusatzes eine ungefärbte Salbe resultiert, die natürlich auch kein freies Jod enthält. Ebenso darf Jodkaliumsalbe mit Jodzusatz niemals vorrätig gehalten werden, da das Schmalz Jod bindet (Jodzahl 46—66). Bei der Herstellung von Jodkaliumsalben mit Jodzusatz löst man das Jodkalium in Wasser, dann das Jod in dieser Lösung und mischt dann mit dem Schweineschmalz.

**Anwendung.** Kaliumjodidsalbe soll zerteilend wirken, so z. B. auch bei Frostbeulen.

## Unguentum leniens — Kühlsalbe Cold Cream.

**Syn.:** Unguentum emolliens. Unguentum Cetacei. Unguentum refrigerans.

Zu bereiten aus

Weißem Wachs . . . . .	7 Teilen
Walrat . . . . .	8 Teilen
Mandelöl . . . . .	60 Teilen
Wasser . . . . .	25 Teilen
Rosenöl . . . . .	0,1 Teil.

Kühlsalbe ist nahezu weiß.

*Sachlich unverändert.*

Das Arzneibuch hat die deutsche Bezeichnung „Kühlsalbe“ neu eingeführt. Mit diesem Ausdrucke hat man bisher Unguentum Plumbi bezeichnet (s. Kommentar zum D. A. B. 5; Arends-Holfert, Volkstümliche Namen der Arzneimittel usw.; Mylius-Brieger, Grundzüge der Praktischen Pharmazie u. a. m.). Man wird daher bei der Abgabe im Handverkauf daran zu denken haben, daß der Volksmund unter Kühlsalbe Unguentum Plumbi versteht.

Bei der Bereitung schmelze man erst Wachs und Walrat im Wasserbade zusammen und Sorge dafür, daß das kalt zuzusetzende Mandelöl möglichst wenig erhitzt wird. Der noch völlig flüssigen Masse fügt man das auf etwa 40° vorgewärmte Wasser in einem Gusse zu und rührt mit einem Holzspatel bis die Emulsion dickflüssig wird. Dann läßt man erkalten und agitiert nochmals. Zur Erzeugung einer leuchtendweißen Farbe hält man nach einer älteren Vorschrift den 10. T. des Mandelöls zurück, um diesen Teil der agitierten und erkaltenen Salbe unter Rühren besonders zuzusetzen. Andere Pharmakopöen lassen nur den 5. T. der Fettmasse Wasser zusetzen, wodurch eine konstanter bleibende Salbe erlangt wird.

Kühlsalbe ist dem Ranzigwerden im hohem Maße ausgesetzt, so daß man sie nur in Mengen herstellen sollte, die dem Verbrauch für längstens 4 Wochen entspricht. Abfüllen in Blechdosen auf Vorrat sollte stets unterbleiben, da der Wassergehalt der Salbe zur Rostbildung führt.

Die Schönheitsmittelindustrie verwendet Cold Cream im weitesten Umfange. Allerdings bereitet sie ihn nach anderen Vorschriften, die ein Ranzigwerden zwar ausschließen, die aber bezüglich ihrer Resorbierbarkeit der Arzneibuchvorschrift erheblich nachstehen. Folgende Vorschrift, die modifizierbar ist, diene als Richtschnur: 1 kg Paraffinum liquidum wird auf etwa 70° erhitzt, in ihm werden möglichst ohne weitere Wärmezufuhr 300—500 g einer Mischung von 1 T. Walrat und 2 T. weißen Waxes gelöst. Dann wird eine warme filtrierte Lösung von 15 g Borax in 300 g Wasser in einem Gusse zugegeben und die Emulsion kalt gerührt. Parfümiert wird entweder wie oben oder mit Veilchen-, Flieder- oder dergleichen Parfümmischungen.

**Anwendung.** Kühlsalbe wird in der Hauptsache als Kosmetikum angewendet, bei Wundsein der Haut, aufgesprungener, rauher Haut, bei Sonnenbrand sowie leichteren Verbrennungen.

## Unguentum molle — Weiße Salbe.

Zu bereiten aus

Gelbem Wafelin . . . . .	1 Teil
Zanolin . . . . .	1 Teil.

Weiße Salbe ist gelblich.

*Unverändert.*

Die Herstellung erfolgt durch Zusammenschmelzen im Wasserbade. Weiche Salbe ist die gegebene Salbengrundlage in den zahlreichen Fällen, in denen Ärzte wasserhaltige Salben und als einzige Salbengrundlage Vaseline verordnen, Formeln, die sich bekanntlich nicht ausführen lassen.

**Anwendung.** Weiche Salbe dient lediglich als Salbengrundlage.

## Unguentum Plumbi — Bleisalbe.

Zu bereiten aus

Bleiessig . . . . .	1 Teil
Weiche Salbe . . . . .	9 Teilen.

Bleisalbe ist gelblich.

*Die Salbengrundlage wurde geändert.*

Die Bleisalbe der Pharm. Germ. I bestand aus Schweineschmalz, gelbem Wachs und Bleiessig. Da sie nach längerer Aufbewahrung ranzig und farblos wurde, so ließ Pharm. Germ. II sie einfach durch Mischen von Schweineschmalz mit Bleiessig bereiten. Indessen auch diese Vorschrift bewährte sich nicht, da die so dargestellte Salbe häufig Färbungen annahm.

Infolgedessen ist an Stelle des Schweineschmalzes von dem 3. Arzneibuche Paraffinsalbe gesetzt worden, und da diese sich nur mit beschränkten Mengen wässriger Flüssigkeit mischen läßt, so ist vorgeschrieben worden, den Bleiessig zunächst auf die Hälfte seines Gewichts einzuengen, wodurch er natürlich unter Essigsäureverlust noch basischer wird. Diesen Übelstand umging das 4. Arzneibuch durch die Beimengung von Lanolin zur Paraffinsalbe. Der Paraffinsalbe der D. A. B. 5 ließ sich mit Leichtigkeit die erforderliche Menge Bleiessig einverleiben, doch befriedigte auch diese Vorschrift noch nicht bezüglich ihrer Konsistenz. Nunmehr läßt D. A. B. 6 als Salbengrundlage Unguentum molle verwenden, wodurch eine haltbare und konsistente Salbe entsteht.

Durch unvorsichtigen Gebrauch von Bleisalbe kann es infolge Resorption von der Haut und von Wunden aus zu Blei-Intoxikationen kommen, eine Gefahr, die allerdings für die neue Vorschrift herabgesetzt ist, da die von Lanolin-Vaseline-Gemischen inkorporierten löslichen Stoffe weit schwerer abgegeben werden, als wenn man pflanzliche oder tierische Fette als Grundlage wählt.

**Anwendung.** Bleisalbe dient als „adstringierende“ Salbe bei Wundsein, Geschwüren usw.

## Unguentum Plumbi tannici — Bleitannatsalbe.

Syn.: Cataplasma ad decubitum.

Gerbsäure . . . . .	1 Teil
Bleiessig . . . . .	2 Teile
Schweineschmalz . . . . .	17 Teile.

Die Gerbsäure wird mit dem Bleiessig zu einem gleichmäßigen Breie verrieben und dieser mit dem Schweineschmalz gemischt.

Bleitannatsalbe ist gelblich.

Bleitannatsalbe ist zur Abgabe frisch zu bereiten.

*Sachlich unverändert. Geändert ist lediglich die Bezeichnung „Gerbsäure-Bleisalbe“ in „Bleitannatsalbe“.*

Unguentum Authenriethii, Pommade d'Authenrieth, ist eine Salbe mit Brechweinstein, die also mit der vorstehenden nicht zu verwechseln ist. Der Authenriethsche Umschlag gegen Dekubitus besteht aus noch feuchtem Bleitannat-Niederschlag, bereitet aus 70 T. Cort. Quercus im Dekokt, versetzt mit 35 T. Bleiessig. Der ausgedrückte Niederschlag wird mit 7 T. Weingeist gemischt, so daß 100 T. Masse gesammelt werden.

Obwohl die Bemerkung fast überflüssig erscheint, beachte man, daß zur Herstellung dieser Salbe nur ganz frisches Schweineschmalz verwendet werden darf. Wird doch dieses Präparat Kranken verordnet, die sich in längerer Krankheit bereits durchgelegen haben!

**Anwendung.** Die Bleitannatsalbe wird vorzugsweise zur Bedeckung aufgelegener Stellen u. ähnl. verwendet.

## Unguentum Rosmarini compositum Rosmarinsalbe.

Syn.: Unguentum nervinum.

Zu bereiten aus

Schweineschmalz . . . . .	16 Teilen
Lammeltalg . . . . .	8 Teilen
Gelbem Wachs . . . . .	2 Teilen
Muskatnußöl . . . . .	2 Teilen
Rosmarinöl . . . . .	1 Teil
Wacholderöl . . . . .	1 Teil.

Rosmarinsalbe ist gelblich.

*Sachlich unverändert.*

Diese aus tierischen Fetten zu bereitende Salbe wird leicht ranzig. Man kann den Eintritt der Ranzidität weit hinausschieben, wenn man die Fettmasse schmilzt und auf 100 T. mit etwa 3—5 T. zerriebnem Natrium carbonicum siccatum in der Wärme gut durchrührt. Man hält unter zeitweiligem Rühren einige Stunden flüssig und gießt nach dem Absitzen die klare Fettschicht von dem Bodensatz, wenn nötig durch etwas Mull ab. Dann setzt man die ätherischen Öle zu und läßt erkalten.

**Anwendung.** Rosmarinsalbe ist ein Volksheilmittel. Abgesehen davon, daß die ätherischen Öle einen milden Hautreiz bedingen, dürfte dem angenehm erfrischenden Geruche eine Suggestivwirkung zuzuschreiben sein; daher der Name: Unguentum nervinum.

## Unguentum Tartari stibiati — Brechweinsteinsalbe.

Zu bereiten aus

Fein gepulvertem Brechweinstein . . . . .	1 Teil
Weißem Vaselin. . . . .	4 Teilen.

Brechweinsteinsalbe ist weiß.

*Unverändert.*

Der Brechweinstein wird trocken, wie er ist, im Porzellanmörser zu einer staubfeinen Masse zerrieben und dann mit dem weißen Vaselin gemischt. Diese Salbe hält man nicht oder doch nur selten vorrätig und bereitet sie meist ex tempore.

Man hüte sich, diese Salbe mit einer anderen zu verwechseln. Vgl. auch unter *Unguentum Plumbi tannici*. **Vorsicht!**

**Anwendung.** Brechweinsteinsalbe soll mild reizend wirken, sie dürfte kaum noch ärztlicherseits angewendet werden.

## Unguentum Zinci — Zinksalbe.

Zu bereiten aus

Rohem Zinkoxyd . . . . .	1 Teil
Benzoeschmalz . . . . .	9 Teilen.

Zinksalbe ist weiß.

*Benzoeschmalz ist an die Stelle von Schweineschmalz getreten.*

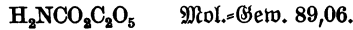
Das Zinkoxyd wird, wenn man nur kleine Mengen benötigt, mit gleich viel Benzoeschmalz in dem erwärmten Salbenmörser höchst fein zerrieben und dann mit dem übrigen Fette vermischt. Das Zinkoxyd wird zweckmäßig vor der Darstellung der Salbe gut getrocknet und durch ein feines Sieb geschlagen.

Größere Mengen sollten stets in der Salbenmühle hergestellt werden (s. den allgemeinen Artikel „Unguenta“).

**Anwendung.** Zinksalbe wird sehr häufig als mild adstringierende Salbe gegen Wundsein der Haut, Ekzem usw. verwendet.

## Urethanum — Urethan.

### Äthylurethan.



Farblose Kristalle von salzigem, kühlendem Geschmacke, die sich in 1 Teil Wasser, 0,6 Teilen Weingeist, 1 Teil Äther und in 1,5 Teilen Chloroform lösen.

Schmelzpunkt 48° bis 50°.

Urethan löst sich beim Erwärmen in Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Mit Natronlauge erwärmt, entwickelt es Ammoniak. Werden 5 ccm der wässrigen Lösung (1 + 9) mit 1 g Natriumcarbonat und einem Kriställchen Jod erwärmt, so scheiden sich beim Erkalten Jodoformkristalle ab.

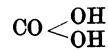
Die wässrige Lösung (1 + 9) darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden (Salzsäure); 2 ccm der wässrigen Lösung (1 + 9) dürfen, mit der gleichen Raummenge Schwefelsäure gemischt, nach dem Übersichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung keine gefärbte Zone zeigen (Salpetersäure). Die Lösung von 1 g Urethan in 1 ccm Wasser darf, mit 1 ccm Salpetersäure gemischt, keinen Niederschlag geben (Harnstoff).

0,2 g Urethan dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

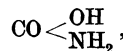
#### Vorsichtig aufzubewahren.

*Neu aufgenommen.*

Das Arzneibuch hat dem Urethan die Unterbezeichnung Äthylurethan gegeben, weil man unter „Urethanen“ alle Verbindungen desselben Typs, nämlich die Ester der Karbaminsäure versteht. Karbaminsäure ist das Amid der Kohlensäure



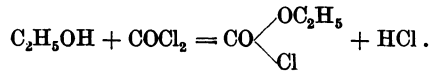
Kohlensäure



Karbaminsäure

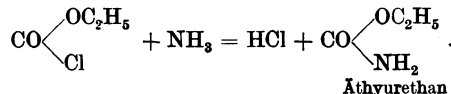
und sie ist als freie Verbindung ebensowenig bekannt wie die Kohlensäure selbst. Die Ester der Karbaminsäure aber sind, wie auch einige ihrer Salze, gut charakterisierte Verbindungen. Von den in der Literatur angegebenen Darstellungsmethoden für die Urethane sollen hier zwei Erwähnung finden.

Bei dem einen Verfahren geht man von dem betreffenden Alkohol und Phosgen (Chlorkohlenoxyd) aus



Chlorkohlensäureäthylester

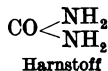
Es entsteht also zunächst der Äthylester der Chlorkohlensäure Cl—CO—OH, der dann durch Einwirkung von Ammoniak in Äthylurethan übergeht



Äthylurethan

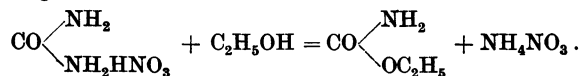
Aus diesem Herstellungsprozeß könnte sich eine Verunreinigung des Urethans mit Salzsäure bzw. einem salzsauren Salze ergeben, worauf das Arzneibuch auch prüfen läßt.

Bei dem anderen Herstellungsverfahren wird vom Harnstoff ausgegangen. Ist die Karbaminsäure ein Amid der Kohlensäure, so kann man den Harnstoff als ihr Diamid auffassen.



Harnstoff

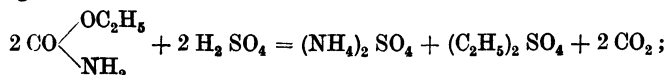
Durch Erhitzen eines Salzes des Harnstoffs, und zwar verwendet man dazu sein am besten charakterisiertes Salz, das Nitrat, mit Äthylalkohol auf 120—130° entsteht Äthylurethan nach der folgenden Gleichung



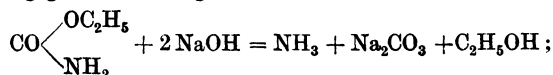
Bei diesem Herstellungsverfahren können als Verunreinigungen Ammoniumnitrat bzw. Harnstoffnitrat in das Präparat gelangen, und deshalb läßt das Arzneibuch sowohl auf Salpetersäure wie auf Harnstoff prüfen.

Der Beschreibung der Eigenschaften des Urethans im Arzneibuch ist nichts hinzuzufügen. Als Identitätsreaktionen sind angegeben:

1. das Verhalten gegen Schwefelsäure beim Erwärmen, in der sich Urethan unter Kohlen-säureentwicklung löst:



2. das Verhalten gegen Natronlauge beim Erwärmen, wobei sich Ammoniak entwickelt:



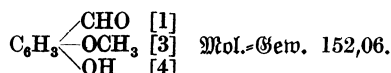
3. die Jodoformreaktion, die das Äthylurethan als Äthylester liefert.

Bei den Reinheitsprüfungen ist zu erwähnen, daß sich der Nachweis des Harnstoffs auf die Schwerlöslichkeit von Harnstoffnitrat in starker Salpetersäure gründet.

**Anwendung.** Das Urethan wirkt wie viele Methanderivate, schlafherzeugend und hat keinen Einfluß auf Gefäß- und Atemzentrum. Die Wirkung als Schlafmittel ist jedoch beim Menschen nicht intensiv genug und das Urethan findet fast nur zur Narkose von Tieren Verwendung.

## Vanillinum — Vanillin.

### Methylprotocatechualdehyd.



Feine, weiße oder schwach gelblich gefärbte Nadeln von vanilleartigem Geruche. Vanillin löst sich in etwa 100 Teilen Wasser von 20°, leichter in heißem Wasser und sehr leicht in Weingeist, Äther, Chloroform sowie in Kali- oder Natronlauge. Vanillin sublimiert ohne Zersetzung.

Schmelzpunkt 81° bis 82°.

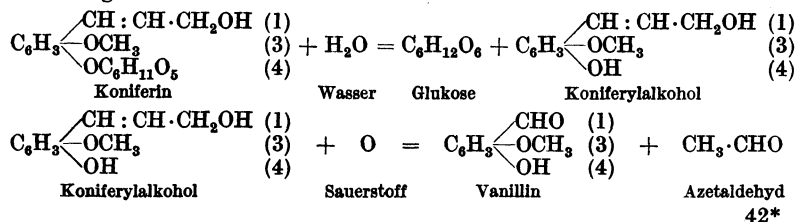
Die wässrige Lösung des Vanillins (1 + 99) rötet Lackmuspapier und wird durch Eisenchlorid-lösung blau gefärbt; beim Erhitzen der Lösung schlägt diese Färbung in Braun um; beim Erkalten scheidet sich dann ein Niederschlag ab. Versetzt man die Lösung von 0,1 g Vanillin und 0,2 g Phloro-glucin in 3 ccm Weingeist mit 3 ccm rauchender Salzsäure, so tritt starke Rotfärbung ein. Die kalt gesättigte wässrige Lösung von Vanillin gibt nach Zusatz von Bleiazetatlösung einen weißen Niederschlag, der in heißem Wasser löslich ist.

0,1 g Vanillin muß sich in 2 ccm Schwefelsäure beim schwachen Erwärmen klar und ohne Rückstand mit hellgelber Farbe lösen (fremde organische Stoffe). Erwärmt man 0,1 g Vanillin mit 5 ccm Kalilauge, gibt darauf einige Tropfen Chloroform hinzu und erwärmt nochmals, so darf sich kein Sponitilgeruch entwickeln (Azetanilid).

0,2 g Vanillin dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

*Neu aufgenommen.*

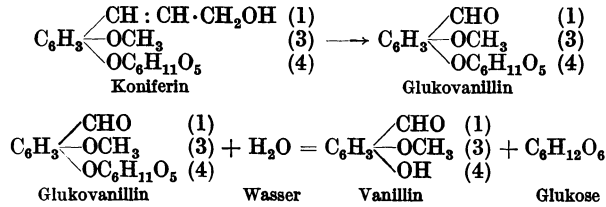
**Vorkommen und Gewinnung.** Vanillin ist in der Natur sehr verbreitet, findet sich aber in den betreffenden Pflanzen fast immer nur in geringer Menge, oft nur spurenweise. Am bekanntesten ist sein Vorkommen in der Vanilleschote, der Frucht von *Vanilla planifolia* Andrews, die etwa 2 Prozent Vanillin enthält. Ihm verdankt die Vanille hauptsächlich, wenn auch nicht allein, ihren charakteristischen Geruch und Geschmack. Das Aroma entwickelt sich allerdings erst durch die der Ernte folgende Behandlung der Schoten (Eintauchen in heißes Wasser sowie Trocknen in der Wärme). Dies rührt daher, daß das Vanillin in der frischen Schote nicht als solches enthalten ist. Man erklärt sich seine Entstehung so, daß ein ursprünglich vorhandenes Glykosid Koniferin durch ein Enzym in Glukose (Traubenzucker) und Koniferylalkohol gespalten wird, der dann unter der Einwirkung einer Oxydase (oxydierend wirkendes Ferment) in Vanillin übergeht:



An der Oberfläche der käuflichen Vanilleschoten scheidet sich das Vanillin häufig in feinen, weißen Kristallnadeln ab.

Vanillin findet sich ferner in den Blüten von *Nigritella suaveolens* und *Spiraea ulmaria*, in Dahlienknollen, in den Spargelsprossen, im Paraguaytee (Maté), im Überwallungsharz von Lärchen, in der *Asa foetida*, im Umbelliferen-Opopanax, in der Benzoe, im Peru- und Tolu balsam u. dgl. mehr. Spuren von Vanillin können auch aus der Holzsubstanz vieler Pflanzen erhalten werden, ebenso ist es in den bei der Zellulosefabrikation abfallenden Sulfitlaugen zu finden.

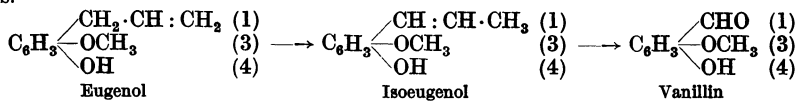
Künstlich kann Vanillin durch Methylierung von Protokatechualdehyd erhalten werden (siehe unten). Fabrikmäßig ist es zuerst aus dem im Kambialsaft der Koniferen enthaltenen Glykosid Koniferin dargestellt worden. Das Koniferin wurde zunächst mit Chromsäure zu Glukovanillin oxydiert und dieses dann durch Säuren oder Emulsin in Vanillin und Glukose (Traubenzucker) gespalten.



Dieses von Tiemann und Haarmann stammende Verfahren hat jetzt nur noch historischen Wert, ist aber insofern von Interesse, als damit überhaupt die Fabrikation künstlicher Riechstoffe begonnen hat.

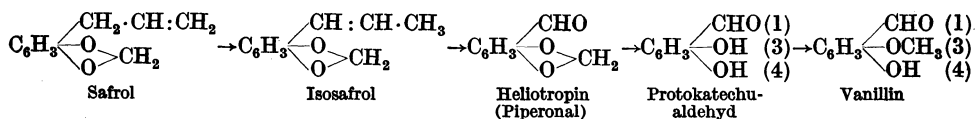
Heutzutage geht man bei der fabrikmäßigen Herstellung des Vanillins entweder vom Eugenol, Safrol oder Guajakol aus.

Die relativ einfachste Darstellung ist die aus Eugenol, das nur oxydiert zu werden braucht. Die Oxydation verläuft glatter und schneller, wenn es vorher — durch Erhitzen mit alkoholischem Kali — in Isoeugenol umgelagert wird. Im Großbetrieb führt man diese Umlagerung stets aus.



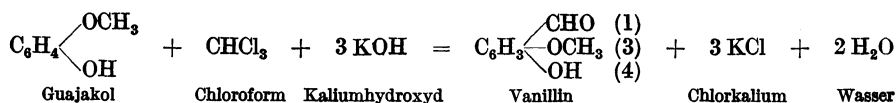
Zweckmäßig ist es außerdem, das freie Hydroxyl in geeigneter Weise, z. B. durch Azetylierung, vor der Oxydationswirkung zu schützen. Das Azetisoeugenol geht dann bei der Oxydation zunächst in Azetvanillin über, das sich leicht in Vanillin und Essigsäure zerlegen läßt. Für die Oxydation selbst existieren eine ganz Reihe von Verfahren, sie erfolgt u. a. mit Chromsäure, Kaliumpermanganat, Superoxyden, Nitrobenzol und vor allem auch mit Ozon.

Der Weg vom Safrol zum Vanillin geht über Heliotropin und Protokatechualdehyd. Safrol (Allyl-brenzkatechin-methylenäther) bildet den hauptsächlichsten und charakteristischen Bestandteil des Sassafrasöls und findet sich außerdem vor allem im Kampferöl, aus dem es für die Zwecke der Technik ausschließlich gewonnen wird. In gleicher Weise wie Eugenol zu Isoeugenol wird es nun zunächst in Isosafrol umgelagert und dieses dann mit Chromsäure oder Ozon zu Heliotropin (Piperonal), einem ebenfalls sehr wichtigen Riechstoff, oxydiert. Das Heliotropin wird weiterhin zu Protokatechualdehyd aufgespalten, was z. B. durch Salzsäure oder Erhitzen mit Bisulfitlösung unter Druck geschehen kann. Vom Protokatechualdehyd gelangt man schließlich zum Vanillin durch Methylieren des in m-Stellung zur Aldehydgruppe befindlichen Hydroxyls. Das Methylieren erfolgt mit Hilfe von Chlor-, Brom- und Jodmethyl, methylschwefelsaurem Kali oder Dimethylsulfat; das zuletzt genannte Verfahren ist das in der Technik gebräuchliche.



Bei der Darstellung des Vanillins aus Guajakol, dem im Buchenholztee vorkommenden Monomethyläther des Brenzkatechins, handelt es sich um die Einführung einer Aldehydgruppe in p-Stellung zur Hydroxylgruppe. Das bekannteste Verfahren, nach dem im Großbetrieb auch

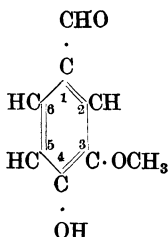
meist gearbeitet wird, besteht darin, daß man das Guajakol mit Chloroform (oder Chloralhydrat) und Alkali behandelt.



Eine andere Methode ist die Kondensation von Guajakol mit Formaldehyd bei Gegenwart von p-Nitrosodimethylanilin, wobei sich eine Verbindung von Vanillin mit p-Aminodimethylanilin bildet, die dann in die Komponenten zerlegt wird.

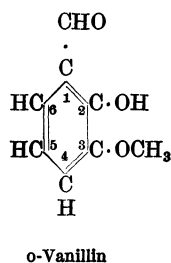
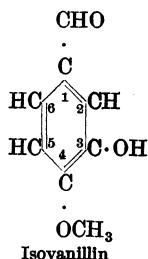
Diese und noch andere Darstellungsweisen von Vanillin, die hier nicht alle aufgeführt werden können, sind zum Teil durch Patente geschützt.

**Konstitution.** Dem Vanillin kommt die nachstehende Formel zu:



Es ist demnach ein 4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd oder mit anderen Worten Protokatechualdehyd-3-methyläther. Hieraus ergibt sich, daß ihm gleichzeitig die Eigenschaften eines Phenols und eines Aldehyds zukommen, so das es also einerseits mit Basen Salze zu bilden vermag, andererseits aber auch mit Natriumbisulfit reagiert. Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff geht es in Vanillinalkohol ( $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , Schmelzpunkt  $115^\circ$ ), durch Oxydation in Vanillinsäure ( $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{COOH}$ , Schmelzpunkt  $207^\circ$ ) über. Der Wasserstoff des Hydroxyls ist durch Säure- und Alkoholradikale ersetzbar. Die dabei entstehenden Verbindungen werden zum Teil zu seiner Identifizierung benutzt, wie z. B. das Acetvanillin ( $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{OCOCH}_3$ , Schmelzpunkt  $77^\circ$ ), das Benzoylvanillin ( $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5$ , Schmelzpunkt  $75^\circ$ ), das Methylvanillin [ $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO} \cdot (\text{OCH}_3)_2$ , Schmelzpunkt  $42^\circ$  bis  $43^\circ$ ] und das Aethylvanillin ( $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , Schmelzpunkt  $64$  bis  $65^\circ$ ). Dem gleichen Zweck dient das durch Umsetzen mit Hydroxylamin entstehende Oxim ( $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ , Schmelzpunkt  $121$  bis  $122^\circ$ ). Bei mSchmelzen des Vanillins mit Kalihydrat entsteht (durch Oxydation der Aldehydgruppe und Abspaltung von Methyl) Protokatechusäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}$ , die man auch neben Chlormethyl erhält, wenn man das Vanillin mit Salzsäure auf  $200^\circ$  erhitzt. Diese Reaktionen haben zur Aufklärung seiner Konstitution geführt.

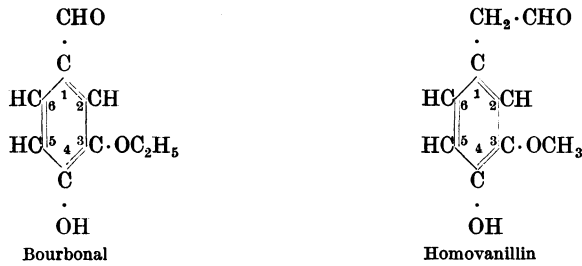
Zwei Isomere des Vanillins, die bei dessen Darstellung aus Saftrol oder Guajakol in einzelnen Fällen als Nebenprodukte auftreten, mögen noch kurz genannt sein, nämlich das Isovanillin und das o-Vanillin.



Isovanillin, 3-Oxy-4-methoxybenzaldehyd, bildet glasglänzende, bei  $116$ — $117^\circ$  schmelzende Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos sind, beim Erwärmen nach Vanille und Anis riechen. Es gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

o-Vanillin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 3-Methoxy-salizylaldehyd, schmilzt bei  $45,5^\circ$  und siedet bei  $265$ — $266^\circ$ . Im Geruch erinnert es gleichzeitig an Vanillin und Salizylaldehyd. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Erwähnenswert sind schließlich noch der unter dem Namen Bourbonal bekannte Äthyläther des Protokatechualdehyds sowie das Homovanillin.



Bourbonal, 4-Oxy-3-äthoxy-benzaldehyd, kristallisiert aus Wasser in Schuppen, die bei etwa 77° schmelzen. Es soll dreimal so stark riechen wie Vanillin, eine Behauptung, über die sich streiten läßt.

Homovanillin, 4-Oxy-3-methoxy-phenylazetaldehyd, hat einen blumigeren, aber schwächeren Geruch als Vanillin und ist auch weniger beständig als dieses. Es bildet prismatische oder blättrige Kristalle vom Schmelzpunkt 50—50,5°.

**Eigenschaften.** Vanillin bildet farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte, zwischen 81° und 82° schmelzende Nadeln, die sich am Licht allmählich bräunen. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt es sich unzersetzt sublimieren. In Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Petroläther ist es leicht löslich, schwerer in Benzol, fast gar nicht in kaltem Petroläther. Von Glycerin und fetten Ölen sind bei Zimmertemperatur zum Lösen etwa 100 T. erforderlich. Ähnlich verhält es sich gegenüber Wasser, das aber in der Siedehitze erhebliche Mengen davon aufnimmt, so daß man es hieraus gut umkristallisieren kann. Die wässrige Lösung des Vanillins reagiert schwach sauer und wird durch Eisenchloridlösung blau gefärbt. Erhitzt man die Lösung, so tritt Bräunung ein und es scheidet sich Dehydrodivanillin ( $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CHO} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{OH}$ )<sub>2</sub> ab. Auf Zusatz von Bleiazetat zu einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Vanillin fällt ein weißer Niederschlag aus, der beim Erwärmen in Lösung geht. Die vom Arzneibuch angegebene Farbreaktion mit Phlorogluzin beruht auf der Bildung von Phlorogluzinvanillin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$ .

Die Isolierung des Vanillins kann u. a. mit Alkali oder Bisulfit erfolgen. Zu seiner quantitativen Bestimmung eignen sich seine Verbindungen mit  $\beta$ -Naphthylhydrazin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  und besonders mit p-Bromphenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ . Man arbeitet mit wässrigen Lösungen und verwendet auf 1 T. Vanillin 2—3 T. des Hydrazins. Die Reaktionsprodukte (Vanillin- $\beta$ -naphthylhydrazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ , bzw. Vanillin-p-bromphenylhydrazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ ) werden nach 5 Stunden in einem Goochtiegel gesammelt, ausgewaschen und bei 90—100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Einer Titration des Vanillins mit Alkali unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator, die auch vorgeschlagen worden ist, steht der Übelstand im Wege, daß sich der Endpunkt der Reaktion nicht scharf feststellen läßt. Ganz genaue Resultate sind daher auf diese Weise nicht zu erhalten.

**Prüfung.** Vanillin wird sehr oft verfälscht. Es sind die verschiedenartigsten Zusätze beobachtet worden, nämlich Azetanilid, Azetisoeugenol, Benzoessäure, Salizylsäure, Kumin, Terpinhydrat, Zucker, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat. Die Angaben des Arzneibuchs dürften aber wohl für die Prüfung genügen, meist werden schon Schmelzpunkt und Löslichkeitsbestimmung ausreichen, um ein verfälschtes Produkt zu erkennen. In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, das Präparat mit der gleichen Menge eines verbürgt reinen Vanillins zu verreiben und dann nochmals den Schmelzpunkt festzustellen; es darf sich dabei keine Veränderung zeigen.

Das Arzneibuch prüft noch besonders auf Azetanilid und anorganische Stoffe. Hinsichtlich der Schwefelsäureprobe ist zu bemerken, daß etwaige organische Verunreinigungen eine Bräunung der Lösung bewirken. Ratsam ist es, das dazu benutzte Gläschen vorher mit konzentrierter Schwefelsäure auszuspülen.

**Anwendung.** Das Vanillin findet nur als Geschmack oder Geruch verbesserndes Mittel Verwendung.



## Vaselinum album — Weißes Vaselin.

Ein aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnenes, gebleichtes Mineralfett. Weißes Vaselin ist eine weiße, höchstens grünlich durchscheinende Masse von gleichmäßiger, weicher Salbenkonsistenz. Es schmilzt beim Erwärmen zu einer klaren, grünlichen, blau fluoreszierenden, geruchlosen Flüssigkeit. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, leicht löslich in Chloroform und in Äther.

Schmelzpunkt 35° bis 45°.

Unter dem Mikroskope dürfen bei etwa 200facher Vergrößerung nur feine, nadelartige, aber keine körnigen oder grob kristallinischen Gebilde zu erkennen sein (Kunstvaselin). Werden 5 g weißes Vaselin mit 20 g siedendem Wasser geschüttelt, so muß die wässrige Flüssigkeit nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung farblos bleiben (Alkalien), dagegen nach darauf folgendem Zusatz von 0,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge gerötet werden (Säuren).

Werden 5 g weißes Vaselin mit einer Mischung von 3 g Natronlauge und 20 ccm Wasser unter Umschwenken zum Sieden erhitzt, so darf die nach dem Erkalten abfiltrierte Flüssigkeit beim Übersättigen mit Salzsäure keine Ausscheidung geben (verseifbare Fette, Harze). Werden 3 g weißes Vaselin mit 6 g Schwefelsäure in einer mit Schwefelsäure gereinigten Schale zusammengerieben, so darf sich das Gemisch innerhalb einer halben Stunde höchstens bräunen, aber nicht schwärzen (fremde organische Stoffe). Werden 10 g weißes Vaselin mit 10 Tropfen Kaliumpermanganatlösung 5 Minuten lang in einer bis zum Schmelzen des Vaselins erwärmten Reibschale gemischt, so darf die Kaliumpermanganatlösung ihre violette Farbe nicht verlieren (fremde organische Stoffe).

*Beschreibung wie Prüfung sind erweitert worden.*

**Darstellung.** Sie geschieht durch weitergehendere Entfärbung des gelben Vaselins (s. d.) mittels Schwefelsäure und des sog. Entfärbungspulvers, das ein Nebenprodukt der Blutlaugensalzfabrikation ist und aus etwa 30—40 Prozent Tierkohle, Kieselsäure und Silikaten, sowie etwas Eisenoxyd besteht. Auch andere Entfärbungsmittel kohleartiger Natur oder Entfärbungserde finden Verwendung.

Über **Chemie, Eigenschaften und Prüfung** vergleiche das bei Vaselinum flavum Gesagte, hier wäre lediglich zu erwähnen, daß die Schwefelsäureprobe auf fremde organische Stoffe beibehalten worden ist. Es ist nicht immer ganz leicht zu entscheiden, ob nur „Bräunung“ oder schon „Schwärzung“ vorliegt, und es kommt erfahrungsgemäß öfters vor, daß sonst einwandfreies Vaselin diese Probe nicht hält. In Zweifelsfällen wird man den Ausfall der Kaliumpermanganatprobe zur Entscheidung heranziehen können, ob das Verhalten bei der Schwefelsäureprobe zur Beanstandung Anlaß gibt oder nicht.

## Vaselinum flavum — Gelbes Vaselin.

Ein aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnenes Mineralfett.

Gelbes Vaselin ist eine gelbe, durchscheinende Masse von gleichmäßiger, weicher Salbenkonsistenz. Es schmilzt beim Erwärmen zu einer klaren, gelben, blau fluoreszierenden, geruchlosen Flüssigkeit. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, leicht löslich in Chloroform und in Äther.

Schmelzpunkt 35° bis 45°.

Unter dem Mikroskope dürfen bei etwa 200facher Vergrößerung nur feine, nadelartige, aber keine körnigen oder grob kristallinischen Gebilde zu erkennen sein (Kunstvaselin). Werden 5 g gelbes Vaselin mit 20 g siedendem Weingeist geschüttelt, so darf der Weingeist nicht gefärbt werden (Teerfarbstoffe) und muß nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung farblos bleiben (Alkalien), dagegen nach darauffolgendem Zusatz von 0,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge gerötet werden (Säuren).

Werden 5 g gelbes Vaselin mit einer Mischung von 3 g Natronlauge und 20 ccm Wasser unter Umschwenken zum Sieden erhitzt, so darf die nach dem Erkalten abfiltrierte Flüssigkeit beim Übersättigen mit Salzsäure keine Ausscheidung geben (verseifbare Fette, Harze). Werden 10 g gelbes Vaselin mit 10 Tropfen Kaliumpermanganatlösung 5 Minuten lang in einer bis zum Schmelzen des Vaselins erwärmten Reibschale gemischt, so darf die Kaliumpermanganatlösung ihre violette Farbe nicht verlieren (fremde organische Stoffe).

*Die Beschreibung wurde etwas geändert, die Prüfung teils erweitert, teils durch Ersatz der Schwefelsäureprobe durch die Permanganatprobe den tatsächlichen Verhältnissen angepaßt.*

**Vorkommen.** Vaseline ist ein Bestandteil des Erdöls und wird in den Petroleumraffinerien gewonnen, besonders in Amerika, von wo aus es zuerst in den Handel gebracht worden ist.

Über **Bildung** lese man die diesbezüglichen Ausführungen unter Benzinum Petrolei (Bd. I, 313) nach.

**Darstellung.** Vaseline ist der bei der Herstellung von Paraffinum liquidum in den Destillationsgefäßen verbleibende Rückstand, wäre also dem Handelsbrauche entsprechend als ein Weichparaffin zu bezeichnen. Anfänglich wurden die Retortenrückstände so lange an der Luft erhitzt, bis sie geruchlos waren, um dann einer Reinigung mit Tierkohle unterzogen zu werden.

Jetzt pflegt man folgendermaßen zu verfahren: Die Rückstände werden erwärmt, dann mit rauchender Schwefelsäure bis ungefähr 160° weiter erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, als noch Schwefeldioxyddämpfe entweichen. Die Verunreinigungen — Harzsubstanzen — lassen sich dann meist als harte Kruste von der grünlich schimmernden, klaren Flüssigkeit abheben. Hierauf wird das flüssige Vaseline mit heißem Wasser unter Zusatz von Alkali gewaschen, um die Säure zu entfernen, und dann über Tierkohle filtriert.

**Chemie.** Vaseline ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge der höchsten Glieder der Kohlenwasserstoffreihe  $C_nH_{2n+2}$  oder auch hochmolekularer hydroaromatischer Verbindungen.

Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen. Vaseline bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine halbweiche, geruch- und geschmacklose Masse, die sich in Blätter und Fäden ausziehen läßt. Je nach der Herkunft fluoresziert es in geschmolzenem Zustande mehr oder weniger stark blau. Manche Sorten besitzen die unangenehme Eigenschaft, für sich allein oder gemischt mit anderen Stoffen in der wärmeren Jahreszeit flüssig zu werden.

Je nach dem Fundort ist das Gemisch der Kohlenwasserstoffe verschieden, insofern auch der Schmelzpunkt. Produkte mit Schmelzpunkten von 35—45° sind vom Arzneibuch zugelassen.

Von Tetrachlorkohlenstoff und Terpentinöl wird es sehr leicht gelöst. Um 1 T. Vaseline zu lösen, sind notwendig: 1 T. Petroläther (0,655), 1 T. Chloroform bei 20°, 0,5 T. Schwefelkohlenstoff, 0,5 T. Benzol, 16 T. Amylalkohol, 7 T. Äther, 100 T. Azeton. In Methylalkohol oder Eisessig ist es kaum löslich.

An und für sich vermag Vaseline nur geringe Mengen Wasser aufzunehmen. Durch Zusatz gewisser Alkohole mit hoher Kohlenstoffzahl (z. B. Wachsalkohole) können aber bis zu 500 Prozent Wasser einverleibt werden.

Erhitzt man Vaseline an der Luft, so nimmt es Sauerstoff auf und gewinnt auch dadurch die Fähigkeit, Wasser in größerer Menge zu binden. Zu diesem Zwecke verfährt man etwa folgendermaßen: Auf gelindem Feuer erhitzt man unter Luftzutritt ungefähr 20 bis 24 Stunden lang auf 180°. Es entweichen flüchtige Bestandteile, während die zurückgebliebene Masse sich dunkel färbt. Auch durch gelindes Kochen mit Chromsäure-, Übermangansäure-, Chlorsäurelösung kann derselbe Zweck erreicht werden. Durch gleichzeitiges Erhitzen und Einleiten von Sauerstoff, z. T. unter Druck, gelingt es, Vaseline teilweise in fettsäureähnliche Stoffe überzuführen.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken: Der Schmelzpunkt ist in ziemlich weiten Grenzen gehalten. Es sind dadurch verschiedene Handelssorten zugelassen. Andererseits ergeben Schmelzpunktbestimmungen auch bei Anwendung derselben Methode leicht Schwankungen.

Um eine Vermischung mit Ung. Paraffini auszuschließen, soll Vaseline unter dem Mikroskop bei 200facher Vergrößerung geprüft werden. Es soll sich dabei weder als körnig noch als grobkristallinisch erweisen. Lediglich feine, nadelförmige Gebilde dürfen sichtbar sein.

Sollte Vaseline mit Fett vermischt sein, so würde sich beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge fettsaures Natron bilden, das in Lösung gehen würde. Durch Ansäuern wird aus der Lösung die Fettsäure abgeschieden.

Durch Schütteln mit siedendem Weingeist läßt sich ein Zusatz von Teerfarbstoffen erkennen, positiver Ausfall dieser Reaktion würde auf ein Kunstvaselin deuten, das aus Vaselineöl und Zeresin bereitet worden ist. Ein solches Produkt würde auch kaum die Permanganatprobe halten.

Alkalien oder Säuren könnten dem Vaseline vom Reinigungsprozeß her noch anhaften, daher läßt das Arzneibuch darauf prüfen. Die Schwefelsäureprobe des D. A. B. 5 ist als zu scharf fortgelassen worden. An ihre Stelle ist die Probe mit Kaliumpermanganat getreten.

## Veratrinum — Veratrin.

Gemisch der beiden isomeren Alkaloide Zevadin und Veratridin ( $C_{32}H_{49}O N$ , Mol.-Gew. 591,4). Weißes, lockeres Pulver oder weiße, amorphe Massen. Beim Verstäuben bewirkt Veratrin heftiges Niesen.

Veratrin löst sich selbst in siedendem Wasser nur wenig; es löst sich in 4 Teilen Weingeist, in 2 Teilen Chloroform und in 10 Teilen Äther. Diese Lösungen bläuen mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier. In verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure löst es sich nahezu klar.

Beim Kochen von 0,01 g Veratrin mit 1 ccm Salzsäure entsteht eine sehr beständig rote Lösung. Wird 0,01 g Veratrin in 1 ccm Schwefelsäure gelöst, so tritt zunächst eine grünlichgelbe Fluoreszenz, darauf allmählich eine starke Rotfärbung auf. Wird ein Gemisch von 0,01 g Veratrin und 0,05 g Zucker mit 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure durchfeuchtet, so tritt anfangs eine grüne, nach einiger Zeit eine blaue Färbung auf.

Wird 0,1 g Veratrin mit 5 ccm Wasser gekocht, so darf das Filtrat nur etwas scharf, aber nicht bitter schmecken und Lackmuspapier nur schwach bläuen (fremde Alkaloide, Alkalifarbat).

0,2 g Veratrin dürfen nach dem Verbrennen feinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,002 g. Größte Tagesgabe 0,005 g.**

*Veratrin wird als ein Gemisch zweier isomerer Alkaloide definiert; hinsichtlich der Anforderungen ist der Artikel nicht verändert.*

**Geschichtliches.** Das Veratrin wurde 1818 von Meißner und unabhängig von diesem von Pelletier und Caventou 1819 aus den Sabadillsamen abgetrennt und von G. Merck, E. Schmidt und Köppen, Wright und Luff und anderen näher untersucht. Insbesondere sind die Arbeiten über Sabadillalkaloide von Freund zu erwähnen.

**Vorkommen.** In den Sabadillsamen, den Samen von *Schoenocaulon officinale* (Schlechtendal) Asa Gray (*Sabadilla officinalis* Br., *Veratrum sabadilla* Retz) sind bisher 4 Alkaloide nachgewiesen worden: das Zevadin  $C_{32}H_{49}NO_9$ , das Veratridin (amorphes Veratrin)  $C_{37}H_{53}NO_{11}$ , das Sabadillin  $C_{34}H_{53}O_8N$ , und das Sabadin  $C_{28}H_{55}O_8N$ . Auch in den Rhizomen von *Veratrum album* ist dieses Alkaloid enthalten. Das sog. Sabadinin, welches auch als Alkaloid des Sabadillsamens genannt wird, ist identisch mit Zevin, dem Spaltungsprodukt des Zevadins.

**Darstellung.** Es gibt eine Anzahl Verfahren zur Gewinnung des Veratrins, von denen die von Merck, Couerbe, Weigelin und E. Schmidt näher beschrieben werden sollen.

1. Nach Merck wird der von den Hülsen befreite zerkleinerte Samen mit salzsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgekocht, die Auskochenungen vereinigt und zur Sirupkonsistenz eingengt. Dieser Sirup wird nun mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag oder eine Trübung entsteht, darauf absetzen lassen und filtriert. Das Filtrat wird mit Kalkmilch im Überschuss versetzt und der entstandene Niederschlag mit siedendem Alkohol ausgezogen. Der Verdampfungsrückstand des alkoholischen Auszugs wird mit Essigsäure aufgenommen und diese Lösung mit Ammoniak gefällt. Das so gewonnene Rohveratrin wird in Äther gelöst und aus der ätherischen Lösung das Veratrin als amorphe Masse erhalten.

2. Nach Couerbe werden die zerkleinerten Samen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und verdunstet. Der Rückstand wird wiederum in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, wobei eine schwarze, klebrige Masse abgetrennt wird. Die dekantierte Flüssigkeit wird mit verdünnter Kalilauge gefällt, der Niederschlag in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und dann in Äther gelöst. Aus der ätherischen Lösung wird das Veratrin gewonnen.

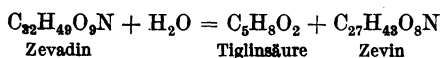
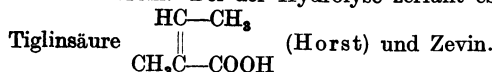
3. Nach Weigelin kocht man die zerkleinerten Sabadillsamen zweimal mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, befreit die Auszüge vom Fett, engt ein, mischt sie mit dem dreifachen Volumen Alkohol, filtriert, destilliert von dem Filtrate den Alkohol ab und fällt den wässrigen Rückstand heiß mit Ammoniak. Den Rückstand löst man wiederholt in schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt jedesmal mit Ammoniak, behandelt mit Äther und reinigt durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen.

4. Nach E. Schmidt zieht man die zerkleinerten Samen nach Zusatz von Ätzkalk wiederholt mit Alkohol aus, destilliert aus den vereinigten Auszügen den Alkohol ab, nimmt den Destillationsrückstand mit Salzsäure auf, trennt durch Abfiltrieren von Harz und Fett und fällt in der Siedehitze das Veratrin mit Ammoniak aus. Das ausgeschiedene Rohveratrin wird in üblicher Weise weiterbehandelt.

Wegen der außerordentlich unangenehmen Erscheinungen, die das Einatmen von Veratrinstaub zur Folge hat, ist die Darstellung des Alkaloids nur im Großbetriebe möglich, bei dem besondere Schutzmaßregeln getroffen werden können.

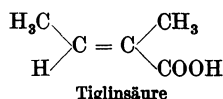
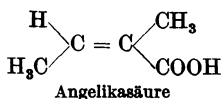
**Chemie.** Das offizielle Veratrin ist kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch von Zevadin und Veratridin. Diese beiden Alkaloide bilden auch den Hauptbestandteil des Sabadillsamens.

Das Zevadin  $C_{32}H_{49}NO_9$  kann man nach E. Schmidt aus dem offiziellen Veratrin dadurch erhalten, daß man dieses in Alkohol löst, Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugebt und diese durch Alkoholzusatz gerade wieder entfernt. Beim langsamen Abdunsten scheiden sich kleine weiße Kristalle ab, die man durch Umkristallisieren reinigt. Das Zevadin bildet farblose, in Wasser fast unlösliche, in Äther leicht, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Nadelchen die, aus Alkohol kristallisiert, 1 Mol. Kristallalkohol enthalten. Durch Schmelzen erhält man es in wasserfreien Kristallen, Schmelzpunkt  $205^\circ$ . Es ist eine tertiäre Base, die weder eine Methoxylgruppe, noch eine Methylimidgruppe enthält. Es ist ungesättigt und addiert 2 und 4 Atome Brom. Bei der Hydrolyse zerfällt es in

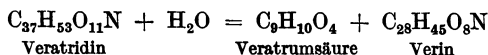


Das Zevin  $C_{27}H_{43}NO_8$  kristallisiert mit  $3\frac{1}{2}$  Molekülen Kristallwasser; es sintert beim Erhitzen zusammen und verwandelt sich in ein durchsichtiges Harz. Die getrocknete Substanz schmilzt bei  $195-200^\circ$ .

Das Zevin ist eine tertiäre Base, die mit Wasserstoffsperoxyd das charakteristisch kristallisierende Zevinoxid  $C_{27}H_{43}NO_9$  bildet, das bei  $275-278^\circ$  schmilzt. Nach Freund enthält das Zevin ein hydriertes, kondensiertes Ringsystem mit einfachen Stickstoffbindungen. Die Anzahl OH-Gruppen ist noch nicht einwandfrei bestimmt. Die bei der Hydrolyse entstehende Tiglinsäure entsteht sekundär aus der zuerst gebildeten Angelikasäure. Die Angelikasäure, welche bei  $45,5^\circ$  schmilzt, stellt die cis-Form dar und verwandelt sich bei längerem Kochen in die Transform, die die Tiglinsäure, welche bei  $64,5^\circ$  schmilzt.



Das Veratridin bleibt in den Mutterlaugen von Zevadin gelöst und kann aus diesen gewonnen werden. Es stellt eine amorphe, bei  $180^\circ$  schmelzende Masse dar, seine Salze sind kristallisierbar. Bei der Hydrolyse soll es in Veratrumssäure und eine neue Base, das Veratrin oder Verin zerfallen (Bosetti).



Dem Zevin sowohl als dem Veratridin kommt die Wirkung des Veratrin zu.

Über das ebenfalls in dem Sabadillsamen enthaltene Sabadillin ist wenig bekannt, es besitzt nach Couerbe die Formel  $C_{21}H_{27}N_2O_7$ , kristallisiert aus Benzol oder Blättchen und ist in Äther unlöslich. Das von Wright und Luff beschriebene Zevadillin, dem sie die Formel  $C_{34}H_{53}NO_8$  geben, ist mit Sabadillin identisch. Das Sabadin  $C_{29}H_{51}NO_8$  kristallisiert aus Äther in kurzen, in Alkohol und Azeton leicht löslichen Nadeln und schmilzt bei  $238-240^\circ$ .

**Eigenschaften des Veratrin.** Den Angaben des Arzneibuches wäre noch hinzuzufügen, daß sich Veratrin auch in Benzol und Amylalkohol ziemlich leicht löst; fast unlöslich ist es in Petroläther. Frisch gefälltes Veratrin ist in Wasser leichter löslich als getrocknetes, und zwar löst es sich leichter in kaltem, als in heißem Wasser. Versetzt man daher die genügend verdünnte Lösung eines Veratrin-salzes mit verdünntem Ammoniak, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag. Erwärmt man dann, so trübt sich die Flüssigkeit durch sich ausscheidendes Veratrin, das sich beim Erkalten nicht wieder löst.

**Identitätsreaktionen.** Die Rotfärbung mit kochender Salzsäure ist für Veratrin sehr charakteristisch; beim Verdünnen mit Wasser verblaßt sie (Trapp). — Die Fluoreszenz der Lösung in Schwefelsäure wird allein durch das Zevadin bedingt, die spätere Rotfärbung, die

auf einer Oxydation beruht, gibt auch das Veratridin. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in Gelb um, beim Eindampfen erscheint die Rotfärbung wieder (Henry).

Die Farbenreaktion mit Zucker und Schwefelsäure ist die sogenannte Weppensche Probe. Durch Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung. Statt des Zuckers kann man auch eine Furfurolösung anwenden, ohne daß diese Modifikation der Probe Vorzüge vor der ursprünglichen Reaktion hätte.

**Prüfung.** An Stelle der Prüfung auf fremde Alkaloide mit Platinchloridlösung, die in die 6. Ausgabe nicht übernommen worden ist, wurde die Reaktion der Auskochung mit Wasser aufgenommen, die gleichzeitig zur Prüfung auf Alkalikarbonat dient, das allerdings auch schon durch den Glührückstand ausgeschaltet wird.

Die Aschebestimmung ist unter dem Abzuge vorzunehmen. Anfangs ist vorsichtig mit kleiner Flamme zu erhitzen, da das Alkaloid schmilzt und sich dann unter Aufschäumen zersetzt.

**Anwendung.** Veratrin wird in der Humanmedizin nur noch (in spirituöser Lösung) äußerlich zu Einreibungen bei Neuralgien gebraucht.

In der Tierheilkunde wird Veratrin (und für die gleichen Indikationen auch Rhizoma Veratri) noch ziemlich viel benutzt; es dient innerlich als Stomachikum und Rumina ns.

## Vinum — Wein.

Das durch alkoholische Gärung aus dem Saft der frischen Weintraube hergestellte Getränk. Wein, auch Dessertwein (Süd-, Süßwein), muß den Bestimmungen des Weingesetzes vom 7. April 1909 und den dazu ergangenen Ausführungsbestimmungen entsprechen.

Die Untersuchung des Weines ist nach der vom Reichsminister des Innern unter dem 9. Dezember 1920 bekanntgegebenen „Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines“ vorzunehmen.

An Stelle des vorgeschriebenen Xeresweins darf zur Herstellung arzneilicher Zubereitungen auch ein anderer Dessertwein verwendet werden, wenn er in Farbe und Geschmack dem Xereswein ähnlich ist.

*Unverändert.*

Es ist nicht angängig, für die Beurteilung von Wein oder der verschiedenen Weinsorten feste Normen oder Grenzzahlen anzugeben, die Beurteilung hat vielmehr unter Berücksichtigung der besonderen Verhältnisse der Lage und des Jahrgangs zu geschehen; reiche Erfahrung ist gerade bei der Weinanalyse eine unbedingte Voraussetzung.

Für die Zwecke des Arzneibuches ist besonders hervorzuheben, daß die darin aufgeführten Arzneiweine nicht als „weinhaltige Getränke“ im Sinne des § 16 des Weingesetzes anzusehen sind, wohl findet aber auf sie der § 15 Anwendung; d. h. zur Herstellung der Arzneiweine muß ein den Anforderungen des Weingesetzes entsprechender Wein verwendet werden, die Verwendung aber z. B. von Glyzerin zur Herstellung von Pepsinwein (als Heilmittel) steht nicht im Gegensatz zum § 16 bzw. der Ausführungsverordnung dazu (zu § 10, 16).

Der Xereswein (richtiger Jeres) oder Sherry, dessen Prototyp aus der Umgegend von Jeres de la Frontera in der spanischen Provinz Cadix stammt, wird auch aus frischen Trauben hergestellt, nur der als Pedro Ximenez bekannte süße Wein wird aus Trauben gewonnen, die 4 bis 5 Wochen lang der Sonne ausgesetzt waren.

Nach den Ausführungsbestimmungen des § 13 des Weingesetzes dürfen ausländische Dessertweine (Süd-Süßweine) auch dann eingeführt werden, wenn ihre Beschaffenheit zwar den Bestimmungen des deutschen Weingesetzes nicht entspricht, wenn sie aber den Anforderungen, die die Gesetzgebung des Ursprungslandes an sie stellt, nachkommt.

So erlaubt in Griechenland die Verordnung betr. den Wein usw. vom 12. Mai 1926 das Gipsen, wenn dadurch der Gehalt an Sulfaten in Wein und Schaumwein, berechnet als Kaliumsulfat, nicht mehr als 2 g oder bei Dessertweinen nicht mehr als 4 g im Liter beträgt.

In Spanien ist nach der Königl. Verordnung betr. den Verkehr mit Wein usw. vom 29. April 1926 der Zusatz von Kalziumsulfat in einer Menge zulässig, daß der behandelte Wein nicht mehr als 2 g Sulfat, als Kalziumsulfat berechnet, im Liter enthält. Ausgenommen sind die trockensten oder süßen Edelweine, für die sich die Sulfatmenge bis zu dem für ihre gute Erhaltung erforderlichen Grade erhöhen kann.

Auch in Italien ist bei den in Betracht kommenden Weinen ein Gehalt über 2 g nicht grundsätzlich verboten, während in Portugal nur 2 g zulässig sind. Das Arzneibuch schreibt für Xereswein (und damit für die an Stelle des Xeresweins erlaubten Dessertweine von ähn-

licher Farbe und ähnlichem Geschmack) keine obere und untere Grenze des Alkoholgehaltes und keine obere Grenze des Extraktgehaltes vor. Es dürfte sich indes empfehlen, möglichst an gewissen Normen festzuhalten, damit die einzelnen Arzneiweine nicht allzu verschieden ausfallen. Die IV. Ausgabe des Arzneibuches hatte vorgeschrieben, daß in 100 ccm dieser Weine nicht weniger als 11 g und nicht mehr als 16 g Alkohol sowie nicht mehr als 8 g Extrakt einschließlich des Zuckers enthalten sein sollen.

Im folgenden sind die für den Verkehr mit Wein geltenden gesetzlichen Bestimmungen abgedruckt; dies sind 1. das Weingesetz, 2. die Bestimmungen zur Ausführung des Weingesetzes, 3. die Weinzollordnung, 4. die Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines. Es ist nicht möglich, auf die Einzelheiten hier näher einzugehen, Interessenten sei der Kommentar zum Weingesetz von Günther und Marschner (Berlin 1910, Carl Heymanns Verlag) empfohlen.

Zum Weingesetz und den Ausführungsbestimmungen finden sich erläuternde Bemerkungen auch in Urban, Apothekengesetze, 6. Aufl. (Berlin 1927, Julius Springer).

### Weingesetz.

Vom 7. April 1909 (R.-G.-Bl. S. 393.)

In der zur Zeit geltenden, durch Nachträge usw. bedingten Fassung.

§ 1. Wein ist das durch alkoholische Gärung aus dem Saft der frischen Weintraube hergestellte Getränk.

§ 2. Es ist gestattet, Wein aus Erzeugnissen verschiedener Herkunft oder Jahre herzustellen (Verschnitt). Dessertwein (Süß-, Süßwein) darf jedoch zum Verschnitten von weißem Weine anderer Art nicht verwendet werden.

§ 3. Dem aus inländischen Trauben gewonnenen Traubenmost oder Weine, bei Herstellung von Rotwein auch der vollen Traubenmaische, darf Zucker, auch in reinem Wasser gelöst, zugesetzt werden, um einem natürlichen Mangel an Zucker beziehungsweise Alkohol oder einem Übermaß an Säure insoweit abzuhelpen, als es der Beschaffenheit des aus Trauben gleicher Art und Herkunft in guten Jahrgängen ohne Zusatz gewonnenen Erzeugnisses entspricht. Der Zusatz an Zuckerwasser darf jedoch in keinem Falle mehr als ein Fünftel der gesamten Flüssigkeit betragen.

Die Zuckering darf nur in der Zeit vom Beginne der Weinlese bis zum 31. Dezember des Jahres vorgenommen werden; sie darf in der Zeit vom 1. Oktober bis 31. Dezember bei ungezuckerten Weinen früherer Jahrgänge nachgeholt werden.

Die Zuckering darf nur innerhalb der am Weinbaue beteiligten Gebiete des Deutschen Reichs vorgenommen werden.

Die Absicht, Traubenmaische, Most oder Wein zu zuckern, ist der zuständigen Behörde anzuzeigen.

Auf die Herstellung von Wein zur Schaumweinbereitung in den Schaumweinfabriken finden die Vorschriften der Abs. 2, 3 keine Anwendung.

In allen Fällen darf zur Weinbereitung nur technisch reiner nicht färbender Rüben-, Rohr-, Invert- oder Stärkezucker verwendet werden.

§ 4. Unbeschadet der Vorschriften des § 3 dürfen Stoffe irgendwelcher Art dem Weine bei der Kellerbehandlung nur insoweit zugesetzt werden, als diese es erfordert. Die Reichsregierung kann mit Zustimmung des Reichsrats bestimmen, welche Stoffe verwendet werden dürfen und Vorschriften über die Verwendung erlassen. Die Kellerbehandlung umfaßt die nach Gewinnung der Trauben auf die Herstellung, Erhaltung und Zurichtung des Weines bis zur Abgabe an den Verbraucher gerichtete Tätigkeit.

Versuche, die mit Genehmigung der zuständigen Behörde angestellt werden, unterliegen diesen Beschränkungen nicht.

§ 5. Es ist verboten, gezuckerten Wein unter einer Bezeichnung feilzuhalten oder zu verkaufen, die auf Reinheit des Weines oder auf besondere Sorgfalt bei der Gewinnung der Trauben deutet; auch ist es verboten, in der Benennung anzugeben oder anzudeuten, daß der Wein Wachstum eines bestimmten Weinbergbesitzers sei.

Wer Wein gewerbsmäßig in Verkehr bringt, ist verpflichtet, dem Abnehmer auf Verlangen vor der Übergabe mitzuteilen, ob der Wein gezuckert ist, und sich beim Erwerbe von Wein die zur Erteilung dieser Auskunft erforderliche Kenntnis zu sichern.

§ 6. Im gewerbsmäßigen Verkehre mit Wein dürfen geographische Bezeichnungen nur zur Kennzeichnung der Herkunft verwendet werden.

Die Vorschriften des § 16 Abs. 2 des Gesetzes zum Schutze der Warenbezeichnungen vom 12. Mai 1894 (Reichs-Gesetzbl. S. 441) und des § 1 Abs. 3 des Gesetzes zur Bekämpfung des un-

lauteren Wettbewerbes vom 27. Mai 1896 (Reichs-Gesetzbl. S. 145) finden auf die Benennung von Wein keine Anwendung. Gestattet bleibt jedoch, die Namen einzelner Gemartungen oder Weinbergslagen, die mehr als einer Gemartung angehören, zu benutzen, um gleichartige und gleichwertige Erzeugnisse benachbarter oder nahegelegener Gemartungen oder Lagen zu bezeichnen.

§ 7. Ein Verschnitt aus Erzeugnissen verschiedener Herkunft darf nur dann nach einem der Anteile allein benannt werden, wenn dieser in der Gesamtmenge überwiegt und die Art bestimmt; dabei findet die Vorschrift des § 6 Abs. 2 Satz 2 Anwendung. Die Angabe einer Weinbergslage ist jedoch, von dem Falle des § 6 Abs. 2 Satz 2 abgesehen, nur dann zulässig, wenn der aus der betreffenden Lage stammende Anteil nicht gezuert ist.

Es ist verboten, in der Benennung anzugeben, oder anzudeuten, daß der Wein Wachstum eines bestimmten Weinbergbesizers sei.

Die Beschränkungen der Bezeichnung treffen nicht den Verschnitt durch Vermischung von Trauben oder Traubenmost mit Trauben oder Traubenmost gleichen Wertes derselben oder einer benachbarten Gemartung und den Erfaß der Abgänge, die sich aus der Pflege des im Fasse lagernden Weines ergeben.

§ 7a. § 6 Abs. 2 Satz 2 und § 7 gelten nicht für die Verwendung von französischen und portugiesischen geographischen Bezeichnungen.

§ 8. Ein Gemisch von Weißwein und Rotwein darf, wenn es als Rotwein in den Verkehr gebracht wird, nur unter einer die Mischung kennzeichnenden Bezeichnung feilgehalten oder verkauft werden.

§ 9. Es ist verboten, Wein nachzumachen.

§ 10. Unter das Verbot des § 9 fällt nicht die Herstellung von dem Weine ähnlichen Getränken aus Frucht säften, Pflanzensäften oder Malzauszügen.

Die Reichsregierung ist ermächtigt, mit Zustimmung des Reichsrats die Verwendung bestimmter Stoffe bei der Herstellung solcher Getränke zu beschränken oder zu untersagen.

Die im Abs. 1 bezeichneten Getränke dürfen im Verkehr als Wein nur in solchen Wortverbindungen bezeichnet werden, welche die Stoffe kennzeichnen, aus denen sie hergestellt sind.

§ 11. Auf die Herstellung von Hausstrunk aus Traubenmaische, Traubenmost, Rückständen der Weinbereitung oder aus getrockneten Weinbeeren finden die Vorschriften des § 2 Satz 2 und der §§ 3, 9 keine Anwendung.

Die Vorschriften des § 4 finden auf die Herstellung von Hausstrunk entsprechende Anwendung.

Wer Wein gewerbsmäßig in Verkehr bringt, ist verpflichtet, der zuständigen Behörde die Herstellung von Hausstrunk unter Angabe der herzustellenden Menge und der zur Verarbeitung bestimmten Stoffe anzuzeigen; die Herstellung kann durch Anordnung der zuständigen Behörde beschränkt oder unter besondere Aufsicht gestellt werden.

Die als Hausstrunk hergestellten Getränke dürfen nur im eigenen Haushalte des Herstellers verwendet oder ohne besonderen Entgelt an die in seinem Betriebe beschäftigten Personen zum eigenen Verbrauch abgegeben werden. Bei Auflösung des Haushaltes oder Aufgabe des Betriebs kann die zuständige Behörde die Veräußerung des etwa vorhandenen Vorrats von Hausstrunk gestatten.

§ 12. Die Vorschriften der §§ 2, 4 bis 9 finden auf Traubenmost, die Vorschriften der §§ 4 bis 9 auf Traubenmaische Anwendung.

§ 13. Getränke, die den Vorschriften der §§ 2, 3, 4, 9, 10 zuwider hergestellt oder behandelt worden sind, ferner Traubenmaische, die einen nach den Bestimmungen des § 3 Abs. 1 oder des § 4 nicht zulässigen Zusatz erhalten hat, dürfen, vorbehaltlich der Bestimmungen des § 15, nicht in den Verkehr gebracht werden. Dies gilt auch für ausländische Erzeugnisse, die den Vorschriften des § 3 Abs. 1 und der §§ 4, 9, 10 nicht entsprechen; die Reichsregierung kann mit Zustimmung des Reichsrats hinsichtlich der Vorschriften des § 4 und des § 10 Abs. 2 Ausnahmen für Getränke und Traubenmaische bewilligen, die den im Ursprungslande geltenden Vorschriften entsprechend hergestellt sind.

Der Reichskanzler kann Ausnahmen von den Verböten des vorstehenden Absatzes zulassen.

§ 14. Die Einfuhr von Getränken, die nach § 13 vom Verkehr ausgeschlossen sind, ferner von Traubenmaische, die einen nach den Bestimmungen des § 3 Abs. 1 oder des § 4 nicht zulässigen Zusatz erhalten hat, ist verboten. Die Reichsregierung erläßt mit Zustimmung des Reichsrats die Vorschriften zur Sicherung der Einhaltung des Verbots, sie ist ermächtigt, die Einfuhr von Traubenmaische, Traubenmost oder Wein zu verbieten, die den am Orte der Herstellung geltenden Vorschriften zuwider hergestellt oder behandelt worden sind.

§ 15. Getränke, die nach § 13 vom Verkehr ausgeschlossen sind, dürfen zur Herstellung von weinhaltigen Getränken, Schaumwein oder Weinbrand nicht verwendet werden. Zu anderen Zwecken darf die Verwendung nur mit Genehmigung der zuständigen Behörde erfolgen.

§ 16. Die Reichsregierung kann mit Zustimmung des Reichsrats die Verwendung bestimmter Stoffe bei der Herstellung von weinhaltigen Getränken, Schaumwein, dem Schaumwein ähnlichen Getränken, Weinbrand und Weinbrandverschnitt beschränken oder untersagen sowie bestimmen, welche Stoffe bei der Herstellung solcher Getränke Verwendung finden dürfen, und Vorschriften über die Verwendung erlassen.

§ 17. Schaumwein, der gewerbsmäßig verkauft oder feilgehalten wird, muß eine Bezeichnung tragen, die das Land erkennbar macht, wo er auf Flaschen gefüllt worden ist; bei Schaumwein, dessen Kohlen säuregehalt ganz oder teilweise auf einem Zusatz fertiger Kohlen säure beruht, muß die Bezeichnung die Herstellungsart ersehen lassen. Dem Schaumwein ähnlichen Getränke müssen eine Bezeichnung tragen, welche erkennen läßt, welche dem Wein ähnlichen Getränke zu ihrer Herstellung verwendet worden sind. Die näheren Vorschriften trifft die Reichsregierung mit Zustimmung des Reichsrats.

Die von der Reichsregierung mit Zustimmung des Reichsrats vorgeschriebenen Bezeichnungen sind auch in die Preislisten und Weinkarten sowie in die sonstigen im geschäftlichen Verkehr üblichen Angebote mit aufzunehmen.

§ 18. Text siehe bei Spiritus e Vino.

§ 19. Wer Trauben zur Weinbereitung, Traubenmaische, Traubenmost oder Wein gewerbsmäßig in Verkehr bringt oder gewerbsmäßig Wein zu Getränken weiter verarbeitet, ist verpflichtet, Bücher zu führen, aus denen zu ersehen ist:

1. welche Weinbergflächen er abgeerntet hat, welche Mengen von Traubenmaische, Traubenmost oder Wein er aus eigenem Gewächse gewonnen oder von anderen bezogen und welche Mengen er an andere abgegeben oder welche Geschäfte über solche Stoffe er vermittelt hat;

2. welche Mengen von Zucker oder von anderen für die Kellerbehandlung des Weines (§ 4) oder zur Herstellung von Hausstrunk (§ 11) bestimmten Stoffen er bezogen und welchen Gebrauch er von diesen Stoffen zum Zuckern (§ 3) oder zur Herstellung von Hausstrunk gemacht hat;

3. welche Mengen der im § 10 bezeichneten dem Weine ähnlichen Getränken er aus eigenem Gewächse gewonnen oder von anderen bezogen und welche Mengen er an andere abgegeben oder welche Geschäfte über solche Stoffe er vermittelt hat.

Die Zeit des Geschäftsabschlusses, die Namen der Lieferanten und, soweit es sich um Abgabe im Fasse oder in Mengen von mehr als einem Hektoliter im einzelnen Falle handelt, auch der Abnehmer, sind in den Büchern einzutragen.

Die Bücher sind nebst den auf die eingetragenen Geschäfte bezüglichen Geschäftspapieren bis zum Ablauf von fünf Jahren nach der letzten Eintragung aufzubewahren.

Die näheren Bestimmungen über die Einrichtung und die Führung der Bücher trifft die Reichsregierung mit Zustimmung des Reichsrats; sie bestimmt, in welcher Weise und innerhalb welcher Frist die bei dem Inkrafttreten dieses Gesetzes vorhandenen Bestände in den Büchern vorzutragen sind.

§ 20. Werden in einem Raume, in dem Wein zum Zwecke des Verkaufs hergestellt oder gelagert wird, in Gefäßen, wie sie zur Herstellung oder Lagerung von Wein verwendet werden, Hausstrunk (§ 11) oder andere Getränke als Wein oder Traubenmost verwahrt, so müssen diese Gefäße mit einer deutlichen Bezeichnung des Inhalts an einer in die Augen fallenden Stelle versehen sein.

Bei Flaschenlagerung genügt die Bezeichnung der Stapel.

Personen, die wegen Verfehlungen gegen dieses Gesetz wiederholt oder zu einer Gefängnisstrafe verurteilt worden sind, kann die Verwahrung anderer Stoffe als Wein oder Traubenmost in solchen Räumen durch die zuständige Polizeibehörde untersagt werden.

§ 21. Die Beobachtung der Vorschriften des dieses Gesetzes ist durch die mit der Handhabung der Nahrungsmittelpolizei betrauten Behörden und Sachverständigen zu überwachen.

Zur Unterstützung dieser Behörden sind für alle Teile des Reichs Sachverständige im Hauptberufe zu bestellen.

§ 22. Die zuständigen Beamten und Sachverständigen (§ 21) sind befugt, außerhalb der Nachtzeit und, falls Tatsachen vorliegen, welche annehmen lassen, daß zur Nachtzeit gearbeitet wird, auch während dieser Zeit, in Räume, in denen Traubenmost, Wein oder dem Weine ähnliche Getränke hergestellt, verarbeitet, feilgehalten oder verpackt werden, und bei gewerbsmäßigem Betrieb auch in die zugehörigen Lager- und Geschäftsräume, ebenso in die Geschäftsräume von Personen, die gewerbsmäßig Geschäfte über Traubenmaische, Traubenmost, Wein, Schaumwein, weinhaltige, dem Weine ähnliche Getränke oder Weinbrand vermitteln, einzutreten, daselbst Besichtigungen vorzunehmen, geschäftliche Aufzeichnungen, Frachtbriefe und Bücher einzusehen, auch nach ihrer Auswahl Proben zum Zwecke der Untersuchung zu fordern oder selbst zu entnehmen.



Über die Probenahme ist eine Empfangsbcheinigung zu erteilen. Ein Teil der Probe ist amtlich verschlossen oder versiegelt zurückzulassen. Auf Verlangen ist für die entnommene Probe eine angemessene Entschädigung zu leisten.

Die Nachtzeit umfasst in dem Zeitraume vom 1. April bis 30. September die Stunden von 9 Uhr abends bis 4 Uhr morgens und in dem Zeitraume vom 1. Oktober bis 31. März die Stunden von 9 Uhr abends bis 6 Uhr morgens.

§ 23. Die Inhaber der im § 22 bezeichneten Räume sowie die von ihnen bestellten Betriebsleiter und Aufsichtspersonen sind verpflichtet, den zuständigen Beamten und Sachverständigen auf Erfordern diese Räume zu bezeichnen, sie bei deren Besichtigung zu begleiten oder durch mit dem Betriebe vertraute Personen begleiten zu lassen und ihnen Auskunft über das Verfahren bei Herstellung der Erzeugnisse, über den Umfang des Betriebs, über die zur Verwendung gelangenden Stoffe, insbesondere auch über deren Menge und Herkunft, zu erteilen sowie die geschäftlichen Aufzeichnungen, Frachtbriefe und Bücher vorzulegen. Personen, die gewerbsmäßig Geschäfte über Traubenmaische, Traubenmost, Wein, Schaumwein, weinhaltige oder dem Weine ähnliche Getränke vermitteln, sind verpflichtet, Auskunft über die von ihnen vermittelten Geschäfte zu erteilen sowie die geschäftlichen Aufzeichnungen und Bücher vorzulegen. Die Erteilung von Auskunft kann jedoch verweigert werden, soweit derjenige, von welchem sie verlangt wird, sich selbst oder einem der im § 52 Nr. 1 bis 3 der Strafprozessordnung bezeichnenden Angehörigen die Gefahr strafgerichtlicher Verfolgung zuziehen würde.

§ 24. Die Sachverständigen sind, vorbehaltlich der Anzeige von Gesetzeswidrigkeiten, verpflichtet, über die Einrichtungen und Geschäftsverhältnisse, welche durch die Aufsicht zu ihrer Kenntnis kommen, Verschwiegenheit zu beobachten und sich der Mitteilung und Verwertung der Geschäfts- oder Betriebsgeheimnisse zu enthalten. Sie sind hierauf zu beeidigen.

§ 25. Der Vollzug des Gesetzes liegt den Landesregierungen ob.

Die Reichsregierung stellt mit Zustimmung des Reichsrats die zur Sicherung der Einheitlichkeit des Vollzugs erforderlichen Grundsätze, insbesondere für die Bestellung von geeigneten Sachverständigen und die Gewährleistung ihrer Unabhängigkeit fest. Sie ist ermächtigt, mit Zustimmung des Reichsrats, Vorschriften für die jährliche Feststellung der Traubenernte sowie über Zeitpunkt, Form und Inhalt der nach § 3 Abs. 4 vorgeschriebenen Anzeige zu erlassen.

Die weiteren erforderlichen Vorschriften zur Sicherung des Vollzugs werden durch die Landeszentralbehörden oder die von diesen ermächtigten Landesbehörden erlassen.

Die Landeszentralbehörden sind außerdem ermächtigt, im Einvernehmen mit dem Reichszentraler die Grenzen der am Weinbaue beteiligten Gebiete zu bestimmen (§ 3 Abs. 3).

Der Reichszentraler hat die Ausführung des Gesetzes zu überwachen und insbesondere auf Gleichmäßigkeit der Handhabung hinzuwirken.

§ 26. Mit Gefängnis bis zu sechs Monaten und mit Geldstrafe oder mit einer dieser Strafen wird bestraft:

1. wer vorsätzlich den Vorschriften des § 2 Satz 2, des § 3 Abs. 1 bis 3, 5, 6, der §§ 4, 9, des § 11 Abs. 4, der §§ 13, 15 oder den gemäß § 12 für die Herstellung und Behandlung von Traubenmost oder Traubenmaische geltenden Vorschriften oder den auf Grund des § 4 Abs. 1 Satz 2, des § 10 Abs. 2, des § 11 Abs. 2 oder des § 16 vom Bundesrat oder von der Reichsregierung erlassenen Vorschriften zuwiderhandelt;

2. wer wissentlich unrichtige Eintragungen in die nach § 19 zu führenden Bücher macht oder die nach Maßgabe des § 23 von ihm geforderte Auskunft wissentlich unrichtig erteilt, desgleichen wer vorsätzlich Bücher oder Geschäftspapiere, welche nach § 19 Abs. 3 aufzubewahren sind, vor Ablauf der dort bestimmten Frist vernichtet oder beiseite schafft;

3. wer Stoffe, deren Verwendung bei der Herstellung, Behandlung oder Verarbeitung von Wein, Schaumwein, Weinbrand, Weinbrandverschnitt, weinhaltigen, weinähnlichen oder schaumweinähnlichen Getränken unzulässig ist, zu diesen Zwecken ankündigt, feilhält, verkauft oder an sich bringt, desgleichen wer einen diesen Zwecken dienenden Verkauf solcher Stoffe vermittelt.

Stellt sich nach den Umständen, insbesondere nach dem Umfange der Verfehlungen oder nach der Beschaffenheit der in Betracht kommenden Stoffe, der Fall als ein schwerer dar, so tritt Gefängnisstrafe bis zu zwei Jahren ein, neben der auf Geldstrafe erkannt werden kann.

Auf die im Abs. 2 vorgesehene Strafe ist auch dann zu erkennen, wenn der Täter zur Zeit der Tat bereits wegen einer der im Abs. 1 mit Strafe bedrohten Handlungen bestraft ist. Diese Bestimmung findet Anwendung, auch wenn die frühere Strafe nur teilweise verbüßt oder ganz oder teilweise erlassen ist, bleibt jedoch ausgeschlossen, wenn seit der Verbüßung oder dem Erlasse der letzten Strafe bis zur Begehung der neuen Straftat drei Jahre verfloßen sind.

In den Fällen des Abs. 1 Nr. 1 wird auch der Versuch bestraft.

§ 27. Mit Geldstrafe oder mit Gefängnis bis zu einem Jahre wird bestraft, wer den Vorschriften des § 24 zuwider Verschwiegenheit nicht beobachtet, oder der Mitteilung oder Wertung von Geschäfts- oder Betriebsgeheimnissen sich nicht enthält.

Die Verfolgung tritt nur auf Antrag des Unternehmers ein.

§ 28. Mit Geldstrafe oder mit Haft bis zu sechs Wochen wird bestraft, wer vorsätzlich oder fahrlässig

1. den Vorschriften des § 5 Abs. 1, des § 7 Abs. 2, des § 8, des § 10 Abs. 3, des § 17 oder des § 18 zuwiderhandelt;

2. den Vorschriften des § 6 oder des § 7 Abs. 1 zuwider bei der Benennung von Wein eine der Herkunft nicht entsprechende geographische Bezeichnung verwendet;

4. außer den Fällen des § 26 Nr. 2 den Vorschriften über die nach § 19 zu führenden Bücher zuwiderhandelt.

§ 29. Der im § 28 bestimmten Strafe unterliegt ferner

1. wer vorsätzlich die nach Maßgabe des § 5 Abs. 2 zu erteilende Auskunft nicht oder unrichtig erteilt;

2. wer vorsätzlich die nach § 3 Abs. 4 und nach § 11 Abs. 3 vorgeschriebenen Anzeigen nicht erstattet oder den auf Grund des § 11 Abs. 3 erlassenen Anordnungen zuwiderhandelt;

3. wer vorsätzlich es unterläßt, an Gefäßen oder Flaschenstapeln die nach § 20 Abs. 1, 2 vorgeschriebenen Bezeichnungen anzubringen oder einem auf Grund des § 20 Abs. 3 ergangenen Verbote zuwiderhandelt;

4. wer vorsätzlich den von den Landeszentralbehörden oder den von diesen ermächtigten Landesbehörden auf Grund des § 25 Abs. 3 erlassenen Vorschriften zuwiderhandelt;

5. wer den Vorschriften der §§ 22, 23 zuwider das Betreten oder die Besichtigung von Räumen, die Begleitung der Beamten oder Sachverständigen bei der Besichtigung der Räume, die Verlegung oder die Durchsicht von Geschäftsbüchern oder -papieren, die Abgabe oder die Entnahme von Proben verweigert, desgleichen wer die von ihm geforderte Auskunft nicht oder aus Fahrlässigkeit unrichtig erteilt;

6. wer eine der im § 26 Abs. 1 Nr. 1 bezeichneten Handlungen aus Fahrlässigkeit begeht.

§ 30. Mit Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Reichsmark oder mit Haft wird bestraft, wer eine der im § 29 Nr. 1 bis 4 bezeichneten Handlungen aus Fahrlässigkeit begeht.

§ 31. In den Fällen des § 26 Abs. 1 Nr. 1 ist neben der Strafe auf Einziehung der Getränke oder Stoffe zu erkennen, welche den dort bezeichneten Vorschriften zuwider hergestellt, eingeführt oder in den Verkehr gebracht worden sind, ohne Unterschied, ob sie dem Verurteilten gehören oder nicht; auch kann die Vernichtung ausgesprochen werden. In den Fällen des § 28 Nr. 1, 2 und des § 29 Nr. 6 kann auf Einziehung oder Vernichtung erkannt werden.

In den Fällen des § 26 Abs. 1 Nr. 3 ist neben der Strafe auf Einziehung oder Vernichtung der Stoffe zu erkennen, die zum Zwecke der Begehung einer nach den Vorschriften dieses Gesetzes strafbaren Handlung bereit gehalten werden.

Die Vorschriften des Abs. 1, 2 finden auch dann Anwendung, wenn die Strafe gemäß § 73 des Strafgesetzbuchs auf Grund eines anderen Gesetzes zu bestimmen ist.

Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 32. Die Vorschriften anderer die Herstellung und den Vertrieb von Wein treffender Gesetze, insbesondere des Gesetzes über den Verkehr mit Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen (Lebensmittelgesetz) vom 5. Juli 1927 (Reichsgesetzbl. I S. 134), des Gesetzes zum Schutze der Warenbezeichnungen vom 12. Mai 1894 (Reichsgesetzbl. S. 441) und des Gesetzes zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbes vom 27. Mai 1896 (Reichsgesetzbl. S. 145) bleiben unberührt, soweit nicht die Vorschriften dieses Gesetzes entgegenstehen. Die Vorschriften der §§ 16, 20, 21 des Gesetzes vom 5. Juli 1927 finden auch bei Strafverfolgungen auf Grund der Vorschriften dieses Gesetzes Anwendung. Durch die Landesregierungen kann jedoch bestimmt werden, daß die auf Grund dieses Gesetzes auferlegten Geldstrafen in erster Linie zur Deckung der Kosten zu verwenden sind, die durch die Bestellung von Sachverständigen auf Grund des § 21 dieses Gesetzes entstehen. Die Verwendung erfolgt in diesem Falle durch die mit dem Vollzuge des Gesetzes betrauten Landeszentralbehörden, durch welche die etwa verbleibenden Überschüsse auf die nach § 21 des Gesetzes vom 5. Juli 1927 in Betracht kommenden Klassen zu verteilen sind.

§ 33. Die Reichsregierung kann mit Zustimmung des Reichsrats im Großherzogtume Luxemburg gewonnene Erzeugnisse des Weinbaues den inländischen gleichstellen, falls dort ein diesem Gesetz entsprechendes Weingesetz erlassen wird.

§ 34. Dieses Gesetz tritt am 1. September 1909 in Kraft.

Mit diesem Zeitpunkte tritt das Gesetz, betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, vom 24. Mai 1901 (Reichs-Gesetzbl. S. 175) außer Kraft.

Der Verkehr mit Getränken, die bei der Verkündung dieses Gesetzes nachweislich bereits hergestellt waren, ist jedoch nach den bisherigen Bestimmungen zu beurteilen.

### **Bekanntmachung der neuen Fassung der Ausführungsbestimmungen zum Weingesetz durch den Reichsminister des Innern.**

Vom 1. Dezember 1925 (Reichs-Gesetzbl. I S. 413).

Auf Grund des Artikels II der Verordnung zur Änderung der Ausführungsbestimmungen zum Weingesetz vom 1. Dezember 1925 (Reichs-Gesetzbl. I S. 412) werden die Bestimmungen zur Ausführung des Weingesetzes in der geltenden Fassung nachstehend bekanntgegeben.

### **Bestimmungen zur Ausführung des Weingesetzes.**

#### Artikel 1 (zu § 3 Abs. 4).

Die Absicht, Traubenmaische, Most oder Wein zu zuckern, ist nach Maßgabe der beigefügten Muster schriftlich anzuzeigen; die zuständige Behörde kann die Eintragung in Listen gestatten, die diesen Mustern nachzubilden und an geeigneten Stellen aufzulegen sind.

Für die neue Ernte ist die Anzeige vor Beginn des Zuckerns nach Muster 1 zu erstatten; dabei braucht die Menge der zu zuckernben Erzeugnisse sowie der Zeitpunkt des Zuckerns für die gesamte Ernte vom 1. September des betreffenden Jahres ab nicht angegeben zu werden. Für Wein früherer Jahrgänge ist jeder einzelne Fall des Zuckerns spätestens eine Woche zuvor nach Muster 2 anzuzeigen.

#### Artikel 2 (zu §§ 4, 11, 12).

Bei der Kellerbehandlung dürfen, unbeschadet der nach § 3 des Gesetzes zulässigen Zuckung der Traubenmaische, dem Traubenmost oder dem Weine Stoffe irgendwelcher Art nur nach Maßgabe der folgenden Bestimmungen zugesetzt werden.

Gestattet ist

#### A. Allgemein:

1. die Verwendung von frischer, gesunder, flüssiger Weinhefe (Drusen) oder von Reihhefe, um die Gärung einzuleiten oder zu fördern; die Reihhefe darf nur in Traubenmost oder Wein gezüchtet sein; dabei darf der Wein mit einer kleinen Menge Zucker versetzt und von Alkohol befreit werden. Der Zusatz der flüssigen Weinhefe darf nicht mehr als 20 Raumteile auf 1000 Raumteile der zu vergärenden Flüssigkeit betragen; doch darf diese Hefemenge zuvor in einem Teile des Mostes oder Weines vermehrt werden; dabei darf der Wein mit einer kleinen Menge Zucker versetzt und von Alkohol befreit werden;

2. die Verwendung von frischer, gesunder, flüssiger Weinhefe (Drusen), um Mängel von Farbe oder Geschmack des Weines zu beseitigen. Der Zusatz darf nicht mehr als 150 Raumteile auf 1000 Raumteile Wein betragen; ein Zusatz von Zucker ist hierbei nicht zulässig;

3. die Entsäuerung mittels reinen, gefällten kohlensauren Kaltes;

4. das Schwefeln mittels folgender Verfahren, sofern hierbei nur kleine Mengen von schwefeliger Säure oder Schwefelsäure in die Flüssigkeit gelangen:

a) Verbrennen von Schwefel oder Schwefelschnitten mit Ausnahme von gewürzhaltigem Schwefel,

b) Verwendung von reiner gasförmiger schwefeliger Säure,

c) Verwendung von Lösungen reiner gasförmiger schwefeliger Säure in destilliertem Wasser, die mindestens 5 Prozent Schwefeldioxyd enthalten,

d) Verwendung von technisch reinem Kaliumpyrosulfit, auch in Tablettenform;

5. die Verwendung von reiner gasförmiger oder verdichteter Kohlensäure oder der bei der Gärung von Wein entstehenden Kohlensäure, sofern hierbei nur kleine Mengen des Gases in den Wein gelangen;

6. die Klärung (Schönung) mittels nachgenannter technisch reiner Stoffe:

a) in Wein gelöster Hausen-, Stör- oder Welsblase,

b) Gelatine,

c) Tannin bei gerbstoffarmem Weine bis zur Höchstmenge von 100 g auf 1000 Liter,

d) Eiweiß,

e) Käsestoff (Kasein), Milch,

f) spanischer Erde,

g) mechanisch wirkender Filterdichtungstoffe (Asbest, Zellulose und dergleichen);

7. die Verwendung von ausgewaschener Holzkohle und gereinigter Knochenkohle;

8. das Behandeln der Korkstopfen und das Auspülen der Aufbewahrungsgefäße mit aus Wein gewonnenem Alkohol oder reinem mindestens 90 Raumprozentige Alkohol enthaltenden Spirit, wobei jedoch der Alkohol nach der Anwendung wieder tunlichst zu entfernen ist; bei dem Versand in Fässern nach tropischen Gegenden auch der Zusatz von solchem Alkohol bis zu 1 Raumteil auf 100 Raumteile Wein zur Haltbarmachung;

9. die Klärung (Schönung) des Weines mittels chemisch reinen Ferrozyankaliums, auch in Verbindung mit den in Nr. 6 unter a bis g genannten Stoffen, sofern der Zusatz so bemessen wird, daß in dem geklärten Weine keine Ferrozyanverbindungen gelöst verbleiben.

B. Bei ausländischem Dessertwein (Süd-, Süßwein):

10. der Zusatz von kleinen Mengen gebrannten Zuckers (Zuckercouleur);

11. der Zusatz von aus Wein gewonnenem Alkohol oder reinem mindestens 90 Raumprozentige Alkohol enthaltenden Spirit bis zu der im Ursprungslande gestatteten Alkoholmenge.

C. Bei der Herstellung von Hausstrunk

(§ 11 des Gesetzes):

12. die Verwendung von Zitronensäure bei der Verarbeitung von getrockneten Weinbeeren außerhalb solcher Betriebe, aus denen Wein gewerbsmäßig in der Verkehr gebracht wird.

Die Landeszentralbehörde kann die Verwendung von Zitronensäure auch bei der Verarbeitung von Rückständen der Weinbereitung und für Betriebe zulassen, aus denen Wein gewerbsmäßig in den Verkehr gebracht wird;

13. der Zusatz von Obstmaische und aus Obst bereiteten Getränken.

Artikel 3 (zu §§ 10, 16).

Die nachbezeichneten Stoffe:

lösliche Aluminiumsalze (Alaun und dergleichen), Ameisensäure, Bariumverbindungen, Benzoesäure, Bor säure, Eisenzyanverbindungen (Blutlaugensalze), jedoch mit Ausnahme von chemisch reinem Ferrozyankalium zur Klärung (Schönung), sofern der Zusatz so bemessen wird, daß in den geklärten Getränken keine Ferrozyanverbindungen gelöst verbleiben, Farbstoffe mit Ausnahme von kleinen Mengen gebrannten Zuckers (Zuckercouleur), Fluorverbindungen, Formaldehyd und solche Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben, Glycerin, Kermesbeeren, Magnesiumverbindungen, Oxalsäure, Salizylsäure, unreiner (freier Amylalkohol enthaltender) Spirit, unreiner Stärkezucker, Stärkesirup, Strontiumverbindungen, Wismutverbindungen, Zimtsäure, Zinksalze, Salze und Verbindungen der vorbezeichneten Säuren sowie der schwefligen Säure (Sulfite und dergleichen), jedoch mit Ausnahme von technisch reinem Kaliumphosphat, auch in Tablettenform, sofern durch seine Verwendung nur kleine Mengen von schwefliger Säure oder Schwefelsäure in die Flüssigkeiten gelangen, dürfen bei der Herstellung der im § 10 des Gesetzes bezeichneten dem Weine ähnlichen Getränke, von weinhaltigen Getränken, deren Bezeichnung die Verwendung von Wein andeutet, oder von Schaumwein nicht verwendet werden.

Bei der Herstellung von dem Weine ähnlichen Getränken aus Malzauszügen ist außerdem die Verwendung von Zucker und Säuren jeder Art, ausgenommen Tannin als Klärmittel, sowie von zuckerhaltigen und säurehaltigen Stoffen untersagt. Nur bei Getränken, die Dessertweinen ähnlich sind und mehr als 10 g Alkohol in 100 ccm Flüssigkeit enthalten, ist der Zusatz von Zucker gestattet; doch darf das Gewicht des Zuckers nicht mehr als das 1,8fache des Malzes betragen. Wasser darf höchstens in dem Verhältnis von 2 Gewichtsteilen Wasser auf 1 Gewichtsteil Malz verwendet werden; soweit der Zusatz von Zucker zugelassen ist, wird das Gewicht des Zuckers dem des Malzes zugerechnet.

Artikel 4 (zu § 13).

Traubenmaische, Traubenmost oder Wein ausländischen Ursprunges, die den Vorschriften des § 4 des Gesetzes nicht entsprechen, werden zum Verkehre zugelassen, wenn sie den für den Verkehr innerhalb des Ursprungslandes geltenden Vorschriften genügen.

Vom Verkehre ausgeschlossen bleiben jedoch:

a) roter Wein, mit Ausnahme von Dessertwein, desgleichen Traubenmost oder Traubenmaische zu rotem Weine, deren Gehalt an Schwefelsäure in 1 Liter Flüssigkeit mehr beträgt als 2 g neutralen schwefelsauren Kaliums entspricht;

b) Traubenmaische, Traubenmost oder Weine, die einen Zusatz von Alkalikarbonaten (Pottasche oder dergleichen), von organischen Säuren oder deren Salzen (Weinsäure, Zitronensäure, Weinstein, neutrales weinsaures Kalium oder dergleichen) oder eines der in den Bestimmungen zu § 10 des Gesetzes genannten Stoffe erhalten haben;

c) Dessertwein, der unter Verwendung von Rosinen oder Zucker hergestellt worden ist.

## Artikel 5 (zu § 14).

Traubenmaische, Traubenmost oder Wein dürfen nur über bestimmte Zollämter eingeführt werden. Die Reichsregierung bezeichnet mit Zustimmung des Reichsrats die Ämter sowie diejenigen Zollstellen, bei welchen die Untersuchung von Traubenmaische, Traubenmost oder Wein stattfinden kann.

Die aus dem Ausland eingehenden Sendungen unterliegen bei der Einfuhr einer amtlichen Untersuchung unter Mitwirkung der Zollbehörden. Die Kosten der Untersuchung einschließlich der Befragung der Proben hat der Verfügungsberechtigte zu tragen.

Die Untersuchung ist staatlichen Fachanstalten oder besonders hierzu verpflichteten geprüften Nahrungsmittelchemikern zu übertragen. Ausnahmsweise kann sie auch anderen Personen übertragen werden, welche genügend Kenntnisse und Erfahrung besitzen.

Das Ergebnis der Untersuchung ist der Zollstelle alsbald schriftlich mitzuteilen. Nur die etwaige Beanstandung ist ausführlich zu begründen.

Soweit die Sendung beanstandet wird, ist sie durch die Zollbehörde von der Einfuhr zurückzuweisen. Dem Verfügungsberechtigten, der unter Angabe des Grundes alsbald zu benachrichtigen ist, steht frei, innerhalb dreier Tage nach Empfang der Nachricht bei der die Zurückweisung verfügenden Zollstelle die Entscheidung einer von der Reichsregierung hierfür zu bezeichnenden höheren Verwaltungsbehörde zu beantragen. Diese Behörde entscheidet endgültig.

Von der Untersuchung befreit sind:

- a) Sendungen im Einzelrohgewichte von nicht mehr als 5 kg;
- b) Wein in Flaschen (Fläschchen), wenn nach den Umständen nicht zu bezweifeln ist, daß er nur als Muster zu dienen bestimmt ist;
- c) Wein in Flaschen (Fläschchen), sofern das Gewicht des in einem Packstück enthaltenen Weines einschließlich seiner unmittelbaren Umschließung nicht mehr als 10 kg beträgt. Ist Wein, von dem mehrere Arten gleichzeitig in einer Sendung eingehen, nachweislich nicht zum gewerbsmäßigen Absatz bestimmt, so dürfen auch bei einem höheren Gewichte diejenigen Weinarten von der Untersuchung freigelassen werden, von denen nicht mehr als  $2\frac{1}{4}$  Liter eingehen.
- d) Mengen von nicht mehr als 10 kg Rohgewicht, die im kleinen Grenzverkehr eingehen,
- e) zur Verpflegung von Reisenden, Fuhrleuten oder Schiffnern während der Reise mitgeführte Mengen;
- f) Erzeugnisse, die als Umzugsgut eingehen und nicht zum gewerbsmäßigen Absatz bestimmt sind;
- g) zur unmittelbaren Durchfuhr bestimmte Sendungen.

Die Untersuchung kann unterbleiben, wenn die Einfuhrfähigkeit einer Sendung durch das Zeugnis einer wissenschaftlichen Anstalt des Ursprungslandes nachgewiesen wird, deren Berechtigung zur Ausstellung solcher Zeugnisse durch die Reichsregierung anerkannt ist.

Auch ohne solches Zeugnis kann ausnahmsweise bei hochwertigem Weine in Flaschen von der Untersuchung abgesehen werden, wenn die Einfuhrfähigkeit auf andere Weise glaubhaft gemacht wird.

Im übrigen wird das Verfahren bei der Einfuhr und der Untersuchung durch die Weinzollordnung geregelt.

## Artikel 6 (zu § 16).

Text siehe bei Spiritus e Vino.

## Artikel 7 (zu § 17)

Schaumwein und ihm ähnliche Getränke, die gewerbsmäßig verkauft oder feilgehalten werden, sind wie folgt zu kennzeichnen:

a) Bei Schaumwein muß das Land, in dem der Wein auf Flaschen gefüllt ist, in der Weise kenntlich gemacht werden, daß auf den Flaschen die Bezeichnung

Deutscher Schaumwein,  
Französischer Schaumwein,  
Luxemburgischer Schaumwein

usw. angebracht wird. An Stelle der Bezeichnung „Schaumwein“ kann auch das Wort „Sekt“ treten.

b) Bei Schaumwein, dessen Kohlen säuregehalt ganz oder teilweise auf einem Zusatz fertiger Kohlen säure beruht, sind der unter a vorgeschriebenen Bezeichnung die Worte

Mit Zusatz von Kohlen säure  
hinzuzufügen.

c) Bei den dem Schaumwein ähnlichen Getränken sind die zur Herstellung verwendeten dem Weine ähnlichen Getränke in der Weise kenntlich zu machen, daß auf den Flaschen in Verbindung mit dem Worte Schaumwein eine die benutzte Fruchtart erkennbar machende Bezeichnung, wie Apfel-Schaumwein, Johannisbeer-Schaumwein, angebracht wird.

An Stelle dieser Bezeichnung können die Worte Frucht-Schaumwein, Obst-Schaumwein, Beeren-Schaumwein treten.

d) Die unter a, b vorgeschriebenen Bezeichnungen müssen in schwarzer Farbe auf weißem Grunde, deutlich und nicht verwischbar auf einem mit der Hauptinschrift zusammenhängenden Streifen in lateinischer Schrift aufgedruckt sein. Die Schriftzeichen auf dem Streifen müssen bei Flaschen, welche einen Raumgehalt von 425 oder mehr Kubikzentimeter haben, mindestens 0,5 cm hoch und so breit sein, daß im Durchschnitte je 10 Buchstaben eine Fläche von mindestens 3,5 cm Länge einnehmen. Die Inschrift darf, falls sie einen Streifen von mehr als 10 cm Länge beanspruchen würde, auf zwei Zeilen verteilt werden. Die Worte „Mit Zusatz von Kohlensäure“ sind stets auf die zweite Zeile zu setzen. Der Streifen, der eine weitere Inschrift nicht tragen darf, ist gegen die Hauptinschrift durch einen mindestens 1 mm breiten Strich deutlich abzugrenzen.

e) Die unter c vorgeschriebene Bezeichnung ist in deutlichen Schriftzeichen von mindestens der unter d angegebenen Größe auf der Hauptinschrift der Flasche oder auf einem mit dieser zusammenhängenden Streifen so anzubringen, daß sie sich von anderen Angaben auf dieser Inschrift (Firma, Sortennamen und dergleichen) sowie von etwa angebrachten Verzierungen deutlich abhebt.

#### Artikel 8 (zu § 18).

Text siehe bei Spiritus e Vino.

#### Artikel 9 (zu § 19).

Wer durch § 19 des Gesetzes verpflichtet ist, Bücher zu führen, hat sich hierbei sowie bei allen mit der Buchführung zusammenhängenden Aufzeichnungen der deutschen Sprache zu bedienen. Die Landeszentralbehörde kann die Verwendung einer anderen Sprache gestatten.

Die Bücher müssen gebunden und Blatt für Blatt oder Seite für Seite mit fortlaufenden Zahlen versehen sein. Die Zahl der Blätter oder Seiten ist vor Beginn des Gebrauchs auf der ersten Seite des Buches anzugeben. Ein Blatt aus dem Buche zu entfernen ist verboten.

An Stellen, die der Regel nach zu beschreiben sind, dürfen keine leeren Zwischenräume gelassen werden. Der ursprüngliche Inhalt einer Eintragung darf nicht mittels Durchstreichens oder auf andere Weise unleserlich gemacht, es darf nichts radiert, auch dürfen solche Veränderungen nicht vorgenommen werden, deren Beschaffenheit es ungewiß läßt, ob sie bei der ursprünglichen Eintragung oder erst später gemacht worden sind.

Die Bücher und Belege sind sorgfältig aufzubewahren und auf Verlangen jederzeit den nach § 21 des Gesetzes zur Kontrolle berechtigten Beamten oder Sachverständigen vorzulegen. Sind die Geschäftsräume von den Kellereien oder sonstigen Lagerräumen getrennt, so sind die Bücher auf Verlangen auch in den zu kontrollierenden Räumen vorzulegen.

Im einzelnen ist den Vorschriften des Gesetzes nach den den Mustern A bis G beigefügten Anweisungen mit folgender Maßgabe zu genügen:

Es haben Buch zu führen:

a) Winzer, die in der Hauptsache eigenes Gewächs in den Verkehr bringen, auch wenn sie nach Erfordernis im Inland gewonnene Trauben oder Traubenmaishe zum Kellern zukaufen, nach Muster A.

Winzer, die im Durchschnitt der Jahre bei einer Ernte mehr als 30000 Liter Traubenmost einlegen, daneben auch nach Muster C oder D, jedoch jedenfalls nach Muster C, wenn sie mehr als 10000 Liter Traubenmost oder Wein einer Ernte zuckern;

b) Schankwirte, die ausschließlich für den eigenen Bedarf oder Ausschank im Inland gewonnene Trauben kellern, auch wenn sie nicht zu den Winzern gehören, sofern die im Durchschnitt der Jahre hergestellte Menge 3000 Liter nicht übersteigt, nach Muster A;

c) Schankwirte, Lebensmittelhändler, Krämer und sonstige Kleinverkäufer, die Traubenmost oder Wein nur in fertigem Zustand beziehen und unverändert wieder abgeben, nach Muster F;

d) Geschäftsvermittler über die von ihnen vermittelten Geschäfte nach Muster E.

Geschäftsvermittler, die für Rechnung ihrer Auftraggeber Traubenmaishe, Traubenmost oder Wein einlegen oder behandeln, haben hierüber in gleicher Weise wie über eigene Geschäfte Buch zu führen;

e) Weinhändler, Winzergenossenschaften oder andere Gesellschaften, auch wenn sie die Erzeugnisse ihrer Mitglieder verwerten, endlich alle übrigen zur Buchführung Verpflichteten, soweit nicht die Vorschriften unter a bis d etwas anderes ergeben, nach Muster B und daneben nach Muster C oder D, jedenfalls jedoch nach Muster C wenn sie Traubenmaishe, Traubenmost oder Wein zuckern;

f) alle zur Buchführung Verpflichteten über den Bezug und die Verwendung von Zucker oder anderen für die Kellerbehandlung des Weines oder zur Herstellung von Hausbrannt bestimmten Stoffen (§ 19 Abs. 1 Nr. 2 des Gesetzes) nach Muster G.

Die bei dem Inkrafttreten des Gesetzes vorhandenen Bestände sind längstens bis zum 1. Oktober 1909 in den Büchern vorzutragen. Mit Rücksicht auf die Vorschrift des § 34 Abs. 3 des Gesetzes ist bei Getränken, soweit sich dies nicht aus dem Eintrag ohne weiteres ergibt, in der Spalte für Bemerkungen anzugeben, wann sie hergestellt sind.

Den zur Buchführung Verpflichteten ist gestattet, nach Bedarf ihrer Betriebe die Bücher auch zu anderen, in dem Vordruck der Muster nicht vorgesehenen geschäftlichen Aufzeichnungen zu benutzen und den Vordruck entsprechend zu ergänzen, soweit es unbeschadet der Übersichtlichkeit geschehen kann.

Für Lager unter Zollverschluss ersetzt die von der Zollbehörde angeordnete und überwachte Buchführung die Buchführung nach Muster B, C, D.

Die Verwendung der Muster A bis G darf außerdem unterbleiben, wenn die vorgeschriebenen Angaben in Büchern anderer Form eingetragen werden, die nach den Grundrissen ordnungsmäßiger Buchführung geführt werden, doch sind die Muster zu verwenden, wenn die von der Landeszentralbehörde hierfür bestimmte Behörde festgestellt hat, daß die geführten Bücher keine genügende Übersicht gewähren. Die Behörde entscheidet hierüber auf Anrufen des Betriebsinhabers oder des nach § 21 Abs. 2 des Gesetzes zur Kontrolle bestellten Sachverständigen endgültig.

Anlage 1.

Muster 1.

Zu § 3 Abs. 4.  
Zuderungsanzeige für Traubenmaische, Most oder Wein neuer Ernte.

Tag der Anzeigerstattung	Des Anzeigepflichtigen		Es soll gezudert werden		Die Räume, in denen gezudert werden soll, befinden sich (Ort, Straße, Hausnummer)
	Zu- und Vorname, Beruf	Wohnort, Wohnung	eigenes Gewächs	fremdes Gewächs	
1	2	3	4	5	6
6. 10. 1909	Nikolaus Schmitz Winzer	Eheim, Hauptstraße 16	ja	—	Eheim, Hauptstraße 16 gez. Nikolaus Schmitz.

Anlage 2.

Muster 2.

Zu § 3 Abs. 4.  
Zuderungsanzeige für Wein früherer Jahre<sup>1)</sup>.

Tag der Anzeigerstattung	Des Anzeigepflichtigen		Es soll gezudert werden		Der Wein ist		Die Zuderung soll erfolgen	
	Zu- und Vorname, Stand, Beruf	Wohnort, Wohnung	Menge	Bezeichnung des Weines nach Jahrgang, Herkunft, Sorte	eigenes Gewächs	fremdes Gewächs	Wann?	Wo? (Ort, Straße, Hausnummer)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
16. 11. 1909	Heinrich Leonhardt, Weinhändler	Colmar i. E., Vogesenstraße 19	5000 l	1908 er Rappoltsweiler Riesling	—	ja	26. 11. 1909	Rufach i. E., Haus Nr. 101 gez. Heinrich Leonhardt.

<sup>1)</sup> Die Zuderung darf nur bei ungezuderten Weinen früherer Jahrgänge nachgeholt werden (§ 3 Abs. 2 des Gesetzes).

Anmerkung. Die in *Kursivschrift* gedruckten Eintragungen stellen Beispiele für die handschriftlich vorzunehmende Ausfüllung der Listen dar.

Muster A.

[Seite 1]

Anlage 3.

Kellerbuch.

Gültig für die Kellerräume zu .....  
Name des Besitzers .....

**Anweisung für die Eintragungen.**

1. Bei der Anlage des Buches sind die vorhandenen Bestände unter „Eingang“ nach Sorten hintereinander einzutragen. Diese Eintragungen sind von den nachfolgenden Eintragungen durch einen Querstich zu trennen.

2. Die Eintragungen sind spätestens 8 Tage nach dem Ein- oder Ausgange zu bewirken, jedoch genügt für den Verbrauch im eigenen Haushalt oder eigenen Ausschank monatliche Ein-

tragung. Wird Wein vom Fasse verzapft, so genügt es, wenn der Ausgang des ganzen Fasses auf den Tag des Anstichs gebucht und der Tag der Leerung in Spalte 16 angegeben wird.

3. In jedem Jahre ist das Buch einmal abzuschließen. Der Abschluß ist unter Angabe des Tages zu unterschreiben.

4. Mit dem Abschlusse des Buches ist eine Bestandsaufnahme zu verbinden. Die Bestände sind wie bei Anlage des Buches als „Eingang“ neu einzutragen.

5. In den Spalten 4, 5, 12 und 14 genügt die Angabe der Menge in runden Zahlen; auch ist es zulässig, die Menge in ortsüblichem Maße (Stück, Halbstück, Fuder, Vogel usw.) anzugeben.

6. Wird Traubenmaische gleich nach der Einlagerung abgepreßt, so genügt in Spalte 4 die Angabe der gewonnenen Mostmenge.

7. Bei jeder Zuckeringung, auch zur Herstellung des Haustrunkes, ist in Spalte 2 einzutragen, ob Zuckervasser oder welche Art trockenen Zuckers zugesetzt wird. Erfolgt die Zuckeringung kurz nach Einlagerung eines Erzeugnisses, so ist sie unmittelbar unter der Eintragung desselben zu buchen und das Erzeugnis in Spalte 8 als „gezuckert“ zu bezeichnen; erfolgt die Zuckeringung erst später, so ist das Erzeugnis zunächst als „ungezuckert“ zu bezeichnen und der Zuckeringvorgang besonders einzutragen. Unter die ursprüngliche Angabe „ungezuckert“ ist alsdann zu setzen „nachträglich gezuckert“.

8. Abgänge an Hefe oder Trub sind als Ausgang zu buchen.

[Seite 2]

Eingang.

Tag des Einganges	Herkunft und Sorte (Erntejahr, Gemarkung, Weinbergslage, Farbe, Bezugsfirma) sowie Tag des Geschäftsabschlusses	Größe der abgerenteten Weinbergflächen (Hektar, Ar)	Menge			Lagerbezeichnung Faß Nr. oder Wein Nr.	Bemerkungen, insbesondere ob Wein, Most oder Maische, gezuckert oder ungezuckert
			Maische, Most, Wein (Biter, Flaschen) Trauben (Kilogr.)	Haustrunk und sonstige weinähnliche Getränke (Biter oder Flaschen)	Zucker (Kilogr.) in Zuckervasser (Biter)		
1	2	3	4	5	6	7	8
1909							
1. 10.	<i>Bestandsaufnahme:</i> 1908er Bodenheimer Spiegelberg, weiß „ Bodenheimer Verschnitt Hölle-Hochberg, weiß 1905er Niersteiner Rehbach, weiß Haustrunk Apfelwein (Hartmann, Frankfurt a. M.)		1000 l 500 l 20 <sup>1</sup> / <sub>1</sub> Fl.	300 l 150 l		Hofkeller 1 2, 3 Hofkeller 4  Straßenkeller 6 Straßenkeller 130	gezuckert  ungezuckert
1. 10.	1909er Bodenheim, Spiegelberg, weiß	75 Ar	2500 l			Hofkeller 9	} gezuckert
1. 10.	Zuckervasser				100 kg in 300 l	„ 9	
5. 10.	„ Bodenheim, Hölle, weiß	68 Ar	2000 l			„ (8) 10	}
5. 10.	Zuckervasser				75 kg in 400 l	„ (8) 10	
5. 10.	„ Bodenheim, Hochberg, weiß, Trauben	15 Ar	600 kg				
10. 10.	Apfelwein (Hartmann, Frankfurt a. M., 3. 10. 09)			500 l			
15. 10.	1909er Bodenheim, Kreuzweg, weiß	16 Ar	} 800 l			Straßenkeller 15	{ ungezuckert nachträgl. gezuckert
	„ Bodenheim, Kieselberg, weiß	15 Ar					
18. 10.	„ Bodenheim, Kapellenweg, weiß	79 Ar	2000 l			Straßenkeller 18	ungezuckert
18. 12.	Weißer Kandiszucker				30 kg	Straßenkeller 15	

Anmerkung. Die in *Kursivschrift* gedruckten Eintragungen stellen Beispiele für die handschriftlich vorzunehmende Ausfüllung des Formulars dar. [Tabelle „Ausgang“ siehe nächste Seite.]



Tag des Ausganges	Herkunft und Sorte (Erntejahr, Gemarkung, Weinberglage, Farbe)	Art des Ausganges (Name und Wohnort des Abnehmers, eigener Verbrauch u. dgl. sowie Tag des Geschäftsabchlusses)	Menge			Bagerbezeichnung Faß Nr. oder Wein Nr.	Bemerkungen, insbesondere ob Wein, Most oder Maische gezuckert oder ungezuckert
			Maische Most, Wein (Liter) Trauben (Kilogramm)	Wein in Flaschen (Zahl)	Haustrunk und sonstige weinähnliche Getränke (Liter oder Flaschen)		
9	10	11	12	13	14	15	16
1909 5. 10.	1908er Bodenheimer Spiegelberg, weiß	Verkauf an Richard Meyer, Münster a. Stein (1. 10. 09)	500 l			Hofkeller 3	gezuckert
6. 10.	1909er Bodenheimer Hochberg, Weiß, Trauben	Verkauf an W. Klinger, Bodenheim (25. 9. 09)	600 kg				
10. 10.	1908er Bodenheimer VerschnittHöller-Hochberg, weiß	Unentgeltlich abgegeben an Kurt Schmitt, Kreuznach	500 l			„ 4	ungezuckert
1. 11.	Haustrunkverbrauch Oktober 1909	Eigener Verbrauch			etwa 60 l	„ 6	
27. 12.	Abgang durch Hefe		50 l			Hofkeller 10	
30. 12.	1908er Bodenheimer Spiegelberg, weiß	In Zapf genommen	100 l			Hofkeller 1	gezuckert geleert 30. 1. 10

Anmerkung. Die in *Kursivschrift* gedruckten Eintragungen stellen Beispiele für die handschriftlich vorzunehmende Ausfüllung des Formulars dar.

Muster B.

Seite 1

Anlage 4.

Kellerbuch.

Gültig für die Kellerräume zu .....

Name des Besitzers .....

**Anweisung für die Eintragungen.**

1. Bei der Anlage des Buches sind die vorhandenen Bestände unter „Eingang“ nach Sorten hintereinander einzutragen, wobei der Inhalt eines jeden Fasses — bei Führung des Buches D jede Weinnummer — und jede Flaschenweinsorte einzeln aufzuführen sind. Die Eintragung der Flaschenweine darf unter der Voraussetzung summarisch erfolgen, daß der Bestand an einzelnen Sorten aus anderen Büchern genau zu ersehen ist.

2. Die Eintragungen sind spätestens 8 Tage nach dem Ein- oder Ausgange zu bewirken, jedoch genügt für den Verbrauch im eigenen Haushalt oder eigenen Ausschank monatliche Eintragung. Wird Wein vom Fasse verzapft, so genügt es, wenn der Ausgang des ganzen Fasses auf den Tag des Anstichs gebucht und der Tag der Leerung in Spalte 25 angegeben wird.

Werden Nebenbücher (Expeditionsbücher usw.) ordnungsmäßig geführt, so genügt es, wenn die Eintragungen in dieses Buch unter Hinweis auf die Nebenbücher spätestens bis zum 10. Tage des auf den Geschäftsvorgang folgenden Monats erfolgen.

3. In jedem Jahre ist das Buch einmal abzuschließen. Der Abschluß ist unter Angabe des Tages zu unterschreiben.

4. Mit dem Abschlusse des Buches ist eine Bestandsaufnahme zu verbinden. Die Bestände sind wie bei Anlage des Buches als „Eingang“ neu einzutragen.

5. Wird Traubenmaische gleich nach der Einlagerung abgepreßt, so genügt in Spalte 5 die Angabe der gewonnenen Mostmenge.

6. Bei jeder Zuckering, auch zur Herstellung des Haustrunkes, ist in Spalte 2 einzutragen, ob Zuckervasser oder welche Art trockenen Zuckers zugesetzt wird. Erfolgt die Zuckering kurz nach Einlagerung eines Erzeugnisses, so ist sie unmittelbar unter der Eintragung desselben zu buchen

und das Erzeugnis in Spalte 8 als „gezudert“ zu bezeichnen; erfolgt die Zudering erst später, so ist das Erzeugnis zunächst als „ungezudert“ zu bezeichnen und der Zuderingvorgang besonders einzutragen. Unter die ursprüngliche Angabe „ungezudert“ ist alsdann zu setzen „nachträglich gezudert“.

7. In den Spalten 12 und 24 sind je nach Benutzung des Buches C oder D entweder die Nummern der Lagerfässer oder die Weinnummern, unter denen die Erzeugnisse geführt werden, einzutragen.

8. Bei Benutzung des Buches D darf an Stelle der Herkunftsanzeige in Spalte 15 die betreffende Weinnummer angegeben werden.

9. Jeder Eingang von gleichem Weine in Flaschen ist mit einer Flaschenlagernummer zu versehen, die in Spalte 12 zu verzeichnen ist. Unter dieser Nummer ist der Wein in ein Flaschenlagerbuch einzutragen. Aus diesem Buche müssen die Ausgänge der einzelnen Sorten ersichtlich sein.

10. Es ist gestattet, die Ausgänge in Flaschen während eines Monats nicht nach Sorten getrennt, sondern summarisch einzutragen. In diesem Falle muß Spalte 25 einen Hinweis auf das Flaschenlager- oder Flaschenverkaufsbuch enthalten, aus welchem die einzelnen Weinorten, die abgegebenen Mengen und bei Abgabe in Mengen von mehr als einem Hektoliter in einzelnen Falle auch die Abnehmer zu ersehen sind.

11. Wird Faßwein auf Flaschen gefüllt, so ist der Wein in Ausgang — die Menge in Litern — zu bringen und die Anzahl der Flaschen als neuer Eingang einzutragen.

12. Abgänge an Hefe oder Trub sind als Ausgang zu buchen.

[Seite 2]

## Eingang

Tag des Ein- ganges	Herkunft und Sorte (Erntejahr, Gemarkung, Weinberäslage, Farbe, Bezugsfirma) sowie Tag des Geschäftsabchlusses	Größe der ab- geernteten Weinbergs- flächen (Hektar, Ar)	Maische (Liter) Trau- ben (Kilo- gramm)	Wein, Maß:			Angabe, ob gezudert oder ungezudert	Fasstrunk (Liter)	Sonstige wein- ähnliche Getränke (Liter) ob Flaschen.	Zuder (Kilo- gramm) Zuder- wasser (Liter)	Lager- bezeich- nung Faß Nr. oder Wein Nr.	Bemerkungen
				in Fässern (Liter)	in Flaschen							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1909												
2. 10.	Nackenheim, Ver- schnitt, versch. La- gen, 1904/1905, weiß (F. Lange, Mainz, 28. 9. 09)			5000 l			gez.					Haus- keller 12
3. 10.	Dienheimer 1908, Verschnitt versch. Lagen, weiß (C. Simon, Dienheim, 27. 9. 09)			1700 l			gez.					Haus- keller 10
3. 10.	Zuckerwasser									300 l		Haus- keller 10
31. 10.	Niersleiner 1909, eigenes Gewächs, Verschnitt versch. Lagen, weiß	62 Ar		1600 l			gez.					Post- keller 18
31. 10.	Zuckerwasser									200 l		Post- keller 18
30. 11.	Flaschenfüllung, Nackenheim, Ver- schnitt versch. La- gen, 1904/1905, weiß (F. Lange, Mainz)				546		gez.					Hof- keller 115
5. 12.	Apfelwein (S. Herz, Frankfurt a. M., 20. 11. 09)								1000 l			Hof- keller 29

[Seite 3]

Ausgang

Tag des Aus- ganges	Herkunft und Sorte (Erntejahr, Gemar- kung, Weinbergs- lage, Farbe)	Art d. Ausganges (Name u. Wohn- ort des Abneh- mers, etg. Ver- brauch, Flaschen- füllung u. dergl.) sowie Tag d. Ge- schäftsabchlusses	Maische (Liter) Trau- ben (Kilo- gramm)	Wein, Most		An- gabe, ob ge- zudert oder unge- zudert	Faustrunk (Liter)	Sonstige wein- ähnliche Getränke (Liter od. Flaschen)	Lager- bezeich- nung Faß Nr. oder Wein Nr.	Bemer- kungen	
				in Fässern (Liter)	in Flaschen 1/1 Fl. 1/2 Fl.						
14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
1909											
30. 11.	<i>Nackenheim, Verschnittversch. Lagen, 1904/05, weiß, (F. Lange, Mainz)</i>	<i>Auf Flaschen gefüllt</i>		410 l						Hauskeller 12	Flaschenlager Nr. 115
2. 12.	<i>Oppenheimer 1907, Verschnitt versch. Lagen, weiß</i>	<i>Versand an H. Werner, Mainz (15. 11. 09)</i>		1000 l						Hauskeller 15	
15. 12.	<i>Dienheimer, Kapellenberg 1907, weiß</i>	<i>desgl. an JuliusKrause, Berlin (1. 12. 09)</i>		8500 l	500					Hauskeller 2	Flaschenlager Nr. 109
15. 12.	<i>Walporzheimer, Kreuzweg 1906, rot</i>	<i>desgl.</i>				180				Hauskeller Flaschenlager 16	

Anmerkung. Die in *Kursivschrift* gedruckten Eintragungen stellen Beispiele für die hand-schriftlich vorzunehmende Ausfüllung des Formulars dar.

Muster C.

[Seite 1]

Anlage 5.

Faßlagerbuch.

Gültig für die Kellerräume zu .....

Name des Besitzers.....

Anweisung für die Eintragungen.

1. Bei der Anlage des Buches ist der Inhalt eines jeden Fasses genau zu bezeichnen und einzutragen (Spalten 1 bis 6).
2. Alle Eintragungen sind spätestens 8 Tage nach dem Ein- oder Ausgange vorzunehmen.
3. Bei ausgedehnten Kellereien ist gestattet, für jede Kellerabteilung ein besonderes Buch anzulegen.
4. Fastrunk, weinähnliche Getränke oder sonstige Flüssigkeiten sind im Faßlagerbuche nicht nachzuweisen.
5. Ist ein Faß völlig geleert worden, so ist ein Strich unter Ein- und Ausgang zu ziehen. Die Eintragungen der neuen Füllung können bei hinreichendem Plaze unterhalb des Trennungsstrichs vorgenommen werden, andernfalls ist eine neue Seite zu verwenden.
6. Enttammt der eingefüllte Wein einem anderen Fasse, so ist in Spalte 2 neben den dort vorgesehenen Eintragungen zu vermerken „aus Faß Nr. . . .“.
7. In Spalte 11 können Hinweise auf die Eintragungen im Kellerbuche (Muster A oder B) vermerkt werden.

Eingang						
Tag des Einganges	Herkunft (Gemarkung, Weinbergslage, Traubensorte, Bezugsfirma)	Jahrgang	Farbe des Weines (weiß, rot oder Schiller)	Angabe, ob gezudert oder nicht gezudert	Menge in Litern	Zuderauß (trocken oder in Wasser gelöst) Kilogramm in Litern
1	2	3	4	5	6	7
3. 10. 09	<i>Niersteiner Kehrweg (v. F. Friedrich, Nierstein)</i>	1908	weiß	gez.	1900	
10. 10. 09	<i>Oppenheimer Falkenberg (desgl.)</i>	1908	desgl.	ungez.	5100	
15. 11. 09	<i>Oppenheimer Verschnitt Hölle und Hinterweg (W. Steg, Oppenheim) Aus Faß Nr. 508</i>	1909	weiß	ungez.	5800	
16. 11. 09	<i>Zuckerwasser</i>					240 kg in 1000 l

Anmerkung. Die in *Kursivschrift* gedruckten Eintragungen stellen Beispiele für die handschriftlich

## Weinlagerbuch.

(Für Bezeichnung der Weine nach Wein-Nummern.)

Gültig für die Kellerräume zu .....

Name des Besitzers .....

## Anweisung für die Eintragungen.

1. Bei der Anlage des Buches sind die Weinbestände nach Nummern einzutragen.
2. Alle Eintragungen sind spätestens 8 Tage nach dem Ein- oder Ausgange vorzunehmen. Werden Nebenbücher (Expeditionsbücher usw.) ordnungsmäßig geführt, so genügt es, wenn die Eintragungen in dieses Buch unter Hinweis auf die Nebenbücher je für einen Monat summarisch, spätestens bis zum 10. Tage des folgenden Monats erfolgen.

Eingang									
Tag des Einganges	Herkunft (Gemarkung, Weinbergslage, Traubensorte, Bezugsfirma)	Jahrgang	Farbe des Weines (weiß, rot od. Schiller)	Angabe, ob gezudert oder nicht gezudert	Gesamt- menge in Litern oder Gebinde- einheiten	Anzahl der Gebinde	Flaschenzahl		Bemerkungen
							1/2 Fl.	1/2 Fl.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18. 3. 09	<i>Bordeaux Pomerol v. Fred Beauvite, Bordeaux (100 Oxhoft)</i>	1905	rot	ungez.	22500 l	100 Oxhoft			Lagerkeller B
30. 5. 09	<i>desgl. Flaschenfüllung</i>	1905	rot	ungez.			1170	573	Flaschenkeller 3, Abt. 13.

Anmerkung. Die in *Kursivschrift* gedruckten Eintragungen stellen Beispiele für die handschriftlich

Nr. 510.  
7000 Liter

[Seite 3]

Ausgang			
Tag des Ausganges	Menge in Litern	Angaben über Versand, Ab- und Umfüllung, Verschnitt, Kellerbehandlung und dergl.	Bemerkungen
8	9	10	11
1. 11. 09	1000	in Versandfässer gefüllt, an R. Hansch, Bingen	Vergl. Buch B Fol. 113
4. 11. 09	800	auf Flaschen gefüllt (600 Flaschen, Lager Nr. 66)	Vergl. Buch B Fol. 114
6. 11. 09	5000	auf Versandfässer gefüllt, an M. Nacken, Mainz	Vergl. Buch B Fol. 116
6. 11. 09	50	umgefüllt in Lagerfaß 61 (zum Auffüllen)	
6. 11. 09	150	Verlust durch Trub, Schwund usw.	
11. 2. 10	6100	abgestochen in Lagerfaß 14	
11. 2. 10	400	abgestochen in Lagerfaß 31	
11. 2. 10	300	Verlust durch Hefe, Schwund usw.	Hefe in Faß 91 gefüllt

vorzunehmende Ausfüllung des Formulars dar.

3. Bei ausgedehnten Kellereien ist gestattet, für jede besondere Kellerabteilung ein besonderes Buch anzulegen.

4. Unter einer Wein-Nummer darf nur der gleiche Wein eingetragen werden, wobei es gleichgültig ist, ob er in einem oder mehreren Gebinden lagert oder ganz oder teilweise auf Flaschen gefüllt ist.

5. Die Gesamtmenge des in mehreren Fässern eingehenden Weines ist in Spalte 6 zu buchen, die Anzahl der einzelnen Fässer in Spalte 7.

6. Werden unter verschiedenen Nummern geführte Weine ihrer ganzen Menge nach oder nur teilweise miteinander verschnitten, so ist der Verschnitt unter einer neuen Nummer zu führen, die einen Hinweis auf die alten Nummern enthalten muß.

7. Bei Flaschenfüllungen ist der Wein — die Menge in Litern — in Ausgang zu bringen und die Flaschenzahl unter Eingang neu einzutragen.

8. In Spalte 10 und 16 können Hinweise auf die Eintragungen im Kellerbuche (Muster A oder B) vermerkt werden.

9. In jedem Jahre ist das Buch einmal abzuschließen. Die vorhandenen Bestände sind unter Eingang vorzutragen.

Nummer 131.  
Pomerol.

[Seite 3]

Ausgang				
Tag des Ausganges	Menge in		Angaben über Versand, Ab- und Umfüllung, Verschnitt, Kellerbehandlung und dergl.	Bemerkungen
	Litern oder Gebindeeinheiten	Flaschen		
11	12	1/1 Fl. 14	1/2 Fl. 13	15
		14	13	16
10. 4. 09	150 l			
30. 5. 09	1125 l			
10. 6. 09	900 l			
13. 6. 09		300		durch Auffüllung verbraucht auf Flaschen gefüllt versandt an E. Schmitz, Posen versandt an R. Körner, Potsdam vgl. Flaschenversandbuch Fol. 116

vorzunehmende Ausfüllung des Formulars dar.

## Buch für Geschäftsvermittler.

Name des Geschäftsinhabers.....

**Anweisung für die Eintragungen.**

1. In das Buch sind nur vermittelte Geschäfte einzutragen.
2. Bei der Anlage des Buches sind die angekauften, aber noch nicht abgelieferten Erzeugnisse in den Spalten 1 bis 9 einzeln einzutragen.
3. Alle Eintragungen haben spätestens 8 Tage nach jedem Geschäftsvorgange zu erfolgen.
4. Jeder Weinkauf ist mit einer besonderen Ankaufnummer zu bezeichnen, die in Spalte 2 und bei Ablieferung der Ware in Spalte 11 einzutragen ist.
5. In jedem Jahre ist das Buch einmal abzuschließen. Die angekauften, aber noch nicht abgelieferten Erzeugnisse sind für das folgende Betriebsjahr in den Spalten 1 bis 9 gesondert mit den früheren Ankaufnummern vorzutragen. Der Abschluß ist unter Angabe des Tages zu unterscheiden.

[Seite 2]

**Ankauf**

Tag des Ankaufs	Ankauf Nr.	Bezeichnung der Ware (Herkunft, Gemarkung, Lage, Jahrgang, Farbe des Weines u. dergl.)	Menge der Trauben, Meische, des Mostes oder Weines				Name und Wohnort des Verkäufers	Name und Wohnort des Käufers
			Ungezudert		Gezudert			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1909 1. 12.	6	1908er Oppenheimer, versch. Lagen, weiß	3600				J. Kirchmer, Oppenheim	R. Kupfer, Mainz
5. 12.	17	1908er Niersteiner versch. Lagen, weiß			50000		K. Gaul, Nierstein	F. Schwalb Cochem

[Seite 3]

**Ablieferung**

Tag der Ablieferung	Ankauf Nr.	Name und Wohnort des Empfängers	Menge der Trauben, Meische, des Mostes oder Weines				Bemerkungen
			Ungezudert		Gezudert		
10	11	12	13	14	15	16	17
1909 15. 12.	16	R. Kupfer, Mainz	3580				
18. 2.	17	F. Kahn, Leipzig im Namen des Käufers			19450		
21. 12.	17	F. Schwalb, Cochem			30215		

Anmerkung. Die in *Kursivschrift* gedruckten Eintragungen stellen Beispiele für die handschriftlich vorzunehmende Ausfüllung des Formulars dar.

**Weinbuch**

für Schankwirte, Lebensmittelhändler, Krämer und sonstige Kleinverkäufer von Wein.

Gültig für die Keller- und Geschäftsräume zu .....

Name des Geschäftsinhabers.....

**Anweisung für die Eintragungen.**

1. Bei der Anlage des Buches sind die vorhandenen Mengen in den Spalten 2 bis 7, nach Sorten gesondert, einzutragen.
2. Bei Abgabe von Wein in Flaschen darf die Gesamtzahl der während eines Monats abgegebenen Flaschen, nach Weinsorten gesondert, summarisch eingetragen werden. Der Eintrag hat spätestens bis zum 10. Tage des folgenden Monats zu erfolgen.

3. Wird Wein vom Faß verzapft, so ist der Ausgang des ganzen Fasses auf den Tag des Anstichs zu buchen und der Tag der Leerung in Spalte 15 anzugeben.

4. Alle übrigen Eintragungen sind spätestens 8 Tage nach dem Ein- oder Ausgange zu bewirken.

5. Wird Faßwein auf Flaschen gefüllt, so ist die Flaschenfüllung in Spalte 11, die Literzahl in Spalte 12 zu vermerken; die Zahl der Flaschen ist unter „Eingang“ zu buchen.

6. Das Buch ist in jedem Jahre einmal abzuschließen. Die vorhandenen Vorräte sind unter „Eingang“, nach Weinorten getrennt, neu einzutragen.

[Seite 2]

Eingang

Tag des Einganges	Bezeichnung der Getränke	Bezugsfirma sowie Tag des Geschäftsabchlusses	Gezuckert oder nicht gezuckert	Menge		Bemerkungen
				Liter	Flaschen 1/1   1/2	
1	2	3	4	5	6   7	8
1909						
9. 11.	Trabener	H. Wagner, Coblenz (1. 11. 09)	gez.			25
„	Zeltlinger		„		25	
„	Brauneberger		„		25	
„	Ober-Emmeler		„		25	
„	Caseler		„		25	
„	Ohligsberger		„		25	
1. 12.	Rüdesheimer	W. Schilling, Mainz, (15. 11. 09)	„	250		
20. 12.	„	Auf Flaschen gefüllt	„		350	
21. 12.	Johannisbeerwein	S. Schröder-Erfurt (11. 12. 09)	„			
22. 12.	Rheinpfälzer	H. Stark, Neustadt a. H. (13. 12. 09)	„	50		

[Seite 3]

Ausgang

Tag des Ausgangs	Bezeichnung der Getränke	Art des Ausgangs (ob verkauft im Ausschank oder im eigenen Haushalt verbraucht, auf Flaschen gefüllt usw.)	Menge		Bemerkungen
			Liter	Flaschen 1/1   1/2	
9	10	11	12	13   14	15
1909					
1. 12.	Trabener Brauneberger Niersteiner	(von H. Wagner, Coblenz)	Verkauft im Laden (Monat November 09)		12
20. 12.	Rüdesheimer (W. Schilling, Mainz)		Auf Flaschen gefüllt	250	
25. 12.	Rheinpfälzer (K. Stark, Neustadt a. H.)		In Zapf genommen	50	
					Geleert 6. 1. 10.

Anmerkung. Die in *Kursivschrift* gedruckten Eintragungen stellen Beispiele für die handschriftlich vorzunehmende Ausfüllung des Formulars dar.

Muster G.

[Seite 1]

Anlage 9.

Kontrollbuch

für die Verwendung von Zucker und anderen Stoffen bei der Zubereitung und weiteren Behandlung von Wein und Hausstrunk.

Name des Geschäftsinhabers: .....

## Anweisung für die Eintragungen.

1. Bei der Anlage des Buches sind die vorhandenen Bestände unter „Eingang“ — jeder Stoff auf einer besonderen Seite — einzutragen.

2. Alle Eintragungen sind spätestens 3 Tage nach dem Tage des Einganges oder Verbrauchs zu bewirken.

3. Die Menge der Stoffe ist in handelsüblicher Weise nach Stückzahl, Maß oder Gewicht einzutragen, die Menge des Zuckers in Kilogramm.

4. In Spalte 6 ist die Verwendung von Zucker und derjenigen Stoffe einzutragen, die zur Bereitung von Haustrunk (§ 11, Abs. 1 des Gesetzes) gedient haben. Es sind — für jeden Tag besonders — Verwendungsart und verwendete Mengen genau anzugeben. Für andere Stoffe bedarf es einer solchen Eintragung nicht. In den Spalten 4 bis 6 sind auch diejenigen Mengen unter Angabe des Empfängers — abzuschreiben, die an andere abgegeben werden.

5. Am 31. Dezember eines jeden Jahres ist das Buch abzuschließen. Die vorhandenen Vorräte sind unter „Eingang“ neu einzutragen. Bei hinreichendem Plaze können die neuen Eintragungen für den gleichen Stoff auf der gleichen Buchseite unterhalb eines Trennungstrichs vorgenommen werden, andernfalls ist eine neue Seite zu wählen.

[Seite 2]

1909/10.Bezeichnung der Zuckerart: *Weißer Kandiszucker.*

Bezeichnung des zur Kellerbehandlung des Weines oder zur Herstellung von Haustrunk bestimmten Stoffes (außer Zucker):

Eingang			Abrechnung der verbrauchten Menge		
Tag des Einganges	Menge	Name und Wohnort des Verkäufers sowie Tag des Geschäftsabschlusses	Tag des Verbrauchs	Menge	Art der Verwendung
1	2	3	4	5	6
1. 9. 09	880 kg	<i>Bestand Kahn &amp; Co., Mainz (1. 9. 09)</i>	2. 10. 09	200 kg	<i>Zur Zuckering von Most desgl.</i>
10. 9. 09	2000 kg		5. 10. 09	250 kg	
			8. 10. 09	90 kg	<i>Zur Haustrunkbereitung Verkauft an W. Marx, Mühlheim</i>
			5. 11. 09	500 kg	
			3. 12. 09	300 kg	<i>Zur Zuckering von Wein desgl.</i>
			13. 12. 09	400 kg	
			<u>1910/1911.</u>		
1. 9. 10	1080 kg	<i>Bestand</i>			

[Seite 3]

1909/10.

Bezeichnung der Zuckerart:

Bezeichnung des zur Kellerbehandlung des Weines oder zur Herstellung von Haustrunk bestimmten Stoffes (außer Zucker): *Weinge'atine.*

Eingang			Abrechnung der verbrauchten Menge		
Tag des Einganges	Menge	Name und Wohnort des Verkäufers sowie Tag des Geschäftsabschlusses	Tag des Verbrauchs	Menge	Art der Verwendung
1	2	3	4	5	6
1. 9. 09	10 kg	<i>Bestand G. Hennig, Neustadt (20. 9. 09)</i>			
1. 10. 09	20 kg				
			<u>1910/1911.</u>		
1. 9. 10	5 kg	<i>Bestand</i>			

Anmerkung. Die in *Kursivschrift* gedruckten Eintragungen stellen Beispiele für die handschriftlich vorzunehmende Ausfüllung des Formulars dar.



**Weinzollordnung.**

Der Bundesrat hat in seiner Sitzung vom 15. Juli d. J. beschlossen, der nachstehend abgedruckten Weinzollordnung mit Wirkung von 1. September 1909 ab und mit der Maßgabe die Zustimmung zu erteilen, daß von diesem Zeitpunkt ab die Verschnittwein-Zollordnung und die Bestimmungen über die Überwachung des zur Kognakbereitung bestimmten Weines — Teil III Nr. 26 und 27 der Anleitung für die Zollabfertigung — außer Kraft treten.

Berlin, den 17. Juli 1909.

Der Reichskanzler.  
In Vertretung: Wermuth.

Der Bundesrat hat in seiner Sitzung vom 29. Juni 1910 beschlossen, den nachstehend aufgeführten Änderungen und Ergänzungen der Weinzollordnung mit der Maßgabe die Zustimmung zu erteilen, daß die neuen Bestimmungen am 1. September 1910 in Wirksamkeit treten.

Berlin, den 20. Juli 1910.

Der Reichskanzler.  
Im Auftrage: Kühn.

Der Bundesrat hat in seiner Sitzung vom 5. April 1911 die aus der Anlage ersichtlichen Änderungen der Brennereiordnung, der Weinzollordnung und des Warenverzeichnisses zum Zolllarif mit der Maßgabe genehmigt, daß die Änderungen vorbehaltlich der für den Übergang vorgesehenen Erleichterungen am 1. Mai 1911 in Kraft treten.

Berlin, den 15. April 1911.

Der Reichskanzler.  
Im Auftrage: Kühn.

Die Weinzollordnung hat danach folgenden Wortlaut:

**Abchnitt I.****Vorschriften über die Mitwirkung der Zollbehörden bei der Untersuchung vom Wein, Traubenmost und Traubenmaische auf die Einfuhrfähigkeit.****§ 1. Einlaßstellen.**

(1) Die Einfuhr von Wein, Traubenmost und Traubenmaische darf nur über die Zollstellen der vom Bundesrate bestimmten Orte erfolgen. Befinden sich an einem Orte mehrere Zollstellen, so bestimmt die oberste Landesfinanzbehörde, welche von diesen Zollstellen die Befugnisse ausüben.

(2) Die Einfuhrbeschränkung des Abs. 1 findet keine Anwendung auf die Fälle des § 4 Abs. 1 und der §§ 14 und 16.

**§ 2. Untersuchungsstellen.**

(1) Wein, Traubenmost und Traubenmaische, die in das Zollinland eingeführt werden, unterliegen einer amtlichen Untersuchung auf ihre Einfuhrfähigkeit unter Mitwirkung der Zollbehörden, auf deren Zuständigkeit der § 1 Abs. 1 entsprechende Anwendung findet.

(2) Die Untersuchung erfolgt durch die staatlichen Fachanstalten oder besonders verpflichteten Sachverständigen, die von den Landesbehörden hierfür bestellt sind.

**§ 3. Kosten der Untersuchung.**

Die Kosten der Untersuchung einschließlich der Versendung der Proben sind von dem Verfügungsberechtigten zu tragen. Für eine Untersuchung, welche gemäß Anlage 1 unter B I 5 lediglich zu dem Zwecke ausgeführt wird, in Zweifelsfällen die Gleichartigkeit einer Sendung im Sinne des § 6 Abs. 1 und der Anlage 1 unter A festzustellen, sind keine Gebühren zu entrichten, falls durch die Untersuchung der Zweifel an der Gleichartigkeit der Sendung nicht bestätigt wird.

**§ 4. Befreiungen von der Untersuchung.**

(1) Von der Untersuchung befreit sind:

1. Sendungen im Einzelrohgewichte von nicht mehr als 5 kg;
2. Wein in Flaschen (Fläschchen), wenn nach den Umständen nicht zu bezweifeln ist, daß er nur als Muster zu dienen bestimmt ist;
3. Wein in Flaschen (Fläschchen), sofern das Gewicht des in einem Packstück enthaltenen Weines einschließlich seiner unmittelbaren Umschließung nicht mehr als 10 kg beträgt. Ist Wein, von dem mehrere Arten gleichzeitig in einer Sendung eingehen, nachweislich nicht zum gewerbsmäßigen

Abfaß bestimmt, so dürfen auch bei einem höheren Gewichte diejenigen Weinarten von der Untersuchung freigelassen werden, von denen nicht mehr als  $2\frac{1}{4}$  Liter eingehen.

4. Mengen von nicht mehr als 10 kg Rohgewicht, die im kleinen Grenzverkehr eingehen;

5. Erzeugnisse, die aus Zollausschlüssen eingehen, wenn nachgewiesen wird, daß ihre Einfuhrfähigkeit bereits dort amtlich festgestellt ist;

6. zur Verpflegung von Reisenden, Fuhrleuten oder Schiffern während der Reise mitgeführte Mengen;

7. Erzeugnisse, die als Umzugsgut eingehen und nicht zum gewerbsmäßigen Abfaße bestimmt sind;

8. zur unmittelbaren Durchfuhr bestimmte Sendungen.

(2) Die unmittelbare Durchfuhr, welche im Zollpapier ausdrücklich zu beantragen ist, hat, soweit nicht § 54 des Vereinszollgesetzes und § 18 der Postzollordnung Anwendung finden, auf Begleitschein I oder Begleitzettel und unter zollamtlichen Verschluss, und zwar nach Möglichkeit unter Raumverschluss, zu erfolgen. An Stelle des Verschlusses kann zollamtliche Begleitung treten. Die über derartige Sendungen ausgestellten Begleitscheine oder Begleitzettel erhalten am oberen Rande der ersten Seite den mit Buntstift oder durch Stempelabdruck zu bewirkenden Vermerk „Weinuntersuchung“. In die über diese Begleitscheine oder Begleitzettel geführten Register ist an geeigneter Stelle derselbe Vermerk aufzunehmen.

(3) Bei hochwertigen Weinen in Flaschen kann die Untersuchung, auch abgesehen von dem Falle des § 8, durch die zuständige Zollstelle erlassen werden.

§ 5. Wahl der Untersuchungsstelle durch den Verfügungsberechtigten.

(1) Bei der Einfuhr untersuchungspflichtiger Sendungen hat der Verfügungsberechtigte die Wahl, ob er die Untersuchung beim Eingangsamte, sofern dasselbe zuständig ist, oder bei einem anderen zuständigen Amte vornehmen lassen will.

(2) Er hat beim Eingange der Zollstelle schriftlich anzumelden, welchem Amte er die Herbeiführung der Untersuchung zu übertragen wünscht. Wenn nach den zollrechtlichen Bestimmungen eine schriftliche Warendeclaration zu erfolgen hat, so ist die Anmeldung in dieser zu bewirken.

(3) Erfolgt die Anmeldung nicht innerhalb einer von dem Eingangsamte ein für allemal anzuordnenden Frist, und wird nicht die Wiederausfuhr der Sendung oder ihre Aufnahme in die öffentliche Niederlage oder ein Privatlager unter amtlichen Mitverschlusse beantragt, so ist die Untersuchung bei dem Eingangsamte oder, falls dieses nicht zuständig ist, bei einer benachbarten, von dem Amte zu bestimmenden zuständigen Zollstelle von Amts wegen vorzunehmen.

§ 6. Untersuchung beim Eingangsamte.

(1) Findet die Untersuchung beim Eingangsamte statt, so hat der Verfügungsberechtigte in der Anmeldung (§ 5 Abs. 2) das Erzeugungsland der Sendung zu erklären und die Begleitpapiere, insbesondere die Rechnungen, vorzulegen. Das Amt hat eine Prüfung der Sendung auf Zahl und Inhalt der Kesselwagen oder Packstücke vorzunehmen. Hierbei ist nach Maßgabe der Vorschriften in Anlage 1 unter A festzustellen, inwieweit der Inhalt der zur Sendung gehörigen Kesselwagen oder Packstücke als gleichartig angesehen werden kann. Legt der Verfügungsberechtigte Begleitpapiere oder sonstige Schriftstücke, die über die Gleichartigkeit ausreichenden Aufschluß geben, nicht vor, so ist die Sendung von der Einfuhr zurückzuweisen; jedoch ist auf Antrag des Verfügungsberechtigten die Sendung zur chemischen Untersuchung des Inhalts eines jeden Packstücks und, soweit das Ergebnis der Untersuchung nicht entgegensteht, zur Einfuhr zuzulassen.

(2) Von jeder Sendung sind für die Untersuchung Proben zu entnehmen. Die Entnahme und weitere Behandlung der Proben hat nach der in der Anlage 1 enthaltenen Anweisung unter B zu erfolgen.

3.) Die Prüfung der Sendung und die Entnahme der Proben findet an ordentlicher Amtsstelle statt. Sie kann auf Antrag mit Genehmigung des Amtsvorstandes auch an anderen Orten als der ordentlichen Amtsstelle erfolgen, sofern an diesen Orten Räume zur Verfügung stehen, in denen die Sendung bis zur Beendigung der Untersuchung in der im Abs. 4 vorgeschriebenen Weise aufbewahrt werden kann.

(4) Bis zur Beendigung der Untersuchung ist die Sendung derart unter amtlicher Aufsicht oder unter amtlichem Verschluss aufzubewahren, daß eine Vertauschung oder Veränderung des Inhalts der einzelnen Kesselwagen oder Packstücke ausgeschlossen ist.

§ 7.

(1) Bei der Untersuchung von Wein, Traubenmost und Traubenmaische ist nach den Bestimmungen der Anlage 2 zu verfahren.

(2) Das Ergebnis der Untersuchung ist der Zollstelle alsbald schriftlich mitzuteilen. Nur die etwaige Beanstandung ist ausführlich zu begründen.

(3) Hat die Untersuchung zu keiner Beanstandung geführt, so ist die ganze Sendung zur Einfuhr zuzulassen. Im Falle der Beanstandung ist die Sendung, unbeschadet der weitergehenden, auf Grund der strafrechtlichen Bestimmungen des Vereinszollgesetzes anzuordnenden Maßregeln, nach den Vorschriften in den §§ 10, 11 zu behandeln.

(4) Auf Ersuchen der Zollstelle sind roter Wein und Most von Trauben zu solchen Weine auch daraufhin zu untersuchen, daß sie einen Zuckersatz nicht erhalten haben (§ 22 Abs. 1).

#### § 8. Anerkennung ausländischer Untersuchungszeugnisse.

(1) Wein, Traubenmost und Traubenmaische italienischer und österreichischer oder ungarischer Erzeugung sind regelmäßig ohne Untersuchung zur Einfuhr zuzulassen, wenn die Sendung von einem Zeugnis über die Einfuhrfähigkeit des Erzeugnisses begleitet ist, welches von einer der hierzu bestimmten wissenschaftlichen Anstalten des Erzeugungslandes ausgestellt ist und nachweist, daß die Untersuchung unter Beobachtung der Vorschriften vorgenommen worden ist, die hierüber im Erzeugungsland im Einvernehmen mit der Reichsverwaltung erlassen sind, und wenn sich nicht besondere Zweifel an der Richtigkeit des Zeugnisses aus der Beschaffenheit des Erzeugnisses nach Farbe, Geruch, Geschmack oder aus anderen außergewöhnlichen Wahrnehmungen im einzelnen Falle ergeben.

(2) Das Zeugnis muß ersehen lassen:

- a) Gewicht, Zeichen und Nummer jedes einzelnen Kesselwagens oder Packstücks;
- b) die Art (Wein, Traubenmost, Traubenmaische) und Farbe des Erzeugnisses;
- c) die Herkunft des Erzeugnisses (Gemarkung, Jahrgang usw.) und seine Bezeichnung;
- d) bei rotem Weine sowie bei Traubenmost und Traubenmaische zu solchem Weine, ob ein Querschnitt mit weißem Traubenmost oder weißer Traubenmaische vorliegt;
- e) ob das Zeugnis einen Zuckersatz erhalten hat.

Der Untersuchungsbesund muß erkennen lassen:

- a) daß das Zeugnis den für den Verkehr im Erzeugungslande geltenden gesetzlichen Vorschriften entspricht;
- b) daß es nicht nach den vom Bundesrate zu § 13 des Weingesetzes vom 7. April 1909 (Reichsgesetzbl. S. 393) erlassenen Ausführungsbestimmungen vom Verkehr ausgeschlossen ist;
- c) daß Proben aus jedem Kesselwagen oder Packstück entweder für sich oder nach Bildung einer Durchschnittsprobe (Mischprobe) untersucht worden sind. In letzterem Falle bedarf es der weiteren Bescheinigung, daß in allen Packstücken, aus deren Inhalt die Durchschnittsprobe (Mischprobe) gebildet wurde, ein gleichartiges Erzeugnis enthalten war.

Schließlich muß das Zeugnis einen Vermerk darüber enthalten, daß jeder Kesselwagen oder jedes Packstück unmittelbar nach der Probeentnahme mit einem die spätere Vertauschung oder Verfälschung des Inhalts ausschließenden Verschlusse versehen worden ist.

(3) In der Regel soll das Zeugnis einschließlich der im Falle seiner Ausfertigung in fremder Sprache ihm beizulegenden oder beizudruckenden deutschen Übersetzung von der zuständigen Kaiserlichen Konsularbehörde beglaubigt sein. Bei Zeugnissen, welche unter Benutzung eines mit der Regierung des Ursprungslandes besonders vereinbarten, sowohl in der fremden wie in deutscher Sprache abgefaßten Wortdrucks ausgestellt sind, ist jedoch eine besondere Beglaubigung der Richtigkeit der Übersetzung nicht erforderlich. Außerdem kann bei Zeugnissen, die neben der Unterschrift mit dem Amtssiegel des Ausstellers oder der Anstalt versehen sind, über das Fehlen der konsularischen Beglaubigung der Unterschrift hinweggesehen werden, wenn die Abfertigungsstelle zur Prüfung der Unterschrift auf Grund der ihr amtlich mitgeteilten Nachbildung ermächtigt ist und die durch einen Oberbeamten auszuführende Vergleichung keinen Anlaß zu Bedenken bietet.

(4) Liegen besondere Gründe zum Zweifel an der Richtigkeit des Zeugnisses vor, so hat die Zollstelle eine Nachuntersuchung desjenigen Teiles der Sendung, deren Inhalt ihr Anlaß zu Bedenken gibt, durch eine der im § 2 Abs. 2 bezeichneten Anstalten oder Personen herbeizuführen. Die Kosten der Nachuntersuchung einschließlich der Verendung der Proben hat der Verfügungsberechtigte zu tragen, sofern die Untersuchung zu seinen Ungunsten ausfällt.

(5) Ist der amtliche Verschluss an den vorgeführten Kesselwagen oder Packstücken verletzt, so kann von einer nochmaligen Untersuchung Abstand genommen werden, sofern nach der Erzeugung der Zollstelle aus den Umständen hervorgeht, daß die Verschlussverletzung auf Zufall beruht und eine Veränderung des Inhalts nicht stattgefunden hat.

(6) Auf Erzeugnisse anderer Länder sind die vorstehenden Vorschriften insoweit anwendbar, als die Zollstellen hierzu durch ausdrückliche Anweisung unter Befanntgabe der zur Ausstellung der Untersuchungszeugnisse befugten Anstalten ermächtigt werden.

### § 9. Weitere Abfertigung der zur Einfuhr zugelassenen Sendungen.

(1) Die auf Grund der Untersuchung im Inland oder auf Grund ausländischer Zeugnisse zur Einfuhr zugelassenen Sendungen können zollamtlich weiterbehandelt werden.

(2) Die Mitteilungen über das Untersuchungsergebnis sowie die ausländischen Zeugnisse sind, erforderlichenfalls in amtlich beglaubigten Abschriften oder Auszügen, den über die Sendung vorhandenen Zollpapieren anzustempeln oder als Belege zu den Zollregistern zu nehmen.

### § 10. Verfahren bei Beanstandungen.

(1) Soweit die Sendung beanstandet wird, ist sie durch die Zollstelle von der Einfuhr zurückzuweisen. Dem Verfügungsberechtigten, der von der Zurückweisung unter Angabe des Grundes alsbald zu benachrichtigen ist, steht frei, innerhalb dreier Tage nach Empfang dieser Benachrichtigung bei der die Zurückweisung verfügenden Zollstelle die Entscheidung der von der Landeszentralbehörde bezeichneten höheren Verwaltungsbehörde zu beantragen. Diese Behörde entscheidet endgültig.

(2) Wird eine Probe aus Packtüden mit gleichartigem Inhalte beanstandet, so sind auch die nicht untersuchten Teile der Sendung von der Einfuhr zurückzuweisen, sofern nicht der Verfügungsberechtigte innerhalb der im Abs. 1 bezeichneten Frist ihre Untersuchung beantragt. Diese Untersuchung hat sich auf jedes einzelne Packstück zu erstrecken, kann aber nach dem Ermessen des untersuchenden Sachverständigen auf den Beanstandungsgrund beschränkt bleiben.

### § 11.

Von der Einfuhr zurückgewiesene oder freiwillig zurückgezogene Erzeugnisse sind unter zollamtlicher Überwachung in das Zollaussland zurückzuschaffen. An Stelle der Wiederausfuhr hat die Vernichtung unter zollamtlicher Aufsicht zu erfolgen, wenn der Verfügungsberechtigte mit der Vernichtung einverstanden ist oder es ablehnt, für die Rückschaffung in das Zollaussland zu sorgen.

### § 12. Zollbehandlung der Proben.

Für die zum Zwecke der Untersuchung entnommenen und dabei verbrauchten oder unbrauchbar gewordenen Proben kommt Zoll nicht zur Erhebung.

### § 13. Untersuchung bei einem anderen Amte, als dem Eingangsamte.

(1) Findet die Untersuchung nicht beim Eingangsamte statt, so ist die Sendung an das Amt, bei dem die Untersuchung vorgenommen werden soll, unter zollamtlichem Verschluss, und zwar nach Möglichkeit unter Raumbverschluss oder unter zollamtlicher Begleitung mit Begleitschein I oder Begleitzettel zu überweisen.

(2) Die über derartige Sendungen ausgestellten Begleitscheine oder Begleitzettel erhalten am oberen Rande der ersten Seite den mit Buntstift oder durch Stempelabdruck zu bewirkenden Vermerk „Weinuntersuchung“. In die über diese Begleitscheine oder Begleitzettel geführten Register ist an geeigneter Stelle derselbe Vermerk aufzunehmen.

(3) Nach Ankunft der Sendung bei dem Amte, bei dem die Untersuchung vorzunehmen ist, findet das in den §§ 5 bis 12 bezeichnete Verfahren entsprechende Anwendung. Die zollamtliche Prüfung (§ 6 Abs. 1) hat sich auch darauf zu erstrecken, ob der Warenführer seinen Verpflichtungen aus dem Begleitschein oder Begleitzettel nachgekommen ist. Die zurückgewiesenen oder freiwillig zurückgezogenen Erzeugnisse sind im Falle ihrer Wiederausfuhr in dem Begleitpapier als solche zu bezeichnen.

### § 14. Postverkehr.

(1) Untersuchungspflichtige Postsendungen sind von der Postbehörde durch die Bezeichnung „Weinuntersuchung“ kenntlich zu machen und einer für die Untersuchung zuständigen Zollstelle an der Grenze oder im Innern vorzuführen. Dies gilt auch dann, wenn eine Sendung erst bei der zollamtlichen Abfertigung (§§ 9 ff. P.Z.O.) als untersuchungspflichtig erkannt wird und die Zollstelle für die Untersuchung nicht zuständig ist. Die zollamtliche Abfertigung ist in diesem Falle dem für die Untersuchung zuständigen Amte zu überlassen und die Sendung der Postbehörde gegen Empfangsbcheinigung zurückzugeben. Auf Antrag des Empfängers kann von der Weiterbeförderung abgesehen und die Sendung unter zollamtlicher Aufsicht vernichtet werden.

(2) Im übrigen finden auf den Postverkehr (Abs. 1) die Vorschriften der §§ 5 bis 12 mit der Maßgabe Anwendung, daß bei der Wiederausfuhr zurückgewiesener oder freiwillig zurückgezogener Sendungen die Ausstellung von Begleitscheinen und die Anlegung eines Zollverschlusses oder zollamtliche Begleitung nicht erforderlich ist.

### § 15. Nachträgliche Herbeiführung der Untersuchung.

Wird im Falle der Bestimmung zur unmittelbaren Durchfuhr (§ 4 Abs. 1 Ziffer 8) diese Bestimmung nachträglich geändert, so ist die Untersuchung alsbald nachzuholen. Dasselbe gilt für solche Sendungen, die über nicht zugelassene Grenzstellen in anderer Weise als mit der Post eingeführt und erst am Bestimmungsort als untersuchungspflichtig erkannt werden. In beiden Fällen sind die Vorschriften in §§ 5 bis 14 entsprechend anzuwenden.

### § 16. Zwischenauslandsverkehr.

(1) Wein, Traubenmost und Traubenmaische, welche auf Grund des Regulativs, die zollamtliche Behandlung von Warensendungen aus dem Inlande durch das Ausland nach dem Inlande betreffend, zur Versendung in das Ausland abgefertigt werden, sind unter zollamtlichen Verschluss oder unter zollamtlicher Begleitung abzulassen.

(2) Beim Wiedereingangsamte hat stets die Schlussabfertigung gemäß § 11 des bezeichneten Regulativs einzutreten. Ergeben sich hierbei keine Bedenken hinsichtlich der Räumlichkeit der vorgeführten mit den ausgeführten Waren, so findet der § 2 Abs. 1 und die §§ 5 bis 15 keine Anwendung.

(3) Die genannten Bestimmungen finden ferner keine Anwendung auf Sendungen, die gemäß § 19 der Postzollordnung aus einem Orte des Zollgebiets durch das Zollaussland nach einem anderen Orte des Zollgebiets befördert werden.

### § 17. Wein zur Kognakbereitung.

Zur Kognakbereitung bestimmter Wein darf ohne vorherige Untersuchung zur Einfuhr zugelassen werden, nachdem seine Verwendung zur Kognakbereitung gemäß den Bestimmungen in den §§ 40 bis 64 unter amtliche Überwachung genommen ist.

### § 18. Schlussbestimmung.

Im übrigen finden auf die Einfuhr von Wein, Traubenmost und Traubenmaische die Bestimmungen des Vereinszollgesetzes und der dazu erlassenen Ausführungsvorschriften Anwendung.

## Abschnitt II.

### Vorschriften über die Zollbehandlung von Weinen und Mosten der Tarifnummer 180.

#### a) Verschnittweine und Verschnittmoste.

#### § 19. Begriffsbestimmung und Zollsatz.

(1) Im Sinne der vertragsmäßigen Vereinbarungen gelten:

A. als Verschnittweine solche rote Naturweine von Trauben, welche in 100 Gewichtsteilen mindestens 9,5 und höchstens 20 Gewichtsteile Weingeist und im Liter Flüssigkeit bei 100° C mindestens 28 g trockenen Extrakt enthalten,

B. als Verschnittmoste solche frische Moste von Trauben zu rotem Weine, welche eine dem Mindestgehalte der Verschnittweine an Weingeist entsprechende Menge Fruchtzucker und außerdem im Liter Flüssigkeit bei 100° C mindestens 28 g trockenen Extrakt enthalten.

(2) Verschnittweine und Verschnittmoste, deren Erzeugung in Tarifvertrags- und meistbegünstigten Staaten außer Zweifel steht, unterliegen dem ermäßigten Zollsatz von 15 Mark für 1 Doppelzentner, sofern ihre Einfuhr in Fässern oder Kesselwagen unmittelbar aus dem Erzeugungslande erfolgt und ihre Verwendung zum Verschneiden von Wein unter Erfüllung nachstehender Bedingungen beantragt und unter zollamtlicher Überwachung vorgenommen wird.

#### A. Verschnittweine.

#### § 20. Bedingung der unmittelbaren Einfuhr.

(1) Die Bedingung der unmittelbaren Einfuhr des Weines aus dem Erzeugungslande ist erfüllt, wenn keine zwischenzeitige Lagerung in einem dritten Lande stattgefunden hat. Als zwischenzeitige Lagerung ist der lediglich durch Umladen oder Erwarten einer geeigneten Beförderungsgelegenheit bedingte Aufenthalt nicht anzusehen.

(2) Die zwischenzeitige Lagerung in einem deutschen Freihafengebiete hat die Ausschließung von dem ermäßigten Zollsatz dann nicht zur Folge, wenn über die Weine während dieser Lagerung eine zollamtliche Kontrolle ausgeübt worden ist und eine Bescheinigung hierüber bei der Einfuhr in das Zollgebiet beigebracht wird.

(3) Zum Nachweise der unmittelbaren Einfuhr aus dem Erzeugungslande sind von dem Antragsteller die Frachtbriefe oder Schiffskonnossemente und auf Verlangen auch der geschäftliche Schriftwechsel über den Bezug der Sendung in Urschrift vorzulegen. Eine deutsche Übersetzung des Schriftwechsels ist auf Verlangen der Zollabfertigungsstelle zu beschaffen.

### § 21. Beschränkung der Prüfungsbefugnis; Zeitpunkt der Erklärung als Verschnittwein.

(1) Die Prüfung der Verschnittweine auf das Vorhandensein der im § 19 angegebenen Eigenschaften kann nur bei den gemäß § 2 Abs. 1 für die Untersuchung auf die Einfuhrfähigkeit zuständigen Zollstellen erfolgen. Zuständig im einzelnen Falle ist diejenige Zollstelle, bei welcher die Untersuchung auf die Einfuhrfähigkeit stattfindet.

(2) Die Absicht der Verwendung als Verschnittwein muß spätestens vor Beginn der gemäß § 6 vorzunehmenden zollamtlichen Prüfung erklärt werden.

### § 22. Prüfung der Verschnittweine.

#### 1. Untersuchung auf Naturreinheit.

(1) Die Zollstelle hat die nach der Vorschrift des § 6 und Anlage 1 unter B entnommenen Proben von den im § 2 Abs. 2 bezeichneten Anstalten oder Personen außer auf die Einfuhrfähigkeit auch daraufhin untersuchen zu lassen, daß sie einen Zuckersuß nicht erhalten haben.

(2) Hat die Untersuchung der Proben zu keiner Beanstandung geführt, so gilt ihr Ergebnis auch für die nicht untersuchten Gefäße der Sendung. Ist nach dem Ergebnisse der Untersuchung der Wein zwar einfuhrfähig, aber gezuckert, so hat die Zollstelle, sofern nicht der Antrag auf Zulassung des Weines als Verschnittwein zurückgezogen wird, die Untersuchung der sämtlichen Gefäße der Sendung auf Zuckersuß herbeizuführen.

(3) Von der Untersuchung auf Zuckersuß ist mit den im § 8 bezeichneten Maßgaben abzu- sehen, wenn inhaltlich des zum Nachweise der Einfuhrfähigkeit beigebrachten ausländischen Zeug- nisses der Wein einen Zuckersuß nicht erhalten hat.

#### § 23. 2. Untersuchung auf Weingeist und Extraktgehalt.

(1) Die Untersuchung der als Verschnittweine erklärten Weine auf den Weingeist- und Ex- traktgehalt ist, falls sie nicht bereits von der Untersuchungsstelle (§ 2 Abs. 2) mitbewirkt worden ist, durch die Zollstelle auf Grund der aus jedem Kesselwagen oder aus mindestens der Hälfte der zu einer Sendung gehörigen Fässer zu entnehmenden Einzelproben nach der in der Anlage 3 ab- gedruckten Anweisung vorzunehmen.

(2) Falls die zollamtliche Untersuchung ergibt, daß bei der ganzen Sendung oder bei einem Teile der Fässer der Weingeistgehalt nicht innerhalb der vertragsmäßig festgesetzten Grenzen liegt oder der Extraktgehalt die festgesetzte Mindestgrenze nicht erreicht, so ist, sofern nicht der Antrag auf Zulassung des Weines als Verschnittwein zurückgezogen wird, sofort von Amts wegen eine Untersuchung der Weinsendung durch die im § 2 Abs. 2 bezeichneten Anstalten oder Personen herbeizuführen. Zu dem Zwecke werden unter Beachtung der Vorschrift in Ziffer 1 Abs. 1 der vorbezeichneten Anweisung nochmals Proben entnommen und unter amtlichem Verschlusse der Untersuchungsstelle überandt. Diese hat jede einzelne Probe für sich zu untersuchen und dabei nach der in Anlage 2 Abs. 1 bezeichneten Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines mit der Maßgabe zu verfahren, daß der Weingeistgehalt nach Gewichtsteilen in Hundert anzu- geben ist. Eine wiederholte Bormahme dieser Untersuchung ist nicht zulässig.

(3) Hat die Untersuchung der entnommenen Proben zu keiner Beanstandung geführt, so gilt ihr Ergebnis auch für die nicht untersuchten Gefäße derselben Sendung. Muß dagegen auch nur für ein einziges Gefäß die Anerkennung als Verschnittwein verweigert werden, so sind sämtliche Gefäße der Sendung auf den Weingeist- und Extraktgehalt zu untersuchen.

(4) Hinsichtlich der Abstandnahme von der Untersuchung auf den Weingeist- und Extrakt- gehalt findet die Vorschrift im § 22 Abs. 3 entsprechende Anwendung.

#### § 24. Bescheinigung der Prüfungsergebnisse.

(1) Über das Ergebnis der Untersuchung auf den Weingeist- und Extraktgehalt hat die unter- suchende Stelle ein schriftliches Zeugnis auszustellen, in welchem für jedes zu untersuchende Gefäß der Weingeist- und Extraktgehalt anzuführen ist. Mit dem Zeugnis ist nach der Vorschrift im § 9 Abs. 2 zu verfahren.

(2) Der Befund über die unmittelbare Einfuhr aus dem Erzeugungsland ist in dem Abfer- tigungspapier schriftlich niederzulegen.

#### § 25. Kosten der Untersuchung; Zollbehandlung der Proben.

(1) Die Kosten der gemäß der §§ 22, 23 vorgenommenen Untersuchungen einschließlich der Versendung der Proben sind von dem Antragsteller zu tragen.

(2) Für die zum Zwecke dieser Untersuchungen entnommenen und dabei vernichteten oder zum Genuß unbrauchbar gewordenen Proben kommt Zoll nicht zur Erhebung.

## § 26. Aufbewahrung bis zum Verschneiden.

(1) Verschchnittweine, welche nicht sofort nach der Untersuchung zum Verschneiden verwendet oder weiter versendet werden, sind getrennt von den sonstigen Weinen unter amtlicher Aufsicht oder Zollverschluß zu halten.

(2) Tritt aus irgendeinem Grunde vor der Durchführung des Verschneidens die Verpflichtung zur Zollentrichtung ein, so ist der Zoll nicht nach dem vertragsmäßigen Satze für Verschchnittweine, sondern nach dem für andere Weine von gleichem Weingeistgehalte zutreffenden Satze der Nr. 180 des Zolltarifs zu erheben.

## B. Verschchnittmoſte.

## § 27.

Frische Moſte von Trauben zu rotem Weine, die als Verschchnittmoſte angemeldet werden, sind noch der in der Anlage 13 abgedruckten Anweisung auf ihren Gehalt an Fruchtzucker und trockenem Extrakte zu untersuchen. Im übrigen finden alle vorstehenden Bestimmungen über die Verschchnittweine sinngemäß auf die Verschchnittmoſte Anwendung.

## C. Ausführung des Verschchnitts.

## § 28. Begriff.

Der Verschchnitt besteht in der Zumischung der untersuchten Verschchnittweine oder Verschchnittmoſte zu Weißwein oder zu Rotwein in bestimmtem Mengenverhältnis und erfolgt auf Anmeldung unter amtlicher Überwachung. Die Zumischung zu Moſt ist nicht als ein die Anwendung des vertragsmäßigen Zollsatzes von 15 Mark für einen Doppelzentner begründender Verschchnitt anzusehen.

## § 29. Zuständigkeit.

Der Verschchnitt kann bei den zur Prüfung der Verschchnittweine und Verschchnittmoſte befugten Zollstellen (§ 21), ferner bei allen mit Niederlagebefugnis versehenen Zollstellen und außerdem auch bei anderen, von den obersten Landesfinanzbehörden dazu ermächtigten Zollstellen auf Antrag vorgenommen werden. Die amtliche Überwachung des Verschchnitts kann auf Antrag auch außerhalb der zuständigen Amtsstelle stattfinden. Hierfür hat der Antragsteller Gebühren nach Maßgabe der Zollgebührenordnung zu entrichten.

## § 30. Anmeldung zum Verschneiden.

(1) Die Anmeldung zum Verschneiden hat außer den sonstigen für die Zollabfertigung erforderlichen Angaben zu enthalten:

a) Menge des zu verwendenden Verschchnittweins oder Verschchnittmoſtes in Liter und

b) Art (Weiß- oder Rotwein), Abstammung (inländisch oder ausländisch) und Menge (Zahl und Art der Gefäße sowie Litermenge) des zu verschneidenden Weines.

(2) Wird roter Wein aus dem freien Verkehr des Zollgebiets zum Verschneiden vorgeführt, so bedarf es außerdem der Angabe, daß kein bereits unter amtlicher Überwachung verschchnittener Wein vorliegt.

## § 31. Mindestmenge des Verschchnittweins oder Verschchnittmoſtes.

Die auf einmal zur Abfertigung anzumeldende Mindestmenge des Verschchnittweins oder Verschchnittmoſtes wird auf 100 Liter festgesetzt.

## § 32. Beschaffenheit der zu verschneidenden Weine. 1. Allgemeine Vorschrift.

Der zu verschneidende weiße oder rote Wein muß den Anforderungen entsprechen, welche für Wein im Weingesetz vom 7. April 1909 (Reichs-Gesetzbl. S. 393) vorgesehen sind. Getränke, welche nach § 13 des genannten Gesetzes nicht in Verkehr gebracht werden dürfen, sind zum Verschneiden mit zollbegünstigtem Verschchnittwein oder Verschchnittmoſte nicht zuzulassen. Die Zollstelle hat sich von der vorschriftsmäßigen Beschaffenheit der zum Verschneiden vorgeführten Weine zu überzeugen und in Zweifelsfällen Gutachten hierüber von einer der im § 2 Abs. 2 bezeichneten Anstalten oder Personen auf Kosten des Antragstellers einzuholen. Von dem Antragsteller vorgelegte Zeugnisse können nur dann als ausreichender Nachweis anerkannt werden, wenn sie von einem geprüften Nahrungsmittelchemiker auf Grund eigener Untersuchung von Proben der zum Verschneiden vorgeführten Weine nach Maßgabe der in Anlage 2 Abs. 1 bezeichneten Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines ausgestellt sind und die Bescheinigung enthalten, daß die Gefäße unmittelbar nach der Probenentnahme durch eine Gemeindebehörde oder durch den Zeugnisaussteller derart verschlossen worden sind, daß jede Veränderung ihres Inhalts bis zur Vornahme des Verschchnitts verhindert wird.

## § 33. 2. Sonderbestimmungen für Rotwein.

(1) Die Zumischung von Verschnittwein zu Rotwein gleicher oder gleichartiger Beschaffenheit ist nicht als Verschnitt im Sinne der vertragsmäßigen Abmachungen anzuerkennen. Mit Rücksicht hierauf hat die Zollstelle die zum Verschneiden vorgeführten Rotweine nach ihren allgemeinen Merkmalen (Farbe, Geschmack, Dichte, Alter usw.) mit den beizumischenden Verschnittweinen zu vergleichen und in Zweifelsfällen einer Untersuchung durch eine der im § 2 Abs. 2 bezeichneten Anstalten oder Personen auf Kosten des Antragstellers zu unterwerfen. Rotwein, dessen Gehalt an Weingeist oder an trockenem Extrakte die für Verschnittwein vorgeschriebene Mindestgrenze erreicht, ist stets als ein dem Verschnittweine gleichartiger Wein anzusehen.

(2) Rotweine, die durch Verschneiden von weißen oder roten Weinen mit zollbegünstigtem Verschnittwein oder Verschnittmoſte hergestellt sind, dürfen nach dem Übergange des Gemisches in den freien Verkehr des Zollgebiets nicht wiederholt zum Verschneiden mit zollbegünstigtem Verschnittwein oder Verschnittmoſte zugelassen werden. Auf Erfordern der Zollstelle hat der Antragsteller durch Vorlegung der gemäß § 19 des Weingesetzes vom 7. April 1909 (Reichs-Gesetzbl. S. 393) etwa geführten Bücher oder in sonst geeigneter Weise darzutun, daß ein derartiger Vorverschnitt noch nicht stattgefunden hat.

## § 34. Mischungsverhältnis.

(1) Der Zusatz von Verschnittwein oder Verschnittmoſt darf bei dem Verschnitte von Weißwein nicht mehr als die eineinhalbfache Raummengende des zu verschneidenden Weines (60 vom Hundert des ganzen Gemisches) und bei dem Verschnitte von Rotwein nicht mehr als die Hälfte der Raummengende des zu verschneidenden Weines ( $33\frac{1}{3}$  vom Hundert des ganzen Gemisches) betragen. Die Mindestmenge des Zusatzes unterliegt, abgesehen von der Bestimmung im § 31, keiner Beschränkung.

(2) Wenn der Zusatz von Verschnittwein oder Verschnittmoſt die den angegebenen Verhältniszahlen entsprechende Menge nicht erreicht, so kann der Zusatz des an der zulässigen Höchstmengende noch fehlenden Teiles nachträglich angemeldet und mit der Wirkung der Zollermäßigung vorgenommen werden, solange das Gemisch nicht in den freien Verkehr des Zollgebiets übergegangen ist.

## § 35. Verfahren.

(1) Die amtliche Feststellung der Litermenge des Verschnittweines oder Verschnittmoſtes sowie des zu verschneidenden Weines hat in der Regel durch Vermessung mittels geeichter Gefäße zu erfolgen. Soweit die Flüssigkeit sich in vollen Fässern der gewöhnlich zur Versendung von Wein benutzten Art befindet, kann die Litermenge aus dem Gewichte des gefüllten Fasses in der Weise berechnet werden, daß für jedes Kilogramm dieses Gewichts 0,8547 Liter in Ansatz gebracht werden. Ebenso kann die Litermenge bei nicht vollgefüllten Fässern durch Umrechnung aus dem Eigengewichte des Weines nach Maßgabe des § 4 A 2b des Weinlagerregulativs ermittelt werden.

(2) Bleibt gegenüber der Menge des zu verschneidenden Weines die Menge des Verschnittweines oder Verschnittmoſtes offenbar beträchtlich hinter der zulässigen Höchstmengende zurück und soll das Gemisch zugleich in den freien Verkehr treten, so kann von der Ermittlung der Litermenge des zu verschneidenden Weines abgesehen werden.

## § 36. Sonderbestimmungen für den Niederlageverkehr.

(1) Die zum Verschnitt in öffentliche Niederlagen oder in Privatlager unter amtlichem Mitverschluß eingebrachten inländischen Weine behalten ihre Eigenschaft als Güter des freien Verkehrs bei, sind jedoch abgeſondert zu lagern.

(2) Innerhalb desselben Teilungslagers können Verschnittweine und andere Faßweine gelagert werden, ohne daß dadurch der höhere Zollsaß der letzteren für den ganzen Lagerbestand begründet wird, wenn die Verschnittweine von den anderen Faßweinen durch räumliche Trennung oder nach dem Ermessen der Zollstelle in sonst geeignet erscheinender Weise auseinandergehalten werden.

## D. Behandlung der verschneideten Weine.

## § 37.

(1) Das durch Verschneiden von unverzolltem ausländischen Weinen erhaltene Gemisch ist, wenn es nicht sofort in den freien Verkehr gesetzt wird, bis dahin in einem abgegrenzten Raume der öffentlichen Niederlage oder eines unter amtlichen Mitverschluß stehenden Privatlagers oder, in Ermangelung solcher Räume, auf Kosten des Antragstellers in einem anderweitigen geeigneten, unter amtlichen Mitverschluß zu nehmenden Raume aufzubewahren und bleibt auch bei Versendung auf Begleitschein I sowie im Falle seiner Belassung in der öffentlichen Niederlage oder in einem



unter amtlichem Mitverschlusse stehenden Privatlager nach dem anteiligen Verhältnisse des darin enthaltenen ausländischen Verschnittweins oder Verschnittmostes und anderen ausländischen Faßweins zollpflichtig. Das Gemisch ist im Niederlagerregister unter Anschreibung des Zollbetrags, welcher nach Maßgabe des Mischungsverhältnisses auf dem Gemische lastet, als „verschnittener Wein“ festzuhalten.

(2) Ebenso ist sinngemäß zu verfahren, wenn aus dem freien Verkehre des Zollgebiets zum Verschneiden vorgeführte Weine nach Vornahme eines Teilverschnitts (§ 34 Abs. 2) in der öffentlichen Niederlage oder in einem unter amtlichen Mitverschlusse stehenden Privatlager belassen oder auf Begleitschein I versendet werden, um die spätere Ergänzung des Zusatzes von Verschnittwein oder Verschnittmost auf die zulässige Höchstmenge nicht auszuschließen.

(3) Den obersten Landesfinanzbehörden bleibt überlassen, weitere für die Zollsicherheit erforderliche Bestimmungen über die zollamtliche Behandlung des verschnittenen Weines auf den öffentlichen Niederlagen sowie den unter amtlichen Mitverschlusse stehenden Privatlagern zu treffen sowie auch die erforderlichen Ergänzungen bezüglich der Buchführung usw. vorzuschreiben.

#### E. Besondere Erleichterungen.

##### § 38. 1. Für Weinbauer.

Die obersten Landesfinanzbehörden sind ermächtigt, für diejenigen Weinbauer, welche nicht mehr als 1 Hektar Weinland besitzen, nur selbstgewonnenen Wein verschneiden und nicht zugleich Weinhändler sind, Erleichterungen bezüglich der Überwachung der Verwendung von Verschnittweinen eintreten zu lassen. Die Vornahme des Verschnitts darf jedoch nur unter zollamtlicher Aufsicht stattfinden.

##### § 39. 2. Aus Billigkeitsrücksichten.

Die obersten Landesfinanzbehörden sind ermächtigt, die Anwendung des vertragsmäßigen Zollsatzes für Verschnittweine oder Verschnittmoste nach ihrer Verwendung zum Verschneiden von Wein ausnahmsweise in denjenigen Fällen zu genehmigen, in welchen den vorstehenden Bestimmungen verkehrentlich nicht völlig entprochen worden ist. Die hiernach gewährten Vergünstigungen sind in das von den obersten Landesfinanzbehörden dem Reichskanzler behufs Vorlage an den Bundesrat alljährlich mitzuteilende Verzeichnis der aus Billigkeitsrücksichten auf gemeinschaftliche Rechnung bewilligten Zollerlasse aufzunehmen.

#### b) Wein zur Kognakbereitung.

§ 40. Voraussetzungen für die zollbegünstigte Behandlung; Untersuchung auf den Weingeistgehalt.

(1) Zur Kognakbereitung bestimmte Weine in Fässern oder Kesselwagen mit einem Weingeistgehalte von nicht mehr als 20 Gewichtsteilen in 100 unterliegen, wenn sie einen anderen Zusatz als aus Wein gewonnenen Weingeist nicht enthalten und ihre Erzeugung in Tarifvertrags- oder meistbegünstigten Staaten außer Zweifel steht, dem ermäßigten Zollsatz von 10 Mark für 1 Doppelzentner, sofern sie unter Erfüllung der in den §§ 41 bis 45 vorgeschriebenen Bedingungen zur Kognakbereitung verwendet werden.

(2) Der Zollpflichtige hat durch Bescheinigungen der ausländischen Lieferer oder in anderer Weise (Vorlegung von Rechnungen, kaufmännischem Schriftwechsel oder dergleichen) glaubhaft darzutun, daß der Wein einen anderen Zusatz als aus Wein gewonnenen Weingeist nicht enthält.

(3) Die Untersuchung der zur Kognakbereitung bestimmten Weine auf den Weingeistgehalt ist durch die Zollstelle nach der in der Anlage 4 abgedruckten Anweisung vorzunehmen.

##### § 41. Einrichtung eines Teilungslagers.

(1) Wer Wein mit dem Anspruch auf den ermäßigten Zollsatz von 10 Mark zur Kognakbereitung zu verwenden beabsichtigt, hat — vorbehaltlich der im § 45 zugelassenen Ausnahmen — um die Bewilligung eines Teilungslagers unter amtlichem Mitverschlusse (§ 1 Abs. 1 Ziffer 1 des Weinlagerregulativs) für Faßweine einzukommen.

(2) Das beantragte Weinteilungslager kann auch an Orten bewilligt werden, welche nicht der Sitz einer Zoll- oder Steuerstelle sind (§ 2 Abs. 1 des Privatlagerregulativs). Von dem im § 2 Abs. 2 des Weinlagerregulativs vorgeschriebenen Erfordernis eines regelmäßigen Lagerbestandes usw. darf Abstand genommen werden.

##### § 42. Beschränkung der Lagerung und der Verwendung.

(1) In das Teilungslager dürfen nur solche in Fässern oder Kesselwagen eingeführten Weine mit einem Weingeistgehalte von nicht mehr als 20 Gewichtsteilen in 100 aufgenommen werden,

die einen anderen Zusatz als aus Wein gewonnenen Weingeist nicht enthalten und deren Erzeugung in Tarifvertrags- oder meistbegünstigten Staaten außer Zweifel steht.

(2) Die in das Teilungslager aufgenommenen Weine dürfen lediglich zur Kognakbereitung in der Brennerei des Lagerinhabers verwendet werden. Die Abgabe an andere Brennereien bedarf der nur ausnahmsweise zu erteilenden Genehmigung des zuständigen Hauptamts.

#### § 43. Überwachung der Verarbeitung.

(1) Die Verarbeitung des zur Kognakbereitung abgemeldeten Weines wird amtlich überwacht. Die Überwachung kann auf die Überführung des Weines, auf das Brenngerät beschränkt werden, wenn nach den vorhandenen Anlagen ein sicherer Verschluss des Brenngeräts zu bewerkstelligen ist und kein Zweifel besteht, daß die Verarbeitung auf dem Brenngerät erfolgt, um Kognak zu gewinnen.

(2) In der Abmeldung ist die Beaufsichtigung der Überführung der betreffenden Weinmenge auf das Brenngerät und die Überwachung der Kognakbereitung oder der erfolgte Verschluss des Brenngeräts amtlich zu bescheinigen.

#### § 44. Steuerpflichtigkeit des Destillats.

Die weitere Behandlung des Erzeugnisses erfolgt nach den gesetzlichen Vorschriften über die Besteuerung des Branntweines und den dazu erlassenen Ausführungsbestimmungen.

#### § 45. Verarbeitung ohne Teilungslager.

(1) Wenn der Wein unmittelbar von der Zollstelle unter amtlicher Aufsicht in die Brennerräume verbracht und dort sofort unter amtlicher Aufsicht verarbeitet werden soll, bedarf es der Einrichtung eines Teilungslagers nicht.

(2) Von der Einrichtung eines Teilungslagers ist ferner abzusehen, wenn der Wein nach den Bestimmungen im § 131 Abs. 2 der Brennereiordnung verarbeitet wird. Alsdann ist in dem Zollabfertigungspapier zu bescheinigen, daß der Wein in dem von dem Brennereibesitzer zu führenden Buche angeschrieben ist.

(3) Für die Abgabe von Wein an andere Brennereien gilt die Bestimmung im Schlußsatz des § 42 Abs. 2.

#### § 46. Gebühren.

Für die zollamtlichen Abfertigungen sowie für die Überwachung der Verwendung des Weines sind Gebühren nach Maßgabe der Zollgebührenordnung zu entrichten.

### c) Anderer Wein und Most.

#### § 47.

Die Untersuchung von anderem Weine und Moste der Tarifnummer 180, als Verschnittwein, Verschnittmost und Wein zur Kognakbereitung, auf deren Weingeistgehalt ist von der Zollstelle nach der in der Anlage 5 abgedruckten Anweisung vorzunehmen, sofern sie nicht von der Untersuchungsstelle (§ 2 Abs. 2) mitbewirkt worden ist.

Anlage 1.

### Anweisung für die Zollbehörden zur Feststellung der Gleichartigkeit sowie zur Probenentnahme.

#### A. Feststellung der Gleichartigkeit.

I. Für die Beurteilung der Gleichartigkeit einer Sendung ist lediglich der Inhalt, nicht die Art der Verpackung maßgebend.

Zur Prüfung der Gleichartigkeit ist zunächst festzustellen, ob nach den Angaben in den Begleitpapieren (Rechnungen, Frachtbriefen, Konnossementen, Ladescheinen und dergleichen) oder sonstigen Schriftstücken ein gleichartiges Erzeugnis vorliegt. Als gleichartig kann eine Sendung hierbei nur betrachtet werden, wenn das Erzeugnis in allen Packstücken der Sendung das gleiche, also von der nämlichen Herkunft und der nämlichen Beschaffenheit ist. Erzeugnisse von verschiedenen Herkunftsorten, desgleichen nach Sortenbezeichnung, Jahrgang, Preis voneinander verschiedene Weine einer Sendung gelten nicht als gleichartig, auch wenn sie aus ein und demselben Weinbaugebiet, aus ein und demselben Weinbaubezirk (Gemarkung) stammen. Demnach sind auch bei gleicher Sortenbezeichnung Weine als verschiedenartig anzusehen, wenn sie mit verschiedener Jahrgangsbezeichnung eingehen oder im Preise voneinander abweichen.

II. Zur Prüfung auf die gleichartige Beschaffenheit des Erzeugnisses und ihre Übereinstimmung mit den Angaben in den Begleitpapieren usw. sind der Sendung nach Maßgabe der folgenden Bestimmungen Proben zu entnehmen und auf Farbe, Geruch, Geschmack und Flüssigkeitsgrad zu prüfen.

1. Bei Sendungen in Kesselwagen ist jedem Kesselwagen (jeder Abteilung eines solchen) eine Probe von etwa 100 ccm zu entnehmen.

2. Bei Sendungen in Fässern oder anderen Umschließungen, ausgenommen Flaschen, von gleicher Art und Größe sind Proben je von etwa 50 ccm aus dem 20. Teile, mindestens aber aus 2 Packstücken der Sendung zu entnehmen.

3. Sind im Falle unter 2 die Fässer oder anderen Umschließungen, ausgenommen Flaschen, von ungleicher Art oder Größe, so sind Proben je von etwa 50 ccm aus dem 20. Teile, mindestens aber aus je 2 Packstücken jedes Anteils zu entnehmen.

4. Bei Sendungen teils in Kesselwagen, teils in Fässern oder anderen Umschließungen, ausgenommen Flaschen, ist nach Lage des Falles in sinngemäßer Weise entweder nach II 2 oder II 3 zu verfahren.

5. Bei Sendungen in Flaschen ist die Prüfung auf die Angaben in den Begleitpapieren, die Farbe des Weines und die Ausstattung der Flaschen zu beschränken; Flaschen sind nicht zu öffnen. 6. Teile einer Sendung werden als selbständige Sendungen behandelt.

III. Für die Entnahme der Weinproben aus Fässern sind Stechheber aus Glas zu benutzen, bei Traubenmost und Traubenmaische sind auch andere Heber zulässig.

IV. Die entnommenen Proben dürfen nicht mit einander vermischt werden.

B. Probenentnahme zur chemischen Untersuchung.

I. Die Anzahl der Proben richtet sich nach folgenden Bestimmungen:

Es sind zu entnehmen:

- 1. bei Sendungen in Kesselwagen  
aus jedem Wagen (jeder Abteilung eines solchen) . . . . . 1 Probe;
- 2. bei Sendungen in Fässern
  - a) mit gleichartigem Inhalt:
    - bei 1 bis 100 Fässern . . . . . 1 Probe,
    - bei mehr als 100, aber weniger  
als 201 Fässern. . . . . 2 Proben,
    - bei mehr als 200, aber weniger  
als 301 Fässern. . . . . 3 Proben

usw., so daß auf je 100 weitere Fässer 1 Probe entfällt.

Wenn das Gesamtgewicht von je 100 Fässern mehr beträgt als 30000 kg, sind bei einem Gesamtgewichte der Sendung von 30000 bis 60000 kg 2 Proben, von 60000 bis 90000 kg 3 Proben zu entnehmen usw., so daß auf je weitere 30000 kg der Sendung 1 Probe entfällt.

b) mit ungleichartigem Inhalt:  
von jedem Anteil 1 Probe.

Bestehen die einzelnen Anteile einer Sendung aus mehreren Fässern mit gleichartigem Inhalt und beträgt die Zahl der Fässer eines solchen Anteils mehr als 100, oder übersteigt das Gesamtgewicht 30000 kg, so richtet sich die Zahl der Proben aus diesem Anteil nach den Bestimmungen unter a.

3. bei Sendungen in anderen Umschließungen, ausgenommen Flaschen, ist sinn- gemäß nach 2 zu verfahren.

- 4. bei Sendungen in Flaschen
  - a) mit gleichartigem Inhalt:
    - von je 2500 Flaschen . . . . . 1 Probe;
  - b) mit ungleichartigem Inhalt:
    - von je 2500 Flaschen jeder Sorte . . . . . 1 Probe.

5. Wenn auf Grund der vorstehend unter A vorgeschriebenen Prüfung Zweifel über die Gleich- artigkeit einer Sendung oder einzelner Teile bestehen, so ist von jedem nach Ansicht der Zollstelle als verschieden in Betracht kommenden Teile 1 Probe für die chemische Untersuchung zu entnehmen.

6. Im Falle des § 6 Abs. 1 Satz 4 der Weinzollordnung ist aus jedem einzelnen Packstück, beim Eingang in Flaschen auf je 500 Flaschen 1 Probe für die chemische Untersuchung zu entnehmen.

II. Die Menge der einzelnen Probe ist auf mindestens  $\frac{3}{4}$  Liter oder  $\frac{1}{2}$  Flasche zu bemessen. Die Zollstelle ist befugt, in besonderen Fällen eine größere Menge oder auf Ersuchen der Unter- suchungsstelle eine Ersatzprobe zu entnehmen. Wenn der Verfügungsberechtigte auf eine mög- lichst schnelle Abfertigung der Sendung Wert legt und die Beschaffung einer Ersatzprobe mit Zeit- verlust verbunden ist, so ist mit Zustimmung des Verfügungsberechtigten die doppelte Menge der Probe zu entnehmen.

III. Die Bestimmungen unter A III und IV finden Anwendung.

IV. Die für die Proben aus Fässern und Kesselwagen zu verwendenden Flaschen und Korbe müssen vollkommen rein sein. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in denen etwa vorhandene Unreinlichkeiten nicht erkannt werden können, dürfen nicht verwendet werden.

V. Bei Traubenmost- und Traubenmaischeproben sind noch folgende Vorschriften zu beachten:

1. Zur Entnahme der Proben sind Flaschen von etwa 1 Liter Rauminhalt zu verwenden.  
2. Die Proben sind aus der mittleren Flüssigkeitsschicht zu entnehmen. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Proben von Schalen, Teilen der Rämme und dergleichen freibleiben. Die Proben dürfen nicht filtriert werden.

3. Die Proben sind in der Weise haltbar zu machen, daß die mit den Proben nur zu drei Vierteln gefüllten Flaschen fest verkorkt, zugebunden und darauf eine halbe Stunde lang im Wasserbade auf 70° C erhitzt werden.

4. Von der Haltbarmachung ist abzusehen,

a) wenn die Proben ohne größeren Zeitverlust an die Untersuchungsstelle abgeliefert werden können,

b) wenn die Proben nicht mehr deutlich gären und keinen süßen Geschmack zeigen.

VI. Jede Flasche ist amtlich zu verschließen und mit einem anzuklebenden Zettel zu versehen, auf dem die zur Feststellung der Rämlichkeit notwendigen Vermerke angegeben sind.

In einem Begleitschreiben, zu dem das beigefügte Muster verwendet werden kann, ist, soweit möglich, anzugeben:

1. Name und Wohnort des Absenders, des Empfängers und des Verfügungsberechtigten;  
2. Zahl, Art, Zeichen, Nummer und Gewicht der Kesselwagen, Fässer oder anderen Umschließungen;

3. Art und Farbe des Weines, des Traubenmostes, der Traubenmaische;

4. Herkunft (Erzeugungsländ, Weinbaugebiet, Gemartung, Lage) des Weines, des Traubenmostes, der Traubenmaische, bei Wein auch der Jahrgang;

5. bei Fässern und Kesselwagen der Füllungsgrad und wie weit etwa Rahmbildung eingetreten ist;

6. ob die Proben aus Anlaß von Zweifeln über die Gleichartigkeit entnommen wurden (B I 5);

7. bei Traubenmost und Traubenmaische, ob sich diese in Gärung befinden oder wegen Mangels an Gärung des Zusatzes gärungshemmender Stoffe verdächtig erscheinen;

8. bei der Entnahme der Proben etwa gemachte besondere Beobachtungen.

Für mehrere Proben der gleichen Sorte genügt ein Begleitschreiben.

VII. Die Begleitpapiere der Sendung sind der Untersuchungsstelle auf Erfordern zur Einsichtnahme zuzufenden.

VIII. Die Proben sind sofort nach der Entnahme an die Untersuchungsstelle zu befördern. Ist die Absendung nicht alsbald ausführbar, so sind die Flaschen an einem vor Sonnenlicht geschützten kühlen Orte liegend aufzubewahren. Bei Jungwein, Traubenmost und Traubenmaische ist wegen ihrer leichten Veränderlichkeit auf besonders schnelle Beförderung Bedacht zu nehmen.

Muster.

(Zu Anlage 1.)

Zollamt I Berlin.

Nr. 3150.

Berlin, den ..... 1911.

NW 40, Alt-Moabit 145.

#### Begleitschreiben für Proben zur chemischen Untersuchung.

1. Zahl der Proben / Flasche ..... Wein, Traubenmost, Traubenmaische.

2. Bezeichnung und Nr. des zollamtlichen Abfertigungspapiers:

a) Zollbegleitschein I, Ladungsverzeichnis Nr. 1335.

b) Überwiesen vom Grenzeingangsammt zu Hamburg, Amerikahöft.

c) Empfangsregister Nr. 345.

3. Name und Wohnort:

a) des ausländischen Absenders: *Charles Meunier, Bordeaux.*

b) des Empfängers: *W. Müller, Berlin, Friedrichstr. 200.*

c) des Verfügungsberechtigten: *R. Schulz, Berlin, Lehrter Str. 100, Spediteur.*

4. Lagerort des Weines, des Traubenmostes, der Traubenmaische: *Zollschuppen 6.*

5. a) Zahl und Art der Umschließungen: *8 Oxhoftfässer.*

b) Zeichen und Nr. der Umschließungen: *C. M. 8413 bis 8420.*

c) Gewicht der Sendung: *2144 kg.*

6. Art und Farbe des Weines, des Traubenmostes, der Traubenmaische: *Roter Bordeauxwein.*
7. Herkunft des Weines, des Traubenmostes, der Traubenmaische:
- Erzeugungsland: *Frankreich.*
  - Engerer Bezirk (Weinbaugebiet, Gemarkung, Lage): *Bordeaux, Chateau Dauzak.*
  - Bei Wein Jahrgang: *1910.*
8. Bei Fässern und Kesselwagen: { a) Füllungsgrad: *Fast spundvoll.*  
b) Ist Rahmbildung eingetreten und wie weit? *Nein.*
9. Sind die Proben aus Anlaß von Zweifeln über die Gleichartigkeit entnommen worden? *Nein.*
10. Bei Traubenmost und Traubenmaische: { a) Sind die Proben haltbar gemacht oder nicht? —  
b) Ist alkoholische Gärung eingetreten oder besteht der Verdacht auf Zusatz gärungshemmender Stoffe? —
11. Bei Verschnittwein: { a) Soll festgestellt werden, ob der Wein einen Zuckersatz erhalten hat? —  
b) Sollen der Weingeist- und Extraktgehalt mitgeteilt werden? —
12. Bei Entnahme der Proben etwa gemachte besondere Beobachtungen: —

An das Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der  
Landwirtschaftskammer für die Provinz  
Brandenburg

Neumann  
(Unterschrift.)

(Untersuchungsstelle.) hier NW 40  
Kronprinzenufer 5/6.

## Anlage 2.

### Anweisung für die Untersuchungsstellen zur chemischen Untersuchung von Wein, Traubenmost und Traubenmaische.

Bei der Untersuchung von Wein ist nach der Anweisung des Bundesrats zur chemischen Untersuchung des Weines, bei der Untersuchung von Traubenmost und Traubenmaische in sinngemäßer Anwendung dieser Anweisung zu verfahren.

Die Wahl des Untersuchungsverfahrens bei der Ermittlung solcher Stoffe, die in der Anweisung nicht berücksichtigt sind, bleibt dem Ermessen des Sachverständigen überlassen.

I. Für den Umfang der Untersuchung der Proben zur Feststellung der Einfuhrfähigkeit gelten die folgenden Vorschriften:

A. Bei allen Proben ist auszuführen:

1. bei Weißwein:

- die Bestimmung des Gehalts an Alkohol,
- die Bestimmung des Gehalts an Extrakt (auf direktem Wege),
- die Bestimmung des Gehalts an freien Säuren (Gesamtsäure);

2. bei Rotwein:

- die Bestimmung des Gehalts an Alkohol,
- die Bestimmung des Gehalts an Extrakt (auf direktem Wege),
- die Bestimmung des Gehalts an freien Säuren (Gesamtsäure),

d) außerdem ist festzustellen, ob die in dem Rotwein enthaltene Menge Schwefelsäure, auf 1 Liter berechnet, nicht mehr beträgt, als 2 g neutralen schwefelsauren Kaliums entspricht; hierbei ist die Anwendung eines abgekürzten Bestimmungsverfahrens, dessen Wahl dem Sachverständigen überlassen bleibt, zulässig. Wird dabei nicht mit Sicherheit festgestellt, daß der Gehalt an Schwefelsäure unter dem zulässigen Grenzwert liegt, so ist die Bestimmung nach dem Untersuchungsverfahren in der Anweisung erneut auszuführen;

3. bei Süßwein (süßem Dessert- und Süßwein):

- die Bestimmung des Gehalts an Alkohol,
- die Bestimmung des Gehalts an Extrakt (aus der Dichte),
- die Bestimmung des Gehalts an freien Säuren (Gesamtsäure),
- die Prüfung auf Rohrzucker;

4. bei Traubenmost oder Traubenmaische:

- die Bestimmung des Gehalts an Alkohol,
- die Bestimmung des Gehalts an freien Säuren (Gesamtsäure),
- die Bestimmung des Gehalts an Zucker, sofern die Probe nicht vollständig vergoren ist.

Die Bestimmung des Zuckers kann auch durch Titrieren mit Fehlingscher Lösung nach dem in der Anlage 3 angegebenen Verfahren ausgeführt werden,

d) bei Mätschen zur Rotweinbereitung ist außerdem festzustellen, ob die darin enthaltene Menge Schwefelsäure, auf 1 Liter berechnet, mehr beträgt, als 2 g neutralen schwefelsauren Kaliums entspricht, wobei die vorstehend unter 2 d zu verfahren ist.

B. Falls das Aussehen, der Geruch, der Geschmack der Proben oder sonstige Verdachtsgründe es notwendig erscheinen lassen, ist je nach den Umständen außer den unter A 1 bis 4 vorgeschriebenen Prüfungen noch auszuführen:

1. bei Weißwein, Traubenmost und Traubenmaische:
  - a) die Bestimmung des Gehalts an schwefliger Säure,
  - b) die Bestimmung des Gehalts an Gesamtweinsäure,
  - c) die Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Säuren,
  - d) die Bestimmung des Gehalts an Mineralbestandteilen,
  - e) bei unvollständig vergorenem Weine die Bestimmung des Gehalts an Zucker;
2. bei Rotwein:
  - a) die Bestimmung des Gehalts an schwefliger Säure,
  - b) die Bestimmung des Gehalts an Gesamtweinsäure,
  - c) die Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Säuren,
  - d) die Bestimmung des Gehalts an Mineralbestandteilen,
  - e) bei unvollständig vergorenem Weine die Bestimmung des Gehalts an Zucker,
  - f) die Prüfung auf fremde Farbstoffe;
3. bei Süßwein (süßem Dessert- und Südwein):
  - a) die Bestimmung des Gehalts an schwefliger Säure,
  - b) die Bestimmung des Gehalts an Gesamtweinsäure,
  - c) die Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Säuren,
  - d) die Bestimmung des Gehalts an Phosphorsäure,
  - e) die Bestimmung des Gehalts an Rohrzucker,
  - f) die Bestimmung des Gehalts an Mineralbestandteilen.

C. Dem Ermessen des Sachverständigen bleibt es überlassen, je nach Lage des Falles außer den unter A und B angeführten noch eine oder mehrere Prüfungen vorzunehmen, die sich auf den Nachweis der bei der Weinbereitung nicht zulässigen Zusätze beziehen (§§ 13, 14 des Weingesetzes; Ausführungsbestimmungen zu §§ 4, 11, 12; 10, 16; 13).

Bei einem Teile der Proben sind diese Untersuchungen regelmäßig vorzunehmen, so daß im Jahresdurchschnitt 5 vH. aller Proben auch den Prüfungen unter B und C unterzogen werden. Hierbei ist insbesondere auf die etwaige Anwesenheit der im Ausland als Zulaß erlaubten, im Inland aber verbotenen Stoffe zu achten.

II. Die Wahl der Verfahren zur Feststellung der Gleichartigkeit der Proben bleibt dem Sachverständigen überlassen.

III. Die Einzelbestimmungen sind in der Regel nur einmal auszuführen. Derjenige Teil der Untersuchung aber, der zu einer Beanstandung geführt hat, ist zu wiederholen.

### Anlage 3.

#### **Anweisung für die zollamtliche Untersuchung von Verschnittwein und Verschnittmost auf den Weingeist- oder den Fruchtzucker- und den Extraktgehalt.**

Die Untersuchung der Verschnittweine und Verschnittmoste hat sich auf die Ermittlung des Gehalts an Weingeist oder Zucker und an Extrakt zu erstrecken. Bei fertigem Weine (reinem vergorenem Traubensaft) kann von der Bestimmung des Zuckergehalts abgesehen werden.

#### 1. Entnahme und Vorbereitung der Proben.

Die Proben für die Untersuchung sind, soweit nicht nach den bestehenden Bestimmungen Erleichterungen zulässig sind, aus jedem Kesselwagen oder aus mindestens der Hälfte der zu einer Sendung gehörigen Fässer zu entnehmen, und zwar mittels Stechhebers in einer Menge von je etwa 0,4 Liter. Eine Vermischung der Proben miteinander ist nicht zulässig, es muß vielmehr jede einzelne Probe für sich untersucht werden.

Die Proben sind von ihrem etwaigen Kohlen säuregehalte durch wiederholtes kräftiges Schütteln möglichst zu befreien und, wenn sie nicht klar erscheinen, demnächst durch ein doppeltes Faltenfilter von Papier zu filtrieren. Bei Mosten geht dem Filtrieren ein Durchsieben durch ein reines trockenes Tuch voraus. An diese Vorbereitung der Proben muß die eigentliche Untersuchung unmittelbar angeschlossen werden.

#### 2. Ausführung der Untersuchung.

Soweit bei der Untersuchung Spindelungen stattfinden, sind die in den „Tafeln zur zollamtlichen Abfertigung von Verschnittweinen und Verschnittmosten“ enthaltenen Vorschriften maßgebend.

Die Untersuchung umfaßt

- a) die Spindelung der Probe,
- b) die Destillation der Probe und die Spindelung des Destillats.
- c) die Titrierung der Probe mit Fehlingscher Lösung.

Die bei der zollamtlichen Untersuchung zu benutzenden Geräte (Alkoholometer, Saccharimeter, Meßzylinder, Meßkolben, Büretten usw.) sind von der Normal-Eichungs-Kommission zu beziehen.

Die Titrierung (Ziffer 2c) erfolgt nur dann, wenn der Zuckergehalt der Flüssigkeit bestimmt werden soll.

a) Spindelung der Probe.

Nachdem die Probe nach Ziffer 1 vorbereitet ist, wird zunächst die Spindelung derselben nach Maßgabe des § 1 der den Tafeln vorgebrachten Anleitung vorgenommen.

Als Spindeln dienen Alkoholometer oder Saccharimeter, je nachdem die Probe eine geringere oder größere Dichte hat als Wasser. Als Standglas benutzt man das der in Anlage 2 zur Alkoholermittlungsordnung vorgeschriebenen Brennvorrichtung beigegebene Meßglas.

b) Destillation der Probe und Spindelung des Destillats.

Demnächst erfolgt die Destillation eines Teiles der Probe nach Maßgabe der Vorschriften in der Alkoholermittlungsordnung (§ 16 und Anlage 2 dazu). Dabei kommen jedoch der Zusatz von Salz, die starke Verdünnung und das Durchschütteln in der hierzu dienenden Bürette vor der Destillation in Wegfall. Vielmehr wird in folgender Weise verfahren: Man mißt von der Probe in dem Meßglas 100 ccm ab, gießt diese in den Siedekolben, füllt etwa die Hälfte des Meßglases mit Wasser nach, fügt eine Messerspitze Tannin hinzu und destilliert. Nachdem das Destillat nahezu die Marke des als Vorlage dienenden Meßglases erreicht hat und genau bis zu dieser Marke mit Wasser aufgefüllt ist, wird gehörig umgeschüttelt und die Spindelung mittels des Alkoholometers vorgenommen (§ 1 der den Tafeln vorgebrachten Anleitung).

c) Titrierung mit Fehlingscher Lösung.

Nach erfolgter Destillation und Spindelung des Destillats wird bei Mosten stets, bei Weinen nur, wenn es aus besonderen Gründen notwendig erscheint (z. B. wenn es zweifelhaft ist, ob der Wein vollständig vergoren ist), zur Bestimmung des Zuckergehalts durch Titrierung der Probe mit Fehlingscher Lösung geschritten. Hierzu wird der bei der Destillation nicht verwendete Teil der Probe benutzt. Da nur dann ein hinreichend genaues Ergebnis erzielt werden kann, wenn die Flüssigkeit nicht mehr als 1 vom Hundert Zucker enthält, so ist nötigenfalls der zur Titrierung bestimmte Teil der Probe vorher zu verdünnen. Einen Anhalt für den Grad der vorzunehmenden Verdünnung liefert die Menge des Gesamtextrakts (einschließlich allen Zuckers). Diese Menge ist nach Ziffer 3c zu berechnen. Die Berechnung muß daher vor der Bestimmung des Zuckergehalts vorgenommen werden. Die Verhältniszahl für die Verdünnung, das ist die Zahl, welche angibt, wie weit die Verdünnung vorgenommen werden muß, ergibt sich, wenn man von der berechneten und nach oben auf ganze Einheiten abgerundeten Zahl für den Gesamtextrakt 3 abzieht. Enthält die Probe beispielsweise 10,8 vom Hundert, also abgerundet 11 vom Hundert Gesamtextrakt, so ist sie mit Wasser auf die 11 weniger 3, also 8fache Raummenge in der nachstehend beschriebenen Weise zu verdünnen.

Die Verdünnung wird in Verbindung mit dem Eindampfen zum Zwecke der Entfernung des Weingeistes und Entfärben vorgenommen. Man füllt von der Probe in eine gehörig gereinigte und getrocknete oder mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgespülte Bürette so viel, daß die Flüssigkeit einige Zentimeter über der obersten mit 0 bezeichneten Marke steht, und läßt durch den Hahn in das ursprüngliche Gefäß wieder so viel ab, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche diese Marke 0 genau erreicht. Aus der Bürette läßt man dann so viel Kubikzentimeter der eingefüllten Probe in eine etwa 150 ccm fassende Porzellanschale fließen, als die Teilung von 100 durch die Verhältniszahl für die Verdünnung angibt, in obigem Beispiel  $\frac{100}{8} = 12,5$  ccm. Füllt die Bürette von der 0-Marke ab nicht die hiernach erforderliche Menge Flüssigkeit, so wird sie so oft in der vorbeschriebenen Weise gefüllt und entleert, als nötig ist, um die erforderliche Anzahl Kubikzentimeter in die Schale zu bringen.

Beträgt die Verhältniszahl mehr als 2, so ist in die Schale so viel Wasser nachzufüllen, bis die Gesamtmenge der Flüssigkeit nahezu 50 ccm erreicht hat, in obigem Beispiel also 37,5 ccm.

Nun stellt man die Schale auf ein siedendes Wasserbad und fügt, je nach der Menge und Färbung der Flüssigkeit, eine oder mehrere Messerspitzen gepulverte, möglichst kalkfreie Tierkohle hinzu,

um die rote Farbe der Flüssigkeit vollständig zu beseitigen. Dann wird bis auf etwa  $\frac{1}{3}$  eingedampft unter häufigem vorsichtigen Umrühren mit einem Glasstabe, welcher während des Eindampfens in der Schale verbleiben muß. Hierauf setzt man etwa 10 ccm heißes Wasser hinzu, rührt um und filtriert, indem man die Flüssigkeit den Glasstab entlang auf das Filter gießt, in ein mit einer Marke versehenes 100 ccm fassendes Meßkölbchen. Dann spült man die Schale zur Gewinnung des Restes und zum Auslaugen der Tierkohle mehrmals mit geringen Mengen kochend heißen Wassers aus, gießt dieses an dem Glasstabe jedesmal auf des Filter, so lange fortfahrend, bis das untergestellte Kölbchen nahezu bis zur Marke gefüllt ist, und läßt die Flüssigkeit erkalten. Um die Flüssigkeit abzukühlen, stellt man das Kölbchen in ein mit Wasser von 14 bis 15° C. gefülltes geräumiges Gefäß, wobei zu beachten ist, daß das Wasser bis zur Marke des Kölbchens reicht. Nach 15 bis 20 Minuten füllt man das Kölbchen mit kaltem Wasser genau bis zur Marke auf, schüttelt mehrmals durch und beschickt mit der Flüssigkeit die inzwischen gereinigte und getrocknete Bürette in der vorher beschriebenen Weise. Hierauf gibt man aus einer mit Seignettesalz-Natronlauge und einer anderen mit Kupfervitriollösung (den beiden Teilen der Fehlingschen Lösung) gefüllten Bürette je 5 ccm in einen Kochkolben von etwa 0,2 Liter Inhalt. Nach Zusatz von etwa 40 ccm Wasser erhitzt man zum Sieden und läßt die verdünnte Zuckerlösung aus der Bürette in die heiße Mischung in der Weise fließen, daß anfangs einige Kubitzentimeter auf einmal hineingelangen, später der Zufluß nur in einzelnen Tropfen erfolgt. Der Zusatz in Tropfen beginnt, sobald die ursprünglich dunkelblaue Farbe der Mischung beim Kochen in ein helles Blau übergeht. Sollte die erstmalige Füllung der Bürette hierzu nicht hinreichen, so sind weitere Füllungen vorzunehmen. Nach dem Zusatz eines jeden Tropfens wird bis zum Aufkochen erhitzt und die Farbe der Mischung durch Betrachten gegen einen weißen Untergrund beobachtet. Ist die blaue Farbe eben nicht mehr erkennbar, so liest man an der Teilung der Bürette die Anzahl der verbrauchten Kubitzentimeter Zuckerlösung bis auf 0,1 ccm genau ab.

### 3. Berechnung der Ergebnisse.

Die Berechnung der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe der in Ziffer 2 Abs. 1 erwähnten Tafeln nach Maßgabe der folgenden Bestimmungen:

a) Die wahren Alkoholometerangaben sowohl der Probe als auch des Destillats werden aus Tafel 1 entnommen. War zur Spindelung der Probe ein Saccharimeter erforderlich, so werden die wahren Saccharimeterangaben gemäß § 2 Ziffer 2 der Anleitung ermittelt.

b) Die in 100 Gewichtsteilen der Probe (Wein oder Most) enthaltenen Gewichtsteile Weingeist werden aus der Tafel 1a oder 1b entnommen, je nachdem zur Spindelung der Probe ein Alkoholometer oder ein Saccharimeter erforderlich war.

c) Aus den Tafeln 2 und 3 entnimmt man mit Hilfe der wahren Alkoholometer- oder Saccharimeterangabe der Probe und der wahren Alkoholometerangabe des Destillats (Ziffer 1) den Gesamtextraktgehalt (einschließlich allen Zuckers).

d) Der Zuckergehalt ist aus der Verhältniszahl für die vorgenommene Verdünnung und der Zahl der bei der Titrierung verbrauchten Kubitzentimeter Zuckerlösung aus Tafel 4 zu entnehmen.

Beträgt die nach d ermittelte Zahl für den Zuckergehalt nicht mehr als 2,5 g im Liter, so geben die nach b und c ermittelten Zahlen bereits den ganzen Weingeistgehalt und den eigentlichen Gehalt an trockenem Extrakte. Beträgt die Zahl für den Zuckergehalt mehr als 2,5, so zieht man zunächst 2,5 davon ab. Der so verbleibende Überschuß wird von der nach c ermittelten Zahl für den Gesamtextrakt in Abzug gebracht; man bekommt dadurch den eigentlichen Extraktgehalt, d. h. den Gehalt an Gesamtextrakt ausschließlich der 2,5 g im Liter übersteigenden Zuckermenge. Ferner entnimmt man mit demselben Überschuß aus der Tafel 5 den entsprechenden Weingeistgehalt und zählt diesen zu dem nach b ermittelten Weingeistgehalte der Probe hinzu; man erhält dadurch den ganzen Weingeistgehalt des dem untersuchten Most oder unvollständig vergorenen Weines entsprechenden fertigen Weines.

Sobald der ganze Weingeistgehalt mindestens 9,5 und höchstens 20 Gewichtsteile in 100 und der eigentliche Gehalt an trockenem Extrakte mindestens 28 g im Liter Flüssigkeit beträgt, darf der Wein oder Most zum Verschneiden gegen Entrichtung des ermäßigten Zollsatzes von 15 Mark für 1 dz zugelassen werden.

### Anlage 4.

#### Anweisung für die zollamtliche Untersuchung von Wein zur Kognatbereitung auf den Weingeistgehalt.

##### 1. Entnahme und Vorbereitung der Proben.

Aus jedem Kesseltwagen oder aus mindestens der Hälfte der zu einer Sendung gehörigen Fässer sind mittels Stechhebers Proben in einer Menge von je etwa 0,4 Liter zu entnehmen.



Die Proben sind von ihrem etwaigen Kohlen säuregehalte durch wiederholtes kräftiges Schütteln möglichst zu befreien und, wenn sie nicht klar erscheinen, demnächst durch ein doppeltes Faltenfilter von Papier zu filtrieren. An diese Vorbereitung der Proben muß die eigentliche Untersuchung unmittelbar angeschlossen werden.

## 2. Ausführung der Untersuchung.

### a) Spindelung der Proben und deren Vereinigung zu Mischproben.

Als Spindeln dienen zwei Alkoholometer und zwei Saccharimeter. Die Alkoholometer haben eine Teilung nach 0,2 Gewichtsteilen in Hundert und umfassen 0 bis 12 und 10 bis 22 Gewichtsteile. Die Saccharimeter haben ebenfalls eine Teilung nach 0,2 Gewichtsteilen und umfassen 0 bis 16 und 15 bis 31 Gewichtsteile. Die Wärmestufen der vier Geräte reichen von 10 bis 20 Grad des hundertteiligen Thermometers und sind nach 0,5 Wärmegraden geteilt. Die Geräte müssen amtlich beglaubigt sein.

Jede Probe ist für sich zu spindeln. Die Spindelung wird in dem der amtlichen Brennvorrichtung (Alkoholermittlungsordnung Anlage 2) beigegebenen Meßglase vorgenommen und geschieht mit einem der beiden Alkoholometer, falls die Dichte der Proben geringer, dagegen mit einem der beiden Saccharimeter, falls die Dichte größer ist als diejenige des Wassers, was sich beim probeweisen Einsetzen der Geräte ergibt. Das weitere Verfahren richtet sich nach § 1 Ziffer 2 und 3 der den „Tafeln zur zollamtlichen Abfertigung von Verschnittweinen und Verschnittmosten“ vorgegedruckten Anleitung.

Die Spindelung hat nur den Zweck, die Gleichartigkeit der Proben festzustellen. Die Ermittlung der wahren Alkoholometer- oder Saccharimeterangaben kann daher unterbleiben, wenn bei der Spindelung dieselben Wärmegrade ermittelt werden. In diesem Falle können die scheinbaren Alkoholometer- oder Saccharimeterangaben der Proben verglichen werden. Andernfalls müssen von denjenigen Proben, die nicht eine Wärme von 15° C hatten, die wahren Alkoholometer- oder Saccharimeterangaben ermittelt werden. Geschieht die Spindelung mit einem Alkoholometer, so ist dazu Tafel 1 der „Tafeln zur zollamtlichen Abfertigung von Verschnittweinen und Verschnittmosten“ zu benutzen. Geschieht die Spindelung mit einem Saccharimeter, so ist nach § 2 Ziffer 2 der diesen Tafeln vorgegedruckten Anleitung zu verfahren.

Ergibt sich zwischen sämtlichen gespindelten Proben keine größere Abweichung als 2 vom Hundert, so sind bis zu 25 Proben aus einer gleichen Anzahl nahezu gleich großer Fässer in einer Menge von je 100 ccm unter gutem Durchrühren zu je einer Mischprobe zu vereinigen. Andernfalls sind diejenigen Proben, die sich voneinander um nicht mehr als 2 vom Hundert unterscheiden, in der Reihenfolge, die sich aus den gefundenen Alkoholometer- oder Saccharimeterangaben, von den niedrigsten anfangend, ergibt, in einer Menge von je 100 ccm unter gutem Durchrühren bis zu 25 zu einer Mischprobe zu vereinigen.

Die Mischproben sowie die bei der Vereinigung etwa übriggebliebenen Einzelproben sind alsdann jede für sich auf ihren Weingeistgehalt nach folgender Anweisung zu untersuchen.

### b) Destillation der Misch- und Einzelproben und Spindelung der Destillate.

Die Destillation wird nach Anlage 2 zur Alkoholermittlungsordnung vorgenommen.

Von jeder Mischprobe und jeder etwa übriggebliebenen Einzelprobe werden je 100 g in einem dünnwandigen Glascolben von etwa 100 ccm Rauminhalt genau abgewogen und in den Siedecolben F entleert. Der Glascolben wird mit etwa 50 g, bei Proben, die mit dem Saccharimeter gespindel wurden, mit 80 bis 100 g destilliertem Wasser nachgespült, das Spülwasser ebenfalls in den Siedecolben F gegossen und eine Messerspitze Tannin hinzugefügt.

Alsdann wird die Probe destilliert, wobei ein vorher in trockenem Zustande gewogener, dünnwandiger Glascolben als Vorlage dient, an welchem am unteren Teile des Halses bei 100 ccm Inhalt eine Marke angebracht ist.

Sobald der Flüssigkeitsspiegel des Destillats etwa 1 bis 2 mm unterhalb der Marke an der Vorlage steht, wird die Destillation unterbrochen, die Vorlage auf die Wage gebracht und vorsichtig tropfenweise mittels einer Pipette soviel Wasser zugegeben, daß das Gewicht des Destillats genau 100 g beträgt. Wird hierbei oder schon bei der Destillation das Gewicht von 100 g überschritten, so ist das Destillat zu verwerten und eine neue Destillation vorzunehmen.

Sodann wird die Vorlage mit einem sauberen Kautschukstopfen verschlossen, der Inhalt durch Schütteln gut durchgemischt und dann soviel in das der amtlichen Brennvorrichtung beigegebene, völlig getrocknete Meßglas abgegossen, bis die Marke erreicht ist. Hierauf wird der Inhalt des Meßglases mit einem der beiden oben beschriebenen Alkoholometer bei einer Wärme von 13 bis 17° C gespindel und die wahre Stärke des Destillats in der unter Ziffer 2a angegebenen Weise abgeleitet. Die so ermittelte Stärke ist der Weingeistgehalt der untersuchten Probe. Sinkt bei Inne-

haltung der vorgeschriebenen Wärmegrade das Aräometer von 10 bis 22 Gewichtsteilen in Hundert bis über den Stufenstrich 21,6 in das Destillat ein oder reicht die Tafel 1 nicht aus, so ist der Weingeistgehalt der Probe höher als 20 Gewichtsteile in Hundert.

Sind an Stelle der in der Anlage 2 zur Alkoholermittlungsordnung vorgeschriebenen Brennvorrichtung andere Brennvorrichtungen zugelassen, so können auch diese Brennvorrichtungen nebst Zubehör zu der in Ziffer 2 vorgesehenen Untersuchung benutzt werden.

### 3. Schlußbestimmung.

Überschreitet der Weingeistgehalt auch nur einer untersuchten Misch- oder Einzelprobe die in Betracht kommende Grenze und ist der Zollpflichtige mit der Abfertigung der ganzen Sendung nach diesem Weingeistgehalte nicht einverstanden, so sind, soweit dies nicht schon geschehen ist, aus allen zu der Sendung gehörigen Gefäßen Proben zu entnehmen und nach Vorbereitung gemäß Ziffer 1 Abs. 2 einzeln in der in Ziffer 2b angegebenen Weise auf ihren Weingeistgehalt zu untersuchen. In diesem Falle sind die Zollgefälle für die innerhalb verschiedener Grenzen liegenden Teile der Sendung getrennt zu berechnen.

### Anlage 5.

#### Anweisung für die zollamtliche Untersuchung von anderem Weine und Moste, als Verschnittwein, Verschnittmost und Wein zur Kognatbereitung, auf den Weingeistgehalt.

Die Untersuchung kann in unbedenklichen Fällen auf eine bloße Kostprobe, wobei der Wein oder Most möglichst Zimmertemperatur haben soll, beschränkt werden, wenn sich durch das Kosten die Zugehörigkeit des Weines oder Mostes zu der in Betracht kommenden Zollstaffel mit Sicherheit beurteilen läßt und im Falle einer verbindlichen Erklärung der angemeldete Weingeistgehalt nicht in der Nähe der entscheidenden oberen Grenze liegt. Ist letzteres der Fall oder ist das Ergebnis der Kostprobe ein zweifelhaftes oder erhebt der Zollpflichtige gegen das Ergebnis der Kostprobe Einspruch oder handelt es sich um sehr süßen, um sehr sauren oder verdorbenen Wein, so hat die Feststellung des Weingeistgehalts durch Destillation und Spindelung des Destillats (Abs. 5) zu erfolgen. Bei Postsendungen darf die Abfertigung in unbedenklichen Fällen auch dann auf Grund einer Kostprobe bewirkt werden, wenn der angemeldete Weingeistgehalt in der Nähe der entscheidenden oberen Grenze liegt.

Beim Vorliegen einer verbindlichen Erklärung des Weingeistgehalts sind mindestens 5 vom Hundert der zu einer Sendung gehörigen Gefäße der Untersuchung (Kostprobe oder Destillation und Spindelung) zu unterwerfen. Liegt eine verbindliche Erklärung des Weingeistgehalts nicht vor, so ist die Untersuchung auf alle Gefäße zu erstrecken. Wird jedoch in letzterem Falle durch Vorlegung von Rechnungen usw. dargetan, daß es sich um Wein oder Most gleicher Art handelt, so kann die Untersuchung nach näherer Bestimmung des Amtsvorstandes auf einen Teil der Gefäße, jedoch nicht unter 10 vom Hundert, beschränkt werden.

Überschreitet bei den probeweise untersuchten Gefäßen der Weingeistgehalt der Flüssigkeit auch nur in einem Gefäße die in Betracht kommende Grenze, so sind auch die übrigen Gefäße auf den Weingeistgehalt der Flüssigkeit zu untersuchen.

Aus jedem der zu untersuchenden Gefäße sind mittels Stechhebers Proben zu entnehmen. Für die Kostprobe ist nicht mehr Wein oder Most zu entnehmen, als für das Kosten unumgänglich notwendig ist. Für die Destillation und Spindelung des Destillats sind die Proben auf je etwa  $\frac{1}{4}$  Liter zu bemessen. Eine Vermischung der Proben miteinander ist nicht zulässig; jede einzelne Probe muß vielmehr für sich untersucht werden.

Die Destillation und Spindelung des Destillats ist in der unter Ziffer 2b der Anweisung für die zollamtliche Untersuchung von Wein zur Kognatbereitung auf den Weingeistgehalt (Anlage 4) angegebenen Weise vorzunehmen, nachdem zuvor die Proben durch wiederholtes kräftiges Schütteln von ihrem Kohlensäuregehalte möglichst befreit sind.

#### Bekanntmachung des Reichsministers des Innern über den Vollzug des Weingesetzes.

Vom 9. Dezember 1920. (Zentralbl. f. d. Deutsche Reich S. 1601.)

Auf Grund des § 25 Abs. 2 Satz 1 des Weingesetzes vom 7. April 1909 (RGBl. S. 393) und des Artikels 179 Abs. 2 der Reichsverfassung wird mit Zustimmung des Reichsrats bestimmt:

Bei den in bezug auf Wein, Traubenmost und Traubenmaische erforderlichen Untersuchungen ist nach der nachstehend abgedruckten Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines zu verfahren.

## Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines.

### Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>I. Entnahme und Behandlung der Proben</b> . . . . .	706
<b>II. Untersuchung des Weines.</b>	
1. Bestimmung des spezifischen Gewichts . . . . .	708
2. Bestimmung des Alkohols . . . . .	709
3. Bestimmung des Extrakts (Gehalts an Extraktstoffen) . . . . .	710
4. Bestimmung der Asche . . . . .	710
5. Bestimmung der Alkalität der Asche sowie der Phosphorsäure (des Phosphatrestes) . . . . .	711
6. Bestimmung der titrierbaren Säuren (Gesamt säure) . . . . .	713
7. Bestimmung der flüchtigen Säuren und Berechnung der titrierbaren nichtflüchtigen Säuren	
A. Bestimmung der flüchtigen Säuren . . . . .	714
B. Berechnung der titrierbaren nichtflüchtigen Säuren . . . . .	714
8. Bestimmung des Säuregrads (der Wasserstoffionen) . . . . .	714
9. Bestimmung der Milchsäure . . . . .	717
10. Bestimmung der Weinsäure . . . . .	718
11. Bestimmung des Glycerins . . . . .	718
A. Kaltverfahren . . . . .	719
B. Jodidverfahren . . . . .	720
12. Bestimmung des Zuckers . . . . .	721
A. Bestimmung des Zuckers in trockenen Weinen . . . . .	721
B. Bestimmung des Zuckers in Süßweinen . . . . .	724
13. Bestimmung der Polarisation . . . . .	726
14. Nachweis fremder rechtsdrehender Stoffe, insbesondere des unreinen Stärkezuckers, durch Bestimmung der Polarisation . . . . .	727
15. Nachweis von Dextrin . . . . .	729
16. Nachweis fremder Farbstoffe . . . . .	729
17. Bestimmung der Schwefelsäure (des Sulfatrestes) . . . . .	730
18. Bestimmung der schwefligen Säure (des Bisulfitrestes) . . . . .	730
19. Nachweis und Bestimmung der Salizylsäure . . . . .	732
20. Nachweis des Saccharins . . . . .	733
21. Bestimmung des Gerbstoffs und Farbstoffs . . . . .	734
22. Bestimmung des Chlors . . . . .	735
23. Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure (des Nitratrestes) . . . . .	735
24. Bestimmung des Stickstoffs . . . . .	736
25. Bestimmung der Bernsteinsäure . . . . .	737
26. Bestimmung der Apfelsäure . . . . .	737
27. Nachweis der Zitronensäure . . . . .	739
28. Nachweis der Ameisensäure . . . . .	739
29. Nachweis und Bestimmung der Benzoesäure . . . . .	740
30. Nachweis der Zimtsäure . . . . .	741
31. Nachweis des Formaldehyds . . . . .	741
32. Nachweis und Bestimmung der Bor säure . . . . .	741
33. Nachweis des Fluors . . . . .	742
34. Nachweis und Bestimmung des Kupfers . . . . .	743
35. Bestimmung des Arsens . . . . .	743
36. Bestimmung des Zinks . . . . .	744
37. Bestimmung des Eisens und Aluminiums . . . . .	744
38. Bestimmung des Kalziums und Magnesiums . . . . .	746
39. Bestimmung des Kaliums und Natriums . . . . .	747
<b>III. Untersuchung des Traubenmostes.</b>	
1. Bestimmung des spezifischen Gewichts (Mostgewichts) . . . . .	749
2. Bestimmung des Alkohols . . . . .	750
3. Bestimmung der titrierbaren Säuren (Gesamt säure) . . . . .	750
4. Bestimmung des Extrakts (Gehalts an Extraktstoffen) . . . . .	750

<b>Anlagen.</b>	Seite
1. Begleitföreiben für Proben zur chemischen Untersuchung . . . . .	750
2. Tafel I. Ermittlung des Alkoholgehalts (Gramm in 1 Liter) aus dem spezifischen Gewicht des Destillats, bezogen auf Wasser von 4° . . . . .	751
3. Tafel II. Umrechnung der Gramm Alkohol in 1 Liter auf Maßprocente . . . . .	751
4. Tafel III. Ermittlung des Extraktgehalts (Gramm in 1 Liter) aus dem spezifischen Gewichte des aufgefüllten Destillationsrückstandes, bezogen auf Wasser von 4° . . . . .	752
5. Tafel IV. Ermittlung des Zuckergehalts (Gramm Invertzucker in 1 Liter) aus den Ergebnissen der maßanalytischen Bestimmung . . . . .	753
6. Tafel V. Ermittlung des Invertzuckergehalts aus der gewogenen Kupferoxydmenge . . . . .	754
7. Tafel VI. Ermittlung des Glukosegehalts aus der gewogenen Kupferoxydmenge . . . . .	755
8. Tafel VII. Tafel zur Berechnung des Fruktosegehalts . . . . .	756
9. Tafel VIII. Tafel zur Berechnung des Glukosegehalts . . . . .	756

## Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines.

### I. Entnahme und Behandlung der Proben.

1. Die Entnahme der Proben für die chemische Untersuchung hat mit der gebotenen Sorgfalt zu geschehen. Die Probe muß im allgemeinen der wirklichen durchschnittlichen Beschaffenheit des zu untersuchenden Erzeugnisses entsprechen. Liegt daher bei Wein in Fässern die Möglichkeit vor, daß seine Zusammensetzung in den einzelnen Schichtthöhen verschieden ist, so ist bei der Probeentnahme entsprechend zu verfahren, und zwar muß bei Wein, der vor kurzem mit Zucker oder Zuckerköslung versetzt worden ist, eine Durchmischung vorgenommen werden; bei Wein, der auf der Hefe lagert, oder bei sähmig gewordenem Weine ist die Probe aus der mittleren Flüssigkeitsschicht des nicht durchmischten Weines zu entnehmen. Soll im besonderen Falle durch die Untersuchung festgestellt werden, daß die Zusammensetzung des Faßinhalts in verschiedenen Schichtthöhen ungleich ist, so sind Proben aus mehreren Schichtthöhen der nicht durchmischten Flüssigkeit zu entnehmen.

2. Die Proben sind entweder durch den Zapfhahn des Fasses — unter Verwerfung der zuerst ablaufenden Anteile der Flüssigkeit — oder mit einem gereinigten Stechheber aus Glas zu entnehmen. Ist beides nicht ausführbar, so darf ein sauberer Gummischlauch verwendet werden, der zunächst mit dem zu entnehmenden Weine auszuspülen ist.

Die Flaschen für die Aufnahme der Proben müssen rein und trocken oder mit dem zu entnehmenden Weine mehrmals ausgespült sein; Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in denen etwa vorhandene Unreinlichkeiten und Abscheidungen (Bodensatz und dergleichen) nicht erkannt werden können, dürfen nicht verwendet werden.

3. Von Wein ist für die chemische Untersuchung eine Probe von annähernd 1½ Liter (2 Flaschen zu etwa ¾ Liter) zu entnehmen. Diese Menge genügt für die gemäß Nr. 9a auszuführenden Prüfungen und Bestimmungen. Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren und der besonderen Fragestellung im einzelnen Falle abhängig.

4. Von Traubenmoß und Traubenmaische ist für die chemische Untersuchung eine Probe von mindestens ¾ Liter (1 Flasche zu etwa ¾ Liter oder, was den Vorzug verdient, 1 Flasche zu 1 Liter) zu entnehmen. Diese Menge genügt für die in der Regel auszuführenden Bestimmungen (Nr. 10). Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren und der besonderen Fragestellung im einzelnen Falle abhängig.

Die Proben sind aus der mittleren Flüssigkeitsschicht zu entnehmen und müssen von Schalen, Teilen der Kämme und dergleichen freibleiben. Sie dürfen nicht filtriert werden und sind in der Weise haltbar zu machen, daß die zu drei Vierteln gefüllten Flaschen, nach Entfernung der Kohlensäure durch Schütteln, fest verkorkt, zugebunden und darauf ½ Stunde im Wasserbad auf 80° erhitzt werden. Ist eine geeignete Vorrichtung hierzu nicht vorhanden oder sollen die Proben auf Rohrzucker untersucht werden, so sind der Flüssigkeit in jeder Flasche 6 Tropfen ätherisches Senföhl zuzusetzen.

Von der Haltbarmachung darf abgesehen werden, wenn die Proben ohne größeren Zeitverlust an die Untersuchungsstelle abgeliefert werden können, ferner wenn sie nicht mehr deutlich gären und keinen süßen Geschmack zeigen.

5. Die Flaschen sind mit reinen, ungebrauchten Korkstopfen zu verschließen und so zu versiegeln, daß ein Entfernen des Stopfens, ohne das Siegel zu verletzen, nicht möglich ist. Zu diesem Zwecke ist die Flaschenmündung fest zu umschnüren und das Siegel auf dem trockenen Korkstopfen

so anzubringen, daß der Stopfen und der auf ihm liegende Teil der Schnur von dem Siegellack vollständig bedeckt werden. Die beiden Enden der Schnur sind zu verknoten und gleichfalls mit einem Siegel zu versehen.

6. Jede Flasche ist mit einem Zettel, der angeklebt wird, oder, was den Vorzug verdient, mit einem Schildchen aus Pappe oder dergleichen, das angebunden wird, zu versehen. Auf dem Zettel oder Schildchen sind die zur Festlegung des Inhalts der Flaschen notwendigen Angaben etwa nach folgendem Muster anzubringen:

Nummer der Probe: 103. 2te Flasche.

Entnommen am: 20. 12. 20. in Eheim

bei: Schmitz II aus Faß Nr. 16. Raumgehalt: 1200 l.

Bezeichnung: 1918er Eheimer Kirchweg

Name des Probeentnehmers: Müller

7. Die Proben sind sofort nach der Entnahme an die Untersuchungsstelle zu befördern. Ist dies nicht alsbald ausführbar, so sind die Flaschen an einem vor Sonnenlicht geschützten kühlen Orte liegend aufzubewahren. Bei Jungwein und Traubenmost ist wegen ihrer leichten Veränderlichkeit auf besonders schnelle Beförderung Bedacht zu nehmen.

8. Für jede Probe ist ein Begleitschreiben nach dem Muster der Anlage 1 auszufüllen und der Sendung beizufügen.

9. Bei der Beurteilung der Erzeugnisse ist auf Aussehen, Geruch und Geschmack Rücksicht zu nehmen.

a) Der Umfang der Untersuchung bleibt dem Ermessen des Sachverständigen nach Lage des einzelnen Falles überlassen. Bei Beanstandungen von Wein sollen die auszuführenden Prüfungen und Bestimmungen sich im allgemeinen auf folgende Eigenschaften und Bestandteile jeder Probe erstrecken:

Spezifisches Gewicht,

Alkohol,

Extrakt,

Asche,

Gesamtalkalität der Asche, Alkalität des im Wasser löslichen Anteils,

Phosphorsäure (Phosphatrest),

Titrierbare Säuren (Gesamtsäure),

Flüchtige Säuren,

Titrierbare nichtflüchtige Säuren,

Milchsäure (bei trockenen Weinen),

Weinsäure,

Glyzerin,

Zucker,

Polarisation,

Fremde Farbstoffe bei Rotwein,

Schwefelsäure bei Rotwein.

b) Falls der Ausfall der Prüfung gemäß a oder Aussehen, Geruch und Geschmack der Proben oder sonstige Verdachtsgründe und Umstände es notwendig erscheinen lassen, sind die Prüfungen und Bestimmungen nach Lage des einzelnen Falles noch auf einen oder mehrere der nachbezeichneten Stoffe auszubehnen:

Wasserstoffionen (Säuregrad),

Fremde rechtsdrehende Stoffe, unreiner Stärke-

zucker, Dextrin,

Fremde Farbstoffe bei Weißwein und Dessertwein,

Schwefelsäure bei Weißwein und Dessertwein,

Schweflige Säure,

Salizylsäure,

Saccharin,

Gerbstoff und Farbstoff,

Chlor,

Salpetersäure,

Stickstoff,

Bernsteinsäure,

Apfelsäure,

Zitronensäure,

Ameisensäure,

Benzoesäure,

Zimtsäure,

Formaldehyd,

Borsäure,

Fluor,

Kupfer,

Arjen,

Zink,

Eisen und Aluminium,

Kalzium und Magnesium,

Kalium und Natrium.

Die Prüfungen und Bestimmungen sind nach der Anweisung unter II auszuführen. Sollte in einzelnen Fällen, durch besondere Umstände veranlaßt, ein anderes Verfahren angewendet werden, so ist dies zwar zulässig, das Verfahren ist aber zu bezeichnen und seine Anwendung für den vorliegenden Fall zu begründen.

10. Zur Beurteilung von Traubenmost und Traubenmaische sind in der Regel die Bestimmungen des spezifischen Gewichts, des Gehalts an Alkohol, titrierbaren Säuren und Zucker nach der Anweisung unter III (beziehungsweise II) auszuführen. Erzeugnisse, die nicht oder nur

schwach angegoren haben, sind auf Erhaltungsmittel zu prüfen, sofern ein Verdacht auf deren Anwesenheit besteht.

Wird die Untersuchung auf andere bei der Untersuchung von Wein aufgeführte Eigenschaften und Bestandteile ausgedehnt, so finden die für Wein vorgeschriebenen Verfahren sinngemäße Anwendung.

11. Wenn die Untersuchung bei Wein und Traubenmost auf vorstehend nicht genannte Eigenschaften und Bestandteile erstreckt wird, so bleibt die Wahl des Untersuchungsverfahrens dem Ermessen des Sachverständigen überlassen, jedoch ist stets das Untersuchungsverfahren anzugeben.

12. Es sind alle nachstehend vorgeschriebenen Abmessungen, sofern nicht ausdrücklich eine andere Temperatur vorgeschrieben ist, bei 15° vorzunehmen und die Ergebnisse darauf zu beziehen.

13. Die Proben sind, außer wenn auf schweflige Säure geprüft werden soll (vgl. II Nr. 18), von ihrem etwaigen Kohlenensäuregehalte durch wiederholtes kräftiges Schütteln möglichst zu befreien (vgl. II Nr. 1). Sind die Proben nicht klar und liegt ihre Temperatur unter 15°, so sind sie mit den ungelösten Bestandteilen auf 15° zu erwärmen und umzuschütteln, um die ausgeschiedenen Stoffe in Lösung zu bringen, und alsdann durch ein bedecktes doppeltes Papierfilter zu filtrieren. Ist eine chemische oder mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes oder der schwebenden Teilchen auszuführen, so läßt man vor dem Filtrieren den größten Teil dieser Stoffe sich absetzen oder schleudert sie ab.

14. Die ermittelten Mengen der Bestandteile werden teils in Gramm, teils in Milligramm-Äquivalenten in 1 Liter angegeben, die Menge des Alkohols daneben auch in Maßprozenten.

In Milligramm-Äquivalenten ausgedrückte Werte sind ohne Dezimalstelle, jedoch bei Beträgen unter 1 mit einer gültigen Ziffer hinter dem Komma anzugeben.

In Gramm ausgedrückte Werte sind mit der folgenden Anzahl von Dezimalstellen anzugeben: ohne Dezimalstelle: Zucker bei 50 g oder mehr in 1 Liter;

mit einer Stelle: Alkohol (bei Angabe in Maßprozenten mit 2 Stellen), Extrakt, titrierbare Säuren (Gesamtsäure), flüchtige Säuren, titrierbare nichtflüchtige Säuren, Milchsäure, Weinsäure, Glycerin, Zucker bei weniger als 50 g in 1 Liter, Apfelsäure;

mit zwei Stellen: Asche, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Gerbstoff, Chlor, Stickstoff, Bernsteinsäure, Kalzium, Magnesium;

mit drei Stellen: schweflige Säure, Salpetersäure, Benzoesäure, Bor säure, Kupfer, Zink, Eisen, Aluminium, Kalium, Natrium;

mit vier Stellen: Salizylsäure;

mit fünf Stellen: Arsen.

Das spezifische Gewicht ist mit vier, der Säuregrad mit zwei und die Polarisation mit einer Dezimalstelle anzugeben.

15. Die bei der Untersuchung nicht verbrauchten Reste der Proben sind erforderlichenfalls durch Erhitzen oder durch Zusatz eines Erhaltungsmittels haltbar zu machen und, vor Verderben geschützt, 6 Monate aufzubewahren, sofern nicht nach Lage der Umstände eine längere Aufbewahrung notwendig ist

## II. Untersuchung des Weines.

### 1. Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Das spezifische Gewicht des Weines wird mit Hilfe des Pyknometers bestimmt.

Falls der zu untersuchende Wein merkliche Mengen Kohlen Säure enthält, ist er zunächst durch wiederholtes kräftiges Schütteln in einem geräumigen Kolben und darauffolgendes Filtrieren durch ein bedecktes Faltenfilter möglichst vollständig von Kohlen Säure zu befreien. Erforderlichenfalls ist diese Behandlung zu wiederholen.

Als Pyknometer ist ein durch einen eingeschliflenen Glasstopfen verschließbares oder mit becherförmigem Ansatz für Korkverschluß versehenes Fläschchen von etwa 50 ccm Inhalt mit einem etwa 6 cm langen, im mittleren Drittel mit einer eingeritzten Marke versehenen Halse von nicht mehr als 4 mm lichter Weite anzuwenden.

Das Pyknometer wird in reinem und trockenem Zustand — bei Korkverschluß nach Abnahme des Stopfens <sup>1)</sup> — leer gewogen, nachdem es  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wagekasten gestanden hat. Dann wird es bis über die Marke mit frisch ausgekochtem destillierten Wasser gefüllt, verschlossen und in ein Wasserbad von 15° gestellt. Nach halbstündigem Stehen in dem Wasserbade wird das Pyknometer herausgehoben, wobei man nur den oberen leeren Teil des Halses ansaßt, und die

<sup>1)</sup> Bei Korkverschluß sind auch alle folgenden Wägungen des gefüllten Pyknometers (II Nr. 1, 2, 3) nach Abnahme des Korkstopfens vorzunehmen.

Oberfläche des Wassers auf die Marke eingestellt. Dies geschieht zweckmäßig mit Hilfe einer zu einem feinen Haarröhrchen ausgezogenen Glasröhre. Die Oberfläche des Wassers bildet in dem Halbe des Pyknometers eine nach unten gekrümmte Fläche; man stellt die Flüssigkeit in dem Pyknometerhals am besten in der Weise ein, daß bei durchfallendem Lichte der untere Rand der gekrümmten Oberfläche die Pyknometermarke eben berührt. Nachdem man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier gereinigt hat, setzt man den Stopfen wieder auf, trocknet das Pyknometer äußerlich ab, stellt es  $\frac{1}{2}$  Stunde in den Wagekasten und wägt. Die Bestimmung des Wasserinhalts des Pyknometers ist dreimal auszuführen und aus den drei Wägungen das Mittel zu nehmen. Nachdem man das Pyknometer entleert und getrocknet oder mehrmals mit dem zu untersuchenden Weine ausgespült hat, füllt man es mit dem Weine und verfährt genau in derselben Weise wie bei der Bestimmung des Wasserinhalts des Pyknometers; besonders ist darauf zu achten, daß die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht.

Die Berechnung des spezifischen Gewichts ( $s$ ), bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ , geschieht nach folgender Formel:

$$s = \frac{0,99913}{b - a} \cdot (c - a).$$

Hierbei bedeutet:

- $a$  das Gewicht des leeren Pyknometers,
- $b$  das Gewicht des bis zur Marke mit Wasser gefüllten Pyknometers,
- $c$  das Gewicht des bis zur Marke mit Wein gefüllten Pyknometers.

Der Faktor  $\frac{0,99913}{b - a}$  ist bei allen Bestimmungen mit demselben Pyknometer gleich; wenn das Pyknometer indessen längere Zeit im Gebrauche gewesen ist, müssen die Gewichte des leeren und des mit Wasser gefüllten Pyknometers von neuem bestimmt werden, da sich diese Gewichte mit der Zeit nicht unerheblich ändern können.

Liegt der Wert ( $b - a$ ) zwischen 49,84 und 50,06 g, so kann bei trocknen Weinen das spezifische Gewicht ( $s$ ), bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ , in abgekürzter Weise auch nach folgender Formel berechnet werden:

$$s = 0,02 \cdot (c - d).$$

In dieser Formel ist  $d$  gleich ( $b - 49,9565$ ).

## 2. Bestimmung des Alkohols.

Die zur Bestimmung des spezifischen Gewichts (II Nr. 1) im Pyknometer enthaltene Wein wird in einen Destillierkolben von etwa 200 ccm Inhalt übergeführt und das Pyknometer dreimal mit zusammen 25 ccm Wasser nachgespült. Man verbindet den Kolben durch Gummistopfen und Kugelhöhre mit einem Schlangenkühler.

Als Vorlage benutzt man das Pyknometer, in welchem der Wein abgemessen worden ist.

Nunmehr destilliert man langsam, bis etwa 45 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer mit Wasser bis nahe zur Marke auf, mischt durch quirlende Bewegung so lange, bis Schichten von verschiedener Dichte nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt das Pyknometer  $\frac{1}{2}$  Stunde in ein Wasserbad von  $15^{\circ}$  und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von  $15^{\circ}$  zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche die Marke eben berührt. Dann trocknet man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, setzt den Stopfen wieder auf, trocknet das Pyknometer äußerlich ab, stellt es  $\frac{1}{2}$  Stunde in den Wagekasten und wägt. Das spezifische Gewicht des Destillats, bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ , wird in der unter II Nr. 1 angegebenen Weise berechnet.

a) Enthält der Wein in 1 Liter weniger als 1,2 g flüchtige Säuren, berechnet als Essigsäure, so werden die dem gefundenen spezifischen Gewicht entsprechenden Gramm Alkohol in 1 Liter Wein aus der als Anlage beigegebenen Tafel I entnommen. Die Umrechnung auf Maßprocente erfolgt nach Tafel II. (Der Destillationsrückstand dient zur Bestimmung des Extraktgehaltes.)

b) Enthält der Wein in 1 Liter 1,2 g oder mehr flüchtige Säuren, so wird das im Pyknometer enthaltene Destillat nach erfolgter Wägung unter Nachspülen mit Wasser in einen Kolben übergeführt, in diesem bis zum beginnenden Sieden erhitzt und unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit  $\frac{1}{10}$  normaler Kalilauge titriert. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  normaler Lauge multipliziert man mit 0,000018 und zieht den gefundenen Wert von dem spezifischen Gewichte des Destillats ab. Der diesem korrigierten spezifischen Gewicht entsprechende Alkoholgehalt wird aus Tafel I entnommen. Die Umrechnung auf Maßprocente erfolgt nach Tafel II.

### 3. Bestimmung des Extrakts (Gehalts an Extraktstoffen).

Das für die Bestimmung des Extraktgehalts zu wählende Verfahren richtet sich danach, ob der Wein flüchtige Säuren in größerer Menge als 1,2 g in 1 Liter, berechnet als Essigsäure, sowie ob er Rohrzucker enthält.

a) Bei rohrzuckerfreien Weinen mit einem geringeren Gehalt an flüchtigen Säuren als 1,2 g in 1 Liter wird der Destillationsrückstand von der Alkoholbestimmung unter dreimaligem Nachspülen mit Wasser in das gleiche Pyknometer eingefüllt, mit dem die Bestimmung des spezifischen Gewichts vorgenommen worden ist. Das Pyknometer füllt man mit Wasser bis nahe zur Marke auf, mischt durch quirlende Bewegung so lange, bis Schichten von verschiedener Dichte nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt das Pyknometer  $\frac{1}{2}$  Stunde in ein Wasserbad von  $15^{\circ}$  und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von  $15^{\circ}$  zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche die Marke eben berührt. Dann trocknet man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, setzt den Stopfen auf, trocknet das Pyknometer äußerlich ab, stellt es  $\frac{1}{2}$  Stunde in den Wagekasten und wägt. Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ , wird in der unter II Nr. 1 angegebenen Weise berechnet und der dem gefundenen Werte entsprechende Extraktgehalt aus der Tafel III entnommen.

b) Bei rohrzuckerfreien Weinen, die in 1 Liter 1,2 g oder mehr flüchtige Säuren enthalten, zieht man den aus der Titration des alkoholischen Destillats gemäß der Vorschrift unter II Nr. 2 b sich ergebenden Wert für den Gehalt des Destillats an flüchtigen Säuren, ausgedrückt in Gramm in 1 Liter, von dem Gesamtgehalte des Weines an flüchtigen Säuren ab, multipliziert die Differenz mit der Zahl 0,00015<sup>1)</sup>, zieht den gefundenen Wert von dem nach der Vorschrift unter a ermittelten spezifischen Gewichte des Destillationsrückstandes ab und entnimmt den dem so berechneten Werte entsprechenden Extraktgehalt aus der Tafel III.

c) Bei rohrzuckerhaltigen Weinen verfährt man wie folgt: 50 ccm Wein werden in einem Pyknometer bei  $15^{\circ}$  abgemessen, unter Nachspülen mit Wasser in einen Destillierkolben von 250 ccm Inhalt übergeführt, mit normaler Natronlauge unter Tüpfeln auf Lackmuspapier austitriert und nach Ergänzung der Flüssigkeit mit Wasser auf 75 ccm auf einem Drahtnetz über freier Flamme auf etwa 30 ccm eingedampft. Der Rückstand wird weiter behandelt, wie vorstehend unter a angegeben. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ist mit demselben Pyknometer vorzunehmen, in dem der Wein abgemessen wurde. Von dem erhaltenen Werte ist abzuziehen:

$\alpha$ ) das Produkt aus der Gesamtmenge der im Weine enthaltenen flüchtigen Säuren, ausgedrückt in Gramm in 1 Liter, mit 0,00015<sup>2)</sup>,

$\beta$ ) das Produkt aus der zur Neutralisation der angewandten 50 ccm Wein erforderlichen Anzahl Kubikzentimeter normaler Natronlauge mit 0,0007.

Der dem so berechneten Werte entsprechende Extraktgehalt ist aus der Tafel III zu entnehmen.

Anmerkung 1. Bezeichnet man mit

$s$  das nach II Nr. 1 ermittelte spezifische Gewicht des Weines,

$s_1$  das nach II Nr. 2 ermittelte spezifische Gewicht des alkoholischen Destillats,

so darf der nach der Formel

$$s_2 = s - s_1 + 0,9991$$

berechnete Wert von dem vorstehend ermittelten spezifischen Gewichte des Destillationsrückstandes — abgesehen von dem durch die flüchtigen Säuren bedingten Fehler — um nicht mehr als 3 bis 4 Einheiten der 4. Dezimalstelle abweichen.

Anmerkung 2. In dem Untersuchungsergebnis ist neben dem Extraktgehalt auch der Gehalt an zuckerfreiem Extrakte, d. h. der Gehalt an Extrakt abzüglich der 1 g in 1 Liter übersteigenden Zuckermenge anzugeben.

### 4. Bestimmung der Asche.

50 ccm Wein werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und erforderlichenfalls 1 Stunde im Luftbad bei etwa  $120^{\circ}$  getrocknet. Die Schale wird in einen Absteller mit kreisförmigem Ausschnitt eingesetzt, der Rückstand vorsichtig verkohlt, die Kohle zerdrückt, mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen und der wässrige Auszug durch ein kleines aschenarmes Filter filtriert. Der Auszug muß farblos sein; im anderen Falle dampft man ihn über der Kohle zur Trockne ein, erhitzt gelinde, bis die Verkohlung vollständig ist, und nimmt von neuem mit heißem Wasser auf. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platin-

1) Werden die Gehalte an flüchtigen Säuren in mg-Äquivalenten in 1 Liter ausgedrückt, so ist die Differenz mit 0,000009 zu multiplizieren.

2) Wird der Gehalt an flüchtigen Säuren in mg-Äquivalenten in 1 Liter ausgedrückt, so ist mit 0,000009 zu multiplizieren.



schale zur Kohle, trocknet den Schaleninhalt auf dem Wasserbade und verascht vollständig. Wenn die Asche weiß geworden ist, gießt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft zur Trockne, glüht schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Nach nochmaligem schwachen Glühen und Erkalten im Exsikkator prüft man durch wiederholtes rasches Wägen das Ergebnis der Wägung nach.

Bei zuckerreichen Weinen empfiehlt es sich, vor der Veraschung die Hauptmenge des Zuckers in dem entgeisteten und auf einen Zuckergehalt von etwa 15 Prozent verdünnten Weine mit Spuren von Hefe bei etwa 30° zu vergären. Die vergorene Flüssigkeit wird mit dem Hefebodenatz in der vorstehend beschriebenen Weise verascht.

Berechnung: Wurden aus 50 ccm Wein  $b$  g Asche erhalten, so beträgt der Gehalt an Asche aus 1 Liter Wein:

$$x = 20 \cdot b \text{ g.}$$

### 5. Bestimmung der Alkalität der Asche sowie der Phosphorsäure (des Phosphatrestes).

#### a) Bestimmung der Gesamtalkalität.

Die Asche von 50 ccm Wein wird mit wenig Wasser angefeuchtet, mit einer gemessenen überschlüssigen Menge — je nach der Menge der Asche mit 20 bis 30 ccm —  $\frac{1}{10}$  normaler Schwefelsäure und einem Tropfen etwa 30 prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und die Mischung  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Man bringt den Schaleninhalt alsdann unter mehrmaligem Nachspülen mit wenig kochendem Wasser in ein etwa 150 ccm fassendes Erlenneyerflößchen aus Jenaer Glas, läßt erkalten, fügt einen Tropfen Methyloangelösung hinzu, übersättigt mit einer gemessenen Menge  $\frac{1}{10}$  normaler, gegen Methyloorange eingestellter Natronlauge und titriert mit  $\frac{1}{10}$  normaler Schwefelsäure bis zum Umschlag des Methyloorange.

Berechnung: Wurden zusammen  $a$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Schwefelsäure und  $b$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Natronlauge verwendet, so beträgt die Gesamtalkalität der Asche aus 1 Liter Wein:

$$x = 2 \cdot (a - b) \text{ mg-Äquivalente Alkali (= ccm Normallauge).}$$

#### b) Bestimmung der Phosphorsäure (des Phosphatrestes $\text{PO}_4$ ).

##### α) Maßanalytisch.

Die nach vorstehender Vorschrift erhaltene, gegen Methyloorange neutrale und auf 20 bis 30 ccm eingedampfte Lösung neutralisiert man erforderlichenfalls nochmals in der Kälte gegen Methyloorange, versetzt mit 30 ccm einer etwa 40 prozentigen neutralen Kalziumchloridlösung, erhitzt über freier Flamme bis zum beginnenden Sieden, kühlt sodann auf 14 bis 15° ab, fügt 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  normaler, möglichst carbonatfreier Natronlauge<sup>1)</sup> bis zur deutlichen Rotfärbung.

Nunmehr läßt man 2 Stunden im verschlossenen Flößchen bei 14 bis 15° stehen und titriert die inzwischen wieder entfärbte Lösung nach.

Berechnung: Wurden  $c$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Natronlauge verbraucht, so sind in der Asche aus 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,0941 \cdot c \text{ g Phosphatrest (PO}_4\text{).}$$

##### Anmerkung 1.

α) Bleibt bei dem Behandeln der Asche mit  $\frac{1}{10}$  normaler Schwefelsäure ein erheblicher unlöslicher Rückstand, so filtriert man durch ein kleines Filter, wäscht mit wenig Wasser nach und titriert das Filtrat nach dem Übersättigen mit einer gemessenen Menge  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge gemäß II Nr. 5a. Der Rückstand wird nach dem Veraschen des Filters in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure in der Wärme gelöst und die Lösung mit dem gemäß II Nr. 5a gegen Methyloorange eingestellten Filtrate vereinigt; hierauf wird von neuem wie bei Bestimmung der Gesamtalkalität gegen Methyloorange neutralisiert. Die hierbei auftretende Abscheidung wird auf einem kleinen Filter abfiltriert, dreimal mit wenig Wasser nachgewaschen und die im Rückstand enthaltene Phosphorsäure nach Auflösung in Trinatriumzitratlösung gemäß der Vorschrift unter II Nr. 37b titriert. Im Filtrat ist der Rest der Phosphorsäure nach II Nr. 5b zu ermitteln.

β) Bleibt bei dem Behandeln der Asche mit  $\frac{1}{10}$  normaler Schwefelsäure kein erheblicher unlöslicher Rückstand, tritt jedoch bei der Neutralisation gegen Methyloorange eine Abscheidung ein, so filtriert man den Niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn dreimal mit wenig Wasser nach und titriert die in dem Rückstand enthaltene Phosphorsäure nach Auflösung in Tri-

<sup>1)</sup> Zur Kontrolle der Carbonatfreiheit der Lauge dient folgende Prüfung: Auf 20 ccm  $\frac{1}{10}$  normale Schwefelsäure sollen vom Farbumschlage des Methyloorange in gelb bis zur Rötung des Phenolphthaleins höchstens 0,15 ccm  $\frac{1}{10}$  normale Natronlauge verbraucht werden.

natriumzitratlösung gemäß der Vorschrift unter II Nr. 37 b. Im Filtrat ist der Rest der Phosphorsäure nach II Nr. 5 b zu ermitteln.

Anmerkung 2. Aus den gemäß der vorstehenden Vorschrift unter a und b ermittelten Werten a, b und c läßt sich die „eigentliche“ Alkalität berechnen. Hierunter wird verstanden die Alkalität gegen Methylorange, vermindert um den von den Phosphaten herrührenden Anteil. Sie beträgt für die Asche aus 1 Liter Wein:

$$x = 2 \cdot (a - b - 0,99 \cdot c) \text{ mg-Äquivalente Alkali (= ccm Normallauge).}$$

### β) Gewichtsanalytisch.

Zur Ausführung der Bestimmung werden die folgenden Reagenzien verwendet.

Molybdänlösung. 195 g Ammoniummolybdat werden in einer Mischung von 400 ccm 10 prozentiger Ammoniaklösung (spezifisches Gewicht 0,96) und 145 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Umrühren in 1400 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,21 eingegossen.

Waschflüssigkeit. 100 g Ammoniumnitrat werden in kaltem Wasser gelöst. Man setzt 50 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,21 hinzu und ergänzt mit Wasser auf 2 Liter.

Die Bestimmung wird wie folgt vorgenommen.

Von trocknen Weinen und von mäßig zuckerreichen Süßweinen verwendet man 50 ccm, von sehr zuckerreichen Süßweinen 25 ccm und verascht diese Menge, bei Süßweinen zweckmäßig nach vorausgegangener Vergärung mit Spuren von Hefe (vgl. II Nr. 4). Die Asche in der Platinschale verfeßt man mit 10 ccm Wasser und 2,5 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,40 und führt den Inhalt der Schale unter Nachspülen mit Wasser, erforderlichenfalls mit Hilfe einer Gummifahne, in ein Becherglas über. In diesem ergänzt man die Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 50 ccm, bedeckt das Becherglas und erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde zum beginnenden Sieden. Abdann läßt man erkalten, fügt 75 ccm Molybdänlösung hinzu, mischt gut durch und läßt unter wiederholtem Umschwenken 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen.

Nach dieser Zeit gießt man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein Filter von 40 mm Halbmesser klar ab und bringt den Niederschlag, anfangs dekantierend, unter Nachwaschen mit der angegebenen Waschflüssigkeit vollständig auf das Filter. Das Auswaschen ist beendet, wenn die vom Filter laufende Flüssigkeit auf Zusatz von Kaliumferrozyanidlösung keine Braunfärbung mehr zeigt.

Das Filter wird mit dem Niederschlage naß in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht und darin über einem sehr klein brennenden Argandbrenner<sup>1)</sup> getrocknet. Dann verfohlt man bei etwas gesteigerter Temperatur und erhitzt bei noch etwas vergrößerter Flamme unter wiederholtem Umrühren mit einem dicken Platindraht, bis sich keine zusammengebackenen Teilchen mehr im Innern des Kuchens finden und die Filterhöhle völlig verbrannt ist. Das Erhitzen setzt man einige Zeit fort, bis die anfangs schwarzen Glührückstände mehr oder weniger gelblich-weiß geworden sind. Ein zu starkes Erhitzen, bei dem eine Sublimation der Phosphormolybdänlösung eintritt, ist zu vermeiden. Der Tiegel mit dem so behandelten Niederschlage wird nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Berechnung: Bedeutet

- a die angewandte Menge Wein in Kubikzentimetern,  
b das Gewicht des Niederschlags ( $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ ) in Gramm,

so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 52,83 \cdot \frac{b}{a} \text{ g Phosphatrest (PO}_4\text{).}$$

### c) Bestimmung der Alkalität des in Wasser löslichen Anteils der Asche.

Die Asche von 50 ccm Wein wird mit wenig Wasser angefeuchtet, mit 20 ccm heißem Wasser übergossen und mit einer Gummifahne sorgfältig von den Schalentwänden losgelöst. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit den ungelösten Aschenteilen unter wiederholtem Nachspülen mit kleinen Mengen heißem Wasser in ein 50 ccm fassendes Meßkölbchen übergeführt und in diesem nach Abkühlung auf 15° mit Wasser zu 50 ccm aufgefüllt. Die erhaltene Lösung wird durch ein kleines trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert. Man verfeßt 40 ccm dieses wässerigen Aschen-

<sup>1)</sup> Die erforderlichen Argandbrenner sind Specksteinrundbrenner von 22 mm Durchmesser, die mit leuchtender Flamme brennen. Sie sind mit einem 19 cm hohen Zylinder von gebranntem Tone versehen. Der Tiegel wird in ein passendes Drahtdreieck eingesetzt und auf einem Stativring unmittelbar über das obere Ende dieses Zylinders gestellt.

auszugß in einem etwa 150 ccm fassenden Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas vorsichtig mit 15 bis 25 ccm  $\frac{1}{10}$  normaler Schwefelsäure und verfährt weiter wie vorstehend unter a.

Berechnung: Wurden zusammen  $d$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Schwefelsäure und  $e$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Natronlauge verwendet, so beträgt die Alkalität des in Wasser löslichen Anteils der Asche aus 1 Liter Wein:

$$x = 2,5 \cdot (d - e) \text{ mg-Aquivalente Alkali (= ccm Normallauge).}$$

### 6. Bestimmung der titrierbaren Säuren (Gesamt säure).

Bei der Bestimmung der titrierbaren Säuren wird Lackmuspapier verwendet, das wie folgt hergestellt wird.

100 g gepulverter Lackmus werden am Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 500 ccm Alkohol von 90 Maßprozent ausgekocht. Man filtriert alsdann ab und trocknet den Rückstand bei mäßiger,  $100^\circ$  keinesfalls übersteigender Wärme. Den getrockneten Rückstand verreibt man in einer Reibschale innig mit 500 ccm kaltem Wasser, läßt — unter wiederholtem Umrühren — 24 Stunden in der Kälte stehen und filtriert. Von dem Filtrate sondert man einen kleinen Anteil ab und sättigt darauf in der Hauptmenge das freie Alkali ab, indem man wiederholt mit einem in Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 eingetauchten Glasstab umrührt, bis die Farbe ausgesprochen rot erscheint. Dann kocht man die Mischung auf und erhält, unter Erßatz des verdampfenden Wassers,  $\frac{1}{4}$  Stunde im Sieden. Schlägt hierbei der rote Farbenton wieder in violett oder blau um, so stellt man ihn in der angegebenen Weise mittels des mit Schwefelsäure benetzten Glasstabs wieder her und wiederholt dies so lange, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist. Man prüft auf denselben durch Tüpfeln auf ein Streifchen des Papiers, das mit der Lackmuslösung getränkt werden soll. Hierbei ist zu beachten, daß der Ton des Papiers beim Trocknen in der Regel blauer ist als unmittelbar nach dem Tränken. Sollte bei dieser Behandlung die Flüssigkeit versehentlich zu stark angesäuert werden, also zu lebhaft rot geworden sein, so kann man den Fehler durch Zusatz einer entsprechenden Menge des anfangs zurückbehaltenen blauen Anteils wieder verbessern. Ist der gewünschte Farbenton erreicht, so zieht man durch die erkaltete und erforderlichenfalls filtrierte Flüssigkeit Streifen feinen ungeleimten Papiers — besonders geeignet ist das Filtrierpapier Nr. 1403 der Firma Schleicher u. Schüll in Düren — hindurch und hängt sie in einem von Säure- und Ammoniakdämpfen freien Raume über Fäden zum Trocknen auf. Auch das fertige Papier ist beim Aufbewahren vor Laboratoriumsdämpfen und Licht zu schützen. Von den getrockneten Streifen schließt man den obersten Teil, in dem Verunreinigungen von bläulichem Farbenton angereichert sind, von dem Gebrauch aus. Da sich der Farbenton beim Trocknen des Papiers häufig ganz unerwartet ändert, empfiehlt es sich, zunächst nur einen Probestreifen zu färben und zu trocknen und, je nach dem Ausfall der Färbung, die Lösung nach Bedarf so lange mit etwas mehr Schwefelsäure oder etwas zurückbehaltenen blauer Lackmuslösung zu versehen, bis die Farbe eines erneut gefärbten Papierstreifens nach dem Trocknen befriedigend ausgefallen ist. Das fertige Papier muß eine ausgesprochen rötliche Färbung mit einem geringen Stiche ins Violette aufweisen. Ein Tropfen einer Mischung von 50 ccm kochendem Wasser und einem Tropfen  $\frac{1}{4}$  normaler Lauge muß beim Aufbringen auf das Papier einen deutlichen blauen Ring hervorrufen.

Die Bestimmung wird wie folgt vorgenommen:

25 ccm Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt; die heiße Flüssigkeit wird sodann mit einer Alkalilauge, die nicht schwächer als  $\frac{1}{4}$  normal ist, titriert. Der Sättigungspunkt ist erreicht, wenn ein auf das nach vorstehender Vorschrift bereitete Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen einen blauen Ring hervorbringt.

Berechnung: Wurden zur Sättigung von 25 ccm Wein  $a$  ccm  $\frac{1}{4}$  normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,75 \cdot a \text{ g titrierbare Säuren (Gesamt säure), als Weinsäure berechnet.}$$

Bei Verwendung von  $\frac{1}{3}$  normaler Alkalilauge lautet die Formel:

$$x = a \text{ g titrierbare Säuren (Gesamt säure), als Weinsäure berechnet.}$$

Der Gehalt an titrierbaren Säuren (Gesamt säure) in 1 Liter Wein entspricht

$$y = 10 \text{ a mg-Aquivalenten Säure (= ccm Normalsäure).}$$

Bei Verwendung von  $\frac{1}{3}$  normaler Alkalilauge lautet die Formel:

$$y = \frac{40}{3} \cdot a \text{ mg-Aquivalente Säure (= ccm Normalsäure).}$$

## 7. Bestimmung der flüchtigen Säuren und Berechnung der titrierbaren nichtflüchtigen Säuren.

### A. Bestimmung der flüchtigen Säuren.

Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren verwendet man einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt, der durch einen Gummistopfen mit 2 Durchbohrungen verschlossen ist. Durch die erste Bohrung führt ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes, oben stumpfwinklig umgebogenes Glasrohr von 4 mm lichter Weite, das unten etwas stumpfwinklig gebogen ist und eine kurze, 1 mm weite Ausströmungsspitze besitzt. Durch die zweite Bohrung führt ein Hafenaufsatz, dessen Form und Abmessungen nachstehend angegeben sind und der mit einem gut wirkenden Kühler verbunden ist. Als Destillationsvorlage dient ein 300 ccm fassender, hoher Erlenmeyerkolben, welcher an der, einem Rauminhalte von 200 ccm entsprechenden Stelle eine Marke trägt.

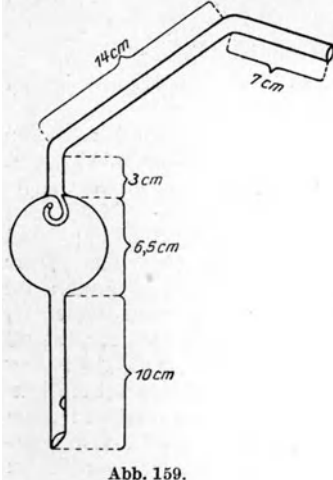


Abb. 159.

Man läßt zunächst durch das auf den Boden des Kolbens führende Glasrohr einen lebhaften Wasserdampfstrom eintreten und etwa 10 Minuten durch den gesamten Apparat bei nicht gefülltem Kühler strömen. Sodann unterbricht man das Einleiten des Wasserdampfes, setzt den Kühler in Tätigkeit, bringt 50 ccm Wein in den Destillierkolben und leitet in diesen einen lebhaften Strom von Wasserdampf. Durch gleichzeitiges Erhitzen des Destillierkolbens mit einer Flamme engt man unter stetem Durchleiten von Wasserdampf den Wein auf etwa 25 ccm ein und trägt dann durch zweckmäßiges Erwärmen des Kolbens dafür Sorge, daß die Flüssigkeitsmenge sich nicht mehr ändert. Man unterbricht die Destillation, wenn 200 ccm Flüssigkeit

übergangen sind. Die Destillation ist so zu leiten, daß dies 50 Minuten nach Beginn des Einleitens der Fall ist<sup>1)</sup>. Alsdann erhitzt man das Destillat bis zum beginnenden Sieden, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  normaler Alkalilauge.

**Berechnung:** Sind zur Sättigung der flüchtigen Säuren aus 50 ccm Wein  $a$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Alkalilauge verbraucht worden, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,12 \cdot a \text{ g flüchtige Säuren, als Essigsäure (CH}_3\text{COOH) berechnet,}$$

oder es entspricht der Gehalt an flüchtigen Säuren in 1 Liter Wein:

$$y = 2 \cdot a \text{ mg-Äquivalenten Säure (= ccm Normalsäure).}$$

### B. Berechnung der titrierbaren nichtflüchtigen Säuren.

Bedeutet:

$a$  die Gramm titrierbare Säuren in 1 Liter Wein, als Weinsäure berechnet,

$b$  die Gramm flüchtige Säuren in 1 Liter Wein, als Essigsäure berechnet,

$x$  die Gramm titrierbare nichtflüchtige Säuren in 1 Liter Wein, als Weinsäure berechnet,

so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = (a - 1,25 \cdot b) \text{ g titrierbare nichtflüchtige Säuren, als Weinsäure berechnet.}$$

Bedeutet:

$c$  die mg-Äquivalente titrierbare Säuren in 1 Liter Wein,

$d$  die mg-Äquivalente flüchtige Säuren in 1 Liter Wein,

$y$  die mg-Äquivalente titrierbare nichtflüchtige Säuren in 1 Liter Wein,

so entspricht der Gehalt an titrierbaren nichtflüchtigen Säuren in 1 Liter Wein:

$$y = (c - d) \text{ mg-Äquivalenten Säure (= ccm Normalsäure).}$$

### 8. Bestimmung des Säuregrads (der Wasserstoffionen).

Unter dem Säuregrade des Weines versteht man die Konzentration der in ihm enthaltenen Wasserstoffionen. Sie wird ermittelt durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker, der im Weine gelöst wird. Vor dem Auflösen des Zuckers müssen die im Weine in der Regel vorhandenen invertierenden Stoffe unwirksam gemacht werden. Dies geschieht in folgender Weise<sup>2)</sup>.

Ein Erlenmeyerkolben aus Jenaer Geräteglas von etwa 150 ccm Inhalt wird mit dem zu untersuchenden Weine bis fast zum Rande angefüllt und mit einem Gummistopfen verschlossen,

<sup>1)</sup> Der Rückstand kann zur Bestimmung der Milchsäure und Bernsteinsäure verwendet werden.

<sup>2)</sup> Vgl. die Fußnote zu II Nr. 8 vorletzter Abt. 8.

durch dessen Bohrung ein etwa 4 cm langes, oben in einer engen Öffnung endigendes Glasrohr führt; der Stopfen wird am Kolbenhalse festgebunden. Man spannt den Kolben alsdann in einen Gefäßhalter und setzt diesen in den Wasserbehälter eines auf etwa 76° angeheizten Thermostaten, dessen Siedeflüssigkeit aus Kohlenstofftetrachlorid oder absolutem Alkohol<sup>1)</sup> besteht. Ein zweckmäßiger Apparat ist vorstehend abgebildet<sup>2)</sup>.

Der Gefäßhalter muß so aufgestellt werden, daß die Oberfläche des Weines im Kolben sich etwas unterhalb der Oberfläche der Badflüssigkeit befindet. Nach halbstündigem Verweilen im Thermostaten wird der Kolben mit Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt.

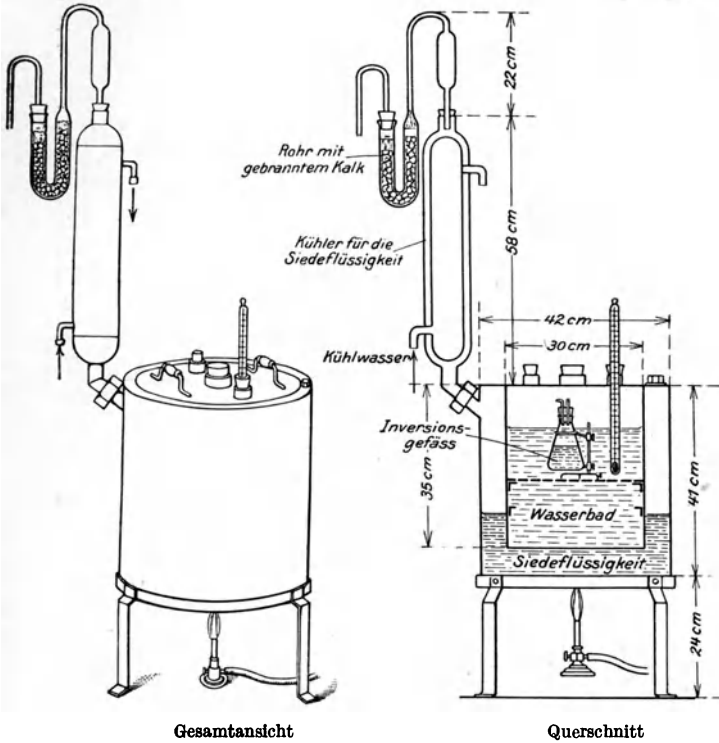


Abb. 160. Thermostat zur Bestimmung des Säuregrads des Weines mittels Zuckerinversion.

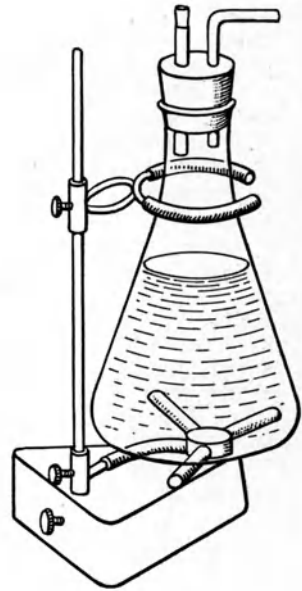


Abb. 161. Inversionsgefäß zur Bestimmung des Säuregrads des Weines.

### Ausführung des Inversionsversuchs.

Von dem abgekühlten Weine filtriert man unter Verwerfung der ersten Tropfen eine ausreichende Menge durch ein kleines Faltenfilter in ein 100-mm-Polarisationsrohr und ermittelt den Drehungswinkel nach der Vorschrift unter II Nr. 13, indem man aus 3 Ableesungen das Mittel nimmt. Alsdann wägt man in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt 10,00 g reinen, gepulverten, ungeblauten Gutzucker ein, gibt unter wiederholtem Umschütteln den vorbehandelten Wein hinzu, füllt mit diesem nach dem Lösen des Zuckers zur Marke auf und mischt gut durch. Von dieser Lösung filtriert man unter Verwerfung der ersten Tropfen eine ausreichende Menge durch ein kleines Faltenfilter in das Polarisationsrohr, bringt den Rest der Lösung unverzüglich in einen Erlens-

<sup>1)</sup> Es empfiehlt sich, den Alkohol vor dem Einbringen in den Thermostaten einige Tage über frisch gebranntem Kalk stehen zu lassen. Auch ist das U-Rohr auf dem Kühler mit frisch gebranntem Kalk zu beschicken.

<sup>2)</sup> Ein kleinerer Thermostat zur Polarisation während der Zuckerinversion bei höherer Temperatur ist von Theodor Paul beschrieben und abgebildet in der Zeitschrift für physikalische Chemie Band 91 (1916), S. 745. Der Thermostat besteht aus einem Nickelblechkasten, in dem in der Verlängerung der Achse des Polarisationsapparates das aus durchsichtigem Quarzglas oder chemisch reinem Silber gefertigte Polarisationsrohr in einem mit Wasser gefüllten, gut abgedichteten Mantelrohre liegt. Im Innern des mit Wasser gefüllten Thermostaten ist ein Kühler angebracht, der durch eine Wasserturbine in Bewegung gehalten wird. Die Erhitzung des Wassers erfolgt mit einer elektrischen Heizvorrichtung, die es ermöglicht, die Versuchstemperatur innerhalb weniger Hundertstel Grade einzuhalten.

mehrerfolben aus Jenaer Gerätéglass von etwa 250 ccm Inhalt und verschließt diesen mit einem zweimal durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung des Stopfens führt ein etwa 4 cm langes, oben durch einen kleinen Korkstopfen verschlossenes Glasrohr von 6 bis 8 mm lichter Weite und durch die andere Bohrung ein ungefähr gleich langes, oben in einer sehr feinen Öffnung endigendes und rechtwinklig umgebogenes Glasrohr. Der Gummistopfen wird am Kolbenhalse festgebunden. Man spannt den Kolben sodann in einen Gefäßhalter (vergleiche nebenstehende Abbildung) und stellt diesen in dem auf etwa 76° angeheizten Thermostaten so auf, daß die Badflüssigkeit den Kolben bis dicht an den oberen Rand umspült.

Als Beginn des Inversionsvorganges gilt der Zeitpunkt, zu welchem der Kolben in den Thermostaten eingestellt wird. Man vermerkt diesen Zeitpunkt sowie die Temperatur der Badflüssigkeit und bestimmt nun den Drehungswinkel des in das Polarisationsrohr eingefüllten, mit Zucker versetzten Weines, indem man aus 3 Ableisungen das Mittel nimmt.

Nach etwa 1½ stündigem Verweilen des Kolbens im Thermostaten schiebt man dessen Deckel etwas beiseite, entfernt sofort den kleinen Korkstopfen vom Glasrohr des Kolbens, führt durch dieses eine 10 ccm fassende Pipette in den Kolben ein, entnimmt etwa 10 ccm Flüssigkeit, setzt sodann den kleinen Korkstopfen und den Deckel möglichst schnell wieder auf und läßt unverzüglich den Pipetteninhalt in einen mit Eiswasser gekühlten Erlenmeyerkolben von etwa 50 ccm Inhalt fließen. Man vermerkt den Zeitpunkt, zu welchem der letzte Tropfen aus der Pipette ausgeflossen ist. Nach dem Abkühlen auf 20° filtriert man die Flüssigkeit durch ein kleines Faltenfilter in das Polarisationsrohr und bestimmt den Drehungswinkel. In gleicher Weise werden noch 2 bis 3 mal in Zeitabständen von je etwa ½ Stunde Proben der Inversionsflüssigkeit entnommen und deren Drehungswinkel bestimmt.

Berechnung: Es empfiehlt sich, die für die Berechnung erforderlichen Zahlen in Form des nachstehenden Beispiels aufzuzeichnen.

Beispiel für die Aufzeichnung eines Inversionsversuchs zur Bestimmung des Säuregrads des Weines.  
Drehungswinkel des Weines vor dem Zuckerzusatz + 0,15° (Kreisgrade); Korrektion + 0,14°.

Datum	Zeit der Entnahme	Zeit <i>t</i> in Minuten seit Beginn des Inversionsvorganges	Temperatur des Thermostaten °C	Abgelesener Drehungswinkel Kreisgrade	Drehungswinkel der Zuckerlösung allein Kreisgrade	Relative Konzentration des Rohrzuckers in der Lösung	Inversionskonstante $k = \frac{\log c_0 - \log c_t}{0,4343 \cdot t}$	
							bei der Beobachtungstemperatur	reduziert auf 76,0°
1	2	3	4	5	6	7	8	9
16. 12. 14	12 <sup>28</sup> N	0	75,9	+ 6,76	+ 6,62	8,87	—	—
"	2 <sup>08</sup> "	100	75,9	+ 4,38	+ 4,24	6,49	0,00313	0,00316
"	2 <sup>30</sup> "	131	76,0	+ 3,69	+ 3,55	5,80	0,00325	0,00325
"	3 <sup>08</sup> "	160	76,1	+ 3,16	+ 3,02	5,27	0,00325	0,00322
"	3 <sup>30</sup> "	182	76,1	+ 2,76	+ 2,62	4,87	0,00329	0,00326

Berechnete Enddrehung der Zuckerlösung allein: — 0,34 · 6,62 = — 2,25°. Mittelwert  $k_m = 0,00322$ .

Spalte 1 enthält das Datum, Spalte 2 die Tageszeit, Spalte 3 die Zeiträume, in Minuten gemessen, welche seit dem Einbringen der Rohrzuckerlösung in den Thermostaten verstrichen sind, und Spalte 4 die Temperatur der Badflüssigkeit mit Angabe der Zehntelgrade. In Spalte 5 werden die abgelesenen Drehungswinkel der Inversionsflüssigkeit, in Spalte 6 die Drehungswinkel nach Abzug der durch den Wein verursachten Drehung, in Spalte 7 die aus den Drehungswinkeln berechneten relativen Konzentrationen des zu den einzelnen Beobachtungszeiten noch nicht invertierten Rohrzuckers, in Spalte 8 die berechneten Inversionskonstanten bei der Versuchstemperatur und in Spalte 9 die Inversionskonstanten nach Reduktion auf die Temperatur 76,0° eingetragen.

Der in Spalte 6 angegebene Drehungswinkel (im Beispiel in Zeile 1 + 6,62°) wird aus dem abgelesenen Drehungswinkel in Spalte 5 (im Beispiel + 6,76°) berechnet, indem man von ihm die Korrektion (im Beispiel + 0,14°) abzieht. Letztere erhält man durch Multiplikation des Drehungswinkels des nicht mit Rohrzucker versetzten Weines (im Beispiel + 0,15°) mit 0,94, d. h. mit der Konzentrationsverminderung des Weines beim Auflösen des Zuckers. Die Enddrehung der Zucker-

lösung allein wird gefunden durch Multiplikation des Drehungswinkels der Zuckertlösung in Spalte 6 vor Beginn des Erhitzens (im Beispiel + 6,62°) mit — 0,34. Zieht man von dem Drehungswinkel der Zuckertlösung die Enddrehung unter Berücksichtigung des Vorzeichens ab, so erhält man die relative Konzentration des Rohrzuckers in der Lösung (Spalte 7, im Beispiel 8,87).

Bedeutet:

$t$  die Zeit in Minuten seit Beginn des Inversionsvorganges,

$c_0$  die relative Konzentration des Rohrzuckers bei Beginn des Versuchs,

$c_t$  die relative Konzentration des Rohrzuckers in der Lösung nach  $t$  Minuten,

so beträgt die Inversionskonstante bei der Versuchstemperatur:

$$k = \frac{\log c_0 - \log c_t}{0,4343 \cdot t}.$$

Die für die Versuchstemperatur berechneten Inversionskonstanten (Spalte 8) werden auf die Temperatur von 76,0° umgerechnet, indem man für jeden Zehntelgrad, den die Versuchstemperatur über 76,0° liegt, 0,9 Prozent des gefundenen Wertes abzieht und den gleichem Wert für jeden Zehntelgrad zuzählt, wenn die Versuchstemperatur niedriger als 76,0° liegt<sup>1)</sup>.

Berechnung des Säuregrads: Bezeichnet man mit  $k_m$  den Mittelwert der Inversionskonstanten bei 76,0°, so ist der Säuregrad, d. h. die Konzentration der Wasserstoffionen, in 1 Liter Wein:

$$x = \frac{k_m}{0,00374} \text{ Millimol}^2).$$

### 9. Bestimmung der Milchsäure.

(Nur bei trocknen Weinen ausführbar).

Man bringt 50 ccm Wein in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt und destilliert die flüchtigen Säuren nach der Vorschrift unter II Nr. 7 im lebhaften Wasserdampfstrom ab.

Der Destillationsrückstand wird unter Verwendung von kleinen Mengen Wasser zum Nachspülen in eine Porzellanschale übergeführt, mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung, sodann mit kalt gesättigter Natriumcarbonatlauge bis zur schwachen Rotfärbung und mit 5 ccm 10prozentiger wasseriger Bariumchloridlösung versetzt. Um etwa vorhandenes Milchsäureanhydrid zu verseifen, gibt man noch 2 bis 3 ccm Natriumcarbonatlauge hinzu, erwärmt das Gemisch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, wobei die Rotfärbung bestehen bleiben muß, neutralisiert durch Einleiten von Kohlendioxid und engt auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein.

Der Schaleninhalt wird in einen mit einem Glasstopfen verschließbaren Meßzylinder von 100 ccm Inhalt übergeführt und die Schale mit heißem Wasser nachgespült, bis die Flüssigkeitsmenge im Zylinder durch die Zugabe des Spülwassers auf 25 ccm gebracht ist. Unter beständigem Umrühren gibt man sodann in dünnem Strahle neutral reagierenden Alkohol von 96 Maßprozent hinzu, bis der Zylinder nahezu 100 ccm enthält, stellt diesen eine halbe Stunde in ein Wasserbad von 15°, füllt alsdann mit Alkohol von gleicher Stärke auf 100 ccm auf und läßt den Zylinder 2 Stunden stehen, während welcher Zeit wiederholt kräftig umgeschüttelt wird. Die Flüssigkeit wird nun durch ein bedecktes, trocknes, glattes Filter in ein trocknes Gefäß filtriert und auf eine Temperatur von 15° gebracht<sup>2)</sup>. Von dem Filtrat werden 75 ccm in ein Kölbchen pipettiert und mit 25 ccm 5prozentiger Natriumsulfatlösung versetzt. Man schüttelt die Mischung gut um und läßt sie verkorrt  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen. Die Flüssigkeit wird sodann durch ein bedecktes, trocknes Faltenfilter in ein trocknes Gefäß filtriert und auf eine Temperatur von 15° gebracht.

75 ccm dieses Filtrats werden in eine Platinschale pipettiert und auf dem Wasserbade unter Vermeidung des Siedens zur vollständigen Trockne eingedampft. Der Rückstand wird auf einem Abfibratretze vorsichtig verkohlt, die Kohle mit einem kleinen, unten flachen Glasstab fein zerrieben und stark geglüht. Nach dem Erkalten werden 20 ccm  $\frac{1}{4}$  normale Salzsäure (die in der Regel ausreichen) hinzugesetzt und die mit einem Uhrglas bedeckte Schale 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Man spült sodann das Uhrglas mit Wasser ab und titriert die Flüssigkeit mit  $\frac{1}{4}$  normaler Alkalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein bis zur beginnenden Rotfärbung.

<sup>1)</sup> Es kann in seltenen Fällen vorkommen, daß die gefundenen Inversionskonstanten erheblich voneinander abweichen. In diesem Falle ist der Inversionsversuch mit der Abweichung zu wiederholen, daß der Wein vor dem Zusatz des Zuckers  $\frac{1}{2}$  Stunde in einem Wasserbade bei 90° erhitzt wird. Bei Traubenmosten ist dies stets erforderlich.

<sup>2)</sup> Die Zahl 0,00374 gilt für Weine mit dem mittleren Alkoholgehalte von 80 g in 1 Liter. Die Abänderungen dieser Zahl bei abweichendem Alkoholgehalte sind aber nicht wesentlich.

<sup>3)</sup> Der Rückstand kann zur Bestimmung der Bernsteinsäure nach II Nr. 25 verwendet werden.

Berechnung: Wurden  $a$  cem  $\frac{1}{4}$  normale Salzsäure und  $b$  cem  $\frac{1}{4}$  normale Alkalilauge verwendet, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,8 \cdot (a - b) \text{ g Milchsäure,}$$

oder es entspricht der Gehalt an Milchsäure in 1 Liter Wein:

$$y = \frac{80}{9} \cdot (a - b) \text{ mg-Aquivalenten Säure} \\ (= \text{cem Normalsäure}).$$

#### 10. Bestimmung der Weinsäure.

100 cem Wein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad entgäset. Der Rückstand wird mit Wasser in ein Becherglas gespült, das bei 100 cem eine Marke trägt, und auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt. Die Flüssigkeit versetzt man mit 2 cem Eisessig, 0,5 cem einer 20prozentigen Kaliumazetatlösung und 15 g gepulvertem reinen Kaliumchlorid. Letzteres bringt man durch Umrühren nach Möglichkeit in Lösung und fügt dann 20 cem Alkohol von 96 Maßprozent hinzu. Nachdem man durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben eines Glasstabs an der Wand des Becherglases die Abscheidung des Weinstein eingeleitet hat, läßt man die Mischung wenigstens 15 Stunden bei 10 bis 15° stehen und filtriert dann den kristallinischen Niederschlag durch einen mit Papierfilterstoff<sup>1)</sup> beschickten Goochtiigel aus Platin oder Porzellan oder durch eine in gleicher Weise beschickte Wittsche Porzellaniehlplatte mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ab<sup>2)</sup>. Zum Auswaschen des Niederschlags bedient man sich einer Lösung von 15 g Kaliumchlorid in 20 cem Alkohol von 96 Maßprozent und 100 cem Wasser. Zunächst spült man das Becherglas mit einem kleinen Anteil dieser Lösung aus, gibt die Flüssigkeit auf das Filter, läßt das Becherglas gut abtropfen und wiederholt dies etwa zweimal. Sodann werden Filter und Niederschlag durch dreimaliges Abspülen und Aufgießen von wenigen Kubikzentimetern der Waschlösung ausgewaschen. Von letzterer müssen im ganzen genau 20 cem verwendet werden. Der Papierfilterstoff wird nebst Niederschlag mit siedendem alkalifreiem Wasser in das Becherglas zurückgespült und die erhaltene Lösung in der Siedehitze mit  $\frac{1}{4}$  normaler Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem roten Lackmuspapier (vgl. II Nr. 6) titriert.

Berechnung: Wurden bei der Titration  $a$  cem  $\frac{1}{4}$  normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,375 \cdot (a + 0,6) \text{ g Weinsäure,}$$

oder es entspricht der Gehalt an Weinsäure in 1 Liter Wein:

$$y = 5 \cdot (a + 0,6) \text{ mg-Aquivalenten Säure (= cem Normalsäure).}$$

Anmerkung. Bei Jungweinen und Traubenmosten ist die Fällung der Weinsäure zu wiederholen. Zu diesem Zwecke versetzt man die titrierte Lösung des Niederschlags mit einer solchen Menge  $\frac{1}{4}$  normaler Salzsäure, als der verbrauchten Alkalilauge entspricht. Alsdann bringt man die Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf 100 cem und fällt die Weinsäure nach der vorstehenden Vorschrift aus.

Berechnung: Wurden bei der 2. Titration  $a$  cem  $\frac{1}{4}$  normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,375 \cdot (a + 1,2) \text{ g Weinsäure,}$$

oder es entspricht der Gehalt an Weinsäure in 1 Liter Wein:

$$y = 5 \cdot (a + 1,2) \text{ mg-Aquivalenten Säure (= cem Normalsäure).}$$

#### 11. Bestimmung des Glycerins.

Die Wahl zwischen den folgenden beiden Verfahren (A, B) bleibt dem Ermessen des Sachverständigen überlassen. Das Verfahren unter B ist jedoch nicht anwendbar auf Weine, die Mannit enthalten. Mannit kann wie folgt nachgewiesen werden. Man läßt einige Kubikzentimeter Wein bei niedriger Temperatur auf einem Uhrglas langsam verdunsten. Bei Anwesenheit von mindestens 1 g Mannit in 1 Liter Wein kristallisiert der Mannit innerhalb von 24 Stunden in Form von sehr feinen seidenartigen Nadeln aus.

In dem Untersuchungsbefund ist das Verfahren zu bezeichnen, nach welchem das Glycerin bestimmt worden ist.

<sup>1)</sup> Zur Herstellung des Papierfilterstoffs schüttelt man 30 g Filtrierpapier mit 1 Liter Wasser unter Zusatz von 50 cem 25prozentiger Salzsäure stark durch, filtriert auf der Nutsche ab und wäscht bis zur neutralen Reaktion mit heißem Wasser aus. Man verteilt den Brei auf 2 Liter Wasser und verwendet jedesmal 60 cem des ausgeschüttelten Breies.

<sup>2)</sup> Das Filtrat kann zum Nachweis der Zitronensäure nach II Nr. 27 verwendet werden.



A. Kalkverfahren.

a) In Weinen mit weniger als 20 g Zucker in 1 Liter.

Man dampft 100 ccm Wein in einer Nickelschale von 150 ccm Inhalt auf dem Wasserbad auf etwa 10 ccm ein und versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarzsand und mit Kalkmilch von 40 Prozent Kalziumhydroxyd bis zur stark alkalischen Reaktion. Sodann wird das Gemisch unter beständigem Umrühren und Abstreichen der an der Schalenwand haftenden Teile mit einem Spatel zu einem zähen Schlamm eingedampft und nach dem Erkalten mit Hilfe des Spatels unter Zusatz von 5 ccm absolutem Alkohol zu einem feinen Brei zerrieben. Man erwärmt die Schale alsdann auf dem Wasserbade, setzt unter Umrühren 10 bis 12 ccm Alkohol von 96 Maßprozent hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden des Alkohols und gießt die trübe alkoholische Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter in ein 100-ccm-Kölbchen. Der in der Schale zurückbleibende pulverige Rückstand wird unter Umrühren mit 10 bis 12 ccm Alkohol von 96 Maßprozent wiederum heiß ausgezogen, der Auszug in das 100-ccm-Kölbchen gegossen und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis die Menge der Auszüge etwa 95 ccm beträgt; der unlösliche Rückstand verbleibt in der Schale. Dann spült man das auf dem Kölbchen sitzende Trichterchen mit Alkohol von 96 Maßprozent ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 15° ab und füllt ihn mit Alkohol von gleicher Stärke auf 100 ccm auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man den alkoholischen Auszug durch ein bedecktes, trocknes Faltenfilter in einen eingeteilten Glaszylinder. 90 ccm des Filtrats oder, wenn dessen Menge nicht ausreicht, 80 ccm werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem Wasserbad unter Vermeiden des Siedens des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung in einen eingeteilten Glaszylinder von 50 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Glasstopfen gegossen und die Schale mit kleinen Mengen absolutem Alkohol nachgewaschen, bis die alkoholische Lösung genau 15 ccm beträgt. Zu der Lösung setzt man dreimal je 7,5 ccm absoluten Äther und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Der verschlossene Zylinder bleibt so lange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist. Hierauf gießt man die Lösung in ein Wägegöläschen mit eingeschliffenem Glasstopfen. (Eine geeignete Form ist nachstehend abgebildet.) Nachdem man den Glaszylinder mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Raumteil absolutem Alkohol und 1½ Raumteilen absolutem Äther nachgewaschen und die Waschlösung ebenfalls in das Wägegöläschen gegossen hat, verdunstet man die Flüssigkeit auf einem geschlossenen heißen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Nachdem der Rückstand im Wägegöläschen dickflüssig geworden ist, bringt man das Wägegöläschen in einen Trockenschrank mit 5 cm hohen, je 10 cm tiefen und breiten Zellen, zwischen dessen Doppelwandungen destilliertes Wasser lebhaft siedet. Jede Zelle wird durch eine Tür verschlossen, welche oben und unten je drei Zugöffnungen von 2 mm Durchmesser besitzt. Nach einstündigem Trocknen des Wägegöläschens läßt man es im Exsiccator erkalten und wägt.

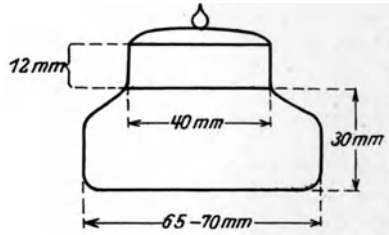


Abb. 162.

Berechnung: Wurden bei Verwendung von 90 ccm Filtrat  $a$  g Glycerin gewogen, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 11,11 \cdot a \text{ g Glycerin.}$$

Bei Verwendung von 80 ccm Filtrat lautet die Formel:

$$x = 12,5 \cdot a \text{ g Glycerin.}$$

b) In Weinen mit 20 g oder mehr Zucker in 1 Liter.

Man dampft 50 ccm Wein in einer Nickelschale von 150 ccm Inhalt auf dem Wasserbad auf etwa die Hälfte ein und setzt Kalk bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Die Flüssigkeit wird unter Verwendung von kleinen Mengen heißem Wasser zum Nachspülen in einen geräumigen Kolben übergeführt. Nach dem Erkalten setzt man alsdann unter Umschwenken 150 ccm Alkohol von 96 Maßprozent in kleinen Anteilen hinzu, schüttelt kräftig durch, saugt den Niederschlag auf einer Porzellanmütze mit Hilfe der Wassertrahlpumpe ab und wäscht ihn mehrere Male mit Alkohol von 96 Maßprozent gut aus. Das Filtrat wird auf etwa 10 ccm eingedampft, mit etwa 1 g Quarzsand und einer hinreichenden Menge Kalkmilch versetzt und nach der Vorschrift unter a weiterbehandelt.

Berechnung: Wurden bei Verwendung von 90 ccm Filtrat  $a$  g Glycerin gewogen, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 22,22 \cdot a \text{ g Glycerin.}$$

Bei Verwendung von 80 ccm Filtrat lautet die Formel:

$$x = 25 \cdot a \text{ g Glycerin.}$$

### B. Jodidverfahren.

Das Glycerin wird mit Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid übergeführt, dieses durch Silbernitratlösung zersetzt und die Menge des entstandenen Silberjodids bestimmt.

Ein zweckmäßiger Apparat für die Ausführung der Bestimmung ist nachstehend abgebildet. Er besteht aus dem etwa 40 ccm fassenden Siedekölbchen *A* mit dem eingeschlifenen Kühlrohr *B*;

in dieses ist ein Gaseinleitungsrohr eingeschmolzen, das bis auf den Boden von *A* reicht. Das obere Ende des Kühlrohrs ist durch das lose aufzusetzende, oben geschlossene Röhrchen *C* als Waschgefäß ausgebildet und trägt mittels eines Glasschliffs das aus den Teilen *D* und *E* bestehende Zeretzungsgefäß. *F* zeigt den zusammengesetzten Apparat.

Zur Ausführung der Bestimmung werden die folgenden Reagenzien verwendet:

1. Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,96;  
2. Aufschwemmung von rotem Phosphor<sup>1)</sup> in der zehnfachen Menge Wasser;

3. alkoholische Silbernitratlösung, erhalten durch Auflösen von 40 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser und Auffüllen mit reinem absoluten Alkohol auf 1 Liter<sup>2)</sup>.

Die Bestimmung selbst wird wie folgt vorgenommen:

100 ccm Wein werden in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt gebracht und mit einer kleinen Menge Tannin und Bariumazetat — von letzterem genügen in der Regel 2 ccm einer etwa 30prozentigen Lösung — versetzt. Alsdann destilliert man unter Verwendung von Korkstopfen 70 ccm ab, führt den Rückstand unter Nachspülen mit Wasser in ein Meßkölbchen von 50 ccm (bei Süßwein von 100 ccm) Inhalt über und füllt mit Wasser bei 15° bis zur Marke auf.

Nach dem Absetzen des Niederschlags werden 5 ccm der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit und 15 ccm Jodwasserstoffsäure in das Siedekölbchen

gebracht, nachdem das Waschgefäß mit 5 ccm der durchgeschüttelten Phosphoraufschwemmung besetzt und das Zeretzungsgefäß mit etwa 50 ccm klarer alkoholischer Silbernitratlösung gefüllt worden ist. Sodann wird der Apparat zusammengefügt, durch das Gaseinleitungsrohr gewaschenes und getrocknetes Kohlendioxyd — etwa 3 Blasen in der Sekunde — eingeleitet und der Inhalt des Kölbchens, zweckmäßig mittels eines Phosphorsäurebads oder dergleichen, zum langsamen Sieden gebracht. Der Siedering soll allmählich bis zur halben Höhe des Kühlrohrs emporsteigen. Zum Erhitzen bedient man sich zweckmäßig eines genau regulierbaren Brenners, dessen Mündung mit einem Kupferdrahtgewebe bedeckt ist, damit die Flamme auch bei der kleinsten Einstellung nicht zurückschlagen kann.

Abb. 163.

<sup>1)</sup> Die Brauchbarkeit des Phosphors ist durch einen blinden Versuch festzustellen. Bildet sich hierbei in der ZeretzungsVorrichtung ein schwarzer Beschlag — ein leichter brauner Anflug kann vernachlässigt werden —, so ist der Phosphor in folgender Weise zu reinigen: 10 g roter Phosphor werden in einer braunen Flasche mit etwa 500 ccm Wasser übergossen und nach dem Absetzen mit 10 ccm einer wässrigen Jodkaliumjodid-Lösung, die 5 Prozent freies Jod enthält, versetzt. Darauf wird sofort kräftig umgeschüttelt. Man wiederholt das Zusetzen der Jodlösung nach jedesmaligem Absetzen des Phosphors und das Umschütteln etwa 10mal. Nach dem Abhebern der überstehenden Lösung und dreimaligem Auswaschen mit Wasser der Phosphor gebrauchsfertig.

<sup>2)</sup> Ist die Lösung nicht völlig klar, so muß sie filtriert werden.

In der Regel ist alles Glyzerin in Isopropyljodid übergeführt, wenn im Zeretzungsgefäß eine Abcheidung von Silberjodid nicht mehr wahrzunehmen ist. Dies ist bei trocknen Weinen in der Regel schon  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden, bei Süßweinen etwa 3 Stunden nach Beginn des Versuches der Fall. Man unterbricht den Versuch bei trocknen Weinen nach  $2\frac{1}{2}$ , bei Süßweinen nach 4 Stunden.

Die Silbernitratlösung und der Niederschlag werden unter Nachspülen mit Wasser in ein Becherglas von etwa 600 ccm Inhalt übergeführt und die Flüssigkeit nach Zusatz von 5 bis 10 Tropfen verdünnter Salpetersäure mit Wasser auf ungefähr 500 ccm gebracht. Man erhitzt das Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, läßt es an einem vor Licht geschützten Orte erkalten und filtriert durch einen bei  $130^\circ$  bis zum gleichbleibenden Gewichte getrockneten Goochtiiegel mit Asbesteinlage oder einen Platinfiltertiiegel oder ein gleich behandeltes Asbestfilterröhrchen. Der Niederschlag wird mit salpetersäurehaltigem Wasser, sodann mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, schließlich mit Alkohol ausgewaschen und bei  $130^\circ$  bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet. Alsdann läßt man im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung: Wurden  $a$  g Silberjodid gewogen, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

bei trockenem Weine  $x = 39,21 \cdot a$  g,

bei Süßwein  $x = 78,42 \cdot a$  g

Glyzerin.

## 12. Bestimmung des Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht bei Weinen mit nicht mehr als 5 g Zucker in 1 Liter maßanalytisch oder gewichtsanalytisch. Bei höherem Zuckergehalt ist das gewichtsanalytische Verfahren anzuwenden.

Handelt es sich um die Feststellung, ob ein Wein Rohrzucker enthält, so ist die Prüfung auf dessen Vorhandensein unverzüglich vorzunehmen oder bei trocknen Weinen das Fortschreiten des Inversionsvorganges in der Weise aufzuhalten, daß der Wein genau neutralisiert und in einer zu  $\frac{3}{4}$  gefüllten, fest verkorkten und zugebundenen Flasche im Wasserbade 15 Minuten auf etwa  $80^\circ$  erhitzt wird.

Anmerkung: Bei Verwendung derart haltbar gemachten Weines finden die folgenden Vorschriften zur Bestimmung des Zuckers und der Polarisation sinngemäße Anwendung. Die durch die Neutralisation des Weines bewirkte Raumvermehrung ist zu berücksichtigen. Dies geschieht zweckmäßig, indem man bei der Abmessung der bei den einzelnen Bestimmungen vorgeschriebenen Mengen Wein und zunächst auch bei der Ausrechnung der Ergebnisse so verfährt, als läge unveränderter Wein vor, und dann das Ergebnis, wenn bei der Haltbarmachung zu 1000 ccm Wein  $a$  ccm Lauge zugefügt wurden, mit  $(1 + 0,001 \cdot a)$  multipliziert.

### A. Bestimmung des Zuckers in trocknen Weinen.

#### a) Maßanalytisches Verfahren.

Zur Ausführung der Bestimmung werden die folgenden Lösungen verwendet:

Natriumthiosulfatlösung. Man löst 24,8 g reines kristallisiertes Natriumthiosulfat in Wasser und füllt zu 1 Liter auf. Diese Lösung wird gegen eine Kaliumbichromatlösung, die 4,9033 g wiederholt umkristallisiertes Kaliumbichromat in 1 Liter enthält, in folgender Weise eingestellt: Man gibt 15 ccm einer 10prozentigen jodfreien Kaliumjodidlösung in ein Kölbchen mit eingeschliffenem Glasstopfen von etwa 250 ccm Inhalt, fügt 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12, ferner 100 ccm Wasser und unter tüchtigem Umschütteln 20 ccm der Kaliumbichromatlösung hinzu. Nach viertelstündigem Stehen des verschlossenen Kölbchens läßt man unter Umschütteln von der Natriumthiosulfatlösung zufließen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch gelblich ist, etwas Stärkelösung hinzu und läßt unter jeweiligem kräftigen Schütteln noch so viel Natriumthiosulfatlösung vorsichtig zufließen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodbärke eben zum Verschwinden bringt.

Fehlingsche Lösung. Zur Herstellung von Fehlingscher Lösung dienen die folgenden Lösungen:

Kupfersulfatlösung. 69,2 g reines, einmal aus salpetersäurehaltigem, dann nochmals aus nicht angeäuertem Wasser umkristallisiertes Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) werden mit Wasser zu einem Liter gelöst. Die Lösung ist erforderlichenfalls zu filtrieren.

Alkalische Seignettesalzlösung. 346 g reines Kaliumnatriumtartrat und 100 g festes, mit Alkohol gereinigtes Natron werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst und die Lösung unter möglichstem Abschluß von Luft durch Asbest filtriert.

Die beiden Lösungen sind getrennt aufzubewahren.

Die Einstellung des Titers der Fehlingschen Lösung wird in folgender Weise vorgenommen: 10 ccm Kupfersulfatlösung und 10 ccm alkalische Seignettesalzlösung werden in einem Erlensmehrfolben von etwa 250 ccm Inhalt mit 20 ccm Wasser veretzt und unter Benutzung eines Drahtnetzes und einer darübergelegten Asbestpappe mit kreisförmigem Ausschnitt von 6,5 cm Durchmesser rasch zum Sieden erhitzt. Sobald die Flüssigkeit kräftig siedet, wird die Flamme verkleinert und die Flüssigkeit genau 2 Minuten im Sieden erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit unter fließendem Wasser schnell und vollständig abgekühlt, dann mit 20 ccm 10prozentiger jodstofffreier Kaliumjodidlösung und hierauf mit 15 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 veretzt. Sofort, nachdem diese Zusätze erfolgt sind, titriert man das ausgeschiedene Jod mit der Natriumthiosulfatlösung. Hierbei gibt man gegen Schluß ein wenig Stärkelösung zu. Der Endpunkt ist erreicht, sobald die schmutzig blaue Farbe der Jodstärke in reines Rahmgelb umschlägt und auch nach Umschwenken binnen einiger Minuten nicht wiederkehrt.

Die Bestimmung des Zuckers selbst wird wie folgt vorgenommen:

50 ccm Wein werden mit 5 ccm Bleieffig<sup>1)</sup> veretzt. Nach kräftigem Durchschütteln trennt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Abschleudern oder Filtrieren. Von der klaren Flüssigkeit mißt man in einem 50 ccm fassenden eingeteilten Meßzylinder 27,5 ccm ab, veretzt sie mit einer zur vollständigen Fällung des Bleiüberschusses ausreichenden Menge kalt gesättigter Natriumsulfatlösung und füllt nach 3 bis 4 Stunden mit Wasser auf 50 ccm auf. Nach dem Umschütteln filtriert man oder trennt durch Abschleudern von dem Niederschlage.

20 ccm der so gewonnenen Flüssigkeit (entsprechend 10 ccm Wein) gibt man in einen Erlensmehrfolben von etwa 250 ccm Inhalt zu einem Gemische von 10 ccm Kupfersulfatlösung und 10 ccm alkalischer Seignettesalzlösung. Alsdann verfährt man weiter, wie dies vorstehend bei der Einstellung des Titers der Fehlingschen Lösung beschrieben worden ist, nur ist der Zusatz von 20 ccm Wasser zu unterlassen.

Berechnung: Wurden verbraucht:

a ccm Natriumthiosulfatlösung zur Bestimmung des Titers dieser Lösung gegen 20 ccm Kaliumbichromatlösung,

b ccm Natriumthiosulfatlösung zur Bestimmung des Titers von 20 ccm der Fehlingschen Lösung,

c ccm Natriumthiosulfatlösung bei der Titration des vorbereiteten Weines,

so entsprechen dem Zuckergehalte von 10 ccm Wein:

$$x = \frac{20 \cdot (b - c)}{a} \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ normale Jodlösung.}$$

Der dem gefundenen Werte  $x$  entsprechende Invertzuckergehalt, ausgedrückt in Gramm in 1 Liter, ist aus Tafel IV zu entnehmen.

#### b) Gewichtsanalytisches Verfahren.

##### a) Vorbereitung des Weines zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

100 ccm Wein werden mit einer Pipette in eine Porzellanschale eingemessen und, sofern der Wein nicht bereits vor der Haltbarmachung neutralisiert wurde, mit derjenigen Menge Alkalilauge genau neutralisiert, die sich aus der bei der Bestimmung der titrierbaren Säuren (Gesamtsäure) verwendeten Menge Alkalilauge (II Nr. 6) ergibt.

Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad auf etwa  $\frac{1}{3}$  ihrer Menge eingedampft. Den Schaleninhalt spült man mit Wasser in ein 100-cm-Meßkölbchen, gibt nach dem Erkalten 5 ccm  $\frac{1}{2}$  normale Essigsäure und 10 ccm Bleieffig zu, füllt mit Wasser bei 15° zur Marke auf, schüttelt um und filtriert durch ein trocknes Filter oder schleudert ab. 50 ccm des Filtrats bringt man in ein 100-cm-Meßkölbchen, veretzt mit einer zur vollständigen Fällung des Bleiüberschusses ausreichenden Menge kalt gesättigter Natriumsulfatlösung, füllt nach 3 bis 4 Stunden zur Marke auf, schüttelt um und filtriert aufs neue. Das letzte Filtrat, von welchem 50 ccm 25 ccm Wein entsprechen, dient zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Zur Darstellung von Bleieffig werden 600 g Bleiazetat  $[(C_2H_3O_2)_2Pb \cdot 3H_2O]$  mit 200 g Bleiglätte verrieben und unter Zusatz von 100 ccm Wasser in einem bedeckten Gefäß auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Masse gleichmäßig weiß oder rötlichweiß geworden ist. Dann setzt man allmählich in einzelnen Anteilen noch 1900 ccm Wasser zu, läßt die trübe Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche abfließen und zieht schließlich den nahezu klaren Anteil von dem Bodensatz ab. Das spezifische Gewicht des Bleieffigs beträgt 1,23 bis 1,24, sein Bleigehalt etwa 17 Gewichtsprozent.

<sup>2)</sup> Der nicht verbrauchte Teil des Filtrats wird zur Polarisation verwendet. Vgl. II Nr. 13

Anmerkung: Enthält der zu untersuchende Wein mehr als 10 g Zucker in 1 Liter, so müssen 50 ccm des zuletzt erhaltenen Filtrats verdünnt werden. Das Maß der Verdünnung berechnet man, indem man von dem Extraktgehalte des Weines in 1 Liter die Zahl 20 abzieht, die Differenz durch 10 dividiert und das Ergebnis nach oben auf eine ganze Zahl abrundet. Enthielt z. B. der Wein 37,2 g Extrakt in 1 Liter, so ist auf das 1,72fache oder, abgerundet, auf das zweifache Maß zu verdünnen. Dies geschieht, indem man 50 ccm des Filtrats bei 15° in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt mit Wasser zur Marke auffüllt. 50 ccm der so erhaltenen, gut durchgeschüttelten Flüssigkeit dienen zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

#### β) Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

In einem etwa 300 ccm fassenden Erlennmeherkolben werden 25 ccm Kupfersulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 50 ccm des nach der vorstehenden Vorschrift unter α erhaltenen Filtrats gemischt. Hierauf wird die Flüssigkeit sofort unter Benutzung eines Drahtnetzes und einer darüber gelegten Abfaspappe mit kreisförmigem Ausschnitt von 6,5 cm Durchmesser so rasch zum Sieden erhitzt, daß das Anwärmen höchstens 3½ bis 4 Minuten in Anspruch nimmt. Sobald die Flüssigkeit kräftig siedet, wird die Flamme verkleinert und die Flüssigkeit genau 2 Minuten im Sieden erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit in dem Kolben sofort mit 100 ccm luftfreiem kaltem Wasser verdünnt und sogleich unter Verwendung einer Saugpumpe durch ein gewogenes Abfaspappfilterröhrchen oder einen Goochtiiegel filtriert. Ist die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht mehr deutlich blau gefärbt, so ist die Bestimmung unter Verwendung einer entsprechend geringeren Menge des vorbereiteten Weines zu wiederholen.

Den Niederschlag bringt man mit kaltem Wasser auf das Filter, wäscht ihn dann mit heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther aus. Durch das Filterröhrchen saugt man zunächst unter gelindem, dann unter stärkerem Erhitzen einen kräftigen Luftstrom. Bei Verwendung eines Goochtiiegels wird dieser in einen Platinschuh oder Porzellantiiegel gesetzt und auf einem Løndreieck erhitzt.

Nach dem Erkalten im Exsikkator wird das entstandene Kupferoxyd gewogen, die seiner Menge entsprechende Menge Invertzucker aus Tafel V entnommen und auf 1 Liter Wein umgerechnet<sup>1)</sup>.

#### γ) Bestimmung des Rohrzuckers.

Die Bestimmung des Rohrzuckers braucht bei trocknen Weinen nur dann ausgeführt zu werden, wenn die Prüfung gemäß der Vorschrift nach II Nr. 14a auf die Gegenwart fremder rechtsdrehender Stoffe schließen läßt.

100 ccm Wein werden mit einer Pipette in eine Porzellanschale eingemessen, und, sofern der Wein nicht bereits vor der Haltbarmachung neutralisiert wurde, mit der berechneten Menge Alkalilauge (vgl. II Nr. 6) genau neutralisiert. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad auf etwa ⅓ ihrer Menge eingedampft und mit Wasser in ein 100-ccm-Meßkölbchen gespült, das auch bei 75 ccm eine Marke trägt. Nach dem Erkalten fügt man eine der zugelegten Menge Alkalilauge äquivalente Menge normale Salzsäure hinzu, füllt mit Wasser zu 75 ccm auf, setzt 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 hinzu und erwärmt in einem etwas über 70° warmen Wasserbad auf 67 bis 70°, wozu 2½ bis 5 Minuten erforderlich sind. Auf dieser Temperatur wird der Kolbeninhalt noch 5 Minuten unter häufigem Umschwenken erhalten. Alsdann stellt man den Kolben in kaltes Wasser, kühlt schnell auf 15° ab und füllt bei dieser Temperatur zu 100 ccm auf. Die invertierte Flüssigkeit gießt man in einen größeren trocknen Kolben, fügt 1,5 g in einem Porzellantiiegel frisch ausgeglühte Knochenkohle<sup>2)</sup> hinzu, schüttelt um und filtriert nach einigen Minuten. 50 ccm des klaren Filtrats bringt man in ein 100-ccm-Meßkölbchen, neutralisiert genau mit nor-

<sup>1)</sup> Die Reinigung des Abfaspappfilterröhrchens oder Goochtiiegels geschieht durch Auflösen des Kupferoxyds in heißer konzentrierter Salzsäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Erhitzen (beim Abfaspappfilterröhrchen im Luftstrom).

<sup>2)</sup> Die Knochenkohle muß fein gemahlen und mit Säure vollständig ausgewaschen sein. Sie darf feuchtes blaues Lackmuspapier nicht röten; eine Auskochung der Kohle mit Salpetersäure darf mit Ammoniummolybdatlösung keine Reaktion unter Phosphorsäure geben. Die Knochenkohle muß ferner folgenden Anforderungen genügen: 13,000 g reiner Rohrzucker (vgl. Anmerkung 1 zu II Nr. 13) werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von 5 ccm ⅓ normaler Essigsäure und 1 ccm 20 prozentiger Kaliumazetatlösung zu 100 ccm aufgefüllt. Zu der Lösung gibt man 1,5 g der in einem bedeckten Porzellantiiegel frisch ausgeglühten Knochenkohle und läßt die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln 3 Stunden in einem verschlossenen Kölbchen stehen. Dann filtriert man und bestimmt die Polarisation des Filtrats im 200-mm-Rohr; der Drehungswinkel muß wenigstens +17,2 Kreisgrade oder +49,7 Bogengrade betragen. Außerdem invertiert man eine Lösung von 13,000 g reinem Rohrzucker in 75 ccm Wasser nach der obigen Vorschrift unter γ mit Salzsäure, füllt die Lösung nach dem Erkalten auf 15° zu 100 ccm auf und versetzt sie mit 1,5 g der frisch ausgeglühten

maler Natronlauge, fügt 3 Tropfen gesättigte Natriumcarbonatlösung hinzu, schüttelt um und füllt zu 100 ccm auf. Von dieser Flüssigkeit oder — wenn nach Zusatz der Natriumcarbonatlösung eine Trübung entsteht — von ihrem Filtrate werden alsbald zur Bestimmung des Invertzuckers gemäß der vorstehenden Vorschrift unter b  $\beta$  50 ccm (entsprechend 25 ccm Wein) verwendet. Der Rest der Flüssigkeit dient zur Bestimmung der Polarisation gemäß der Vorschrift unter II Nr. 13.

Anmerkung: Enthält der zu untersuchende Wein mehr als 10 g Zucker in 1 Liter, so müssen 50 ccm der zuletzt erhaltenen Flüssigkeit gemäß der Vorschrift in der Anmerkung zu II Nr. 12 A b  $\alpha$  verdünnt und von der verdünnten Flüssigkeit 50 ccm zur Bestimmung des Invertzuckers verwendet werden.

Berechnung: Man rechnet die nach der Inversion des Rohrzuckers mit Salzsäure erhaltene Kupferoxydmenge auf Gramm Invertzucker in 1 Liter Wein um.

Bezeichnet man mit

a die Gramm Invertzucker in 1 Liter Wein, welche vor der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden

b die Gramm Invertzucker in 1 Liter Wein, welche nach der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,95 \cdot (b - a) \text{ g Rohrzucker.}$$

Der Nachweis für die Anwesenheit von Rohrzucker ist nur dann als erbracht anzusehen, wenn auch das Ergebnis der Polarisationsmessung dafür spricht und auch nur dann, wenn nach beiden Verfahren Rohrzuckerwerte von mindestens 2 g in 1 Liter Wein gefunden werden.

## B. Bestimmung des Zuckers in Süßweinen.

(Gewichtsanalytisches Verfahren).

a) Vorbereitung des Weines zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

Enthält der Süßwein e g Extrakt in 1 Liter, so bringt man etwa  $\frac{5000}{e}$  ccm Wein in ein tariertes

Wägegias mit eingeschlifienem Stopfen, wägt genau ab und berechnet die Raummengung des Weines, indem man sein Gewicht durch das auf Wasser von 4° bezogene spezifische Gewicht des Weines bei 15° teilt.

Die gewogene Weinmenge bringt man unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellansehale und neutralisiert den Wein genau mit der berechneten Menge Alkalilauge (vgl. II Nr. 6). Die Flüssigkeit wird sodann auf dem Wasserbad auf etwa  $\frac{1}{3}$  ihrer Menge eingedampft und mit Wasser in ein 100-ccm-Meßkölbchen gespült. Nach dem Erkalten gibt man 5 ccm  $\frac{1}{2}$  normale Essigsäure und je nach Bedarf  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{4}$  der angewandten Raummengung des Weines an Bleieisig zu, füllt mit Wasser bei 15° zur Marke auf, schüttelt um und filtriert durch ein trocknes Filter oder Schleudert ab. 50 ccm des Filtrats bringt man in ein 250-ccm-Meßkölbchen, versetzt mit einer zur vollständigen Fällung des Bleiüberschusses ausreichenden Menge kalt gesättigter Natriumsulfatlösung, füllt nach 3 bis 4 Stunden zur Marke auf, schüttelt um und filtriert aufs neue oder schleudert ab. Das letzte Filtrat, von welchem 25 ccm dem 20. Teil der angewandten Weinmenge entsprechen, dient zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

b) Bestimmung des reduzierenden Zuckers.

25 ccm des nach der vorstehenden Vorschrift erhaltenen Filtrats werden nach Zusatz von 25 ccm Wasser nach der unter II Nr. 12 A b  $\beta$  gegebenen Vorschrift behandelt.

Berechnung: Die dem gewogenen Kupferoxyd entsprechende Menge Glukose entnimmt man der als Anlage beigegebenen Tafel VI. Durch Multiplikation dieser Menge mit der Zahl 20 findet man den der angewandten Weinmenge entsprechenden Glukosewert. Dieser ist auf 1 Liter Wein umzurechnen.

Bezeichnet man mit

a den auf 1 Liter Wein bezogenen Glukosewert,

$p_a$  die gemäß der Vorschrift unter II Nr. 13 gefundene direkte Polarisation des Weines,

$p_i$  die gemäß der gleichen Vorschrift gefundene Polarisation des Weines nach der Inversion,

Anochentohle. Man läßt die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln in einem verschlossenen Kölbchen 24 Stunden stehen. Dann filtriert man und bestimmt die Polarisation des klaren Filtrats im 200-mm-Rohre bei 20°. Der Drehungswinkel muß —5,7 Kreisgrade oder —16,3 Bogengrade betragen.

so ist, unter Berücksichtigung der Vorzeichen der Polarisation, der Gehalt an reduzierenden Zuckerarten in Gramm in 1 Liter Wein:

$$x = 1,03 \cdot a - 0,07 \cdot p_a - 0,23 \cdot p_i.$$

In der Regel, d. h. wenn der Süßwein keinen Rohrzucker enthält, sind die Werte  $p_a$  und  $p_i$  einander praktisch gleich. In diesem Falle ist

$$x = 1,03 a - 0,3 p_a.$$

### c) Bestimmung des Rohrzuckers.

Enthält der Süßwein  $e$  g Extrakt in 1 Liter, so wägt man etwa  $\frac{5000}{e}$  ccm Wein in der vorstehenden unter  $a$  beschriebenen Weise ab und berechnet die Raummenge des Weines.

Die gewogene Weinmenge bringt man unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellanschale und neutralisiert den Wein genau, wie vorstehend unter  $a$  vorgeschrieben. Die Flüssigkeit wird auf etwa  $\frac{1}{3}$  ihrer Menge eingedampft und mit Wasser in ein 100-ccm-Meßkölbchen gespült, das auch bei 75 ccm eine Marke trägt. Nach dem Erkalten fügt man eine der zugeetzten Menge Alkalilauge äquivalente Menge normale Salzsäure hinzu, füllt mit Wasser zu 75 ccm auf und invertiert mit Salzsäure nach der unter II Nr. 12 A b  $\gamma$  gegebenen Vorschrift.

Von der zu 100 ccm aufgefüllten invertierten Flüssigkeit werden 50 ccm in einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt eingemessen. Alsdann werden 32 ccm normale Silbernitratlösung und außerdem eine solche Menge dieser Lösung zugeetzt, als der Hälfte der zugeetzten Menge normaler Salzsäure entspricht. Nach dem Umschütteln läßt man absetzen und gibt so lange tropfenweise normale Silbernitratlösung zu, als noch ein sichtbarer Niederschlag entsteht; jedoch ist ein größerer Überschuß zu vermeiden. Man füllt zur Marke auf, setzt noch 1 ccm Wasser hinzu, schüttelt um und filtriert oder schleudert ab.

125 ccm des Filtrats werden in einem 200-ccm-Meßkolben mit 20 ccm normaler Natronlauge versetzt. Man prüft mit Lackmuspapier, ob keine alkalische Reaktion eingetreten ist. Sollte dies der Fall sein, so setzt man sofort tropfenweise verdünnte Salpetersäure bis zur eben schwach sauren Reaktion hinzu. Die neutralisierte Flüssigkeit versetzt man alsdann mit 2 bis 3 ccm Bleieffig, füllt zur Marke auf, schüttelt um und filtriert nach einiger Zeit oder schleudert ab. Von diesem Filtrate werden wiederum 125 ccm in einen 200-ccm-Meßkolben übergeführt, mit einer zur vollständigen Fällung des überschüssigen Silbers und Bleies ausreichenden Menge 10prozentiger Dinatriumhydrophosphatlösung versetzt und mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt. Von dem Filtrate verwendet man 50 ccm zur Bestimmung des Zuckers gemäß der Vorschrift unter II Nr. 12 A b  $\beta$ .

Berechnung: Die dem gewogenen Kupferoxyd entsprechende Menge Glukose entnimmt man der als Anlage beigegebenen Tafel VI. Durch Multiplikation dieser Menge mit der Zahl 20,48 findet man den der angewandten Weinmenge entsprechenden Glukosewert, der auf 1 Liter Wein umzurechnen ist. Bezeichnet man mit

$b$  den auf 1 Liter Wein bezogenen Glukosewert,

$p_i$  die gemäß der Vorschrift unter II Nr. 13 gefundene Polarisation des Weines nach der Inversion,

so ist, unter Berücksichtigung des Vorzeichens der Polarisation, der Gehalt an reduzierenden Zuckerarten in 1 Liter des invertierten Weines

$$y = 1,03 \cdot b - 0,3 p_i.$$

Bezeichnet man weiter mit

$x$  die Gramm reduzierender Zuckerarten in 1 Liter Wein, gefunden nach der Vorschrift unter  $b$ ,

$y$  die Gramm reduzierender Zuckerarten in 1 Liter invertierten Weines, gefunden nach der Vorschrift unter  $c$ ,

so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$z = 0,95 \cdot (y - x) \text{ g Rohrzucker.}$$

Der Nachweis für die Anwesenheit von Rohrzucker ist nur dann als erbracht anzusehen, wenn auch das Ergebnis der Polarisationsmessung dafür spricht, und auch nur dann, wenn nach beiden Verfahren Rohrzuckerwerte von mindestens 4 g in 1 Liter Wein gefunden werden.

### d) Berechnung des Gehalts an Fruktose und Glukose.

Bei rohrzuckerfreien Weinen: Bezeichnet man mit

$a$  den auf 1 Liter Wein bezogenen Glukosewert, gefunden nach der Vorschrift unter  $b$ ,

$p$  die gemäß der Vorschrift unter II Nr. 13 gefundene direkte Polarisation des Weines,

so sind, unter Berücksichtigung des Vorzeichens der Polarisation, in 1 Liter Wein enthalten:

$$f = 0,37211 \cdot a - 3,5440 \cdot p \text{ g Fruktose,}$$

$$g = 0,65915 \cdot a + 3,2463 \cdot p \text{ g Glukose.}$$

Bei rohrzuckerhaltigen Weinen: Man berechnet zunächst den Fruktose- und Glukosegehalt des invertierten Weines nach den vorstehenden Formeln, in welchen bedeutet:

$a$  den Glukosewert, der nach der Vorschrift unter  $c$  für 1 Liter invertierten Wein aus der gewogenen Kupferoxydmenge berechnet ist,

$p$  die gemäß der Vorschrift unter II Nr. 13 gefundene Polarisation des invertierten Weines.

Von den so ermittelten Fruktose- und Glukosegehalten sind alsdann die dem Rohrzuckergehalte des Weines entsprechenden Fruktose- und Glukosemengen abzuziehen.

Anmerkung. Zur Erleichterung der vorstehenden Berechnungen dienen die als Anlagen beigegebenen Tafeln VII und VIII, aus denen die in den Formeln vorkommenden Produkte

$$0,37211 \cdot a, 3,5440 \cdot p, 0,65915 \cdot a \text{ und } 3,2463 \cdot p$$

entnommen werden können.

### 13. Bestimmung der Polarisation.

Unter „Polarisation“ des Weines versteht man den in Kreisgraden anzugebenden Winkel, um den eine 200 mm lange Schicht des entsprechend vorbereiteten unverdünnten Weines die Ebene eines polarisierten Lichtstrahls von der Wellenlänge des Natriumlichts bei  $20^\circ$  ablenkt. Die erwähnte Vorbereitung besteht in der Entfernung des Alkohols und in einer möglichst weitgehenden Ausschcheidung der die Polarisationsebene drehenden, aber nicht zu den Kohlenhydraten gehörenden Bestandteile des Weines.

Zur Prüfung des Weines sind nur große Apparate zu verwenden, deren optische Bauart so vollkommen ist und deren Skala und Nonius so eingeteilt sind, daß die Beobachtungen mit einer Genauigkeit von 0,05 Kreisgraden oder 0,1 Bogenminuten angestellt werden können. Im allgemeinen sind Halbschattenapparate den Instrumenten mit Savartscher Doppelplatte und den Farbenapparaten vorzuziehen. Bei Verwendung eines Polarisationsinstrumentes mit drehbarem Analysator muß die Beobachtung bei Natriumlicht, bei Verwendung eines Saccharimeters mit Quarzkeilkompensation bei Petroleumlicht oder gewöhnlichem Gaslicht oder bei Auerlicht erfolgen, das durch eine 1,5 cm dicke Schicht einer 6prozentigen Kaliumbichromatlösung gereinigt ist. Die Angaben der mit Bogenminuten versehenen Halbschattensaccharimeter sind durch Multiplikation mit dem Faktor 0,347 auf Kreisgrade und Natriumlicht umzurechnen. Ist der absolute Wert des Polarisationswinkels nicht größer als  $1^\circ$ , so kann, falls nicht erhebliche Mengen rechtsdrehender Stoffe zugegen sind, die Beobachtung bei Zimmertemperatur vorgenommen werden. In allen anderen Fällen ist die Ableseung bei  $20^\circ$  vorzunehmen und diese Temperatur mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,3^\circ$  einzuhalten. Man bedient sich hierbei eines Polarisationsrohrs mit Wassermantel. Wenn das in die Polarisationsflüssigkeit eingesenkte Thermometer die erwünschte Temperatur anzeigt, wird es vorsichtig herausgezogen; dann nimmt man die Ableseung vor.

Die Skala des Polarisationsapparats und erforderlichenfalls die Längen der Beobachtungsröhren sind von Zeit zu Zeit auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die richtige Lage des Nullpunkts der Skala ermittelt man durch Einlegen eines mit reinem Wasser gefüllten Polarisationsrohrs, weitere Skalenpunkte kontrolliert man durch die Untersuchung von Zuckerslösungen von bekanntem Gehalte<sup>1)</sup>.

#### a) Ausführung der polarimetrischen Prüfung bei trocknen Weinen.

##### $\alpha$ ) Direkte Polarisation.

Man läßt den Rest des letzten Filtrats, das gemäß der Vorschrift unter II Nr. 12 A b  $\alpha$  Absf. 2 erhalten wird, 24 Stunden in einem verschlossenen Kölbchen stehen, füllt die Flüssigkeit in ein 200-mm-Rohr und bestimmt die Polarisation, falls erforderlich, unter Innehaltung der Temperatur von  $20^\circ$ .

Der abgelesene Drehungswinkel ist durch Multiplikation mit 2 auf die Konzentration des unverdünnten Weines zurückzuberechnen.

<sup>1)</sup> Eine Lösung, die in 100 ccm 26,000 g reinen Rohrzucker enthält, muß im 200-mm-Rohr 100,0 Bogenminuten oder 34,7 Kreisgrade anzeigen. Den für diese Prüfung erforderlichen chemisch reinen Rohrzucker stellt man nach folgendem Verfahren dar: 1 kg gemahlene feinste Raffinade wird in 500 g siedendem Wasser gelöst und die filtrierte noch heiße Lösung in einer Porzellschale allmählich mit 2,5 Liter absolutem Alkohol versetzt und unter Umrühren erkalten gelassen. Der hierbei als Kristallmehl sich ausscheidende Zucker wird auf einer Nuttsche abgelaugt, anfangs mit Alkohol von 85 Maßprozent, dann mit absolutem Alkohol und hierauf mit Äther ausgebeutet und schließlich bei  $60^\circ$  getrocknet.



War bei Rotwein das Filtrat vom Bleisulfatniederschlag nicht völlig entfärbt, so versetzt man es noch mit 0,5 g frisch ausgeglühter Knochenkohle, läßt das Gemisch 10 Minuten im verschlossenen Kölbchen stehen, filtriert und benutzt das klare Filtrat zur Polarisation.

β) Polarisation nach der Inversion.

Die Bestimmung der Polarisation nach der Inversion braucht bei trocknen Weinen nur dann vorgenommen zu werden, wenn die Prüfung nach der Vorschrift unter II Nr. 14a einen Verdacht auf die Gegenwart fremder rechtsdrehender Stoffe rechtfertigt.

Von der für die gewichtsanalytische Bestimmung gemäß der Vorschrift unter II Nr. 12 A b y vorbereiteten und mit Knochenkohle behandelten Lösung bewahrt man den Rest in einem verschlossenen Kölbchen 24 Stunden lang auf. Dann bestimmt man die Polarisation der klaren Flüssigkeit im 200-mm-Rohre, falls erforderlich, unter Innehaltung der Temperatur von 20°.

b) Ausführung der polarimetrischen Prüfung bei Süßweinen.

α) Direkte Polarisation.

Von Wein mit weniger als 200 g Extrakt in 1 Liter mißt man 100 ccm, von solchem mit höherem Extraktgehalte 50 ccm in einem Meßkolben bei 20° genau ab und bringt ihn unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellanschale. In dieser neutralisiert man den Wein genau mit der berechneten Menge Alkalilauge (vgl. II Nr. 6) und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad auf etwa  $\frac{1}{3}$  ihrer Menge ein. Den Schaleninhalt spült man mit Wasser in ein 100-ccm-Meßkölbchen, gibt nach dem Erkalten 5 ccm  $\frac{1}{2}$  normale Essigsäure und 2 ccm 20 prozentige Kaliumazetatlösung hinzu und füllt bei 20° mit Wasser zur Marke auf.

Nach dem Umschütteln gießt man die Flüssigkeit in einen etwas größeren trocknen Kolben, fügt 1,5 g frisch ausgeglühte Knochenkohle hinzu, filtriert nach 10 Minuten und läßt das Filtrat in einem verschlossenen Kölbchen 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit wird die Polarisation der Flüssigkeit im 200-mm-Rohre bei 20° bestimmt. Wurden 50 ccm Wein angewendet, so ist der abgelesene Drehungswinkel mit 2 zu multiplizieren; bei Benutzung von 100 ccm ist eine weitere Umrechnung nicht erforderlich.

β) Polarisation nach der Inversion.

Von Wein mit weniger als 200 g Extrakt in 1 Liter mißt man 100 ccm, von solchem mit höherem Extraktgehalte 50 ccm in einem Meßkölbchen bei 20° genau ab und bringt ihn unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellanschale. Dann neutralisiert und entgeistet man in der vorstehend unter α beschriebenen Weise. Man bringt den Rückstand sodann unter Nachspülen mit Wasser in ein 100-ccm-Meßkölbchen, das auch bei 75 ccm eine Marke trägt. Nach dem Erkalten fügt man eine der zugefügten Menge Alkalilauge äquivalente Menge normale Salzsäure hinzu, füllt mit Wasser zu 75 ccm auf und invertiert mit Salzsäure nach der unter II Nr. 12 A b y gegebenen Vorschrift. Man füllt bei 20° zu 100 ccm auf, schüttelt um und verfährt weiter, wie dies vorstehend unter b α im Abs. 2 vorgeschrieben ist.

c) Berechnung des Rohrzuckergehalts aus der Polarisation.

Bezeichnet man mit  $p_d$  die direkte Polarisation des Weines im 200-mm-Rohre bei 20°, mit  $p_i$  seine Polarisation nach der Inversion, so ergibt sich der Gehalt an Rohrzucker in 1 Liter Wein zu

$$x = 5,65 \cdot (p_d - p_i) \text{ g.}$$

Der Nachweis für die Anwesenheit von Rohrzucker ist nur dann als erbracht anzusehen, wenn auch das Ergebnis der Rohrzuckerbestimmung nach der Vorschrift unter II Nr. 12 dafür spricht, und auch nur dann, wenn nach beiden Verfahren Rohrzuckerwerte bei trocknen Weinen von mindestens 2 g bei Süßweinen von mindestens 4 g in 1 Liter Wein gefunden werden.

**14. Nachweis fremder rechtsdrehender Stoffe, insbesondere des unreinen Stärkezuckers, durch Bestimmung der Polarisation.**

a) Vorprüfung auf fremde rechtsdrehende Stoffe.

α) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach II Nr. 12 höchstens 1 g reduzierenden Zucker in 1 Liter Wein gefunden und dreht der Wein bei der gemäß II Nr. 13 ausgeführten Polarisationsmessung nach links oder gar nicht oder höchstens 0,3° nach rechts, so sind nachweisbare Mengen fremder rechtsdrehender Stoffe im Weine nicht vorhanden.

β) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach II Nr. 12 höchstens 1 g reduzierenden Zucker in 1 Liter Wein gefunden und dreht der Wein mehr als 0,3° bis höchstens 0,6° nach rechts, so kann der Wein fremde rechtsdrehende Stoffe enthalten. Die weitere Untersuchung erfolgt nach der folgenden Vorschrift unter b.

γ) Hat man bei der Zuckerbefimmung nach II Nr. 12 höchstens 1 g reduzierenden Zucker in 1 Liter Wein gefunden und dreht der Wein mehr als 0,6° nach rechts, so ist die Gegenwart fremder rechtsdrehender Stoffe nachgewiesen. Eine nähere Untersuchung dieser Stoffe kann nach der Vorschrift unter b vorgenommen werden.

δ) Hat man bei der Zuckerbefimmung nach II Nr. 12 mehr als 1 g reduzierenden Zucker in 1 Liter Wein gefunden und ist der zu untersuchende Wein kein Süßwein, so berechnet man nach der Formel

$$[\alpha]_D = \frac{1000 \alpha}{2c}$$

das scheinbare spezifische Drehungsvermögen der reduzierenden Stoffe. In dieser Formel bedeutet  $\alpha$  den Drehungswinkel des nach der Vorschrift unter II Nr. 13 vorbereiteten Weines im 200-mm-Rohre und  $c$  die Gramm direkt reduzierenden Zuckers in 1 Liter Wein. Ist der absolute Wert für  $[\alpha]_D$  bei negativem Vorzeichen größer als 40°, so sind nachweisbare Mengen fremder rechtsdrehender Stoffe im Weine nicht vorhanden. Liegt hingegen der Wert für  $[\alpha]_D$  zwischen -40 und 0° oder ist er positiv, so kann der Wein fremde rechtsdrehende Stoffe enthalten. Die weitere Untersuchung erfolgt nach der Vorschrift unter b.

ε) Liegt der Wert  $[\alpha]_D$  bei Süßweinen zwischen -5 und 0° oder ist er positiv, so ist die Gegenwart fremder rechtsdrehender Stoffe erwiesen; andernfalls ist die Abwesenheit solcher Stoffe nur dann nachgewiesen, wenn der Wert bei negativem Vorzeichen größer ist als 90°.

b) Unterscheidung der fremden rechtsdrehenden Stoffe, insbesondere Nachweis des unreinen Stärkezuckers.

Die einzelnen rechtsdrehenden Stoffe, auf welche die vorstehend beschriebenen Prüfungen hinweisen, sind vor allem Rohrzucker, Dextrine im allgemeinen und die unvergärbaren Stoffe des unreinen Stärkezuckers im besonderen. Sofern vorstehend in den Fällen β, δ und ε die angegebenen Merkmale eine Entscheidung nicht gestatten, ist die weitere qualitative Prüfung auf die genannten Stoffe nach Maßgabe der folgenden Gesichtspunkte erforderlich. Sie empfiehlt sich auch in dem Falle γ.

α) Der Nachweis und die Bestimmung des Rohrzuckers erfolgen nach der Vorschrift unter II Nr. 12.

β) Der Nachweis von Dextrinen erfolgt nach der Vorschrift unter II Nr. 15.

γ) Der Nachweis der unvergärbaren Stoffe des unreinen Stärkezuckers in trockenen Weinen — auf Süßwein ist das Verfahren nicht anwendbar — geschieht auf folgende Weise:

210 ccm Wein werden auf dem Wasserbad auf etwa ein Drittel eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser auf 100 bis 150 ccm verdünnt. Die Flüssigkeit bringt man in einen Kolben, der nicht mehr als zu einem Drittel gefüllt sein darf, verstopft ihn mit einem Wattebausch und sterilisiert bei 100°. Nach dem Abkühlen versetzt man mit etwa 3 ccm dünnbreiiger, frischer und gärkräftiger Reinzucht-Weinhefe<sup>1)</sup>, verschließt den Kolben mit dem Wattebausch und läßt ihn bei 25 bis 30°, zweckmäßig in einem Brutschrank, bis zur Beendigung der Gärung stehen.

Tritt die Gärung nicht oder nur unvollkommen ein, so ist, falls Zucker vorhanden, mit der Anwesenheit gärungshemmender Stoffe zu rechnen.

Die vergorene Flüssigkeit wird mit 1,5 ccm 20prozentiger Kaliumacetatlösung versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zu einem dünnen Sirup eingedampft. Zu dem Rückstand setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 ccm Alkohol von 90 Maßprozent. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einen Kolben filtriert, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol von 90 Maßprozent gewaschen und der Alkohol größtenteils abdestilliert. Der Rest des Alkohols wird auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 10 ccm gebracht. Dann setzt man 2 bis 3 g in Wasser aufgeschlämmte Knochenkohle hinzu und läßt einige Zeit unter wiederholtem Umrühren stehen. Hierauf filtriert man die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen eingeteilten Zylinder und wäscht die Knochenkohle mit heißem Wasser aus, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt dieses im 200-mm-Rohre eine Rechtsdrehung von mehr als 0,5°, so enthält der Wein die unvergärbaren Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die Drehung gerade +0,5° oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Knochenkohle aufs neue mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Die bei der Prüfung dieses Filtrats im 200-mm-Rohre

<sup>1)</sup> Die Weinhefeskulturen bewahrt man in sogenannten Freudenreich-Röhlchen, d. h. mit Wattebausch und Glasplatte verschlossenen Röhlchen auf, die nach der Beschickung mit 15 prozentiger Rohrzuckerlösung sterilisiert worden sind. Vor dem Gebrauch ist die Hefe in sterilem Trauben- oder Apfelmost oder in entkeimtem und dann gezuckertem Weine zu vermehren.

gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebnis der zweiten Polarisationmessung mehr als den fünften Teil der ersten beträgt, muß die Kohle noch ein drittes Mal mit heißem Wasser bis auf 30 ccm ausgewaschen und das Filtrat polarimetrisch geprüft werden.

### 15. Nachweis von Dextrin.

25 ccm Wein werden mit 2 ccm Bleieisig versetzt; die Mischung wird gut umgeschüttelt. Nach Zugabe von etwa 0,1 g Natriumchlorid wird einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. Im Filtrat wird das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Zu 1 ccm des klaren Filtrats vom Bleiniederschlag werden 2 Tropfen Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und alsdann 10 ccm absoluter Alkohol hinzugegeben. Bei Gegenwart von Dextrinen des unreinen Stärkezuckers tritt alsbald eine milchige Trübung auf. Bei Abwesenheit dieser Dextrine bleibt die Lösung völlig klar.

Bei trocknen Weinen kann der Nachweis außerdem noch nach folgendem Verfahren erbracht werden:

100 ccm Wein werden auf 10 ccm eingedampft. Dem erkalteten Rückstand setzt man unter Umrühren allmählich 90 ccm absoluten Alkohol hinzu. Nach 2 Stunden filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig Alkohol von 90 Maßprozent aus und löst ihn in heißem Wasser. Die Lösung bringt man in ein 100-ccm-Meßkölbchen, füllt sie in diesem auf etwa 50 ccm auf und fügt 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 hinzu. Man verschließt das Kölbchen mit einem Stopfen, durch den ein 1 m langes, beiderseits offenes Rohr führt und erhitzt  $2\frac{1}{2}$  Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit neutralisiert — hierzu sind ungefähr 36 ccm normale Natronlauge erforderlich — und zur Marke aufgefüllt. Man filtriert, falls erforderlich, und verwendet 25 ccm des Filtrats nach Zusatz von 25 ccm Wasser zur Zuckerbemessung nach der Vorschrift unter II Nr. 12 A b  $\beta$ .

Die dem gemogenen Kupferoxyd entsprechende Menge Glukose entnimmt man der als Anlage beigegebenen Tafel VI. Etwa gefundener Zucker ist aus Dextrinen gebildet worden. Weine, die solche nicht enthalten, geben höchstens Spuren einer Zuckerreaktion.

### 16. Nachweis fremder Farbstoffe.

Zur Prüfung auf Leerfarbstoffe können die folgenden Verfahren dienen:

#### a) Wollprobe.

50 ccm Wein werden mit 5 ccm einer 10prozentigen Lösung von Kaliumbifulfat versetzt und mit mehreren Fäden weißer entfetteter Wolle 10 Minuten lang im bedeckten Becherglase gekocht. Die Wollfäden wäscht man mit Wasser gut aus. Sind sie alsdann deutlich gefärbt, so ist der Farbstoff durch halbständiges Erwärmen mit 1prozentiger Ammoniaklösung von der Wolle loszulösen. Die Ammoniaklösung wird alsdann mit Kaliumbifulfat bis zur sauren Reaktion versetzt und 10 Minuten mit drei entfetteten Wollfäden im bedeckten Becherglase gekocht. Nehmen die Fäden hierbei eine deutliche Färbung an, so deutet dies auf die Anwesenheit von Leerfarbstoffen.

Das Verhalten der angefärbten Wollfäden gegen Mineralsäuren, Ammoniak, Alkalilauge und andere Reagenzien erlaubt meist eine nähere Kennzeichnung des Farbstoffs.

#### b) Baumwollprobe.

50 ccm Wein werden mit der berechneten Menge Alkalilauge (vgl. II Nr. 6) genau neutralisiert und alsdann mit 10 ccm einer Lösung versetzt, die in 1 Liter 44 g wasserfreies Natriumsulfat (entsprechend 100 g Glaubersalz) und 5 g wasserfreies Natriumkarbonat enthält. Man erwärmt die Mischung auf dem Wasserbade, fügt bei etwa 50° ein Stückchen gewaschenen Baumwollstoff oder einige gewaschene Baumwollfäden hinzu, steigert die Temperatur allmählich bis nahezu zum Sieden und erhält hierbei etwa 10 Minuten. Nimmt die Faser eine deutliche beim Spülen mit kaltem Wasser beständige Färbung an, so deutet dies auf die Anwesenheit substantiver Baumwollfarbstoffe.

Das Verhalten der angefärbten Faser gegen Mineralsäuren, Ammoniak, Alkalilauge und andere Reagenzien erlaubt meist eine nähere Kennzeichnung des Farbstoffs.

#### c) Bleieisigprobe.

Man versetzt 20 ccm Wein mit 10 ccm Bleieisig<sup>1)</sup>, erwärmt die Mischung schwach, schüttelt gut um und filtriert. Ist das Filtrat deutlich gefärbt, so deutet dies auf das Vorhandensein von Leerfarbstoffen. Es ist jedoch zu beachten, daß auch sehr tieffarbige südländische Rotweine ein gefärbtes Filtrat geben können.

<sup>1)</sup> Über die Herstellung des Bleieisigs vgl. unter II Nr. 12 A a.

## d) Amylalkoholprobe.

Man macht den Wein ammoniakalisch und schüttelt ihn mit Amylalkohol aus. Eine deutliche Färbung des letzteren deutet die Gegenwart von Teerfarbstoffen an.

## e) Quecksilberoxydprobe.

10 ccm Wein werden mit 10 ccm einer kalt gesättigten Quecksilberchloridlösung geschüttelt, sodann mit 1 ccm einer Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,27 versetzt und von neuem geschüttelt. Nach dem Absetzen des Quecksilberoxyds wird die Flüssigkeit durch ein dreifaches, angefeuchtetes Filter filtriert und das klare Filtrat mit Essigsäure versetzt. Eine deutliche Färbung der Flüssigkeit deutet auf die Gegenwart von Teerfarbstoffen.

Bei tieffarbigem Rotweinen ist — sofern das Filtrat rot gefärbt erscheint — der Versuch mit dem Filtrat zu wiederholen.

Die beim Nachweis von Teerfarbstoffen im einzelnen befolgten Verfahren sowie die Verfahren zum Nachweis anderer fremder Farbstoffe (Zuckercouleur, Heidelbeerfarbstoff, Kermesbeerenfarbstoff und dergleichen) sind stets anzugeben.

## 17. Bestimmung der Schwefelsäure (des Sulfatrestes).

## a) Vorprobe.

Soll bei einem Weine nur festgestellt werden, ob er weniger Schwefelsäure in 1 Liter enthält, als 2 g neutralen schwefelsauren Kaliums entspricht, so ist wie folgt zu verfahren:

Man versetzt in einem kleinen Becherglase 10 ccm zum Sieden erhitzten Wein mit 5 ccm einer Lösung, die 5,608 g kristallisiertes Bariumchlorid ( $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) und 50 ccm konzentrierte Salzsäure in 1 Liter enthält, läßt die Flüssigkeit im bedeckten Becherglase mehrere Stunden auf dem Wasserbade stehen, gießt vom Niederschlag ab und versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Entsteht im Verlauf einer Stunde ein Niederschlag, so enthält der Wein in 1 Liter weniger Schwefelsäure, als 2 g neutralen schwefelsauren Kaliums entspricht. Entsteht kein Niederschlag, so ist die genaue Bestimmung der Schwefelsäure nach dem folgenden Verfahren auszuführen.

## b) Bestimmung der Schwefelsäure.

50 ccm Wein werden in einem Becherglase mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, auf einem Drahtnetz erhitzt und unter Ergänzung der verdampfenden Flüssigkeit etwa 5 Minuten im Sieden erhalten, wobei Kohlendioxyd auf die Flüssigkeitsoberfläche geleitet wird. Dann fügt man einige Tropfen Ammoniak hinzu und versetzt in einem Guß mit kochend heißer Bariumchloridlösung (5,608 g kristallisiertes Bariumchlorid und 50 ccm konzentrierte Salzsäure zu 1 Liter Wasser gelöst). Ein zu großer Überschuß an Bariumchlorid ist zu vermeiden. Man läßt den Niederschlag absetzen und prüft durch Zusatz eines Tropfens Bariumchloridlösung zu der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit, ob die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Hierauf kocht man das Ganze nochmals auf und läßt es 6 Stunden, mit einem Uhrglas bedeckt, auf dem heißen Wasserbade stehen. Dann gießt man die klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt und wäscht den im Becherglase zurückbleibenden Niederschlag wiederholt mit heißem Wasser aus, indem man jedesmal absetzen läßt und die klare Flüssigkeit durch das Filter gießt. Zuletzt bringt man den Niederschlag auf das Filter und wäscht mit heißem Wasser aus. Filter und Niederschlag werden getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel verascht, geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Wenn das auf dem Filter befindliche Bariumsulfat dunkel gefärbt ist, wird es zunächst mit verdünntem Ammoniak, dann mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit heißem Wasser gewaschen. Abdann wird weiter verfahren, wie vorstehend beschrieben.

Berechnung. Wurden aus 50 ccm Wein  $a$  g Bariumsulfat erhalten, so sind in 1 Liter Wein enthalten

$$x = 8,231 \cdot a \text{ g Sulfatrest (SO}_4\text{)}.$$

Diesem Gehalt an Sulfatrest entsprechen:

$$\text{in 1 Liter Wein.} \quad y = 14,93 \cdot a \text{ g Kaliumsulfat (K}_2\text{SO}_4\text{)}$$

## 18. Bestimmung der schwefligen Säure (des Bisulfitrestes).

a) Bestimmung der gesamten schwefligen Säure (des gesamten Bisulfitrestes  $\text{HSO}_3$ ). $\alpha$ ) Gewichtsanalytisches Verfahren.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich folgender Vorrichtung:

Ein Destillierkolben von 500 ccm Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führt eine Glasröhre bis auf den Boden des Kolbens, die andere

nimmt ein Rohr mit Tropfenfänger auf, das oberhalb der Kugel des letzteren im Knie abgebogen und mit seinem absteigenden Teile durch einen Kork dicht mit einem Siebigischen Kühler verbunden ist. Das Rohr des Tropfenfängers reicht ein erhebliches Stück in das Kührohr hinein. An das untere Ende des letzteren schließt sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine tubulierte Vorlage an, an deren Tubus — wiederum luftdicht mittels durchbohrten Stopfens — eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sogenannte Peligotische Röhre) angeschaltet ist.

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr reines gewaschenes Kohlendioxyd, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, bringt dann in die Vorlage etwa 45 ccm, in die Peligotische Röhre etwa 5 ccm Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7,5 g Kaliumjodid in Wasser zu 1 Liter), lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und läßt 200 ccm Wein, der einer vollen, unmittelbar vorher entkorkten Flasche entnommen und nicht filtriert ist, aus einer Pipette in den Kolben fließen. Nachdem noch 10 ccm Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,30 zugegeben sind und der Kolben wieder verschlossen ist, erhitzt man den Wein vorsichtig und destilliert ihn unter stetigem Durchleiten von Kohlendioxyd ab, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist.

Man bringt nunmehr die Jodlösung, die noch braun gefärbt sein muß, unter Nachspülen mit Wasser in ein Becherglas, setzt etwas Salzsäure zu, erhält die Flüssigkeit bis zur Entfernung des größten Teiles des Jods im Sieden und fällt die entstandene Schwefelsäure mit Bariumchlorid-Lösung aus. Der Niederschlag vom Bariumsulfat wird genau in der unter II Nr. 17 vorgeschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung: Wurden  $a$  g Bariumsulfat gewogen, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 1,372 \cdot a \text{ g gesamte schweflige Säure (SO}_2\text{)},$$

$$y = 1,737 \cdot a \text{ g gesamter Bisulfitrest (HSO}_3\text{)}.$$

$\beta$ ) Maßanalytisches Verfahren.

(Bei Rotweinen und dunkel gefärbten Dessertweinen nicht ausführbar.)

Man bringt in ein Kölbchen von ungefähr 200 ccm Inhalt 25 ccm einer annähernd normalen Alkalilauge und läßt 50 ccm Wein, der einer vollen, unmittelbar vorher entkorkten Flasche entnommen und nicht filtriert ist, so zu der Lauge fließen, daß die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Lauge taucht. Nach mehrmaligem vorsichtigen Umschwenken läßt man die Mischung 15 Minuten stehen. Hierauf fügt man zu der alkalischen Flüssigkeit 15 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 sowie einige Kubikzentimeter Stärkelösung und titriert unverzüglich die Flüssigkeit mit  $\frac{1}{50}$  normaler Jodlösung. Man läßt die Jodlösung ziemlich rasch, jedoch vorsichtig unter Umschwenken hinzuströmen, bis die Blaufärbung mindestens  $\frac{1}{2}$  Minute lang anhält. Sollte man übertitriert haben, so ist ein Zurückmessen mit Natriumthiojodatlösung nicht statthaft.

Berechnung: Wurden auf 50 ccm Wein  $a$  ccm  $\frac{1}{50}$  normale Jodlösung verbraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,0128 \cdot a \text{ g gesamte schweflige Säure (SO}_2\text{)},$$

$$y = 0,0162 \cdot a \text{ g gesamter Bisulfitrest (HSO}_3\text{)}.$$

Anmerkung. Das Verfahren, nach welchem die gesamte schweflige Säure bestimmt wurde ist anzugeben.

b) Bestimmung der freien schwefligen Säure (des freien Bisulfitrestes HSO<sub>3</sub>).

(Bei Rotweinen und dunkel gefärbten Dessertweinen nicht ausführbar.)

Man leitet in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt 10 Minuten lang reines gewaschenes Kohlendioxyd und läßt aus einer Pipette 50 ccm Wein, der einer vollen, unmittelbar vorher entkorkten Flasche entnommen und nicht filtriert ist, in das mit Kohlendioxyd gefüllte Kölbchen fließen. Alsdann titriert man unverzüglich die Flüssigkeit nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 in der vorstehend unter  $a\beta$  beschriebenen Weise mit  $\frac{1}{50}$  normaler Jodlösung.

Berechnung: Wurden auf 50 ccm Wein  $a$  ccm  $\frac{1}{50}$  normale Jodlösung verbraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,0128 \cdot a \text{ g freie schweflige Säure (SO}_2\text{)},$$

$$y = 0,0162 \cdot a \text{ g freier Bisulfitrest (HSO}_3\text{)}.$$

Anmerkung. Bei Rotweinen und dunkel gefärbten Dessertweinen kann die Menge der freien schwefligen Säure aus dem nach den Vorschriften unter  $a\alpha$  und  $c$  ermittelten Werten für den Gehalt an gesamter und gebundener schwefliger Säure berechnet werden.

c) Ermittlung der gebundenen schwefligen Säure (des gebundenen Bisulfitrestes  $\text{HSO}_3$ ).

Der Unterschied zwischen dem gefundenen Gehalte des Weines an gesamtter und freier schwefliger Säure (gesamtem und freiem Bisulfitrest) ergibt den Gehalt des Weines an gebundener schwefliger Säure (gebundenem Bisulfitrest).

Anmerkung. Bei Rotweinen und dunkel gefärbten Dessertweinen kann die gebundene schweflige Säure nach folgendem Verfahren bestimmt werden:

Vorversuch. Man leitet in ein Kölbchen von etwa 50 ccm Inhalt 10 Minuten lang reines gewaschenes Kohlendioxyd und läßt aus einer Pipette 10 ccm Wein, der einer vollen, unmittelbar vorher entforckten Flasche entnommen und nicht filtriert ist, in das Kölbchen fließen, setzt 2 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 hinzu und titriert hierauf mit  $\frac{1}{50}$  normaler Jodlösung, bis ein Tropfen der Mischung, mit Stärkelösung zusammengebracht, diesedutlich blau färbt.

Bestimmung. Zur Bestimmung der gebundenen schwefligen Säure bedient man sich der gleichen Vorrichtung wie zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure (vgl. unter a  $\alpha$ ). Nachdem reines gewaschenes Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet worden ist, bis alle Luft verdrängt ist, läßt man 100 ccm Wein aus einer Pipette in den Destillierkolben fließen, unterbricht das Einleiten des Kohlendioxyds, fügt 2 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 und darauf die 10fache Menge der bei dem Vorversuche verwendeten  $\frac{1}{50}$  normalen Jodlösung aus einer Bürette hinzu, läßt 5 Minuten stehen und setzt dann 25 ccm 5prozentige Natriumhydrogencarbonatlösung und sogleich so viel Kubitzentimeter einer Natriumarfenitlösung<sup>1)</sup>, die auf die Jodlösung eingestellt ist, hinzu, als man zuvor Kubitzentimeter Jodlösung hinzugegeben hatte. Man leitet nun 10 Minuten lang Kohlendioxyd durch den Apparat. Nachdem dann noch 7,5 ccm Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,15 zugegeben sind, erhitzt man die Flüssigkeit vorsichtig und destilliert im Kohlendioxydströme die Hälfte in die vorgelegte Jodlösung ab.

Mit der Jodlösung verfährt man alsdann weiter, wie dies vorstehend unter a  $\alpha$  beschrieben worden ist.

Berechnung: Wurden a g Bariumsulfat gewogen, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 2,745 \cdot a \text{ g gebundene schweflige Säure (SO}_2\text{),}$$

$$y = 3,473 \cdot a \text{ g gebundener Bisulfitrest (HSO}_3\text{).}$$

## 19. Nachweis und Bestimmung der Salizylsäure.

### a) Nachweis der Salizylsäure.

50 ccm Wein werden in einem zylindrischen Scheidetrichter mit einigen Tropfen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 versetzt und mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und leichtsiedendem Petroläther ausgeschüttelt. Man trennt die Schichten und wäscht die Äther-Petrolätherschicht zweimal mit je 25 ccm Wasser aus. Dann filtriert man das Äther-Petroläthergemisch durch ein trockenes Filter und läßt es in einer PorzellanSchale nach Zusatz von 10 ccm Wasser auf einem warmen Wasserbad unter zeitweiligem Umschwenken langsam abdunsten. Nach dem Erkalten versetzt man den wässerigen Rückstand vorsichtig tropfenweise mit einer Ferrichloridlösung, die man durch Verdünnen einer klaren Lösung vom spezifischen Gewicht 1,28 im Verhältnis 1 : 600 kurz vorher bereitet hat. Eine auftretende Rotviolett-Färbung zeigt die Gegenwart von Salizylsäure an.

Entsteht eine schwärzliche, blaugrüne oder schmutziggüne Färbung, so versetzt man mit einigen Tropfen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11, verdünnt mit Wasser auf 50 ccm und wiederholt mit dieser Lösung den Ausschüttelungsversuch in der beschriebenen Weise.

### b) Bestimmung der Salizylsäure.

500 ccm Wein werden mit 50 ccm doppelt normaler Natronlauge versetzt und nach der Hinzugabe einiger Siedesteinchen 1 Stunde am Rückflusktühler gekocht. Die abgekühlte und mit 30 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 versetzte Flüssigkeit bringt man in einen zylindrischen Scheidetrichter und schüttelt sie erst einmal mit 200 ccm, dann noch zweimal mit je 100 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und leicht siedendem Petroläther aus. Die vereinigten — erforderlichenfalls filtrierten — Äther-Petrolätherlösungen werden zweimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen. Dann schüttelt man sie einmal mit 50 ccm Wasser aus, denen 5 ccm, und ein weiteres

<sup>1)</sup> Die Natriumarfenitlösung wird wie folgt bereitet: 1 g Arsenictrioxyd ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) wird in 10 ccm 15prozentiger Natronlauge gelöst; hierauf setzt man 200 ccm 5prozentige Natriumhydrogencarbonatlösung, sodann 6 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 hinzu, füllt mit 5prozentiger Natriumhydrogencarbonatlösung zu 1 Liter auf und stellt die Lösung genau auf  $\frac{1}{50}$  normale Jodlösung ein.

Mal mit 50 ccm Wasser, denen 2 ccm normale Natronlauge zugesetzt sind. Die beiden zuletzt gewonnenen alkalischen Ausschüttelungen vereinigt man in einem kleinen zylindrischen Scheidetrichter. Man säuert mit etwa 3 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 an und schüttelt zweimal mit je 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und leichtsiedendem Petroläther aus. Die vereinigten — erforderlichenfalls filtrierten — Äther-Petrolätherausschüttelungen<sup>1)</sup> läßt man in einem weithalsigen Kolben nach Zusatz von 20 ccm Wasser auf einem warmen Wasserbad unter zeitweiligem Umschwenken langsam abdunsten, führt die zurückbleibende wässrige Lösung nach dem Erkalten unter Nachspülen mit Wasser in ein 100-ccm-Meßkölbchen über und füllt mit Wasser zur Marke auf.

Für den Farbenvergleich bereitet man sich folgende Lösungen: 0,4000 g reine, bei 100° getrocknete Salizylsäure werden in 5 ccm Alkohol von 96 Maßprozent gelöst und diese Lösung durch Eingießen in viel Wasser und weitere Zugabe von Wasser auf genau 1 Liter verdünnt. 100 ccm dieser Lösung werden dann weiter auf 1 Liter verdünnt, so daß man auf diesem Wege eine Vergleichslösung gewinnt, von der je 25 ccm 1 mg Salizylsäure enthalten.

Die Farbenvergleichung wird in folgender Weise vorgenommen: Man bringt in einen Fehnerschen Farbenvergleichszylinder 50 ccm<sup>2)</sup> von der aus dem Weine stammenden, auf 100 ccm gebrachten und gut umgeschüttelten Lösung; den zugehörigen zweiten Zylinder beschickt man mit 50 ccm der Vergleichslösung. In beiden Zylindern fügt man der darin enthaltenen Flüssigkeit unter Umschwenken oder Auf- und Abrühren mittels eines unten hakenförmig umgebogenen Glasstabs vorsichtig so viel von der unter a angegebenen, frisch verdünnten Ferrichloridlösung zu, bis ein einfallender Tropfen keine Veränderung der Rotviolett-Färbung mehr hervorruft. Hierauf füllt man in beiden Zylindern mit Wasser auf 100 ccm auf, rührt mit den Glasstäben gut um und läßt nunmehr aus dem Zylinder, der die dunklere Flüssigkeit enthält, so viel ablaufen, bis — bei Durchsicht von oben — Farbgleichheit erreicht ist. Dann ließt man den Stand der Flüssigkeit ab und überzeugt sich nachträglich davon, daß ausreichende Mengen Ferrichloridlösung verwendet worden sind. Das geschieht, indem man erst der Flüssigkeit in dem einen, dann der in dem anderen Zylinder etwas von der verdünnten Ferrichloridlösung zugibt und durch Umrühren mischt. Die Übereinstimmung der Farbstärke darf weder durch den ersten noch durch den zweiten Zusatz gestört werden.

Hat man bei der beschriebenen Arbeitsweise so dunkle Färbungen erhalten, daß die Durchführung der Farbenvergleichung erschwert ist, so wiederholt man den Versuch mit einer entsprechend geringeren Menge der Lösung.

Berechnung: Wurden

a ccm von der aus dem Weine stammenden, auf 100 ccm aufgefüllten Lösung in den ersten Zylinder,

b ccm Vergleichslösung in den zweiten Zylinder

gebracht, und betrug nach beendigter Einstellung auf Farbgleichheit der Flüssigkeitsstand

c ccm in dem ersten Zylinder,

d ccm in dem zweiten Zylinder,

so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = \frac{0,008 \cdot b \cdot d}{a \cdot c} \text{ g Salizylsäure}$$

## 20. Nachweis des Saccharins.

500 ccm Wein werden auf etwa die Hälfte eingedampft, mit Wasser auf etwa 450 ccm aufgefüllt und nach dem Erkalten mit etwa 5 ccm — bei sehr aschereichen Weinen mit etwas mehr — Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 versetzt. Dann schüttelt man zuerst mit 60 ccm und hierauf nochmals mit 25 ccm Äther aus. Man verwirft die ätherischen Ausschüttelungen, dampft den ausgeschüttelten Wein auf etwa 200 ccm ein und schüttelt ihn nach dem Erkalten entweder dreimal mit je 200 ccm Äther aus oder perforiert ihn mit Äther in einem Extraktionsapparat. Aus der erhaltenen ätherischen, erforderlichenfalls filtrierten Lösung wird die Hauptmenge des

<sup>1)</sup> Sind die Ausschüttelungen — wie bei zuckerreichem Weine — stärker gefärbt als höchstens ganz schwach gelblich, so schüttelt man sie noch einmal mit 25 ccm Wasser aus, denen 5 ccm, und ein weiteres Mal mit 25 ccm Wasser, denen 2 ccm normale Natronlauge zugesetzt sind. Die vereinigten alkalischen Ausschüttelungen säuert man wieder mit etwa 3 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 an und schüttelt zweimal mit je 50 ccm des Äther-Petroläthergemisches aus. Mit diesen Ausschüttelungen verfährt man weiter wie oben beschrieben.

<sup>2)</sup> Wenn trotz Wiederholung der Ausschüttelung noch eine erheblichere Gelbfärbung zurückgeblieben ist, verwendet man nur 25 ccm.

Äthers durch Destillation und der letzte Anteil durch vorsichtiges Verdunsten in einer Porzellanschale entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung zur Trockene verdampft. Diese Behandlung wird wiederholt. Dann nimmt man den Rückstand mit sehr verdünnter Lauge auf — meist genügen 5 ccm  $\frac{1}{4}$  normale Natronlauge —, erhitzt die alkalische Lösung auf dem Wasserbad und setzt in kleinen Anteilen 5prozentige Kaliumpermanganatlösung so lange hinzu, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen bleibt. Hierauf säuert man mit Schwefelsäure an und fährt, falls hierbei die Rotfärbung wieder verschwindet, mit dem Permanganatzusatz fort, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen bleibt. Alsdann versetzt man vorsichtig, unter Vermeidung eines Überschusses, mit wässriger Schwefelbioxydlösung, bis das überflüssige Permanganat zerstört und das ausgeschiedene Mangandioxyd in Lösung gebracht ist. Die klare Flüssigkeit wird jetzt dreimal mit der gleichen Raummenge Äther ausgeschüttelt. Von der ätherischen Lösung destilliert man die Hauptmenge des Äthers ab; den Rest verdunstet man nach Zusatz von 1 ccm Wasser vorsichtig bei nicht zu hoher Temperatur. Nach vollständiger Entfernung des Äthers kostet man einen Tropfen der erkalteten Flüssigkeit. Ein süßer Geschmack derselben spricht für die Anwesenheit von Saccharin im Weine.

In diesem Falle ist noch folgende Prüfung vorzunehmen: Der süßschmeckende Rückstand wird mit einigen Tropfen sehr verdünnter Natronlauge aufgenommen und die Flüssigkeit in einem Silbertiegel nahezu zur Trockene eingedampft. Sobald der Tiegelinhalt gerade noch fließt, werden ihm 0,5 g gepulvertes Natrium zugegeben; dann stellt man den Tiegel  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in ein auf 250° angeheiztes Luftbad, löst alsdann den Tiegelinhalt in etwa 30 ccm Wasser auf, säuert die Lösung mit etwa 5 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 an und schüttelt sie hierauf mit 50 ccm Äther aus. Die gewonnene ätherische Lösung verdunstet man bei Gegenwart von etwa 3 ccm Wasser und prüft dann nach der Vorschrift unter II Nr. 19a mit frisch verdünnter Ferrichloridlösung auf Salizylsäure.

War Saccharin im Weine vorhanden, so tritt die Reaktion auf Salizylsäure ein.

## 21. Bestimmung des Gerbstoffs und Farbstoffs.

### a) Erforderliche Lösungen und Reagenzien.

Kaliumpermanganatlösung. Man löst 1,33 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser auf. Vor jedesmaligem Gebrauche dieser Lösung ist ihr Wirkungswert zu ermitteln, indem sie gegen 10 ccm  $\frac{1}{10}$  normale Oxalsäure eingestellt wird.

Indigolösung. 3 g synthetischer Indigo werden mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure sehr fein angerieben und 5 Stunden bei 40 bis 50° unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit in 1 Liter Wasser, filtriert durch ein Papierfilter und stellt in der nachstehend für die Titrierung des Weines beschriebenen Weise für 20 ccm des Filtrats den Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung fest. Hierauf verdünnt man mit so viel Wasser, daß 20 ccm der verdünnten Indigolösung eine zwischen 7 und 9 ccm liegende Menge Kaliumpermanganatlösung verbrauchen.

Knochenkohle-Aufschwemmung. Knochenkohle von der unter II Nr. 12 A b  $\gamma$  beschriebenen Beschaffenheit wird mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei angerieben.

### b) Ausführung der Bestimmung.

50 ccm Rotwein oder 100 ccm Weißwein werden — letzterer in zwei gesonderten Anteilen zu je 50 ccm — auf dem Wasserbad auf die Hälfte eingedampft, sofort in ein 100-ccm-Meßkölbchen übergeführt und nach dem Erkalten mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Von der gut durchgemischten Flüssigkeit führt man 50 ccm in einen 1-Liter-Meßkolben über, fügt einige Kubikzentimeter der Knochenkohle-Aufschwemmung hinzu und läßt unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Stunden stehen. Ist die Flüssigkeitsschicht über der Knochenkohle völlig entfärbt, so füllt man mit Wasser zu 1 Liter auf, schüttelt um und filtriert durch ein trockenes Filter. War die Flüssigkeit über der Knochenkohle nicht völlig entfärbt, so ist vor dem Auffüllen zu 1 Liter ein weiterer Zusatz der Aufschwemmung erforderlich.

Man bringt nunmehr in eine große glasierte Porzellanschale 1 Liter destilliertes Wasser, fügt 10 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 hinzu und läßt aus einer Pipette bei Weißwein 20 ccm, bei Rotwein 30 ccm Indigolösung zusießen. Dann gibt man aus einer Pipette 20 ccm des entgeisteten, zu 100 ccm aufgefüllten und noch nicht mit Knochenkohle behandelten Weines hinzu. In die Flüssigkeit läßt man sodann aus einer Glashahnbürette unter stetigem Umrühren die Kaliumpermanganatlösung tropfenweise einfließen. Die blaue Färbung der Lösung geht hierbei allmählich in dunkelgrün, hellgrün und schließlich grüngelb, alsdann durch Zusatz eines weiteren Tropfens der Kaliumpermanganatlösung in ein glänzendes Goldgelb über. Kurz vor diesem



Umschlag muß die Kaliumpermanganatlösung in einzelnen, sich langsam folgenden Tropfen zugelegt werden. Die Titration ist zweimal auszuführen.

Dann titriert man in gleicher Weise den mit Knochenkohle behandelten Wein. Man verwendet 400 ccm der filtrierten Flüssigkeit, bringt sie in eine Porzellanschale, ergänzt mit Wasser auf 1 Liter und setzt 10 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 sowie bei Weißwein 20 ccm, bei Rotwein 30 ccm Indigolösung hinzu. Auch dieser Versuch ist zu wiederholen.

Berechnung: Wurden verbraucht:

$a$  ccm Kaliumpermanganatlösung zur Titration von 10 ccm  $\frac{1}{10}$  normaler Oxalsäure,

$b$  ccm der gleichen Lösung zur Titration des mit Indigolösung versetzten, mit Knochenkohle nicht behandelten entgeisterten Weines,

$c$  ccm der gleichen Lösung zur Titration des mit Indigolösung versetzten, mit Knochenkohle behandelten entgeisterten Weines,

so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$\text{bei Weißwein } x = 2,08 \cdot \frac{b - c}{a} \text{ g,}$$

$$\text{bei Rotwein } x = 4,16 \cdot \frac{b - c}{a} \text{ g}$$

Gerbstoff und Farbstoff.

## 22. Bestimmung des Chlors.

Man läßt 50 ccm Wein — von sehr chlorarmen Weinen 100 ccm — aus einer Pipette in eine geräumige Platinschale fließen, macht ihn mit einer Lösung von Natriumcarbonat alkalisch, bedeckt die Schale mit einem Uhrglas und erwärmt die Flüssigkeit bis zum Aufhören der Kohlendioxidentwicklung. Den Inhalt der Schale dampft man ein und trocknet erforderlichenfalls den Rückstand eine Stunde im Luftbad bei etwa 120°. Der Rückstand wird vorsichtig verkohlt, die Kohle zerdrückt, mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen und der wässrige Auszug durch ein kleines aschenarmes Filter filtriert. Der Auszug muß farblos sein; im anderen Falle dampft man ihn über der Kohle zur Trockene ein, erhitzt gelinde, bis die Verkohlung vollständig ist und nimmt von neuem mit heißem Wasser auf. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet den Schaleninhalt auf dem Wasserbad und verascht vollständig.

Man nimmt die Asche mit etwas Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure auf und filtriert durch ein kleines Filter, indem man das Filtrat zu dem zuerst erhaltenen wässrigen Auszug fließen läßt. Die vereinigten Filtrate werden mit verdünnter Salpetersäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer reagiert. Sodann wird zu der Lösung sofort unter Umrühren so lange Silbernitratlösung (1 Teil Silbernitrat in 20 Teilen Wasser gelöst) hinzugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man erhitzt das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade, läßt es an einem vor Licht geschützten Orte erkalten und filtriert durch einen bei 130° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrockneten Goochtiiegel mit Asbesteinlage oder einen Platinfiltertiiegel oder ein gleich behandeltes Asbestfilterröhrchen. Der Niederschlag wird mit salpetersäurehaltigem Wasser, sodann mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, schließlich mit Alkohol ausgewaschen und bei 130° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet. Alsdann läßt man im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung: Wurden aus 50 ccm Wein  $a$  g Silberchlorid erhalten, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 4,948 \cdot a \text{ g Chlor.}$$

Diesem Gehalt an Chlor entsprechen:

$$y = 8,157 \cdot a \text{ g Natriumchlorid}$$

in 1 Liter Wein.

## 23. Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure (des Nitratrestes).

a) Nachweis der Salpetersäure.

α) Bei Weißwein.

In eine Porzellanschale bringt man einige Körnchen Diphenylamin und einige Kubikzentimeter konzentrierte Schwefelsäure. Man fügt vorsichtig 2 bis 3 Tropfen Wasser hinzu und bewegt das Schälchen etwas. Hierbei geht das Diphenylamin in Lösung. Man streut alsdann einige Körnchen fein gepulvertes Natriumchlorid auf die Schwefelsäure und mischt durch Bewegung des Schälchens. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung läßt man vorsichtig eine geringe Menge Wein am Rande des Schälchens auf die Oberfläche der Diphenylamin-Schwefelsäure auffließen.

Nach einigen Minuten ruhigen Stehens wird das Schälchen ganz leicht und vorsichtig umgeschwenkt. Man läßt dann wieder einige Minuten stehen und wiederholt das leichte Umschwenken.

Bei Gegenwart von Salpetersäure zeigen sich hierbei deutliche, oft tief dunkle blaue Farbstreifen in der Flüssigkeit; bei größeren Mengen färbt sich die ganze Flüssigkeit blau.

#### β) Bei Rotwein.

Etwa 10 ccm Wein werden mit etwa 0,2 g durch Auskochen mit Wasser von Nitraten vollständig befreiter, gemahlener Knochenkohle bis nahezu zur Trockene eingedampft und alsdann mit Wasser wieder auf ungefähr den ursprünglichen Rauminhalt gebracht. Man läßt die Knochenkohle sich absetzen oder schleudert ab und verfäht mit der überstehenden klaren und farblosen Flüssigkeit weiter, wie vorstehend unter α.

#### b) Bestimmung der Salpetersäure.

10 ccm Wein werden mit etwa 0,2 g Knochenkohle der vorstehend beschriebenen Art auf dem Wasserbade bis nahezu zur Trockene eingedampft. Nach dem Erfalten bringt man den Rückstand unter Zusatz von 1 ccm gesättigter Natriumchloridlösung und 5 ccm Eisessig mit nitratreiem Wasser auf 50 ccm. Nach dem Umschütteln läßt man die Knochenkohle sich absetzen oder schleudert ab.

Von der klaren Flüssigkeit bringt man 1 ccm in ein Probierrohr und vermischt sie mit 4 ccm Diphenylamin-Schwefelsäurelösung<sup>1)</sup>. Weiterhin bereitet man folgende Vergleichslösungen: 0,1631 g bei 100° getrocknetes, reines Kaliumnitrat werden in nitratreiem Wasser zu 1 Liter gelöst. Von dieser Lösung mißt man 0,2, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5 ccm je in ein 100-ccm-Meßkölbchen ein, fügt je 2 ccm gesättigte Natriumchloridlösung und 10 ccm Eisessig hinzu und füllt dann mit Wasser zur Marke auf. Man bringt nimmehr von jeder dieser sechs Lösungen je 1 ccm in ein Probierrohr und versetzt mit je 4 ccm Diphenylamin-Schwefelsäurelösung. Nach kurzem, kräftigem Durchschütteln kühl man sofort unter fließendem Wasser ab und läßt unter mehrmaligem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunde stehen.

Nach dieser Zeit stellt man fest, mit welcher Vergleichslösung die Farbe der aus dem Weine bereiteten Lösung übereinstimmt. Sollte die letztere dunkler sein als die dunkelste Vergleichslösung, so setzt man einen neuen Versuch an, bei dem man von dem vorbereiteten Weine weniger als 1 ccm (je nach dem Ausfall der ersten Probe etwa 0,2 oder 0,5 ccm) verwendet, ihm zunächst die an 1 ccm fehlende Raummenge einer Mischung von 88 ccm Wasser, 2 ccm gesättigter Natriumchloridlösung und 10 ccm Eisessig hinzufügt, dann 4 ccm Diphenylamin-Schwefelsäurelösung zugibt und im übrigen in der vorstehend beschriebenen Weise verfäht.

Die verwendeten Reagenzien (Knochenkohle, Natriumchloridlösung, Eisessig und Wasser) sind durch Anstellung blinder Versuche daraufhin zu prüfen, ob sie frei von Nitraten sind. Außerdem untersucht man eine wässrige Lösung von bekanntem Nitratgehalt — etwa 0,005 g Nitratrest in einem Liter<sup>2)</sup> — in der beschriebenen Weise. Findet man hierbei ein richtiges Ergebnis, so ist dies ein Beweis dafür, daß die verwendete Knochenkohle keine Nitrate absorbiert.

Berechnung: Wurden  $a$  ccm des vorbereiteten Weines mit Diphenylamin-Schwefelsäurelösung versetzt und betrug die Menge der Kaliumnitratlösung, die auf 100 ccm gebracht werden mußte, um nach Zusatz von Diphenylamin-Schwefelsäurelösung dieselbe Färbung zu geben, wie der Wein,  $b$  ccm, so sind enthalten in 1 Liter Wein:

$$x = \frac{0,005 \cdot b}{a} \text{ g Nitratrest (NO}_3\text{)}.$$

#### 24. Bestimmung des Stickstoffs.

100 ccm Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — werden in einem Kjeldahlkolben von etwa 500 ccm Inhalt zum Sirup eingedampft, zweckmäßig, indem man den Kolben in ein siedendes Wasserbad einhängt und die Wasserdämpfe durch eine Wasserstrahlpumpe absaugt. Nach dem Abkühlen setzt man 20 ccm konzentrierte stickstofffreie Schwefelsäure und etwa 0,1 g Kupfersulfat hinzu und erhitzt zunächst mit ganz kleiner Flamme, alsdann

<sup>1)</sup> Die Diphenylamin-Schwefelsäurelösung wird wie folgt bereitet: 0,085 g Diphenylamin werden in einem 500-ccm-Meßkolben mit 142,5 ccm doppelt destilliertem Wasser übergossen; sodann wird konzentrierte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 zugegeben und umgeschüttelt. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit so stark, daß das Diphenylamin schmilzt und sich löst. Man füllt mit konzentrierter Schwefelsäure bis fast zur Marke auf; nach dem Abkühlen wird mit konzentrierter Schwefelsäure genau bis zur Marke aufgefüllt und gemischt. Die Lösung ist, in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt, lange Zeit haltbar.

<sup>2)</sup> Eine solche Lösung bereitet man durch Verdünnen der zur Herstellung der Vergleichslösungen dienenden Kaliumnitratlösung im Verhältnis 1 : 20.

stärker, bis zur Lösung der organischen Stoffe und nach Entfärbung der Flüssigkeit noch etwa 30 Minuten. Nach dem Erkalten versetzt man mit etwas Wasser und 100 ccm stickstofffreier 40 prozentiger Natronlauge (spezifisches Gewicht 1,30) und destilliert unter Zugabe einiger Bimssteinstückchen das entstandene Ammoniak ab. Als Vorlage verwendet man 50 ccm  $\frac{1}{4}$  normale Schwefelsäure, die nach beendeter Destillation mit  $\frac{1}{4}$  normaler Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert werden.

Anmerkung. Süßwein und zuckerhaltige Weine müssen nach erfolgter Vergärung zusammen mit der gebildeten Hefe nach vorstehender Vorschrift verarbeitet werden.

Berechnung: Wurden  $a$  ccm  $\frac{1}{4}$  normale Schwefelsäure vorgelegt und zum Zurücktitrieren  $b$  ccm  $\frac{1}{4}$  normale Natronlauge gebraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,035 \cdot (a - b) \text{ g Stickstoff.}$$

### 25. Bestimmung der Bernsteinsäure.

Die Bestimmung der Bernsteinsäure wird zweckmäßig mit der Bestimmung der Milchsäure (II Nr. 9) verbunden.

Der Rückstand, welcher bei der Filtration der alkoholischen Lösung des milchsauren Bariums auf dem Filter zurückbleibt, wird, nachdem die in dem Meßzylinder von 100 ccm Inhalt zurückgebliebenen Teile des Niederschlags mit Alkohol von 80 Maßprozent gleichfalls auf das Filter gespült worden sind, mit etwa 80 ccm Alkohol gleicher Stärke ausgewaschen. Darauf wird der Filterrückstand mit heißem Wasser in eine etwa 200 ccm fassende PorzellanSchale übergeführt und der Schaleninhalt auf dem Wasserbad auf etwa 30 ccm eingeeengt. Unter ständigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Flüssigkeit sodann mit je 5 ccm gesättigter Kaliumpermanganatlösung so lange versetzt, bis die rote Färbung der Flüssigkeit 5 Minuten bestehen bleibt. Man gibt weitere 5 ccm Permanganatlösung hinzu und läßt diese 15 Minuten einwirken. Verschwindet während dieser Zeit die Rotfärbung, so ist der Zusatz der Kaliumpermanganatlösung so oft zu wiederholen, bis die Färbung bei 15 Minuten langem Stehen der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Man läßt nun erkalten und zerstört den Überschuß an Permanganat durch Zusatz von festem Natriumbisulfit. Nach dem Verschwinden der Rotfärbung säuert man vorsichtig mit 25 prozentiger Schwefelsäure an, wobei man die Schale mit einem Uhrglas bedeckt hält, und setzt Natriumbisulfit in kleinen Anteilen zu, bis das ausgechiedene Mangandioxyd in Lösung gegangen ist. Die mit einem Uhrglas bedeckte Schale wird sodann auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Man entfernt das Uhrglas, spült es mit Wasser ab und dampft den Schaleninhalt auf etwa 30 ccm ein. Der Rückstand wird mit Wasser in einen gut wirkenden Äther-Perforationsapparat gespült und mit 40 prozentiger Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit etwa 10 Prozent freie Schwefelsäure enthält. Nach 10 bis 12stündigem Perforieren mit Äther destilliert man die Hälfte des Äthers aus dem Perforationskölbchen ab, gibt 10 bis 20 ccm Wasser hinzu und treibt den Äther völlig ab. Unter Verwendung von Phenolphthalein wird die wässrige Lösung der Bernsteinsäure mit halogenfreier Baryt-lauge alkalisch gemacht und 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Verschwindet hierbei die Rotfärbung, so wiederholt man den Zusatz von Baryt-lauge und das Erwärmen so oft, bis die Färbung bestehen bleibt. Man leitet sodann Kohlendioxyd bis zur Entfärbung in die Flüssigkeit ein und erhitzt etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten filtriert man die Flüssigkeit durch ein kleines glattes Filter in ein Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt und wäscht mit so viel Wasser nach, daß Filtrat und Waschwasser etwa 75 ccm betragen. Hierauf gibt man in das Meßkölbchen 20 ccm  $\frac{1}{10}$  normale Silbernitratlösung, füllt bei 15° mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt tüchtig durch. Nach mindestens 2stündigem Stehen filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter und titriert in 50 ccm des Filtrats nach Zusatz von Salpetersäure und Eisenammoniumalaunlösung mit  $\frac{1}{10}$  normaler Ammoniumrhodanid-lösung das überschüssige Silbernitrat zurück.

Berechnung: Wurden zum Zurücktitrieren  $a$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Rhodanammoniumlösung verbraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,236 \cdot (10 - a) \text{ g Bernsteinsäure,}$$

oder es entspricht der Gehalt an Bernsteinsäure in 1 Liter Wein:

$$y = 4 \cdot (10 - a) \text{ mg-Äquivalenten Säure (= ccm Normalsäure).}$$

### 26. Bestimmung der Apfelsäure.

Man scheidet zunächst die Weinsäure aus dem Weine nach folgendem Verfahren ab:

In einem Becherglase, das bei 20 ccm eine Marke trägt, werden 50 ccm Wein auf dem Wasserbad auf etwa 10 ccm eingeeengt. Man gibt sodann weitere 50 ccm Wein hinzu und engt auf 20 ccm

ein. In der noch warmen Flüssigkeit werden 3 g gepulvertes reines Kaliumchlorid unter Umrühren gelöst und alsdann 0,5 ccm Eisessig, 0,5 ccm einer 20prozentigen Kaliumazetatlösung sowie 6 ccm Alkohol von 96 Maßprozent hinzugesetzt. Nachdem man durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben eines Glasstabs an der Wand des Becherglases die Abscheidung des Weinsieins eingeleitet hat, läßt man die Mischung 15 Stunden bei 10 bis 15° stehen und filtriert dann den Niederschlag durch einen mit Papierfilterstoff beschickten Goochziegel aus Platin oder Porzellan oder durch eine in gleicher Weise beschickte Wittsche Porzellansiebplatte mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ab. Filtrat und Waschwasser werden in einem 100-ccm-Meßkölbchen aufgefangen. Zum Auswaschen des Niederschlags bedient man sich einer Lösung von 15 g Kaliumchlorid in 20 ccm Alkohol von 96 Maßprozent und 100 ccm Wasser. Zunächst spült man das Becherglas mit einem kleinen Anteil dieser Lösung aus, gibt die Flüssigkeit auf das Filter, läßt das Becherglas gut abtropfen und wiederholt dies etwa zweimal. Sodann werden Filter und Niederschlag durch dreimaliges Abspülen und Aufgießen von wenigen Kubikzentimetern der Waschlösung ausgewaschen. Von letzterer müssen im ganzen genau 20 ccm verbraucht werden.

Filtrat und Waschwasser werden mit Wasser bei 15° auf 100 ccm aufgefüllt und gut durchmischt. 50 ccm dieser Flüssigkeit werden in einer 200 ccm fassenden Porzellanschale mit 5 ccm einer 10prozentigen Bariumchloridlösung versetzt und auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene eingedampft, wobei man die entstehenden Kristallkrusten mit einem kleinen Glaspistill zerbrückt. Sobald ein Geruch nach Essigsäure nicht mehr wahrzunehmen ist, versetzt man den Rückstand mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung, sodann bis zur Rotfärbung mit kalt gesättigter Barytlauge, gibt alsdann noch 2 bis 3 ccm der Lauge hinzu, erwärmt das Gemisch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, neutralisiert alsdann durch Einleiten von Kohlendioxyd und engt auf dem Wasserbad auf etwa 10 ccm ein. Der Schaleninhalt wird in einen mit einem Glasstopfen verschließbaren Meßzylinder von 100 ccm Inhalt übergeführt und die Schale mit heißem Wasser nachgespült, bis die Flüssigkeitsmenge im Zylinder durch die Zugabe des Spülwassers auf 25 ccm gebracht ist. Unter beständigem Umrühren gibt man sodann in dünnem Strahle Alkohol von 96 Maßprozent hinzu, bis der Zylinder nahezu 100 ccm enthält, stellt ihn  $\frac{1}{2}$  Stunde in ein Wasserbad von 15°, füllt mit Alkohol gleicher Stärke auf 100 ccm auf und läßt den Zylinder 2 Stunden stehen, während welcher Zeit wiederholt kräftig umgeschüttelt wird. Die Flüssigkeit wird sodann durch ein bedecktes, trockenes, glattes Filter filtriert, wobei man zunächst die klare Flüssigkeit aufgießt und dann den Niederschlag aufbringt. Zylinder und Niederschlag werden mit etwa 100 ccm Alkohol von 80 Maßprozent nachgewaschen. Der Niederschlag wird nunmehr mit heißem Wasser in eine Porzellanschale gespritzt und der Schaleninhalt bis eben zur Trockene verdampft. Den Rückstand verreibt man nach dem Erkalten je nach seiner Menge sorgfältig mit 1 bis höchstens 3 ccm 40prozentiger Schwefelsäure und setzt alsdann unter stetigem Rühren — erforderlichenfalls, um eine Überhitzung zu vermeiden, in entsprechenden Zwischenräumen — aus einer Pipette 1 bis 1,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise zu. Man verreibt den Schaleninhalt mit etwa 10 g feingepulvertem entwässerten Natriumsulfat, das man in kleinen Anteilen zusetzt, läßt die Schale einige Stunden im Exsikkator stehen, vermischt sodann mit weiteren 10 bis 20 g Natriumsulfat von der gleichen Beschaffenheit und beläßt das Gemisch während der Nacht im Exsikkator.

Der nunmehr trockene Schaleninhalt wird zu einem lockeren, nicht zu feinen Pulver verrieben und in eine Extraktionshülle übergeführt, die mit einem losen Wattebausch verschlossen wird. Durch etwa 6stündiges Extrahieren mit Äther im Soxlethapparat entzieht man dem Gemische die Bernsteinsäure und Äpfelsäure. Aus der ätherischen Lösung destilliert man sodann etwa die Hälfte des Äthers ab, versetzt mit 10 bis 20 ccm Wasser, treibt den Äther vollständig ab, erwärmt den Rückstand auf dem Wasserbad und gibt unter Verwendung von Phenolphthalein so viel gesättigte Barytlauge hinzu, bis nach 5 Minuten langem Erwärmen die Rotfärbung bestehen bleibt. Sodann wird Kohlendioxyd bis zum Verschwinden der Rotfärbung eingeleitet, die Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten auf etwa 20 bis 30° durch ein kleines glattes Filter in eine etwa 150 ccm fassende Platinschale filtriert und das Kölbchen nebst Filter mit warmem Wasser nachgewaschen, bis die Menge des Filtrats etwa 100 ccm beträgt.

Nach dem Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade zur Trockene wird der Rückstand auf einem Abstrichnetz vorsichtig verkohlt, die Kohle mit einem kleinen, unten flachen Glasstab fein zerrieben und stark gegläht. Nach dem Erkalten wird eine gemessene überschüssige Menge  $\frac{1}{4}$  normaler Salzsäure hinzugesetzt und die mit einem Uhrglas bedeckte Schale 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Man spült sodann das Uhrglas mit Wasser ab und titriert die Flüssigkeit mit  $\frac{1}{4}$  normaler Alkalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein bis zur beginnenden Rotfärbung.

Berechnung: Bezeichnet man mit  $b$  den Gehalt des Weines an Bernsteinsäure, ausgedrückt in Kubikzentimetern Normalisäure in 1 Liter (II Nr. 25), und wurden bei der Titration  $c$  ccm

$\frac{1}{4}$  normale Salzsäure und zum Zurücktitrieren  $d$  ccm  $\frac{1}{4}$  normale Alkalilauge verwendet, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,067 \cdot (5c - 5d - b) \text{ g Apfelsäure,}$$

oder es entspricht der Gehalt an Apfelsäure in 1 Liter Wein:

$$y = 5c - 5d - b \text{ mg-Äquivalenten Säure (= ccm Normalsäure).}$$

### 27. Nachweis der Zitronensäure.

50 ccm Wein werden mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit 3 ccm Alkohol sowie einigen Kubikzentimetern 10prozentiger Bariumchloridlösung versetzt.

Vorteilhafter benutzt man das Filtrat, das man bei der Bestimmung der Weinsäure (II Nr. 10) erhält. Man macht dieses — unter Ausschluß der Waschlüssigkeit — mit Ammoniak schwach alkalisch und versetzt gleichfalls mit 10prozentiger Bariumchloridlösung.

Nach 12 bis 18 stündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag auf ein kleines Filter abfiltriert. Nach gutem Abtropfen des Trichters stößt man — ohne zuvor auszuwaschen — das Filter durch und spült den Niederschlag mit höchstens 15 ccm Wasser in das zur Fällung benutzte Röllchen zurück. Die so erhaltene Aufschwemmung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Mischung gleicher Teile Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 und Wasser versetzt. Ein Uberschuß an Schwefelsäure ist zu vermeiden. Man filtriert von dem Bariumsulfat ab, versetzt das Filtrat mit 1,5 bis 2 ccm Eisessig und der gleichen Menge gesättigter Weisazetatlösung, kocht auf und filtriert heiß. Eine milchige Trübung des Filtrats beim Erkalten deutet auf die Gegenwart von Zitronensäure hin.

Ein erst später sich abscheidender sandiger Niederschlag von grünlicher Farbe kann von Weisazetat herrühren. Ist ein solcher entstanden, so kocht man nochmals auf, filtriert heiß und beobachtet abermals das Verhalten des Filtrats beim Erkalten. Eine jetzt eintretende milchige Trübung kann als Hinweis auf die Gegenwart der Zitronensäure angesehen werden.

Der endgültige Beweis für die Gegenwart der Zitronensäure wird durch folgende Nachprüfung erbracht:

Der entstandene Weisazetatniederschlag wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und mehrmals mit 50prozentigem Alkohol ausgewaschen. Dann spült man ihn nach Durchstoßung des Filters mit möglichst wenig Wasser in ein Röllchen und zerlegt ihn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Aufschwemmung. Man filtriert vom ausgeschiedenen Weisazetat ab, erhitzt das Filtrat zunächst kurze Zeit zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, macht dann, unter Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung, mit Ammoniak schwach alkalisch und versetzt mit etwas Kaliumchloridlösung. Man engt hierauf bis auf 1 ccm ein und erhitzt diese eingengte Lösung in einem Probierrohr, das man in kochendes Wasser einstellt. Nach längerem Erhitzen scheiden sich Kristalle von Kaliumzitrat aus, die unter dem Mikroskop die charakteristischen Weisazetatformen oder die aus feinen Weisazetaten bestehenden Kristallbüschel erkennen lassen.

Hat man nur einen sehr geringen Niederschlag von Weisazetat erhalten, so kann dieser mikroskopische Nachweis unter Umständen versagen. In solchem Falle stellt man erneut aus 50 ccm Wein in der eingangs beschriebenen Weise einen Bariumniederschlag her und versetzt ihn mit verdünnter Schwefelsäure. Das Filtrat vom Bariumsulfat, das bariumfrei sein muß, neutralisiert man, unter Zusatz von Phenolphthalein, mit Ammoniak, versetzt mit Kaliumchloridlösung, filtriert von einem etwa entstehenden Niederschlag ab und verarbeitet das Filtrat in der beschriebenen Weise auf Kristalle.

### 28. Nachweis der Ameisensäure.

Der Prüfung auf Ameisensäure muß eine Prüfung auf Formaldehyd gemäß der Vorschrift unter II Nr. 31 vorausgehen.

100 ccm Wein werden mit 1 bis 2 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,11 angesäuert und zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Bilden sich hierbei Emulsionen, so gibt man etwas Alkohol zu. Die vereinigten Ätherauszüge werden durch ein mit Äther befeuchtetes Filter filtriert und alsdann mit einer Mischung von 10 ccm Wasser und 5 ccm normaler Natronlauge ausgeschüttelt. Die gewonnene Ausschüttelung, die noch schwach alkalisch reagieren muß — andernfalls ist mehr Lauge zu verwenden —, wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird, wenn die Prüfung auf Formaldehyd positiv ausgefallen war, nach einstündigem Erhitzen auf 130°, im anderen Falle ohne weiteres mit 10 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 aufgenommen und die Lösung in einem kleinen, mit einem Uhrglas bedeckten Röllchen nach und nach mit 0,4 g Magnesiumspänen versetzt. Eine wesentliche Temperaturerhöhung ist hierbei zu vermeiden. Nach zweistündiger Einwirkung des Magnesiums

werden aus der Lösung unter Verwendung eines kleinen Kühlers 5 ccm in ein geräumiges Probierrohr überdestilliert und das Destillat nach der Vorschrift unter II Nr. 31 mit Milch und eisenhaltiger Salzsäure auf Formaldehyd geprüft.

Waren Ameisensäure oder deren Salze oder Verbindungen im Weine vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit oder wenigstens das unmittelbar nach Beendigung des Kochens sich abcheidende Eiweiß violett.

## 29. Nachweis und Bestimmung der Benzoesäure.

### a) Nachweis der Benzoesäure.

#### Abcheidung der Benzoesäure.

100 ccm Wein werden mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad auf 10 ccm eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in einen Scheidetrichter übergeführt. Die Flüssigkeit wird mit 40 ccm Äther kräftig ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zweimal mit je 5 ccm Wasser gewaschen und mit 5 ccm  $\frac{1}{2}$  normaler Alkalilauge ausgeschüttelt.

Die alkalische wässrige Lösung<sup>1)</sup> erwärmt man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad und setzt tropfenweise 5prozentige Kaliumpermanganatlösung so lange hinzu, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen bleibt. Sodann zerstört man das überschüssige Permanganat durch tropfenweisen Zusatz einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfid, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und bringt das ausgeschiedene Mangandioxyd durch weiteren vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfidlösung gerade in Lösung.

Die klare farblose Flüssigkeit wird mit 25 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zweimal mit je 5 ccm Wasser gewaschen und mit 2 ccm  $\frac{1}{2}$  normaler Natronlauge ausgeschüttelt.

#### Erkennung der Benzoesäure.

Der Nachweis der Benzoesäure in dem alkalischen Auszug ist nach einem der beiden folgenden Verfahren zu führen.

$\alpha$ ) Der alkalische Auszug wird in einem Probierrohr bei 110 bis 115° zur Trockene eingedampft. Man erhitzt alsdann den erkalteten Rückstand mit 0,5 ccm eines Gemisches aus 40 Teilen konzentrierter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,840 und 20 Teilen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,840 20 Minuten im siedenden Wasserbade, setzt 1 ccm Wasser hinzu und überfättigt nach dem Erkalten mit Ammoniak. Das Gemisch wird aufgekocht, abgekühlt und tropfenweise mit einer 10prozentigen Lösung von reinem Natriumsulfid übersättigt. Waren Benzoesäure oder deren Salze oder Verbindungen im Weine vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit stark rot.

$\beta$ ) Der alkalische Auszug wird in einem Silbertiegel (Gewicht etwa 28 g, Höhe 4 cm, Bodenweite 2 cm) auf dem siedenden Wasserbade zur Trockene eingedampft. Man gibt alsdann 2 g grobgepulvertes Alkali hinzu, stellt den Tiegel so tief in ein Londreieck, daß der Tiegelboden von der Öffnung eines Bunsenbrenners bei 3 cm hoher Flamme  $2\frac{1}{2}$  cm entfernt ist und die Flammenspitze beinahe die ganze Bodenfläche berührt. Nachdem das Alkali unter Umrühren mit einem starken Platindraht innerhalb 35 bis 45 Sekunden geschmolzen ist, wird die Schmelze weitere 2 bis höchstens  $2\frac{1}{2}$  Minuten erhitzt, sodann in Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird zweimal mit je 5 ccm Wasser gewaschen und in einer Porzellanschale nach Zusatz von 1 ccm Wasser bei mäßiger Wärme verunstet. Den Rückstand prüft man nach der Vorschrift unter II Nr. 19a mit frisch verdünnter Ferrichloridlösung auf Salizylsäure. Waren Benzoesäure oder deren Salze oder Verbindungen im Weine vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit deutlich violett.

### b) Bestimmung der Benzoesäure.

100 ccm Wein werden mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad auf etwa 10 ccm eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und unter Nachspülen der Schale mit Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt. Die Flüssigkeit wird mit 40 ccm Äther kräftig durchgeschüttelt. Nachdem sich die Schichten scharf getrennt haben, wird die saure Flüssigkeit abgelassen, die ätherische Lösung zweimal mit je 3 ccm Wasser gewaschen, das Waschwasser mit der sauren Flüssigkeit vereinigt und die ätherische Lösung alsdann mit 10 ccm  $\frac{1}{4}$  normaler Alkalilauge ausgeschüttelt. Man trennt die alkalische Lösung vom Äther, führt mit diesem noch weitere vier Ausschüttelungen der sauren Flüssigkeit aus und verfärbt mit den

<sup>1)</sup> Phenolphthalein darf der Flüssigkeit zur Prüfung auf ihre alkalische Reaktion nicht zugesetzt werden.

so erhaltenen ätherischen Lösungen unter Verwendung der gleichen Lauge in derselben Weise wie vorher.

Man läßt nun die wässerige alkalische Lauge in eine Porzellanschale ab, wäscht den Äther noch zweimal mit je 3 ccm Wasser, gibt das Waschwasser zu der alkalischen Flüssigkeit und erwärmt diese auf dem Wasserbade. Man setzt sodann tropfenweise so lange gesättigte Kaliumpermanganatlösung zu, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen bleibt, zerstört das überschüssige Permanganat durch tropfenweisen Zusatz einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfid, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und bringt das ausgeschiedene Mangandioxyd durch weiteren vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfidlösung gerade in Lösung. Die klare, farblose Flüssigkeit wird viermal mit je 15 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man zweimal mit je 5 ccm Wasser, läßt sie in einem trockenen Becherglas  $\frac{1}{2}$  Stunde absetzen und filtriert sodann die Lösung durch einen in ein Trichterrohr eingeschobenen 2 cm langen entfetteten Wattestopfen in ein Destillierkölbchen. Hierauf destilliert man den Äther aus einem Wasserbade von 37 bis 38° ab, spült den Rückstand mit 8 bis 10 ccm Äther in ein Probierrohr von 16 cm Länge und 1 $\frac{1}{2}$  cm lichter Weite und destilliert den Äther nach Zugabe einiger Stäubchen Bimssteinpulver aus dem Wasserbade bei 37 bis 38° ab. Der trockene Rückstand wird alsdann mit 2 g trockenem reinen Seesand bedeckt, von dem oberen Teile des Glases durch eine etwa 12 bis 13 cm tief eingeschobene Scheibe Filtrierpapier getrennt und in folgender Weise sublimiert:

Als Heizbad verwendet man ein 7 cm hohes und 3 $\frac{1}{2}$  cm weites Wäagegläschen, welches 4 cm hoch mit flüssigem Paraffin gefüllt wird. Die Öffnung des Wäagegläschens bedeckt man mit einer Scheibe von Kartenpappe, in der sich zwei passende Ausschnitte für das Probierrohr und ein Thermometer befinden. Das Heizbad stellt man auf ein mit Asbesteinlage versehenes Drahtnetz, hängt das mit einem Uhrglas bedeckte Probierrohr senkrecht etwa 4 cm tief in das Paraffinöl und erhitzt eine Stunde auf 180 bis 190°. Nach Beendigung der Sublimation säubert man das Probierrohr von außen, macht etwa 1 cm unterhalb des Sublimationshakens einen scharfen Feilstrich und sprengt den unteren Teil des Glases durch einen glühenden Glasstab ab. Alsdann löst man das Sublimat in neutralem Alkohol und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$  normaler Alkalilauge.

Berechnung: Wurden bei der Titration  $a$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,122 \cdot a \text{ g Benzoesäure.}$$

### 30. Nachweis der Zimtsäure.

100 ccm Wein werden mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad auf etwa 10 ccm eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angeäuert und in einen Scheidetrichter übergeführt. Die Flüssigkeit wird mit 40 ccm Äther kräftig durchgeschüttelt, die ätherische Lösung zweimal mit je 5 ccm Wasser gewaschen und schließlich mit je 5 ccm  $\frac{1}{2}$  normaler Alkalilauge ausgeschüttelt. Die wässerige alkalische Lösung wird kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten mit etwa 1 ccm 1prozentiger Permanganatlösung versetzt.

Waren Zimtsäure oder deren Salze oder Verbindungen im Weine vorhanden, so ist nach einigen Sekunden ein Geruch nach Benzaldehyd deutlich wahrzunehmen.

### 31. Nachweis des Formaldehyds.

Von 25 ccm Wein werden nach Zusatz von 2,5 g Kochsalz und 0,1 bis 0,2 g Weinsäure etwa 5 ccm abdestilliert. Das Destillat wird sodann mit 2 ccm Milch<sup>1)</sup> und 7 ccm 25prozentiger Salzsäure, die auf 100 ccm 0,2 ccm einer 10prozentigen Ferrichloridlösung enthält, in einem geräumigen Probierrohr erhitzt und eine Minute lang in lebhaftem Sieden erhalten.

Waren Formaldehyd oder Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben, im Weine vorhanden, so färbt sich die Mischung violett.

### 32. Nachweis und Bestimmung der Borsäure.

#### a) Nachweis der Borsäure.

50 ccm Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — werden mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und gemäß der Vorschrift unter II Nr. 4 versetzt. Die Asche wird mit 10 ccm 10prozentiger Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Kurkumin-

<sup>1)</sup> Durch Vorversuche ist festzustellen, einerseits, daß die Milch frei von Formaldehyd ist, andererseits, daß sie auf Zusatz von Formaldehyd die Reaktion gibt.

papier<sup>1)</sup> folgendermaßen geprüft: Ein etwa 8 cm langer und 1 cm breiter Streifen geglättetes Kurkuminpapier wird bis zur halben Länge mit der Flüssigkeit durchfeuchtet und auf einem Uhrglas von etwa 10 cm Durchmesser bei 60 bis 70° getrocknet. Zeigt sich keine sichtbare Veränderung der ursprünglichen gelben Farbe, so enthält der Wein keine Vor säure. Ist dagegen eine rötliche oder orangerote Färbung entstanden, dann betupft man das in der Farbe veränderte Papier mit einer 2prozentigen Lösung von wasserfreiem Natriumcarbonat. Entsteht hierdurch ein rotbrauner Fleck, der sich in seiner Farbe nicht von dem rotbraunen Flecke unterscheidet, der durch die Natriumcarbonatlösung auf reinem Kurkuminpapier erzeugt wird, oder eine rotviolette Färbung, so enthält der Wein ebenfalls keine Vor säure. Entsteht dagegen durch die Natriumcarbonatlösung ein blauer Fleck, so ist die Gegenwart von Vor säure nachgewiesen. Bei blauviolettten Färbungen und in Zweifelsfällen ist der Ausfall der Flammenreaktion ausschlaggebend.

Die Flammenreaktion ist in folgender Weise auszuführen: Die salzsaure Lösung der Asche wird mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und zunächst auf dem Wasserbad, alsdann bei 120° zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mit einem erkalteten Gemische von 5 ccm Methylalkohol und 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig verrieben und unter Benutzung weiterer 5 ccm Methylalkohol in einen Erlenneyerkolben von 100 ccm Inhalt gebracht. Man läßt den verschlossenen Kolben unter mehrmaligem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  Stunde lang stehen, alsdann wird der Methylalkohol aus einem Wasserbade von 80 bis 85° vollständig abdestilliert. Das Destillat wird in ein Gläschen von 40 ccm Inhalt und etwa 6 cm Höhe gebracht, durch dessen Stopfen 2 Glasröhren in das Innere führen, die eine bis auf dem Boden des Gläschens, die andere nur bis in den Hals. Das verjüngte äußere Ende der letzteren Röhre wird mit einer durchlocherten Platinspitze, die aus Platinblech hergestellt werden kann, versehen. Durch die Flüssigkeit wird hierauf ein getrockneter Wasserstoffstrom derart geleitet, daß die angezündete Flamme 2 bis 3 cm lang ist. Ist die bei zerstreutem Tageslichte zu beobachtende Flamme grün gefärbt, so ist der Nachweis von Vor säure oder Boraten im Weine erbracht.

#### b) Bestimmung der Vor säure.

50 ccm Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — werden mit Alkalilauge alkalisch gemacht und nach der Vorschrift unter II Nr. 4 verascht. Die Asche wird mit wenig Wasser und etwa 0,5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 angerieben und nach Zusatz von 15 ccm Wasser 2 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit wird sodann durch ein kleines Filter filtriert und dieses mit wenig Wasser nachgewaschen. Nach dem Erkalten setzt man zu der etwa 25 ccm betragenden Flüssigkeit die gleiche Raummenge einer 40prozentigen neutralen Trinatriumzitratlösung<sup>2)</sup>, einen Tropfen 1prozentige Phenolphthaleinlösung und so viel normale, zuletzt  $\frac{1}{10}$  normale Alkalilauge hinzu, bis die Flüssigkeit eben deutlich gerötet ist. Alsdann gibt man reinen Mannit in solcher Menge hinzu, daß die Lösung bei Beendigung der nun folgenden Titration etwa 10 Prozent davon enthält, titriert mit  $\frac{1}{10}$  normaler Alkalilauge, bis die Flüssigkeit 2 Minuten deutlich gerötet bleibt, läßt 10 bis 20 Minuten stehen und titriert die etwa wieder entfärbte Flüssigkeit nach.

Berechnung: Wurden nach dem Mannitzusatz  $a$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,1252 \cdot a \text{ g Vor säure (BO}_3\text{H}_3\text{)}.$$

### 33. Nachweis des Fluors.

100 ccm Wein werden in einem Meßzylinder mit  $\frac{1}{2}$  bis 1 ccm einer 20prozentigen Natriumsulfatlösung versetzt, in der Kälte mit 10 ccm 10prozentiger Bariumazetatlösung kräftig geschüttelt,

<sup>1)</sup> Das Kurkuminpapier wird durch einmaliges Tränken von weißem Filtrierpapier mit einer Lösung von 0,1 g Kurkumin in 100 ccm Alkohol von 90 Maßprozent bereitet. Das getrocknete Kurkuminpapier ist in gut verschlossenen Gefäßen vor Licht geschützt aufzubewahren.

Das Kurkumin wird in folgender Weise hergestellt:

30 g feines, bei 100° getrocknetes Kurkumawurzelpulver (*Curcuma longa*) werden im Soxhlet'schen Extraktionsapparate zunächst 4 Stunden lang mit Petroläther ausgezogen. Das so entfettete und getrocknete Pulver wird alsdann in demselben Apparate mit heißem Benzol 8 bis 10 Stunden lang unter Anwendung von 100 ccm Benzol erschöpft. Zum Erhitzen des Benzols kann ein Glyzerinbad von 115 bis 120° verwendet werden. Beim Erkalten der Benzollösung scheidet sich innerhalb 12 Stunden das für die Herstellung des Kurkuminpapiers zu verwendende Kurkumin ab.

<sup>2)</sup> Zur Herstellung der Lösung wird Trinatriumzitat in der  $\frac{1}{2}$ fachen Menge ausgekochtem heißen Wasser gelöst. 25 ccm dieser Lösung, mit 25 ccm ausgekochtem Wasser, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$  normale Alkalilauge versetzt, müssen nach 20 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur noch eben gerötet sein.



über Nacht stehengelassen und die klare Flüssigkeit abgehebert. Dann wird mit heißem Wasser auf ungefähr 100 ccm aufgefüllt und der Niederschlag nochmals absetzen gelassen. Ist die Flüssigkeit über dem Niederschlag klar, so wird sie abgehebert, der Rückstand mit heißem Wasser auf etwa 50 ccm aufgefüllt und durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert; war die Flüssigkeit jedoch, auch nach längerem Stehen, nicht klar geworden, so wird unmittelbar filtriert.

Niederschlag und Filter werden mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in einem Platintiegel über einem Filzbrenner bei dunkler Rotglut verascht. Der Rückstand wird mit reiner konzentrierter Schwefelsäure übergossen und der Tiegel sofort mit einem Erlenneyerkölbchen bedeckt, das auf der Unterseite mit einer stellenweise durch Einrißen unterbrochenen Wachs-schicht überzogen ist. Der Tiegel wird unter Kühlung des Kölbchens durch fließendes Wasser erst schwach und später stärker, im ganzen etwa eine Stunde erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, und alsdann noch längere Zeit stehengelassen. War Fluor im Weine enthalten, so zeigt sich das Glas nach Ablösung der Wachs-schicht an den vorher wachsfreien Stellen angeätzt; jedoch ist der Nachweis des Fluors nur dann als erbracht anzusehen, wenn die Ätzung schon ohne Anhauchen sichtbar ist.

### 34. Nachweis und Bestimmung des Kupfers.

#### a) Nachweis des Kupfers.

100 ccm Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingengt und verascht. Die Asche wird mit wenig Wasser und einigen Kubikzentimetern verdünnter Salpetersäure erwärmt und das Gemisch filtriert. Man wäscht mit Wasser nach, engt das Filtrat auf 5 ccm ein, macht mit Ammoniak alkalisch, erhitzt zum Sieden, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure und setzt einige Tropfen Kaliumferrozyanidlösung hinzu. War Kupfer im Weine vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit rotbraun.

#### b) Bestimmung des Kupfers.

Die gemäß der vorstehenden Vorschrift unter a erhaltene Asche wird mit wenig Wasser und einigen Kubikzentimetern verdünnter Salpetersäure erwärmt und das Gemisch filtriert. Man wäscht mit Wasser nach, macht mit Ammoniak alkalisch, erhitzt zum Sieden, filtriert in einen Meßzylinder, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure und füllt mit Wasser zu 50 (oder 100) ccm auf. Man setzt zu der Lösung einige Tropfen Kaliumferrozyanidlösung und vergleicht die Farbstärke mit derjenigen von je 50 (oder 100) ccm von Kupfersulfatlösungen von bekanntem Kupfergehalte, denen die gleichen Mengen Kaliumferrozyanidlösung zugesetzt worden sind.

### 35. Bestimmung des Arsens.

200 bis 1000 ccm Wein werden, je nach dem Extraktgehalte des Weines, in einer oder mehreren ungefähr 200 ccm fassenden Porzellanschalen auf dem Wasserbade zu einem dünnen Sirup eingedampft. Der Rückstand wird nach dem Erkalten je nach dem Zuckergehalte des Weines mit der 2 bis 5fachen Raummenge konzentrierter Salpetersäure versetzt, wobei durch Kühlung mit Wasser oder Eis eine Erwärmung des Gemisches zu verhüten ist. Das Gemisch bringt man anteilweise in einen Tropftrichter mit einem zweimal gebogenen Ausflußrohre. Inzwischen erhitzt man in einem langhalsigen Kjeldahlkolben 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zum Sieden und läßt aus dem Tropftrichter das Gemisch langsam eintropfen. Durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure oder durch zeitweiliges Unterbrechen des Zutropfens leitet man die eintretende Reaktion so, daß sich im Kolben möglichst wenig Kohle abscheidet.

Sobald die Gesamtmenge des Gemisches in den Kolben eingetragen ist, spült man die Schalen, in denen der Wein eingedampft worden ist, sowie den Tropftrichter mit Salpetersäure aus und führt auch diesen Anteil der Säure mit Hilfe des Tropftrichters in den Kolben über. Nunmehr erhitzt man, indem man erforderlichenfalls aus dem Tropftrichter reine Salpetersäure zufließen läßt, so lange, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Schließlich vertreibt man durch Erhitzen die Salpetersäure möglichst vollständig aus der Flüssigkeit, führt den Rückstand aus dem Kolben, den man zweimal mit je 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure nachspült, in eine gewogene Platinschale über und verjagt die Schwefelsäure durch Erhitzen auf einer Asbestplatte bis auf etwa 10 bis 20 ccm. Man spült sodann den Kjeldahlkolben mit Wasser aus und gibt das Spülwasser in die Platinschale, bis der Schaleninhalt 75 bis 100 ccm beträgt. Hierauf engt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein und erhitzt vorsichtig auf der Asbestplatte, bis von neuem Schwefelsäuredämpfe entweichen. Das Verdünnen mit Wasser und das Eindampfen wiederholt man 3- bis 4mal, bis die Flüssigkeit als salpetersäurefrei<sup>1)</sup> betrachtet werden kann. Ist die Entfernung der organischen

<sup>1)</sup> Bei der Prüfung mit Diphenylamin-Schwefelsäure kann wegen der Anwesenheit von Ferrisalzen das Vorhandensein von Salpetersäure vorgetäuscht werden.

Stoffe nicht vollständig gelungen, so müssen diese durch starkes, vorsichtiges Erhitzen der Platinschale gänzlich zerstört werden, erforderlichenfalls unter Zugabe von Salpetersäure, die dann wieder zu entfernen ist. Schließlich stellt man das Gewicht der Flüssigkeit fest. Beträgt es mehr als 36 g, so verdampft man den Überschuss durch vorsichtiges Erhitzen der Schale; beträgt es weniger, so ergänzt man es durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure auf das angegebene Gewicht. Durch Zusatz von Wasser wird alsdann auf 100 ccm aufgefüllt.

Mit der so hergestellten Flüssigkeit wird die Bestimmung des Arsens im Marsh'schen Apparate nach dem Verfahren von Polenske<sup>1)</sup> vorgenommen.

### 36. Bestimmung des Zinns.

500 ccm Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 und unter Mitverarbeitung der abgeschiedenen Hefe — werden mit verdünnter Alkalilauge, die aus festem Natriumalkali in einer Platin- oder Quarzschale frisch zu bereiten ist, schwach alkalisch gemacht, sodann in einer Quarzschale eingedampft und verascht. Die Asche versetzt man mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit 4 ccm konzentrierter Salzsäure verrieben und mit etwa 100 ccm Wasser in ein Becherglas aus möglichst zinkfreiem Glase (kein Jenaer Geräteglas) Übergespült. Man leitet sodann 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit ein, filtriert durch ein kleines Filter in ein Becherglas aus möglichst zinkfreiem Glase und wäscht mit einigen Kubikzentimetern einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 4 ccm konzentrierter Salzsäure in 100 ccm Wasser nach. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen einer 0,05prozentigen Methylorangelösung und — zuletzt tropfenweise — mit 10prozentiger Natriumsulfidlösung versetzt, bis der Farbumschlag in gelb erfolgt oder die Flüssigkeit infolge der Abscheidung eines schwarzen Niederschlags dunkel gefärbt wird. Sofern die Flüssigkeit vor dem Farbumschlage verblaßt, fügt man erneut einige Tropfen Methylorangelösung hinzu. Zu der Flüssigkeit gibt man alsdann tropfenweise konzentrierte Salzsäure, bis sie deutlich rosa gefärbt ist. Erforderlichenfalls muß die Flüssigkeit bis zum Verschwinden der schwarzen Fällung — etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde — stehen bleiben und erneut ein Tropfen Salzsäure bis zur Rosafärbung hinzugesetzt werden.

Der verbleibende hell gefärbte Niederschlag wird nun auf ein kleines aschenarmes Filter abfiltriert, mit wenig gegen Methylorange neutralem Schwefelwasserstoffwasser nachgewaschen, das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in einem kleinen Quarzschälchen verascht und 1 Stunde lang mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzt. Der Rückstand wird sodann mit wenig Wasser angefeuchtet, nach Zugabe einiger Tropfen Methylorangelösung mit wenig  $\frac{1}{10}$  normaler Salzsäure versetzt und sorgfältig verrieben. Verschwindet hierbei die Rosafärbung, so setzt man erneut eine kleine Menge  $\frac{1}{10}$  normaler Salzsäure hinzu und wiederholt das Verreiben und den Zusatz von Salzsäure so lange, bis die Rosafärbung mindestens 5 Minuten bestehen bleibt. Nach dem weiteren Zusatz einiger Tropfen  $\frac{1}{10}$  normaler Salzsäure erhitzt man 5 Minuten auf dem Wasserbade, läßt erkalten und gibt zu der Flüssigkeit 5 ccm einer Lösung von 6 g wasserfreiem Natriumdihydrophosphat in 1 Liter Wasser und so viel  $\frac{1}{10}$  normale Alkalilauge hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit eben in gelb umschlägt, worauf mit  $\frac{1}{10}$  normaler Salzsäure wieder auf rosa eingestellt wird. Man filtriert in ein Becherglas aus möglichst zinkfreiem Glase, wäscht Schälchen und Filter mit wenig Wasser nach, stellt die Lösung mit  $\frac{1}{10}$  normaler Alkalilauge auf den Farbumschlag des Methylorange in gelb genau ein und leitet etwa 10 Minuten durch Alkalilauge und Wasser gereinigten Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit ein. Nach weiterem Zusatz von Methylorangelösung, der beim Verblässen der Farbe zu wiederholen ist, gibt man zu der Flüssigkeit so viel  $\frac{1}{10}$  normale, gegen Methylorange eingestellte Alkalilauge hinzu, daß sie noch schwach sauer bleibt, filtriert — sofern es sich nicht um einen sehr geringen Niederschlag handelt, in welchem Falle die Filtration unterbleiben kann — durch ein kleines Filter, wäscht mit wenig gegen Methylorange neutralem Schwefelwasserstoffwasser nach und titriert auf den Farbumschlag des Methylorange in gelb zu Ende.

Berechnung: Wurden bei der Titration  $a$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Alkalilauge verbraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = a \cdot 0,00654 \text{ g Zinn.}$$

### 37. Bestimmung des Eisens und Aluminiums.

Die Bestimmung des Eisens erfolgt nach der folgenden Vorschrift unter a. Soll daneben auch der Gehalt an Aluminium bestimmt werden, so wird zunächst nach der Vorschrift unter a das Eisen, nach der Vorschrift unter b die Menge des an Eisen und Aluminium gebundenen Phos-

<sup>1)</sup> Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte Band 5 (1889) S. 357.

phatrestes bestimmt und die Menge des Aluminiums nach der Vorschrift unter c berechnet. Die Bestimmung des Aluminiums kann auch nach der Vorschrift unter d gewichtsanalytisch vorgenommen werden.

#### a) Bestimmung des Eisens.

200 ccm Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — werden nach der Vorschrift unter II Nr. 4 behandelt, jedoch mit dem Unterschiede, daß man den wässerigen Auszug der Kohle nicht in die Platinschale zurückgibt, sondern den Rückstand in der Schale nach der vollständigen Veraschung in starker eisenfreier Salzsäure löst, diese Lösung unter Nachspülen mit Wasser in eine gutglasierte Porzellan- oder Glasflasche bringt und den wässerigen Auszug der Kohle hinzugibt. Man verdampft die Flüssigkeit nach Zusatz von 3 bis 4 ccm 3prozentiger salpetersäurefreier Wasserstoffsuperoxydlösung auf dem Wasserbade zur Trockene, nimmt mit wenig Wasser auf und bringt wiederum zur Trockene. Dann durchfeuchtet man mit 0,3 ccm eisenfreier Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und spült den Schaleninhalt mit möglichst wenig Wasser in eine 200 ccm fassende Glasflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen. Man setzt der Flüssigkeit, deren Raummenge 20 ccm nicht übersteigen soll, 1 bis 1,5 g festes jodatreies Kaliumjodid zu, verschließt die Flasche und erwärmt 5 bis 10 Minuten auf 60°. Masdann versetzt man mit 100 ccm kaltem Wasser und Stärkелösung und titriert die Menge des ausgeschiedenen Jods mit  $\frac{1}{100}$  normaler Natriumthio-sulfatlösung bis zum erstmaligen Verschwinden der Farbe der Jodstärke.

Berechnung: Wurden zur Titration  $a$  ccm  $\frac{1}{100}$  normale Natriumthio-sulfatlösung verbraucht, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,00279 \cdot a \text{ g Eisen.}$$

#### b) Bestimmung des an Eisen und Aluminium gebundenen Phosphatrestes.

200 ccm Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — werden nach der Vorschrift unter II Nr. 4 verascht. Die Asche wird mit wenigen Kubikzentimetern Wasser, 1 ccm konzentrierter Salzsäure sowie 1 Tropfen etwa 30prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und, falls nötig, auf dem Wasserbad erwärmt, bis etwa noch ungelöstes Eisen in Lösung gegangen ist. Die kalte, mit 1 Tropfen Methylo-rangelösung versetzte Lösung wird zunächst mit  $\frac{1}{4}$  normaler Alkalilauge neutralisiert, 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und — falls sie nach dem Abkühlen auf etwa 15° nicht schon sauer reagiert — bis zur deutlichen Rotfärbung mit einigen Tropfen  $\frac{1}{10}$  normaler Salzsäure versetzt. Den Niederschlag filtriert man auf einem kleinen Filter ab, wäscht dreimal mit wenig Wasser nach, bringt ihn samt Filter in ein Kölbchen, fügt 30 ccm 40prozentige neutrale Trinatriumzitratlösung<sup>1)</sup> hinzu und erwärmt 20 Minuten auf dem Wasserbade. Man kühlt die Lösung in Eiswasser, setzt 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  normaler Alkalilauge bis zur deutlichen Rotfärbung.

Berechnung: Wurden  $a$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Alkalilauge verbraucht, so sind in der Asche aus 1 Liter Wein enthalten:

$$y = 0,0475 \cdot a \text{ g an Eisen und Aluminium gebundene Phosphorsäure (PO}_4\text{).}$$

Bei Verwendung von 50 ccm Wein (vgl. II Nr. 5 Anmerkung 1) lautet die Formel:

$$y = 0,19 \cdot a \text{ g an Eisen und Aluminium gebundene Phosphorsäure (PO}_4\text{).}$$

#### c) Berechnung des Aluminiums.

Wurden nach der Vorschrift unter a  $x$  g Eisen in 1 Liter Wein gefunden und bei der Bestimmung unter b  $a$  ccm  $\frac{1}{10}$  normale Alkalilauge verbraucht, so sind enthalten in 1 Liter Wein:

$$z = 0,01355 \cdot a - 0,4853 \cdot x \text{ g Aluminium.}$$

#### d) Bestimmung des Aluminiums.

500 ccm Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — werden in folgender Weise verascht. Zunächst wird etwa der dritte Teil des Weines nach der Vorschrift unter II Nr. 4 verascht, mit dem Unterschiede jedoch, daß man den wässerigen Auszug der Kohle nicht in die Platinschale zurückgibt, sondern in dieser das zweite Drittel des Weines eindampft, verkohlt und die Kohle mit Wasser auszieht. Die zurückbleibende Kohle wird nach dem Trocknen weiß gebrannt. Dem Rückstand fügt man das letzte Drittel des Weines hinzu und verfährt wiederum in der beschriebenen Weise. Schließlich wird der gesamte Rückstand in der Platinschale mit kon-

<sup>1)</sup> Zur Herstellung der Lösung wird Trinatriumzitat in der  $\frac{1}{2}$ -fachen Menge ausgekochtem heißen Wasser gelöst. 20 ccm der Lösung, mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, müssen nach 20 Minuten langem Stehen in Eiswasser farblos sein, aber durch 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge gerötet werden.

zentrierter Salzsäure aufgenommen; dann fügt man die gesamten wässerigen Auszüge hinzu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene und erhitzt den Rückstand auf dem Wasserbade, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrzunehmen ist, durchfeuchtet den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure, fügt nach kurzem Stehen etwas Wasser hinzu und bringt von neuem in der beschriebenen Weise zur Trockene.

Der erhaltene Rückstand wird mit wenig konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet und nach kurzem Stehen mit Wasser aufgenommen. Man filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab und wäscht sie mit kochendem Wasser gut aus. Filtrat und Waschwasser werden in einem Becherglase gesammelt und nach dem Erkalten zunächst mit 5 cem 10prozentiger Ammoniumchloridlösung, hierauf mit einigen Tropfen Methyloangelösung und zuletzt vorsichtig mit Ammoniak bis zur eben noch merklichen sauren Reaktion versetzt. Zu der etwa 60 cem betragenden Flüssigkeit gibt man 20 cem 10prozentige Ammoniumazetatlösung hinzu, erhitzt langsam auf 70 bis 80° und filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag ab, sobald er flockig geworden ist<sup>1)</sup>.

Der Niederschlag wird zweimal mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann einschließlich der im Becherglase haften gebliebenen Anteile auf dem Filter in wenig kochender, stark verdünnter Salzsäure gelöst. Alsdann wäscht man das Filter mit wenig kochendem Wasser vollständig aus, sammelt Lösung und Waschwasser in einem kleinen Erlenneyerkolben, fügt nach dem Erkalten 2 cem 10prozentige Ammoniumchloridlösung sowie 0,3 g Zitronensäure hinzu, macht mit Ammoniak alkalisch und läßt einige Zeit stehen. Tritt während dieser Zeit ein Niederschlag auf, so bringt man ihn durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in Lösung, fügt noch etwas Zitronensäure hinzu und macht wieder mit Ammoniak alkalisch. Ist der Zustand erreicht, bei welchem die alkalische Flüssigkeit dauernd klar bleibt, so versetzt man sie mit einer nicht zu großen, aber zur Fällung des Eisens sicher ausreichenden Menge Ammoniumsulfidlösung, verstopft das Rößchen und stellt es an einen warmen Ort.

Nachdem das ausgeschiedene Ferrosulfid sich gut zusammengeballt hat, wird es abfiltriert und sehr gut mit heißem, ammoniumsulfidhaltigem — und im Anfang auch ammoniumchloridhaltigem — Wasser ausgewaschen<sup>2)</sup>.

Filtrat und Waschwasser säuert man deutlich mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierbei muß man so viel Schwefelsäure verwenden, daß später beim Eindampfen alles Chlor des vorhandenen Ammoniumchlorids als Salzsäure entweichen kann.

Man erhitzt sodann zum Kochen, bis der ausgeschiedene Schwefel zusammengeballt ist, filtriert diesen ab und wäscht ihn aus. Das Filtrat und die Waschwässer vom Schwefel werden in einer Platinschale zur Trockene eingedampft; der Trockenrückstand wird verkohlt und die Kohle nach Möglichkeit weiß gebrannt. Man durchfeuchtet den Verbrennungsrückstand mit starker Salzsäure, fügt nach einigem Stehen Wasser hinzu, filtriert von etwaigen Kohlesparten ab und bringt das klare Filtrat und die Waschwässer unter Nachspülen mit Wasser in ein Becherglas. In diesem versetzt man sie zunächst mit einigen Tropfen Dinatriumhydrophosphatlösung, dann mit einigen Tropfen Methyloangelösung und schließlich vorsichtig mit Ammoniak bis zur eben noch wahrnehmbaren sauren Reaktion. Dann gibt man 20 cem 10prozentige Ammoniumazetatlösung hinzu und erhitzt langsam auf 70 bis 80°. Den abgeschiedenen Niederschlag filtriert man, sobald er flockig geworden ist, ab, wäscht ihn vollständig mit kochendem Wasser aus und wägt ihn schließlich nach der Veraschung des Filters.

Berechnung: Wurden  $a$  g Aluminiumphosphat ( $AlPO_4$ ) gewogen, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,444 \cdot a \text{ g Aluminium.}$$

### 38. Bestimmung des Kalziums und Magnesiums.

#### a) Bestimmung des Kalziums.

250 cem Wein — Süsswein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — werden genau in der unter II Nr. 37d angegebenen Weise bis einschließlich der Filtration des durch Erwärmen der azetathaltigen Lösung erhaltenen ersten Niederschlags behandelt. Der Niederschlag wird auf dem Filter zweimal mit kochendem Wasser ausgewaschen; Filtrat und Waschwässer werden in einem Becherglas aufgefangen und zunächst aufbewahrt.

Den Niederschlag einschließlich der im Becherglase haften gebliebenen Anteile löst man in wenig kochender, stark verdünnter Salzsäure und wäscht das Filter mit kochendem Wasser gut

<sup>1)</sup> Sollen auch Kalzium und Magnesium bestimmt werden, so ist die Fällung zu wiederholen (vgl. II Nr. 38).

<sup>2)</sup> Der ausgewaschene Niederschlag kann in Salzsäure gelöst und seine Lösung zur Eisenbestimmung nach dem vorstehend unter a beschriebenen Verfahren benutzt werden.

aus. Filtrat und Waschwässer versetzt man in einem kleinen Becherglase nach dem Erkalten zunächst mit einigen Tropfen Dinatriumhydrophosphatlösung, dann mit einigen Tropfen Methylorange-lösung und schließlich vorsichtig mit Ammoniak bis zur eben noch merklichen sauren Reaktion. Dann gibt man 20 cem 10prozentige Ammoniumazetatlösung hinzu und erhitzt langsam auf 70 bis 80°. Den abgesetzten Niederschlag filtriert man ab, sobald er flockig geworden ist, wäscht ihn mit kochendem Wasser gut aus und vereinigt Filtrat und Waschwässer mit dem zuvor erhaltenen, aufbewahrten Filtrate von der ersten Azetatfällung.

Sollen auch Eisen und Aluminium bestimmt werden, so verfährt man genau in der beschriebenen Weise, jedoch unter Verwendung von 500 cem Wein. In dem ausgewaschenen zweiten Azetatniederschlage werden dann nach II Nr. 37d Eisen und Aluminium ermittelt. Soll außer Kalzium und Magnesium nur noch das Eisen bestimmt werden, so kann dies — auch bei Verwendung von nur 250 cem Wein — in der salzsauren Lösung des zweiten Azetatniederschlags nach II Nr. 37a geschehen.

Für die Kalziumbestimmung versetzt man die vereinigten Filtrate und Waschwässer von beiden Azetatniederschlägen nach dem Erkalten mit 5prozentiger Ammoniumoxalatlösung, bis alles Kalzium ausgefällt ist. Nach mehrstündigem Stehenlassen bringt man den Niederschlag auf ein dichtes Papierfilter und wäscht ihn mit kochendem Wasser gut aus. Dann verascht man das Filter in einem Platintiegel und glüht den Niederschlag 10 Minuten vor dem Gebläse, läßt im Exsikkator erkalten, wägt und prüft das Gewicht nach erneutem, 5 Minuten währendem Glühen vor dem Gebläse nach. Dies wiederholt man bis zum gleichbleibenden Gewichte.

Berechnung: Wurden bei Verwendung von 250 cem Wein  $a$  g Kalziumoxyd gewogen, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 2,859 \cdot a \text{ g Kalzium.}$$

#### b) Bestimmung des Magnesiums.

Filtrat und Waschwasser vom Kalziumoxalatniederschlage werden in einer bauchigen Porzellanschale von 12 cm Durchmesser auf dem Wasserbade, zuletzt unter ständigem Umrühren, vollständig zur Trockene verdampft. Hierauf erhitzt man die Schale auf einem eisernen Dreieck vorsichtig mit flackernder Flamme, bis alle Ammoniumsalze abgeraucht sind.

Den Rückstand nimmt man mit wenig verdünnter Salzsäure und etwas heißem Wasser auf, filtriert die Flüssigkeit durch ein kleines Filter und wäscht dieses mit kochendem Wasser gut aus. Das Filtrat mit den Waschwässern ergänzt man in einem kleinen Becherglase zu 50 cem, fügt 10 cem 10prozentige Ammoniumchloridlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Ist der Siedepunkt erreicht, so versetzt man tropfenweise mit 10 cem Ammoniak vom spezifischen Gewichte 0,925 und erhitzt von neuem bis zum beginnenden Sieden. Hierauf fügt man unter Umschwenken tropfenweise 15 cem 10prozentige Dinatriumhydrophosphatlösung hinzu und läßt unter häufigem Umschütteln erkalten.

Nach vierstündigem Stehen wird das Magnesiumammoniumphosphat abfiltriert und mit kaltem 2,5prozentigen Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gut ausgewaschen; etwa am Becherglase festhaftende Teile des Niederschlags lockert man mit einer Federfahne. Dann verascht man das Filter in einem Platintiegel und glüht über dem Bunsenbrenner oder — falls der Niederschlag hierbei nicht weiß wird — über dem Gebläse bis zum gleichbleibenden Gewichte.

Berechnung: Wurden bei Verwendung von 250 cem Wein  $a$  g Magnesiumphosphat gewogen, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 0,874 \cdot a \text{ g Magnesium.}$$

### 39. Bestimmung des Kaliums und Natriums.

Die Bestimmung des Kaliums erfolgt nach der folgenden Vorschrift. Soll daneben auch der Gehalt an Natrium bestimmt werden, so ist nach der Vorschrift unter b zu verfahren.

#### a) Bestimmung des Kaliums.

125 cem Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — werden unter Ausziehen der Kohle mit Wasser vollständig verascht. In der Asche wird in der unter II Nr. 37d beschriebenen Weise die Kieselsäure zunächst unlöslich abgetrennt, dann der Rückstand mit 0,5 cem Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 durchtränkt und nach kurzem Stehen mit Wasser aufgenommen.

Man filtriert in einen Meßkolben von 100 cem Inhalt und wäscht den Rückstand gut mit heißem Wasser aus. Den Kolbeninhalt versetzt man mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung und so viel dünner, aus frisch geglähtem, reinen Kalziumkarbonat bereiteter Kalkmilch, bis eben deut-

liche Rotfärbung eintritt. Nach einigen Minuten wird so viel normale Oxalsäure zugegeben, bis die Flüssigkeit entfärbt wird und die rote Farbe auch beim Umschwenken nicht wiederkehrt. Nach vollständigem Erkalten füllt man zur Marke auf, schüttelt gut um, filtriert nach einigen Stunden und benutzt 80 ccm des klaren Filtrats (entsprechend 100 ccm Wein) zur Kaliumbestimmung. Man dampft die Flüssigkeit in einer Platinschale ein, glüht den Rückstand einige Zeit schwach und nimmt ihn dann mit salzsäurehaltigem Wasser auf. Die Lösung, die sauer reagieren muß, filtriert man in eine gut glasierte, geräumige Porzellschale und versetzt sie — je nach der Aschenmenge des Weines — mit 5 bis 10 ccm Platinchlorwasserstoffsäure-Lösung, die in 10 ccm etwa 1 g Platin enthält. Dann verfährt man, bis einschließlich der Wägung des Platins, genau in der unter b beschriebenen Weise.

Berechnung: Wurden  $a$  g Platin gewogen, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 3,992 \cdot a \text{ g Kalium.}$$

#### b) Bestimmung des Kaliums und Natriums.

250 ccm Wein — Süßwein nach Vergärung des verdünnten Weines gemäß II Nr. 4 — werden in der unter II Nr. 37 d beschriebenen Weise verascht. Die Asche wird in der dort angegebenen Weise bis zur Abscheidung der Kieselsäure weiter behandelt.

Der erhaltene Eindampfungsrückstand wird mit 0,5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 durchtränkt und nach kurzem Stehen mit Wasser aufgenommen. Man filtriert in einen Meßkolben von 250 ccm Inhalt und wäscht den Rückstand gut mit heißem Wasser aus. Zu dem Kolbeninhalt bringt man nach dem Erkalten eine Anreibung des frisch hergestellten Glührückstandes von 2,5 g — bei Süßwein von 3 g — alkalifreiem Kaliumkarbonat<sup>1)</sup> in Wasser und füllt alsdann mit kaltem Wasser zu 250 ccm auf. Man schüttelt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang kräftig um, läßt 1 bis 2 Stunden unter zeitweisem Umschütteln stehen und filtriert durch ein trodenes Filter.

Von dem Filtrate werden 200 ccm (entsprechend der gleichen Menge Wein) mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit normaler Oxalsäure austitriert. Hierbei sollen etwa 9 ccm verbraucht werden; bei wesentlichem Minderverbrauch muß man dem eingengten Filtrate nochmals ein wenig Kalkmilch zusetzen, nach etwa  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen filtrieren und mit Kaltwasser auswaschen.

Zu dem austitrierten Filtrate gibt man noch 15 ccm — bei Süßwein 20 ccm — normale Oxalsäure hinzu und versetzt hierauf vorsichtig mit Ammoniak bis zur eben eintretenden alkalischen Reaktion. Hat sich der Niederschlag völlig abgesetzt und der Zusatz eines Tropfens Ammoniumoxalatlösung auch nach Verlauf einiger Zeit keine Trübung hervorgerufen, so filtriert man ab und wäscht mit schwach ammoniumoxalathaltigem kaltem Wasser aus, bis 2 Tropfen des Filtrats, auf einem blanken Platindeckel verdampft, nach schwachem Glühen keinen Rückstand mehr hinterlassen. Das erhaltene Filtrat wird unter Zusatz einer zur Überführung sämtlicher Salze in Sulfate ausreichenden Menge Schwefelsäure — bei trockenem Weine genügen meist 7,5 ccm, bei Süßwein 9 ccm Säure vom spezifischen Gewicht 1,11 — in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft. Dann erhitzt man die Schale auf einem möglichst großen Londreieck über einem mit kleiner Flamme brennenden Pilzbrenner, bis Schwefelsäure zu entweichen beginnt. Tritt dies nicht ein, so hat es an Schwefelsäure gefehlt, und das Eindampfen ist unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zu wiederholen. Ist die freie Schwefelsäure verdampft, so erhitzt man allmählich stärker bis zur deutlichen Rotglut und sorgt dafür, daß hierbei alle Stellen der Schale nacheinander der Glut ausgesetzt werden. Die völlig weiße Salzmasse läßt man bedeckt erkalten und bringt sie mit etwas heißem Wasser in Lösung. Die Lösung muß völlig klar sein und gegen blaues Lackmuspapier sauer reagieren. Man setzt nun, wenn nötig nach vorausgegangener Filtration, Ammoniak in geringem Überschuß zu, dampft ein, trocknet und glüht schwach über einem Pilzbrenner. Zur Umwandlung etwaiger Hydro sulfate in einfache Sulfate raucht man, unter Bedeckung der Schale, mit festem unverwittertem Ammoniumkarbonat ab und wiederholt dies, bis der gefäuberte Deckel keinen Anflug mehr aufweist und der Schaleninhalt nicht mehr zum Sintern neigt. Dann bringt man die Schale bedeckt in den Exsikkator, wägt sie nach dem Erkalten bedeckt und prüft das gefundene Gewicht nach Wiederholung des Glühens mit Ammoniumkarbonat nochmals nach.

Die gewogene Mischung der Sulfate von Kalium und Natrium wird in Wasser gelöst, die klare Lösung geprüft, ob sie neutrale Reaktion zeigt und dann in einer gut glasierten, geräumigen Porzellschale mit einigen Tropfen Salzsäure und mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure

<sup>1)</sup> Man erhitzt das Kaliumkarbonat zunächst kurze Zeit zur Rotglut, brüht es dann mit einem Glas-pipett fest an den Tiegelboden an und glüht noch 5 Minuten vor dem Gebläse.

verseht. Für je 0,1 g gewogener Sulfate ist 1,4 ccm einer Lösung zuzugeben, die in 10 ccm etwa 1 g Platin enthält. Man dampft auf dem Wasserbade so weit ein, bis eine merkliche Verflüchtigung nicht mehr stattfindet, und läßt erkalten. Der Eindampfungsrückstand wird mit 1 ccm Wasser durchfeuchtet und sorgfältig mit einem am Ende breit gedrückten Glasstab zerrieben; dann setzt man wenigstens 30 ccm Alkohol von 96 Maßprozent in Anteilen von je 10 ccm hinzu und verreibt nach jedem Zusatz gründlich mit dem Glasstab. Wenn die Salzmasse hart und kristallinisch geworden ist, läßt man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde unter zeitweisigem Verreiben stehen. Sodann filtriert man durch einen Platin-Goochtiiegel mit Asbesteinlage oder besser durch einen Neubauertiegel ab, indem man zunächst die überstehende Flüssigkeit aufgießt und den Rückstand mit Alkohol von 96 Maßprozent unter sorgfältigem Verreiben mit dem Glasstab gut auswäscht. Alsdann spült man die gesamte Salzmenge mit Alkohol in den Tiegel und verdrängt die letzten Reste von Alkohol durch Aufgießen von etwas Ather, den man schließlich durch rasches Durchsaugen von Luft zur Verdunstung bringt.

Kunnehr glüht man den Niederschlag in einer Leuchtgasatmosphäre aus. Zu diesem Zwecke leitet man Leuchtgas durch ein Porzellanrohr, zündet das ausströmende Gas zunächst an und stellt den Gasahn so ein, daß die Flamme etwa 2 cm lang ist. Dann löscht man die Flamme aus, indem man den Gas Schlauch zusammendrückt, und führt das Rohr durch eine entsprechende Öffnung im Tiegelbedel in den Tiegel ein, dessen Siebboden zuvor mit dem zugehörigen Platinschuh verschlossen wurde. Man erwärmt den Tiegel zunächst mittels ganz kleiner Flamme; diese vergrößert man nach 5 Minuten ein wenig, so daß der Boden des Tiegels, also der angelegte Platinschuh, in der Mitte nur eben sichtbare, ganz dunkle Rotglut zeigt. Hierbei beläßt man es wenigstens 20 Minuten, dann stellt man das Gas ab und läßt den Tiegel erkalten.

Der Tiegel wird, nach Abnahme des Platinschuhs, gut mit heißem Wasser ausgewaschen und sodann in ein Porzellangefäß gestellt, das mit einer Mischung gleicher Raumteile Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 und Wasser beschickt ist. In das Gefäß und den Tiegel wird soviel Salpetersäure gegossen, daß der Tiegel etwa zu  $\frac{2}{3}$  in der Säure steht. Dann erhitzt man das bedeckte Gefäß  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem siedenden Wasserbade<sup>1</sup>). Nach dem Erkalten spritzt man den Tiegel zunächst äußerlich mit kaltem Wasser ab, wäscht seinen Inhalt gründlich mit heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol aus, trocknet, glüht und wägt das erhaltene Platin.

In Ermangelung geeigneter Platinsiebtiiegel kann auch durch ein Papierfilter abfiltriert werden. Dieses wird im Porzellantiegel eingeklemmt und der Rückstand im Leuchtgasstrom ge- glüht. Hierauf wäscht man mit heißem Wasser aus, kocht sodann mit Salpetersäure aus, filtriert das zurückbleibende Platin auf ein Papierfilter ab, verascht dieses in einem Platintiegel, glüht und wägt das erhaltene Platin.

Die salpetersauren Waschwässer werden eingedampft, der Verdampfungsrückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniumoxalat auf Kalzium geprüft. Ein etwaiger Niederschlag wird zur Wägung gebracht und die ihm entsprechende Menge Kalziumsulfat von dem zuvor fest- gestellten Gewichte der Alkalisulfate abgezogen.

Berechnung: Wurden  $b$  g Platin und  $c$  g reine Alkalisulfate gewogen, so sind in 1 Liter Wein enthalten:

$$x = 1,996 \cdot b \text{ g Kalium,}$$

$$y = 1,619 \cdot c - 1,440 \cdot b \text{ g Natrium.}$$

### III. Untersuchung des Traubenmostes.

#### 1. Bestimmung des spezifischen Gewichts (Mostgewichts).

Bei nicht angegorenen Traubenmosten wird die Bestimmung des spezifischen Gewichts nach der Filtration wie bei Wein mit dem Pyknometer gemäß der Vorschrift unter II Nr. 1 ausgeführt. Sie darf auch mit einer geprüften Dechslerschen Mostwaage aus Glas oder einer auf 4 Dezimalstellen genauen hydrostatischen Waage bei 15° vorgenommen werden. Sofern die Angaben dieser Apparate auf Wasser von 15° als Einheit bezogen sind, müssen die erhaltenen Werte durch Multiplikation mit 0,99913 auf Wasser von 4° umgerechnet werden. An Stelle des auf Wasser von 4° bezogenen spezifischen Gewichts kann auch der um 1 verminderte und sodann mit 1000 multiplizierte Wert (Dechslegrade) angegeben werden.

<sup>1</sup>) Bei Verwendung von Asbestfiltertiegeln (Goochtiegeln) halten manche Sorten Asbest diese Behandlung nicht ohne Gewichtsverlust aus. In solchen Fällen wäscht man den Tiegelinhalt erst etwa 15 mal mit heißem Wasser aus, füllt den Tiegel dann mit einer Mischung von 1 Raumteil Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 mit 5 Raumteilen Wasser an und läßt diese, ohne zu saugen, wenigstens  $\frac{1}{2}$  Stunde lang einwirken.

Ist der Traubenmost angegoren, so wird zunächst sein spezifisches Gewicht (direktes Mostgewicht) bestimmt. Alsdann wird das spezifische Gewicht des Traubenmostes vor der Angärung (korrigiertes Mostgewicht) berechnet, indem zu den gefundenen Dechslgraden des angegorenen Traubenmostes die nach der Vorschrift unter III Nr. 2 in 1 Liter Traubenmost ermittelten Gramm Alkohol hinzugezählt werden.

Enthält 1 Liter Traubenmost mehr als 2,5 g Alkohol, so sind die direkten und korrigierten Mostgewichte nebeneinander anzugeben.

### 2. Bestimmung des Alkohols.

Der Gehalt an Alkohol wird wie bei Wein nach der Vorschrift unter II Nr. 2 bestimmt.

### 3. Bestimmung der titrierbaren Säuren (Gesamt säure).

Der Gehalt an titrierbaren Säuren wird wie bei Wein nach der Vorschrift unter II Nr. 6 bestimmt.

### 4. Bestimmung des Extrakts (Gehalts an Extraktstoffen).

Bei nicht angegorenen Traubenmosten wird das Extrakt gefunden, indem man die dem spezifischen Gewichte des Traubenmostes entsprechende Zahl (Gramm Extrakt in 1 Liter Most) der Tafel III entnimmt.

Bei angegorenen Traubenmosten wird der Gehalt an Extrakt nach dem für Wein unter II Nr. 3 vorgeschriebenen Verfahren bestimmt.

#### Anlage 1.

Nummer der Probe: 103.

### Begleit schreiben für Proben zur chemischen Untersuchung.

1. Zahl der Proben: 2 Flaschen Wein
2. Ort, Straße und Hausnummer: *Eheim, Hauptstrasse 16.*
3. Name des Betriebsinhabers: *Nikolaus Schmitz II, Winzer.*
4. Tag der Probeentnahme: *20. XII. 20.*
5. Bezeichnung des Kellers: *Hauskeller.*
6. Faßnummer: *16*; Raumgehalt: *1200 Liter.*
7. Füllungsgrad des Fasses: *fast spundvoll.*
8. Bezeichnung des Erzeugnisses:  
*Weinbaugebiet, Gemarkung, Lage: Eheim, Kirchweg, angeblich geringe Lage.*  
*Jahrgang: 1918.*  
*Traubenforte: Österreicher.*
9. Ist das Erzeugnis angeblich gezuckert oder nicht: *gezuckert.*
10. Bei Traubenmost Art der Haltbarmachung:
11. Verdachtsgründe: *Überstreckung und Obstweinverschnitt.*
12. Bemerkungen: *Schmitz behauptet, daß der Most im Herbst 1918 70<sup>0</sup> gewogen habe, der gleiche Most 1915 90<sup>0</sup>. Im Keller lagerte viel Apfelwein!*

**Müller**

.....  
 Unterschrift)

An

das Chemische Untersuchungsamt für die Provinz Rheinhesen

**Mains**

---

Eingegangen beim Untersuchungsamt 21. XII. 20. Eingetragen unter Nr. 2367 des Probenverzeichnis.



Anlage 2.

Tafel I.

**Ermittlung des Alkoholgehalts (Gramm in 1 Liter) aus dem spezifischen Gewichte des Destillats, bezogen auf Wasser von 4°.**

Spezifisches Gewicht des Destillats bis zur 3. Dezimalstelle.	4. Dezimalstelle des spezifischen Gewichts des Destillats									
	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
	g Alkohol in 1 Liter.									
0,999	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,7
8	1,2	1,8	2,3	2,8	3,4	3,9	4,4	5,0	5,5	6,1
7	6,6	7,1	7,7	8,2	8,7	9,3	9,8	10,3	10,8	11,4
6	11,9	12,5	13,0	13,5	14,0	14,6	15,2	15,7	16,3	16,8
5	17,3	17,9	18,4	19,0	19,5	20,1	20,6	21,2	21,8	22,3
4	22,9	23,5	24,0	24,6	25,2	25,7	26,3	26,9	27,4	28,0
3	28,5	29,1	29,7	30,3	30,8	31,4	32,0	32,6	33,2	33,7
2	34,3	34,9	35,5	36,1	36,7	37,2	37,8	38,4	39,0	39,6
1	40,2	40,8	41,4	42,0	42,5	43,1	43,7	44,3	44,9	45,5
0	46,1	46,7	47,3	47,9	48,5	49,1	49,7	50,3	51,0	51,6
0,989	52,2	52,8	53,5	54,1	54,7	55,3	56,0	56,6	57,2	57,8
8	58,5	59,1	59,7	60,4	61,0	61,7	62,3	63,0	63,6	64,3
7	64,9	65,6	66,2	66,9	67,5	68,2	68,8	69,5	70,1	70,8
6	71,5	72,2	72,9	73,6	74,3	75,0	75,6	76,3	77,0	77,7
5	78,4	79,1	79,8	80,5	81,2	81,8	82,5	83,2	83,9	84,6
4	85,3	86,0	86,7	87,4	88,1	88,8	89,5	90,2	90,9	91,6
3	92,4	93,1	93,8	94,5	95,3	96,0	96,7	97,4	98,2	98,9
2	99,7	100,4	101,1	101,8	102,6	103,4	104,1	104,9	105,6	106,4
1	107,1	107,8	108,6	109,4	110,1	110,9	111,6	112,4	113,1	113,9
0	114,6	115,4	116,1	116,9	117,7	118,4	119,2	120,0	120,7	121,5
0,979	122,3	123,0	123,8	124,6	125,3	126,1	126,9	127,6	128,4	129,2
8	130,0	130,8	131,6	132,4	133,2	134,0	134,8	135,6	136,4	137,2
7	138,0	138,8	139,6	140,4	141,2	142,0	142,8	143,6	144,4	145,2
6	146,0	146,8	147,6	148,3	149,1	149,9	150,7	151,5	152,3	153,1
5	153,9	154,7	155,5	156,3	157,1	157,8	158,6	159,4	160,2	161,0
4	161,8	162,6	163,4	164,2	165,1	165,9	166,7	167,5	168,3	169,0
3	169,8	170,6	171,4	172,2	173,0	173,8	174,6	175,3	176,1	176,9
2	177,7	178,5	179,3	180,1	180,9	181,7	182,5	183,3	184,1	184,9
1	185,7	186,5	187,2	188,0	188,8	189,5	190,3	191,1	191,8	192,6
0	193,4	194,2	194,9	195,7	196,4	197,2	197,9	198,7	199,4	200,2
0,969	201,0	201,7	202,5	203,2	204,0	204,7	205,5	206,2	206,9	207,7
8	208,4	209,2	209,9	210,6	211,4	212,1	212,9	213,6	214,4	215,1
7	215,9	216,6	217,3	218,1	218,8	219,6	220,3	221,1	221,8	222,6
6	223,2	223,9	224,6	225,3	226,0	226,6	227,3	228,0	228,7	229,4
5	230,1	230,7	231,4	232,1	232,8	233,5	234,2	234,9	235,6	236,2

Anlage 3.

Tafel II.

**Umrechnung der Gramm Alkohol in 1 Liter auf Maßprocente.**

Gramm Alkohol in 1 Liter		Gramm Alkohol in 1 Liter, Einer.									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hundertert	Behner	Maßprocente Alkohol									
—	0	0,0	0,13	0,26	0,38	0,50	0,63	0,76	0,88	1,01	1,13
—	1	1,26	1,39	1,51	1,64	1,76	1,89	2,02	2,14	2,27	2,39
—	2	2,52	2,65	2,77	2,90	3,02	3,15	3,28	3,40	3,53	3,65
—	3	3,78	3,91	4,03	4,16	4,28	4,41	4,54	4,66	4,79	4,91
—	4	5,04	5,17	5,29	5,42	5,55	5,67	5,80	5,92	6,05	6,18
—	5	6,30	6,43	6,55	6,68	6,81	6,93	7,06	7,18	7,31	7,44

Tafel II (Fortsetzung).

Gramm Alkohol in 1 Liter		Gramm Alkohol in 1 Liter, Einer.									
Hunderter	Zehner	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		Maßprocente Alkohol									
—	6	7,56	7,69	7,81	7,94	8,07	8,19	8,32	8,44	8,57	8,70
—	7	8,82	8,95	9,07	9,20	9,33	9,45	9,58	9,70	9,83	9,96
—	8	10,08	10,21	10,33	10,46	10,59	10,71	10,84	10,96	11,09	11,22
—	9	11,34	11,47	11,59	11,72	11,85	11,97	12,10	12,22	12,35	12,48
1	0	12,60	12,73	12,85	12,98	13,11	13,23	13,36	13,48	13,61	13,74
1	1	13,86	13,99	14,11	14,24	14,37	14,49	14,62	14,74	14,87	15,00
1	2	15,12	15,25	15,37	15,50	15,63	15,75	15,88	16,00	16,13	16,26
1	3	16,38	16,51	16,63	16,76	16,89	17,01	17,14	17,26	17,39	17,52
1	4	17,64	17,77	17,89	18,02	18,15	18,27	18,40	18,52	18,65	18,78
1	5	18,90	19,03	19,15	19,28	19,41	19,53	19,66	19,78	19,91	20,04
1	6	20,16	20,29	20,41	20,54	20,67	20,79	20,92	21,04	21,17	21,30
1	7	21,42	21,55	21,68	21,80	21,93	22,05	22,18	22,31	22,43	22,56
1	8	22,68	22,81	22,94	23,06	23,19	23,31	23,44	23,57	23,69	23,82
1	9	23,94	24,07	24,20	24,32	24,45	24,57	24,70	24,83	24,95	25,08
2	0	25,20	25,33	25,46	25,58	25,71	25,83	25,96	26,09	26,21	26,34
2	1	26,46	26,59	26,72	26,84	26,97	27,09	27,22	27,35	27,47	27,60
2	2	27,72	27,85	27,98	28,10	28,23	28,35	28,48	28,61	28,73	28,86
2	3	28,98	29,11	29,24	29,36	29,49	29,61	29,74	29,87	29,99	30,12
2	4	30,24	30,37	30,50	30,62	30,75	30,87	31,00	31,13	31,25	31,38
2	5	31,50	31,63	31,76	31,88	32,01	32,13	32,26	32,39	32,51	32,64

Einigkeitstafel.

Gramm Alkohol in 1 Liter, Dezimale	Maßprocente Alkohol	Gramm Alkohol in 1 Liter, Dezimale	Maßprocente Alkohol
0,1	0,01	0,6	0,08
0,2	0,03	0,7	0,09
0,3	0,04	0,8	0,10
0,4	0,05	0,9	0,11
0,5	0,06		

Anlage 4.

Tafel III.

Ermittlung des Extraktgehalts (Gramm in 1 Liter) aus dem spezifischen Gewichte des aufgefüllten Destillationsrückstandes, bezogen auf Wasser von 4°.

Spezifisches Gewicht bis zur 2. Dezimalst.	3. Dezimalstelle des spezifischen Gewichts										Einigkeitstafel		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	4. Dezimalstelle des spezifischen Gewichts	Für die spezifischen Gewichte von	
	g Extrakt in 1 Liter											0,9990 bis 0,9999	1,0000 bis 1,1599
0,99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0	0	—	0,0
1,00	2,3	4,8	7,4	10,0	12,6	15,2	17,7	20,3	22,9	25,5	1	0,0	0,3
01	28,1	30,7	33,2	35,8	38,3	40,9	43,5	46,0	48,6	51,2	2	0,2	0,5
02	53,8	56,4	59,1	61,7	64,3	66,9	69,5	72,1	74,7	77,3	3	0,5	0,8
03	79,9	82,5	85,1	87,7	90,3	92,9	95,5	98,1	100,7	103,3	4	0,7	1,0
04	105,9	108,5	111,1	113,7	116,3	118,9	121,5	124,1	126,7	129,3	5	1,0	1,3
05	131,9	134,5	137,1	139,7	142,3	144,9	147,6	150,2	152,8	155,4	6	1,3	1,6

Tafel III (Fortsetzung).

bis für 2. Dezimalstf.	3. Dezimalstelle des spezifischen Gewichts										Einschalttafel		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	4. Dezimalstelle des spezifischen Gewichts	Für die spezifischen Gewichte von	
	g Extrakt in 1 Liter											0,9990 bis 0,9999	1,0000 bis 1,1599
											g Extrakt in 1 Liter		
06	158,0	160,6	163,2	165,8	168,5	171,1	173,7	176,3	178,9	181,5	7	1,5	1,8
07	184,1	186,8	189,4	192,0	194,6	197,2	199,9	202,5	205,1	207,7	8	1,8	2,1
08	210,4	213,0	215,6	218,2	220,9	223,5	226,1	228,7	231,3	234,0	9	2,0	2,3
09	236,6	239,2	241,8	244,5	247,1	249,7	252,4	255,0	257,6	260,3			
10	262,9	265,5	268,2	270,8	273,5	276,1	278,7	281,4	284,0	286,6			
11	289,3	291,9	294,6	297,2	299,8	302,5	305,1	307,8	310,4	313,1			
12	315,7	318,4	321,0	323,6	326,3	329,0	331,6	334,3	336,9	339,6			
13	342,2	344,9	347,5	350,2	352,8	355,5	358,1	360,8	363,4	366,1			
14	368,8	371,4	374,1	376,7	379,4	382,1	384,7	387,4	390,1	392,7			
15	395,4	398,1	400,7	403,4	406,1	408,7	411,4	414,1	416,7	419,4			

Anlage 5.

Tafel IV.

Ermittlung des Zuckergehalts (Gramm Invertzucker in 1 Liter) aus den Ergebnissen der maßanalytischen Bestimmung.

Anzahl der ganzen ccm $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung	Anzahl der $\frac{1}{10}$ ccm $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	g Invertzucker in 1 Liter									
0,	0,	0,04	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
1,	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7
2,	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0
3,	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3
4,	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6	1,7
5,	1,7	1,7	1,8	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	2,0	2,0
6,	2,0	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2	2,2	2,3	2,3	2,3
7,	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,6	2,6	2,6
8,	2,7	2,7	2,7	2,8	2,8	2,8	2,9	2,9	2,9	3,0
9,	3,0	3,0	3,1	3,1	3,1	3,2	3,2	3,2	3,3	3,3
10,	3,3	3,4	3,4	3,4	3,5	3,5	3,5	3,6	3,6	3,6
11,	3,7	3,7	3,7	3,8	3,8	3,8	3,9	3,9	3,9	4,0
12,	4,0	4,0	4,1	4,1	4,1	4,2	4,2	4,2	4,3	4,3
13,	4,3	4,4	4,4	4,4	4,5	4,5	4,5	4,6	4,6	4,6
14,	4,7	4,7	4,7	4,7	4,8	4,8	4,8	4,9	4,9	4,9
15,	5,0	5,0	5,0	5,1	5,1	5,1	5,2	5,2	5,2	5,3

Anlage 6.

Tafel V.

Ermittlung des Invertzuckerhalts aus der gewogenen Kupferoxydmenge.

Kupferoxyd in Gramm, 1. u. 2. Dezi- malstelle	g Invert- zucker, 1. u. 2. Dezi- malstelle	Kupferoxyd in Gramm, 3. Dezimalstelle										Einschalt- tafeln f. die 4. Dezi- malstelle	
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
		g Invertzucker, 3. und 4. Dezimalstelle.											
0,00	0,00	—	—	—	—	—	29	33	37	42	45	4	
01		49	53	57	61	65	70	74	78	82	86		1 0,4 2 0,8 3 1,2 4 1,6 5 2,0 6 2,4 7 2,8 8 3,2 9 3,6
02		90	94	98	*02	*06	*10	*14	*18	*22	*26		
03	0,01	30	34	38	42	46	51	55	59	63	67		
04		71	75	79	83	87	91	95	99	*03	*07		
05	0,02	11	15	19	23	27	32	36	40	44	48		
0,06		52	56	60	64	68	73	77	81	85	89		
07		93	97	*01	*06	*10	*14	*18	*22	*27	*31		
08	0,03	35	39	43	47	51	56	60	64	68	72		
09		76	80	84	89	93	97	*01	*05	*10	*14		
10	0,04	18	22	26	30	34	39	43	47	51	55		
0,11		59	63	67	71	75	80	84	88	92	96		
12	0,05	00	04	08	13	17	21	25	29	34	38		
13		42	46	50	55	59	63	67	71	76	80		
14		84	88	93	97	*01	*06	*10	*14	*18	*23		
15	0,06	27	31	36	40	44	49	53	57	61	66		
0,16		70	74	78	83	87	91	95	99	*04	*08		
17	0,07	12	16	21	25	29	34	38	42	46	51		
18		55	59	64	68	73	77	81	86	90	95		
19		99	*03	*08	*12	*16	*21	*25	*29	*33	*38		
20	0,08	42	46	51	55	59	64	68	72	76	81		
0,21		85	89	94	98	*03	*07	*11	*16	*20	*25		
22	0,09	29	33	38	42	46	51	55	59	63	68		
23		72	76	81	85	90	94	98	*03	*07	*12		
24	0,10	16	21	25	30	34	39	43	48	52	57		
25		61	66	70	75	79	84	88	93	97	*02		
0,26		06	11	15	20	24	29	33	38	42	47		
27	0,11	51	56	60	65	69	74	78	83	87	92		
28		96	*01	*05	*10	*14	*19	*24	*28	*33	*37		
29	0,12	42	47	51	56	60	65	69	74	78	83		
30		87	92	96	*01	*05	*10	*15	*19	*24	*28		
0,31		33	38	42	47	51	56	61	65	70	74		
32	0,13	79	84	88	93	97	*02	*07	*11	*16	*20		
33	0,14	25	30	34	39	43	48	52	57	61	66		
34		70	75	79	84	89	94	98	*03	*08	*12		
35	0,15	17	22	27	31	36	41	46	51	55	60		
0,36		64	69	74	78	83	88	93	98	*02	*07		
37	0,16	12	17	22	26	31	36	41	46	50	55		
38		60	65	69	74	79	84	88	93	98	*02		
39	0,17	07	12	16	21	26	31	35	40	45	49		
40		54	59	64	68	73	78	83	88	92	97		
0,41		02	07	12	17	22	27	31	36	41	46		
42	0,18	51	56	61	65	70	75	80	85	89	94		
43		99	*04	*09	*13	*18	*23	*28	*33	*37	*42		
44	0,19	47	52	57	61	66	71	76	81	85	90		
45		95	*00	*05	*10	*15	*20	*25	*30	*35	*40		
0,46		45	50	55	60	65	71	76	81	86	91		
47	0,20	96	*01	*06	*11	*16	*21	*26	*31	*36	*41		
48	0,21	46	51	56	61	66	71	76	81	86	91		
49		96	*01	*06	*11	*16	*21	*26	*31	*36	*41		
50	0,22	46	52	57	63	69	75	80	86	92	97		
0,51		03	09	14	20	26	32	37	43	49	54		
52	0,23	60	66	71	77	82	88	94	99	*05	*10		
53	0,24	16	22	27	33	38	44	49	55	60	66		
												6	
												1 0,6 2 1,2 3 1,8 4 2,4 5 3,0 6 3,6 7 4,2 8 4,8 9 5,4	

Anlage 7.

Tafel VI.

Ermittlung des Glukosegehalts aus der gewogenen Kupferoxydmenge.

Kupferoxyd in Gramm, 1. u. 2. De- zimalstelle	g Glukose 1. und 2. Dezimal- stelle	Kupferoxyd in Gramm, 3. Dezimalstelle										Einhalt- tafeln f. die 4. Dezi- malstelle
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
		g Glukose, 3. und 4. Dezimalstelle										
0,00	0,00	—	—	—	—	—	30	34	38	42	46	
01		50	54	58	62	66	70	74	78	82	86	
02		90	94	98	*02	*06	*10	*14	*18	*22	*26	
03	01	30	34	38	42	46	50	54	58	62	66	
04		70	74	78	82	86	90	93	97	*01	*05	
05	02	09	13	17	21	25	29	33	37	41	45	
0,06		49	53	57	61	65	69	72	76	80	84	
07		88	92	96	*00	*04	*08	*12	*16	*20	*24	3
08	0,03	28	32	36	40	44	48	52	56	60	64	
09		68	72	76	80	84	88	92	96	*00	*04	1
10	04	08	12	16	20	24	29	33	37	41	45	2
0,11		49	53	57	61	65	69	73	77	81	85	3
12		89	93	97	*01	*05	*09	*13	*17	*21	*25	4
13	0,05	29	33	37	41	45	49	53	57	61	65	5
14		69	73	77	81	85	90	94	98	*02	*06	6
15	06	10	14	18	22	26	31	35	39	43	47	7
0,16		51	55	59	63	67	72	76	80	84	88	8
17		92	96	*00	*04	*08	*13	*17	*21	*25	*29	9
18	0,07	33	37	41	45	49	54	58	62	66	70	
19		74	78	82	87	91	95	99	*03	*08	*12	
20	08	16	20	24	28	32	37	41	45	49	53	
0,21		57	61	65	70	74	78	82	86	91	95	
22		99	*03	*07	*12	*16	*20	*24	*28	*33	*37	
23	0,09	41	45	49	53	57	62	66	70	74	78	
24		82	86	90	95	99	*03	*07	*11	*16	*20	
25	10	24	28	33	37	41	46	50	54	58	63	4
0,26		67	71	76	80	84	89	93	97	*01	*06	1
27	0,11	10	14	18	23	27	31	35	39	44	48	2
28		52	56	60	65	69	73	77	81	86	90	3
29		94	98	*03	*07	*11	*16	20	*24	*28	*33	4
30	12	37	41	46	50	54	59	63	67	71	76	5
0,31		80	84	89	93	97	*02	*06	*10	*14	*19	6
32	0,13	23	27	32	36	40	45	49	53	57	62	7
33		66	70	75	79	83	88	92	96	*00	*05	8
34	14	09	13	18	22	27	31	35	40	44	49	9
35		53	57	62	66	71	75	79	84	88	93	3,6
0,36		97	*01	*06	*10	*15	*19	*23	*28	*32	*37	
37	0,15	41	45	50	54	59	63	67	72	76	81	
38		85	89	94	98	*03	*07	*11	*16	*20	*25	
39	16	29	33	38	42	47	51	55	60	64	69	
40		73	78	82	87	91	96	*00	*05	*09	*14	
0,41	0,17	18	22	27	31	36	40	44	49	53	58	5
42		62	67	71	76	80	85	89	94	98	*03	
43	18	07	12	16	21	25	30	34	39	43	48	1
44		52	57	61	66	70	75	79	84	88	93	2
45		97	*02	*06	*11	*15	*20	*25	*29	*34	*39	3
0,46	0,19	43	48	52	57	61	66	71	75	80	84	4
47		89	94	98	*03	*07	*12	*16	*21	*25	*30	5
48	20	34	39	43	48	52	57	62	66	71	75	6
49		80	85	89	94	98	*03	*08	*12	*17	*21	7
50	21	26	31	35	40	44	49	54	58	63	67	8
												9

Tafel VI (Fortsetzung).

Kupferoxyd in Gramm, 1. u. 2. De- zimalstelle	g Glukose, 1. und 2. Dezimal- stelle	Kupferoxyd in Gramm, 3. Dezimalstelle										Einschalt- tafeln f. die 4. Dezi- malstelle
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
		g Glukose, 3. und 4. Dezimalstelle										
0,51		72	77	81	86	90	95	*00	*04	*09	*13	
52	0,22	18	23	27	32	37	42	46	51	56	60	
53		65	70	74	79	84	89	93	98	*03	*07	
54	23	12	17	21	26	31	36	40	45	50	54	
55		59	64	68	73	78	83	87	92	97	*01	
0,56	0,24	06	11	16	20	25	30	35	40	44	49	
		54	59	63	68	73	78	82	87	92	96	

Anlage 8.

Tafel VII.

Tafel zur Berechnung des Fruchtosegehalts.

0,37211 · a.

Hunderter und Zehner			*	Einer und Dezimale									
0	1	2		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	37,21	74,42	0	0	0,04	0,07	0,11	0,15	0,19	0,22	0,26	0,30	0,33
3,72	40,93	78,14	1	0,37	0,41	0,45	0,48	0,52	0,56	0,60	0,63	0,67	0,71
7,44	44,65	81,86	2	0,74	0,78	0,82	0,86	0,89	0,93	0,97	1,00	1,04	1,08
11,16	48,37	85,59	3	1,12	1,15	1,19	1,23	1,27	1,30	1,34	1,38	1,41	1,45
14,88	52,10	89,31	4	1,49	1,53	1,56	1,60	1,64	1,67	1,71	1,75	1,79	1,82
18,61	55,82	93,03	5	1,86	1,90	1,93	1,97	2,01	2,05	2,08	2,12	2,16	2,20
22,33	59,54	96,75	6	2,23	2,27	2,31	2,34	2,38	2,42	2,46	2,49	2,53	2,57
26,05	63,26	100,47	7	2,60	2,64	2,68	2,72	2,75	2,79	2,83	2,87	2,90	2,94
29,76	66,98	104,19	8	2,98	3,01	3,05	3,09	3,13	3,16	3,20	3,24	3,27	3,31
33,49	70,70	107,91	9	3,35	3,39	3,42	3,46	3,50	3,53	3,57	3,61	3,65	3,68

3,5440 · p.

Ganze			*	Dezimale
0	1	2		
0	35,44	70,88	0	0
3,54	38,98	74,42	1	0,35
7,09	42,53	77,97	2	0,71
10,63	46,07	81,51	3	1,06
14,18	49,62	85,06	4	1,42
17,72	53,16	88,60	5	1,77
21,26	56,70	92,14	6	2,13
24,81	60,25	95,69	7	2,48
28,35	63,79	99,23	8	2,84
31,90	67,34	102,78	9	3,19

Anlage 9.

Tafel VIII.

Tafel zur Berechnung des Glukosegehalts.

0,65915 · a.

Hunderter u. Zehner			*	Einer u. Dezimale									
0	1	2		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	65,92	131,83	0	0	0,07	0,13	0,20	0,26	0,33	0,40	0,46	0,53	0,59
6,59	72,51	138,42	1	0,66	0,73	0,79	0,86	0,92	0,99	1,05	1,12	1,19	1,25
13,18	79,10	145,01	2	1,32	1,38	1,45	1,52	1,58	1,65	1,71	1,78	1,85	1,91
19,77	85,69	151,61	3	1,98	2,04	2,11	2,18	2,24	2,31	2,37	2,44	2,50	2,57
26,37	92,28	158,20	4	2,64	2,70	2,77	2,83	2,90	2,97	3,03	3,10	3,16	3,23
32,96	98,87	164,79	5	3,30	3,36	3,43	3,49	3,56	3,63	3,69	3,76	3,82	3,89
39,55	105,47	171,38	6	3,95	4,02	4,09	4,15	4,22	4,28	4,35	4,42	4,48	4,55
46,14	112,06	177,97	7	4,61	4,68	4,75	4,81	4,88	4,94	5,01	5,08	5,14	5,21
52,73	118,65	184,57	8	5,27	5,34	5,41	5,47	5,54	5,60	5,67	5,73	5,80	5,87
59,32	125,24	191,16	9	5,93	6,00	6,06	6,13	6,20	6,26	6,33	6,39	6,46	6,53

3,2463 · p.

Ganze			*	Dezimale
0	1	2		
0	32,46	64,93	0	0
3,25	35,71	68,17	1	0,32
6,49	38,96	71,42	2	0,65
9,74	42,20	74,67	3	0,97
12,99	45,45	77,91	4	1,30
16,23	48,69	81,16	5	1,62
19,48	51,94	84,40	6	1,95
22,72	55,19	87,65	7	2,27
25,97	58,43	90,90	8	2,60
29,22	61,68	94,14	9	2,92

Anmerkung zu den Tafeln VII und VIII. Die links von Spalte \* stehenden Werte der oberen Teile der Tafeln VII und VIII betreffen die Hunderter und Zehner der Werte  $a$ . Die links von Spalte \* stehenden Werte der unteren Teile der Tafeln betreffen die vor dem Komma stehenden Stellen der Polarisationsgrade  $p$ . Man sucht zunächst die Hunderter in der Überschrift der Vertikalspalten, dann die Zehner in den mit \* überschriebenen Spalten auf und findet in der Kreuzung der hierdurch angezeigten Horizontalspalte das zugehörige Produkt. In ähnlicher Weise findet man in der rechten Hälfte jeder Tafel das den Einern und Dezimalstellen entsprechende Produkt; man hat hier die Einer in der Spalte \*, die Dezimalstelle als Überschrift einer Vertikalspalte aufzusuchen. Die Werte sind zu addieren.

Beispiel: Gefunden seien

$$a = 195,7 \text{ g in 1 Liter und } p = -11,5^\circ.$$

In der Tafel VII findet man zunächst für die Hunderter und Zehner von  $a$  (1 und 9) auf der Kreuzung von 1 (vertikal links) und 9 (horizontal) 70,70, für die Einer und die Dezimalstelle (5 und 7) auf der Kreuzung von 5 (horizontal) und 7 (vertikal rechts) 2,12; also für 195,7 : 70,70 + 2,12 = 72,82.

Ähnlich ergibt sich für die Polarisation (11,5) : 38,98 + 1,77 = 40,75.

Der Fruchtosegehalt ist folglich

$$= 72,82 - (-40,75) = 114 \text{ g in 1 Liter Wein.}$$

In gleicher Weise findet man für den Glukosegehalt:

$$125,24 + 3,76 - 35,71 - 1,62 = 92 \text{ g in 1 Liter Wein.}$$

## Vina medicata — Medizinische Weine.

Medizinische Weine sind Arzneizubereitungen, die durch Lösen oder Mischen von Arzneimitteln mit Wein hergestellt werden. Wird Xereswein oder ein anderer Dessertwein verwendet, so ist dieser zuvor, wenn nötig, mit 10 ccm einer durch Erwärmen bereiteten wässrigen Lösung von weißem Leime (1 + 9) auf je 1000 ccm Wein zu versetzen, die Mischung mehrmals gut durchschütteln und nach mehrtägigem Stehen zu filtrieren.

Medizinische Weine sind mit Ausnahme von Kampferwein klar abzugeben.

Die Definition ist geändert. Neu aufgenommen ist Vorschrift zur Ausfällung der Gerbsäure vermittlels Gelatine.

Während D. A. B. 5 medizinische Weine als Arzneizubereitungen definierte, die „durch Ausziehen, Lösen oder Mischen von Arzneimitteln mit Wein“ zu bereiten waren, ist im D. A. B. 6 das „Ausziehen“ in Fortfall gekommen. Damit ist die begriffliche Abgrenzung gegen die Tinkturen nunmehr scharf umrissen. Auszüge, auch weinige, sind Tinkturen, denen auch Lösungen in Weingeist hinzugerechnet werden können, während Lösungen in Wein als „medizinische“ Weine bezeichnet werden. Hier ist der Ausdruck „medicata“ mit „medizinisch“ übersetzt worden, während er bei den Spirituosen „medicata“, die auch weingeistige Lösungen sind, als „arzneilich“ in die deutsche Bezeichnung übergegangen ist.

Mit Ausnahme des Kampferweins, der mit Weißwein hergestellt wird, findet zu den medizinischen Weinen nur Xereswein Verwendung, doch dürfen an dessen Stelle auch andere Südwine gebraucht werden, wenn diese dem Xeres in Farbe und Geschmack ähnlich sind.

Mit der Vorschrift zur Behandlung des Sherry usw. mit Gelatinelösung ist einer alten Forderung der Praxis stattgegeben worden.

**Vinum camphoratum — Kampferwein.**

Kampfer . . . . .	1 Teil
Weingeist . . . . .	1 Teil
Gummischleim . . . . .	3 Teile
Weißwein . . . . .	45 Teile.

Der Kampfer wird in dem Weingeist gelöst, die Lösung mit dem Gummischleim angerieben und das Gemisch unter allmählichem Zusatz des Weißweins emulgiert.

Kampferwein ist weißlich, trübe und riecht und schmeckt stark nach Kampfer.

Kampferwein ist vor der Abgabe umzuschütteln.

*Unverändert.*

Der Vorschrift des Arzneibuches ist kaum etwas hinzuzufügen. Indessen sei doch darauf aufmerksam gemacht, das man in nachstehender einfacher Weise einen noch schöneren Kampferwein erzielt:

Man wägt zunächst 1 T. Kampfer und 1 T. fein gepulvertes arabisches Gummi ab. Den Kampfer bringt man in einen Mörser mit Ausguß, löst ihn in 1 T. Weingeist, bringt alsdann das vorher abgewogene arabische Gummi hinzu, mischt dasselbe mit der alkoholischen Lösung und emulgiert die breiförmige Masse durch Zusatz kleiner Mengen Weißwein wie üblich. Man erzielt so eine erheblich feinere Verteilung des Kampfers und dementsprechend einen milchartigen Kampferwein. Man bereite von diesem Präparate keine zu großen Vorräte.

Vor der Abgabe ist der Kampferwein kräftig umzuschütteln.

**Anwendung.** Kampferwein wird (selten) innerlich als anregendes Mittel benutzt. Außerlich verwendet man ihn zu Hautwaschungen von lange Zeit bettlägerigen Kranken, um Durchliegen zu verhüten.

**Vinum Chinae — Chinawein.**

Chinafluidextrakt . . . . .	5 Teile
Kerese Wein . . . . .	80 Teile
Pomeranzentinktur . . . . .	1 Teil
Zucker . . . . .	15 Teile
Zitronensäure . . . . .	0,1 Teil.

Die Flüssigkeiten werden gemischt; die Mischung wird nach 1 Woche filtriert. In dem Filtrate werden der Zucker und die Zitronensäure unter Schütteln gelöst.

Chinawein ist rotbraun und schmeckt bitter.

*Die Bereitungsvorschrift wurde wesentlich geändert.*

Chinawein wird nunmehr durch Mischen von Chinafluidextrakt mit Wein bereitet. Als Geschmackskorrigens ist Pomeranzentinktur hinzuzusetzen, die bisher vorgeschriebene Salzsäure ist durch Zitronensäure ersetzt worden. Damit werden die Beschwerden sowohl hinsichtlich der Haltbarkeit als auch hinsichtlich des Geschmacks, die gegen die alte Vorschrift mit Recht erhoben wurden, hinfällig.

**Anwendung:** Als Stomachikum.

**Vinum Condurango — Kondurangowein.**

Kondurangofluidextrakt . . . . .	10 Teile
Kerese Wein . . . . .	80 Teile
Aromatische Tinktur . . . . .	1 Teil
Zucker . . . . .	9 Teile.

Die Flüssigkeiten werden gemischt; die Mischung wird nach 1 Woche filtriert. In dem Filtrate wird der Zucker unter Schütteln gelöst.

Kondurangowein ist braungelb und riecht und schmeckt nach Kondurangorinde.

*Die Herstellungsvorschrift ist wesentlich geändert.*

Über die Zweckmäßigkeit des Zusatzes von aromatischer Tinktur gehen die Ansichten auseinander. Bezüglich der Haltbarkeit dürfte zu Beschwerden kein Anlaß sein.

**Anwendung:** Als Stomachikum.



**Vinum Pepsini — Pepsinwein.**Syn.: *Essentia Pepsini.*

Pepsin . . . . .	24 Teile
Glycerin. . . . .	20 Teile
Salzsäure . . . . .	3 Teile
Wasser . . . . .	20 Teile
Zuckersirup. . . . .	92 Teile
Pomeranzentinktur . . . . .	2 Teile
Kereseiwein . . . . .	.839 Teile.

Das Pepsin wird in einer Mischung von Glycerin und Wasser gelöst. Hierauf werden die übrigen Bestandteile hinzugefügt; die Mischung wird nach dem Absetzen filtriert.

Pepsinwein ist bräunlichgelb.

**Wertbestimmung.** Von einem Hühnerei, das 10 Minuten lang in kochendem Wasser gelegen hat, wird nach dem sofortigen Abkühlen in kaltem Wasser das Eiweiß durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses sofort abzuwiegenden zerkleinerten Eiweißes werden in 100 ccm Wasser von 50° und 0,5 ccm Salzsäure gleichmäßig zerteilt; dem Gemische werden 5 ccm Pepsinwein hinzugefügt. Läßt man dieses Gemisch, alle Viertelstunden umschwenkend, 3 Stunden lang bei 45° stehen, so muß das Eiweiß bis auf wenige weißgelbliche Häutchen gelöst sein.

*Sachlich unverändert.*

Bei der Darstellung ist darauf zu achten, daß eine gute Sorte Pepsin verwendet wird. Glycerin vermag eine Reihe von nicht organisierten Fermenten (Enzymen), zu denen auch das Pepsin gehört, ohne Schädigung ihrer Wirkung in Lösung zu bringen. Eine Erwärmung bei der Darstellung — etwa um die Auflösung des Pepsins zu befördern — ist strengstens zu vermeiden, da bei Überschreitung einer gewissen Temperatur das Pepsin unwirksam wird. Da auch bei Behandlung von Pepsin mit Säuren die verdauende Kraft vermindert und der Pepsinwein unwirksam wird, ist darauf zu achten, daß die Salzsäure erst der sonst fertigen Mischung zugesetzt werden darf. Da die Wirkung des Pepsinweins im Laufe der Aufbewahrung abnimmt, dürfen größere Mengen nicht vorrätig gehalten werden.

Bei der Bereitung ist besonders zu beachten, daß das Pepsin im D. A. B. 6 nur noch mit Milchzucker hergestellt werden darf, früher war Zucker oder Milchzucker zugelassen. Die zur Lösung vorgeschriebenen Mengen Glycerin und Wasser sind aber nicht imstande, den Milchzucker zu lösen. Man kann sich daher nicht streng an die Arzneibuchvorschrift halten, sondern rühre das Pepsin mit dem Glycerin an und setze dann das Wasser zu. Dabei geht wohl das Enzym in Lösung, nicht aber der Milchzucker. Da aber sowieso Absetzenlassen und Filtrieren vorgeschrieben ist, und da der Milchzucker die Löslichkeit des Enzyms selbst nicht beeinträchtigt, so ist das Ergebnis dasselbe wie früher bei Verwendung des Pepsin-Zucker-Gemisches.

Die Prüfung des Pepsinweins schließt sich der des Pepsins an.

**Aufbewahrung.** Sie erfolgt an einem Orte, tunlichst vor dem Tageslicht geschützt, daß die verdauende Kraft des Pepsinweins schädigt. Die Flaschen sind möglichst gefüllt zu halten.

**Anwendung:** Als Stomachikum.

**Yohimbinum hydrochloricum — Yohimbinhydrochlorid.**

$(C_{21}H_{26}O_3N_2)HCl$  Mol.-Gew. 390,7.

Weißes, bitter schmeckendes Kristallpulver. Yohimbinhydrochlorid löst sich in etwa 100 Teilen Wasser von 20°, leichter in heißem Wasser und in heißem Weingeist; die Lösungen verändern Lackmuspapier nicht oder röten es nur schwach. Yohimbinhydrochlorid dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Für eine 1prozentige wässrige Lösung des bei 100° getrockneten Yohimbinhydrochlorids ist  $[\alpha]_D^{20} = +103°$  bis  $+104°$ .

Bersetzt man 5 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) mit einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung, so scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit wenig Wasser und Trocknen im Exsiccator bei 230° bis 235° schmilzt.

0,01 g Yohimbinhydrochlorid löst sich in 1 ccm Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff ohne Färbung. Zieht man ein Körnchen Kaliumdichromat durch diese Lösung, so entstehen violette Schlieren, die schnell in Schieferblau übergehen; schließlich ist die Lösung schmutzig grün gefärbt. Werden wenige Milligramm Yohimbinhydrochlorid mit 2 bis 3 Tropfen rauchender

Salpetersäure versetzt, so färbt sich das Salz vorübergehend dunkelgrün und löst sich dann mit gelber Farbe; versetzt man diese Lösung mit 2 ccm weingeistiger Kalilauge, so entsteht neben einer Ausfällung von Kaliumnitrat eine fischrote Färbung.

0,2 g Yohimbinhydrochlorid dürfen durch Trocknen bei 100° höchstens 0,004 g an Gewicht verlieren und nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,03 g. Größte Tagesgabe 0,1 g.**

*Neu aufgenommen.*

**Vorkommen.** Das Yohimbin findet sich neben verschiedenen Nebenalkaloiden, die später noch erwähnt werden, in der Rinde und den Blättern der in Westafrika heimischen Rubiacee Coryanthe Yohimbe, dem Yohimbehe- oder Yumbehoabaum vor. Das Yohimbin ist ferner von Fourneau in der Apozynazee, Quebracho blanco, gefunden worden.

**Darstellung.** Nach Thoms erfolgt die Gewinnung des Yohimbins aus der Rinde folgendermaßen: Die Rinde wird mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen; das vom Alkohol befreite Extrakt wird mit Wasser behandelt, das wässrige Filtrat darauf mit Natriumkarbonat übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Auszüge hinterbleibt ein weiches, braunes Harz, das in verdünnter Schwefelsäure gelöst, filtriert und zuerst mit Chloroform, dann mit Äther geschüttelt wird. Aus der auf diese Weise gereinigten, schwefelsauren Lösung scheidet sich auf Zusatz von Natriumkarbonat im Überschuß ein weißer, an der Luft sich bräunender Niederschlag ab, der mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Der Chloroformauszug hinterläßt nach dem Verdunsten einen braunen Sirup, der mit Petroläther verrieben wird. Es entsteht hierbei ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver in einer Ausbeute von etwa 0,5 Prozent. Dieses Alkaloidgemisch läßt sich durch Behandeln mit kaltem Benzol in zwei Fraktionen zerlegen, von denen die aus heißem Benzol kristallisierende das Yohimbin ist.

Das der Chemischen Fabrik Sandoz patententerte Verfahren zur Gewinnung von Alkaloiden läßt sich auch auf Yohimbin anwenden.

**Chemie.** Mit dem Yohimbin, das zuerst von Spiegel aus der Yohimbeerinde isoliert wurde, haben sich eine ganze Anzahl Forscher, wie Thoms, Fourneau und Page, Filippi, Cow, Siedler, Barger und Field, Danckwortt, Hahn und Brandenburg, Warnat sowie Stedmann (geb. Field) beschäftigt. Besonders war die Formel des Yohimbins sehr umstritten. Nach Spiegel kommt Yohimbin die Formel  $C_{22}H_{28}N_2O_3$  zu, während es nach Fourneau und Page die Formel  $C_{21}H_{26}N_2O_3$  besitzt.

Behandelt man das Yohimbin mit Alkali, so tritt Spaltung in Methylalkohol und Yohimboasäure  $C_{20}H_{26}N_2O_4$  ein. Diese Säure bildet sowohl mit Basen, als auch mit Säuren Salze. Umgekehrt läßt sich durch Esterifizieren mit Methylalkohol und Salzsäure die Yohimboasäure wieder in Yohimbin verwandeln. Bei 120—130° geht das Yohimbin in das Anhydrid  $C_{22}H_{26}N_2O_2$  über; dieses soll auch bei der Überführung des Yohimbins in das Hydrochlorid entstehen. Spiegel sieht auf Grund der Bildung der Yohimboasäure, sowie infolge der Isolierung von Mesoyohimbin bei der Entmethylierung das Yohimbin als das dimethylierte Derivat der Yohimboasäure an.

Bei der Destillation des Yohimbins mit Natronkalk im Wasserstoffstrom entstehen nach Barger und Field ein Indol- und ein Chinolinderivat. Es sind dies Äthyl- oder Dimethylindol, sowie Dimethylchinolin. Das basische Stickstoffatom scheint demnach einem mit einem Benzolkern kondensierten Pyridinring anzugehören, während das zweite Stickstoffatom in einem Indolring enthalten sein dürfte.

Danckwortt erhielt eine Base, welche mit dem von Spiegel isolierten Nebenalkaloid Yohimbenin identisch sein soll, jedoch statt  $C_{35}H_{45}N_3O_6$  die Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_3$  hat.

Hahn und Brandenburg gelang es, aus den Endlaugen der Yohimbindarstellung vier weitere Alkaloide zu isolieren, nämlich die Yohimbensäure, die Allo-Yohimboasäure, Yohimbin als Yohimbäthylin sowie Isoyohimbin als Isoyohimbäthylin. Allo-Yohimboasäure stellt die einem neuen Alkaloid entsprechende Aminosäure dar, die mit dem von Warnat isolierten Dihydroyohimbin identisch sein dürfte.

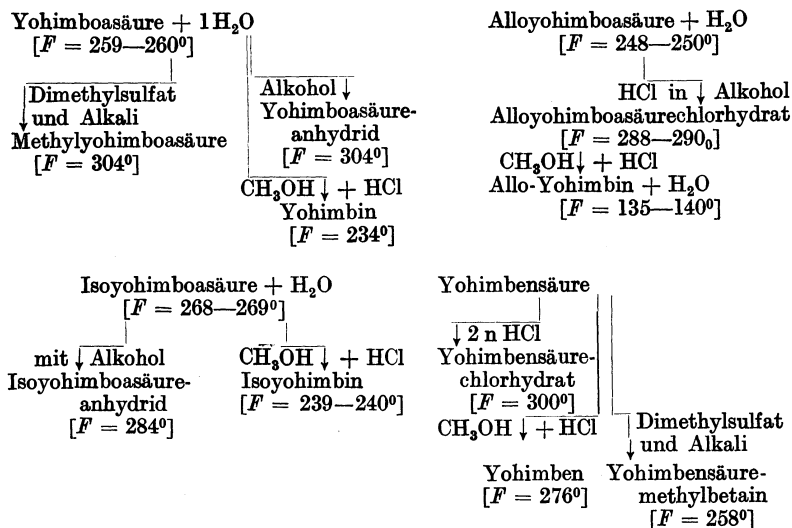
Bei der Verseifung des Isoyohimbäthylins erhält man eine Säure, die von der Yohimboasäure deutlich verschieden ist, sie hat aber mit Yohimboasäure die gleiche Bruttoformel  $C_{20}H_{24}N_2O_3$ . Dagegen scheint sie nicht identisch mit der von Spiegel hergestellten Mesoyohimboasäure zu sein. Letztere konnte von Danckwortt nicht gefunden werden.

Yohimben und Yohimbensäure, ebenso wie Allo- und Isoyohimbinsäure sind als Isomere des Yohimbins bzw. der Yohimboasäure zu betrachten und Yohimben  $C_{21}H_{26}N_2O_3$  ist der normale Methylester der Yohimbensäure  $C_{20}H_{24}N_2O_3$ . Weitere Nachforschungen haben ergeben,

daß Yohimbin der normale Methylester der Yohimboasäure ist und ihm die schon von Fournéau und Page auf Grund ihrer Arbeiten aufgestellte Formel  $C_{21}H_{26}N_2O_3$  zukommt.

Hahn und Brandenburg kommen zu dem Schluß, daß Yohimbin, Yohimben, Allo- und Isoyohimbin als sichergestellt zu bezeichnen sind, während die von Spiegel gefundenen Meso-Yohimbin und Yohimbenin aus der Literatur zu streichen sind. Die Säuren haben die Bruttoformel  $C_{20}H_{24}N_2O_3$  und die Alkaloide als normale Methylester die Formel  $C_{21}H_{26}N_2O_3$ .

Folgende Übersicht veranschaulicht am deutlichsten die neben Yohimbin gefundenen Alkaloide.



Die auch von Barger und Field aufgestellte Formel wurde in jüngster Zeit von Ellen Stedman (geb. Field) nochmals begründet.

Bei der Hydrolyse des Yohimbins mit Alkali entsteht die Yohimboasäure, die sich, wie oben bereits erwähnt, in Yohimbin zurückverwandeln läßt.

Nach der Methode von Zeisel ist im Yohimbin nur eine Methoxygruppe nachweisbar, anscheinend die Estergruppe, welche bei der Hydrolyse mit Alkali abgespalten wird.

Wenn dem Yohimbin nun die von Spiegel aufgestellte Formel zukäme, dann müßte das Alkaloid zwei Methylgruppen enthalten, die beide durch die Hydrolyse abgespalten würden und durch Esterifizierung wieder eingeführt werden könnten, während bei der Hydrolyse mit Säure nur eines der beiden Methyl abgelöst würde und das Produkt der alkalischen Hydrolyse nur eine Karboxylgruppe enthielte. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Danach scheint die von Spiegel aufgestellte Formel nicht aufrechterhalten werden zu können und dem Yohimbin die auch im Arzneibuch angegebene Formel  $C_{21}H_{26}N_2O_3$  zuzustehen.

Die Konstitution ist noch nicht vollkommen aufgeklärt. Es ist nur das bereits Erwähnte bekannt.

Zu bemerken ist noch, daß zwischen Yohimbin und Coryanthin, wie Fournéau und Fiore annehmen, keine Isomerie zu bestehen scheint, und daß Yohimbin und Quebrachin, wie Fournéau und Page glaubten, nicht identisch zu sein scheinen.

**Eigenschaften des Yohimbins.** Es bildet weiße Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer dagegen in Benzol lösen. Das spezifische Drehungsvermögen für eine 1 prozentige alkoholische Lösung beträgt  $[\alpha]_D = +50,9^\circ$ . Es ist eine einsäurige, tertiäre Base, die bei  $234^\circ$  schmilzt.

**Identitätsreaktionen und Prüfung.** Das Yohimbinhydrochlorid schmilzt zwischen  $290—300^\circ$  unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt ist jedoch sehr unscharf und infolgedessen wenig charakteristisch. Isoliert man Yohimbin aus seinem Salz auf die im Text angegebene Weise, so erhält man ein weißes Pulver, welches sich zwischen  $230$  und  $235^\circ$  unter Rotfärbung zersetzt. Es ist hierbei zu bemerken, daß der Zersetzungspunkt niedriger ausfällt, wenn man die Base von Anfang an in den Schmelzpunktsapparat gibt. Dies mag daher kommen, daß die Substanz zu lange der Erhitzung ausgesetzt ist und dadurch die Zersetzung schon früher eintritt.

Gibt man dagegen das Schmelzpunktröhrchen erst bei einer Temperatur von etwa 210° in den Apparat, dann zeigt die Base den richtigen Zersetzungspunkt von 230—235°.

Von Farbenreaktionen sind noch folgende zu erwähnen:

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich mit Chlorkalklösung zuerst grün, dann orangerot. Mit Vanadinschwefelsäure entsteht sofort eine dunkelblaue Färbung mit einem Stich ins Violette; diese Färbung geht allmählich über grün und gelb in rot über.

Mit Fröhdes Reagens entsteht eine tiefblaue, mit Millons Reagens eine tiefbraunrote Färbung.

Die Lösung von 0,01 g Yohimbinhydrochlorid in 1 ccm rauchender Salpetersäure hinterläßt beim Eindampfen einen gelben Rückstand, der sich beim Befeuchten mit Ammoniakflüssigkeit blaurot färbt.

Yohimbinhydrochlorid soll wasserfrei sein; es sind deshalb nur 0,2 Prozent Feuchtigkeit zugelassen.

**Anwendung.** Das Yohimbin findet Anwendung als Aphrodisiakum und wird bei Impotenz beider Geschlechter empfohlen, die Wirkung beruht auf der Zunahme des Gefäßfüllung des Geschlechtsorgane und einer Erhöhung der Erregbarkeit des Sakralmarks.

## Zincum chloratum — Zinkchlorid.

Syn.: Chlorzink.

ZnCl<sub>2</sub> Mol.-Gew. 136,29.

Weißes, kristallinisches Pulver oder weiße Stangen. Zinkchlorid zerfließt an der Luft und löst sich in etwa 0,4 Teilen Wasser und leicht in Weingeist. Beim Erhitzen schmilzt es, zerfällt sich dabei unter Ausstoßung weißer Dämpfe und hinterläßt einen in der Hitze gelben, beim Erkalten weiß werdenden Rückstand.

Die wässrige Lösung rötet Lackmuspapier und gibt sowohl mit Silbernitratlösung als auch mit Ammoniakflüssigkeit weiße, in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit lösliche Niederschläge. Die mit frisch ausgekochtem Wasser bereitete Lösung (1 + 1) ist klar; sie trübt sich aber beim Verdünnen mit Wasser.

Der in 2,5 ccm der wässrigen Lösung (1 + 1) nach Zusatz von 7,5 ccm Weingeist entstehende, flockige Niederschlag muß nach Zusatz von höchstens 2 Tropfen Salzsäure verschwinden (Zinkoxydchlorid). Die mit Salzsäure bis zur Klärung versetzte wässrige Lösung (1 + 9) darf durch Bariumnitratlösung nicht getrübt werden (Schwefelsäure). Die Mischung von 10 ccm der wässrigen Lösung (1 + 9) und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit muß klar und farblos sein (Eisen-, Aluminium-, Kupfersalze); sie darf durch Natriumphosphatlösung nicht verändert werden (Kalzium-, Magnesiumsalze) und muß mit 1 Tropfen Natriumsulfidlösung eine rein weiße Fällung geben, die auch nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure keine andere Färbung zeigen darf (fremde Schwermetallsalze).

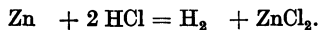
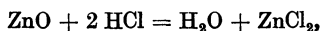
Vor Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

*Sachlich unverändert aber hinsichtlich der Ausführung der Reaktionen vielfach verbessert.*

**Geschichtliches.** Ein unreines Zinkchlorid (*Oleum lapidis calaminaris*) stellte Glauber durch Auflösen von Galmei in Salzsäure dar. Hellot erhielt „Zinkbutter“ 1725 durch Destillation von Zinkoxyd mit Salmiak, Patt 1741 durch Destillation von Zinkoxyd mit Merkurichlorid.

**Darstellung.** Wasserfreies Zinkchlorid kann erhalten werden 1. durch Destillation von wasserfreiem Zinksulfat mit wasserfreiem Kalziumchlorid, 2. durch Verbrennen von Zink im Chlorstrom, 3. durch Sublimation von trockenem Zinkchlorid. Das officinelle Zinkchlorid, das stets kleinere oder größere Mengen von Wasser enthält, wird durch Eindampfen einer wässrigen Chlorzinklösung zur Trockne gewonnen. Diese erhält man am einfachsten durch Lösen von reinem Zinkoxyd oder reinem Zink in reiner Salzsäure:



In der Regel aber geht man von technischem, d. h. von mehr oder weniger verunreinigtem Zink, oder auch von technischem Zinkweiß aus. Da Zinkabfälle häufig zu verarbeiten sind, so ist die Verwendung von metallischem Zink gebräuchlicher.

Um zu verhindern, daß die das Zink oft verunreinigenden Metalle (Blei, Kupfer, Kadmium), ferner Arsen in Lösung übergehen, ist es notwendig, daß das Zink bis zum Ende der Auf-

lösung im Überschusse vorhanden ist. Hierdurch gelingt es zwar, die oben angegebenen Elemente aus der Lösung fernzuhalten, Eisen jedoch, das im technischen Zink stets enthalten ist, bleibt als Ferrochlorid in Lösung. Um dieses abzuscheiden, muß es (durch Chlor) in Ferrichlorid verwandelt und hierauf durch Zinkoxyd gefällt werden. Die nunmehr basisches Zinkchlorid enthaltende Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne abgedampft.

Bei dem Eintrocknen des Zinkchlorides ergibt sich die Komplikation, daß seine wässerigen Lösungen in der Hitze Salzsäure abspalten, wobei basische Zinkchloride entstehen. Man kann diese Spaltung einigermaßen wieder rückgängig machen, indem man der fast trockenen Salzmasse etwas konzentrierte Salzsäure zusetzt und sie dann völlig zur Trockne bringt, gänzlich indessen läßt sich die Bildung von basischen Zinkchloriden nicht vermeiden. Unter Berücksichtigung dieser Umstände verfährt man wie folgt:

In einen Kolben bringt man 7—8 T. Zinkabfälle, hierzu 30 T. Wasser und in mehreren kleinen Portionen 30 T. Salzsäure. Wird die Auflösung träge, so kann sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt werden. Man erhält schließlich eine Lösung von Zinkchlorid, in der noch metallisches Zink vorhanden ist, gegebenenfalls auch Blei, Kupfer und Kadmium als Schlamm abgeschieden ist. Man läßt dann einen Tag lang an einem warmen Orte unter bisweiligem Umrühren stehen und filtriert hierauf. Das Filtrat, das Zinkchlorid und daneben Ferrochlorid enthält, wird erhitzt, dann mit Chlorgas gesättigt und in gut verstopfter Flasche 12 bis 24 Stunden beiseite gestellt. Nach dieser Zeit muß nach dem Lüften des Stopfens sich noch ein starker Chlorgeruch zeigen, und eine Probe der Lösung darf mit Ferrizyankalium keine Blaufärbung ergeben, d. h. alles Eisen muß in Ferrichlorid übergeführt sein. Man erhitzt hierauf die Flüssigkeit und setzt ihr unter Erwärmen auf dem Wasserbade so viel mit Wasser angeriebenes reines Zinkoxyd zu, bis alles Eisen als Ferrihydroxyd ausgefällt ist. Dann wird filtriert, das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert und zur Trockne eingedampft.

Zu diesem Zwecke bringt man die Zinkchloridlösung in eine Porzellanschale, erhitzt diese im Sandbade und rührt die Lösung mit einem Porzellanspatel um.

Man kann anfänglich rasch eindampfen, sobald die Masse aber breiartig wird, muß man das Feuer etwas mäßigen, damit die Zersetzung des Zinkchlorids in basisches Zinkchlorid nicht gewisse Grenzen überschreitet. In diesem Stadium des Eindampfens fügt man dem Zinkchloridbrei etwas reine Salzsäure zu, führt dann das Eintrocknen bei schon vorher verringerter Temperatur zu Ende und füllt das schließlich resultierende weiße Salz, das sehr hygroskopisch ist, noch heiß in die zuvor erwärmten Gefäße.

Sollte das Salz nicht weiß, sondern grau ausgefallen sein, was in der Regel auf Verunreinigung durch organische Substanzen (Staub, Filtrierpapierfasern usw.) zurückzuführen ist, so löst man es in einer Mischung von 1 T. Salpetersäure und 3 T. Salzsäure und bringt es wieder zur Trockne. Will man sich zum genaueren Abwägen konzentrierte Zinkchloridlösungen vorrätig halten, so braucht man die Salzlösung nicht bis zur Trockne abzdampfen, sondern nur bis zu einem bestimmten spez. Gewicht, aus dem sich der Gehalt ergibt.

**Eigenschaften.** Zinkchlorid bildet weiße, geruchlose, sauer reagierende Massen oder ein solches Pulver oder solche Stäbchen. Der Geschmack (man hüte sich, unvorsichtig zu schmecken!) ist ätzend, salzig, ekelhaft, metallisch. Aus der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit an und zerfließt zu einer entweder klaren oder durch Zinkoxydchlorid getrübten Flüssigkeit. Bei 262° C schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer grauweißen Masse erstarrt. Beim Erhitzen bis zum Glühen stößt es dicke weiße Dämpfe aus, und eine in der Hitze gelbe Masse, aus Zinkoxyd und Zinkchlorid bestehend, bleibt zurück, während der größte Teil Zinkchlorid in weißen Nadeln unzersetzt sublimiert. In Wasser, Weingeist und Äther ist das Zinkchlorid leicht löslich. Die wässrige Lösung reagiert wegen hydrolytischer Spaltung sauer. Die Lösungen sind infolge eines Rückstandes von Zinkoxydchlorid meist etwas trübe. Der Lösungsvorgang in Wasser ist ähnlich wie derjenige von wasserfreiem Magnesiumchlorid mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbunden. Die entstehende sauer reagierende Flüssigkeit verwandelt Zellulose in eine stärkeähnliche, durch Jod färbbare Masse, weshalb Chlorzinkjodlösung zum mikroskopischen Nachweis der Zellmembranen dient. Auch das Imprägnieren von Balken und Holzschwellen mit Chlorzinklösung beruht auf diesem Quellungsvorgang des Holzstoffes, der beim Eintrocknen einen luftundurchlässigen Überzug auf den Fasern gibt, wodurch diese vor den Atmosphärien geschützt werden.

Aus der wässerigen sirupdicken Lösung scheidet sich das Chlorzink, namentlich nach Zusatz von etwas Salzsäure, in kleinen, sehr leicht zerfließlichen, oktaedrischen Kristallen ( $ZnCl_2 + H_2O$ ) ab. Mit Zinkoxyd bildet es basische Zinkchloride. Gibt man zu gelöstem Zinkchlorid Ammoniakflüssigkeit, so fällt zunächst, ebenso wie mit Laugen, kleisterartig gequollenes Zink-

hydroxyd aus; ein Überschuß von Ammoniak löst es wieder auf unter Bildung von Zinkammoniakchlorid  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , in dem das Zinkatom mit den Ammoniakmolekeln in derselben Weise zu Komplexen vereinigt ist wie in den Hydraten mit Wasser.

Mit Ammoniumchlorid bildet Zinkchlorid Zinksalmiak, Ammoniumzinkchlorid,  $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , das in sechsseitigen Prismen kristallisiert und durch seine Eigenschaft, Kupferoxyd und Eisenoxyd aufzulösen, nicht nur beim Reinigen kupferner und eiserner Gefäße, sondern auch beim Verzinnen kupferner Gefäße verwendet wird. Das spez. Gewicht wässriger Chlorzinklösungen beträgt nach Kremers bei 19,5°

Proz. $\text{ZnCl}_2$ :	5	10	15	20	25	30	40	50
Spez. Gew.:	1,045	1,091	1,137	1,186	1,238	1,291	1,420	1,566

**Prüfung.** Diese erstreckt sich auf Zinkoxychlorid, fremde Metallsalze, wie Kadmium-, Eisen-, Mangan-, Kupfer-, Bleisalze, sowie Sulfate und Chloride der Alkalien und Erdalkalien.

Die mit ausgekochtem kohlensäurefreien Wasser bereitete Lösung 1 + 1 muß klar sein. Eine solche Lösung bleibt auch in einer geschlossenen Glasstöpselflasche lange Zeit klar. Ist Zinkoxychlorid mehr als in Spuren zugegen, so ist die Lösung trübe. Beim Verdünnen mit Wasser wird Oxychlorid gefällt, die vorher klare Lösung trübt sich also; diese Bildung eines basischen Niederschlags wird noch durch die Hydrolyse des Zinkchlorides, die bei der Verdünnung zunimmt, in der Lösung befördert. Deshalb trüben sich auch Verdünnungen, die in der Siedehitze hergestellt werden.

Fremde Metallsalze können sich schon beim Übersättigen mit Ammoniak zu erkennen geben, Eisen als rotbraunes Hydroxyd oder ebensolche Färbung, Tonerde als weißes Hydroxyd und Kupfer durch die blaue Färbung der Lösung. Natriumsulfidlösung soll in ammoniakalischer Lösung keine bräunliche Färbung entstehen lassen. Hierbei fällt weißes Zinksulfid aus. Nimmt man zur Fällung wie vorgeschrieben nur 1 Tropfen Natriumsulfidlösung, so kann man an dem geringen weißen Niederschlage eine schwach bräunliche Färbung leicht erkennen, besonders da die Sulfide der übrigen Schwermetalle mit Ausnahme von Eisen geringer löslich sind als Zinksulfid und daher eher ausfallen. Bei Überschuß von Natriumsulfidlösung fällt so viel Zinksulfid aus, daß eine Färbung leicht verdeckt wird. Dann soll Natriumsulfidlösung auch nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure keine andere als eine rein weiße Färbung zeigen. (Kadmium und Arsen trüben oder färben gelb, Kupfer und Blei schwarz oder braun.)

**Aufbewahrung.** Man bewahre das Zinkchlorid in kleinen Flaschen unter Korkverschluß mit Paraffindichtung vorsichtig auf. Es ist zweckmäßig, Zinkchlorid als grobes Pulver und in Stangenform vorrätig zu halten. Wegen der großen Hygroscopicität lassen sich kleine Mengen Zinkchlorid nur schwer genau abwägen. Es empfiehlt sich daher, Zinkchloridlösungen unter Benutzung einer konzentrierten Zinkchloridlösung 1 : 10 oder 1 : 5 darzustellen.

**Chlorzinkjodlösung** als Reagens auf Zellulose bei mikroskopischen Untersuchungen: Eine Lösung von 33 T. Chlorzink in 17 T. Wasser (spez. Gew. 1,80) versetzt man mit 3 T. Jodkalium und so viel Jod, als sich in der Mischung auflöst.  
Zincum chloratum.

**Anwendung.** In starken Konzentrationen (eventuell auch in Substanz) wird Chlorzink als Ätzmittel (in der Chirurgie und noch mehr in der Gynäkologie) gebraucht; in dünnen Lösungen (bis zu 1—2 Prozent) kann es als adstringierendes und desinfizierendes Mittel zu Spülungen, Waschungen benutzt werden. — Die Ätzungen mit Chlorzink sind stets sehr schmerzhaft.

## Zincum oxydatum — Zinforhd.

Syn.: Flores Zinci. Lana philosophica.

$\text{ZnO}$  Mol.-Gew. 81,37.

Zinkulfat . . . . .	10 Teile
Natriumcarbonat . . . . .	11 Teile
Wasser . . . . .	140 Teile.

Die filtrierte Lösung des Natriumcarbonats in 100 Teilen Wasser wird in einer Porzellanpfale zum Sieden erhitzt und allmählich unter weiterem Erhitzen und unter Umrühren mit der filtrierten Lösung des Zinkulfats in 40 Teilen Wasser versetzt. Wird von der über dem ausgeschiedenen Niederschlage befindlichen Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr gebläut, so fügt man noch etwas Natriumcarbonat hinzu und erhitzt von neuem. Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, wäscht

man ihn einige Male durch Dekantieren mit Wasser aus, bringt ihn dann auf ein leinenes Seih-  
tuch und wäscht ihn noch so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Bariumnitratlösung  
nicht mehr verändert wird. Das so erhaltene basische Zinkkarbonat wird abgepreßt, getrocknet  
und unter zeitweiligem Umrühren geglüht, bis eine Probe nach dem Erkalten sich in verdünnter  
Schwefelsäure ohne Aufbrausen löst.

Weißes oder gelblichweißes, zartes, amorphes Pulver, das beim Erhitzen gelb und beim Er-  
kalten wieder weiß wird. Zinkoxyd ist in Wasser unlöslich, in verdünnter Essigsäure leicht löslich.  
Die essigsäure Lösung gibt mit wenig Natronlauge einen weißen Niederschlag, der sich im Über-  
schusse des Fällungsmittels wieder löst.

2 g Zinkoxyd müssen sich nach dem Anschütteln mit 15 ccm Wasser in 15 ccm verdünnter  
Essigsäure klar und ohne Gasentwicklung (Kohlensäure) lösen. Die mit Ammoniakflüssigkeit im  
Überschusse versetzte essigsäure Lösung muß klar und farblos bleiben (Eisen-, Aluminium-, Kupfer-  
salze), mit 1 Tropfen Natriumsulfidlösung (fremde Metallsalze) eine rein weiße Fällung geben  
und darf durch Ammoniumoxalatlösung (Kalziumsalze) nicht verändert werden. 5 ccm der essig-  
säuren Lösung dürfen nach Zusatz von 10 ccm Ammoniakflüssigkeit und von 10 ccm Natrium-  
phosphatlösung innerhalb 10 Minuten nicht verändert werden (Magnesiumsalze). Wird eine Mi-  
schung von 2 ccm der essigsäuren Lösung (1 + 9) und 2 ccm Schwefelsäure nach dem Erkalten  
mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich zwischen den beiden Flüssigkeiten keine ge-  
färbte Zone bilden (Salpetersäure). Werden 2 g Zinkoxyd mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so darf  
das Filtrat durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht sofort verändert und durch Silber-  
nitratlösung (Salzsäure) höchstens opalisierend getrübt werden. Eine Lösung von 0,5 g Zink-  
oxyd in 5 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden  
Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

*Die Herstellungsvorschrift ist neu aufgenommen worden, die Identitätsreaktionen sind un-  
verändert geblieben, aber die Reinheitsprüfungen wurden mehrfach verbessert.*

**Geschichtliches.** Im Jahre 1735 lehret Hellst zuerst die Darstellung des Zinkoxyds durch  
Glühen des Zinkmetalls an der Luft, v. Crell 1776 seine Fällung aus dem Zinkvitriol durch ein Alkali.

**Darstellung.** Sie zerfällt in die Darstellung von basischem Zinkkarbonat durch Fällung  
und in dessen Überführung in Zinkoxyd durch Glühen. Als Ausgangsmaterial dient meist  
Zinksulfat.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Zinksulfat mit Natriumkarbonatlösung, so scheidet  
sich ein weißer, in Wasser und in einem Überschuß der Fällungsmittel nahezu unlöslicher Nieder-  
schlag von Basisch-Zinkkarbonat oder vielleicht auch nur ein Gemenge aus neutralem Zinkkar-  
bonat und Zinkhydroxyd ab. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist keine konstante,  
sie schwankt je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösungen. Meist entspricht  
sie der Formel  $2 \text{ZnCO}_3 + 3 \text{Zn(OH)}_2$ . Nimmt man die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur  
vor, so erhält man einen schleimigen Niederschlag, der sich nur schwer auswaschen läßt. Fällt  
man dagegen in der Siedehitze, so entsteht ein dichter, verhältnismäßig gut auswaschbarer  
Niederschlag. Zur Erzielung eines reinen Zinkoxydes ist es ferner nötig, reines Zinksulfat  
und reines Natriumkarbonat zu verwenden, auch muß bei der Fällung Natriumkarbonat  
stets im Überschusse vorhanden sein, damit nicht basische Zinksulfate in den Niederschlag über-  
gehen. Aus diesem Grunde wird die Zinksulfatlösung in die Natriumkarbonatlösung (nicht  
umgekehrt) eingegossen. Unter Berücksichtigung dieser Umstände verfährt man wie folgt:

Man erhitzt in einer Porzellanschale eine filtrierte Auflösung von 11 T. krist. Natrium-  
karbonat in 100 T. Wasser bis zum Sieden und fügt dieser Lösung unter weiterem Erhitzen  
und beständigem Umrühren allmählich eine filtrierte Lösung von 10 T. krist. Zinksulfat  
in 40 T. Wasser hinzu. Nach Beendigung der Fällung ist die Reaktion der überstehenden Flüssig-  
keit zu prüfen. Sie muß deutlich alkalisch sein, sonst muß noch etwas Natriumkarbonat zu-  
gegeben und von neuem erhitzt werden. Nachdem der Niederschlag gut abgesetzt ist, wäscht  
man ihn einige Male durch Dekantieren mit Wasser, schließlich in einem Spitzbeutel so lange aus,  
bis die ablaufende Flüssigkeit Bariumnitratlösung nicht mehr verändert. Dann wird das  
basische Zinkkarbonat abgepreßt, getrocknet und schließlich durch Glühen in Zinkoxyd ver-  
wandelt.

Früher geschah das Glühen des Zinkkarbonates ausschließlich im hessischen Tiegel. Da  
jedoch das Zinkkarbonat schon bei  $250^\circ$  in Zinkoxyd und Kohlensäure zerfällt, so ist es zweck-  
mäßiger, einen kurzhalsigen Glaskolben anzuwenden (Mohr). Hat man einen Ofen, der Kohlen-  
staub und Flugasche durch ein seitliches Rohr ableitet, so kann das Brennen des Präparates  
auch in einer dünnen Porzellanschale vorgenommen werden. Dann rührt man bisweilen  
mit einem Spatel um. Es werde so lange schwach geglüht, bis eine herausgenommene Probe





essigsäuren Lösung durch Natronlauge entstehende Niederschlag muß sich im Überschuße des Fällungsmittels zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit lösen (Magnesium-, Kalzium-, Eisenfalze). Eine Lösung von 0,2 g rohem Zinkoxyd in 2 ccm verdünnter Essigsäure darf nach dem Abkühlen durch 10 Tropfen Kaliumjodidlösung auch beim Reiben der inneren Wandung des Probierrohrs mit einem Glasstab keine Ausfällung von gelben Kristallen zeigen (Bleisalze). Eine Lösung von 0,1 g rohem Zinkoxyd in 5 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

*Außer dem Hinweis auf die Gewinnung ist eine Prüfung auf Arsenverbindungen neu aufgenommen worden; die Reinheitsprüfungen wurden verbessert.*

**Geschichtliches.** Das auf trockenem Wege als Nebenprodukt bei der Messingdarstellung gewonnene Zinkoxyd wird schon von Plinius mit *Cadmia* bezeichnet. Die feinere und weißere Art dieses Nebenproduktes nannte Dioskurides *Pompholyx*, die Alchimisten des Mittelalters *Lana philosophica* und wegen der Ähnlichkeit mit Schneeflocken *Nix alba*, woraus die Bezeichnung *Nihilum album* entstanden sein soll.

Das von unserem Arzneibuch aufgenommene „rohe Zinkoxyd“ ist ein auf trockenem Wege bereitetes Zinkoxyd. Das Verlangen nach einer deckenden weißen und haltbaren Anstrichfarbe an Stelle des giftigen Bleiweißes leitete schon Courtois (1780), dann Guyton de Morveau (1783), später den Engländer Atkinson (1796) und Molerat (1808) auf die Verwendung des auf trockenem Wege dargestellten Zinkoxyds zu Deckfarben. Die Fabrikation im großen durch Courtois und Rouquette (1842) blieb jedoch ohne Erfolg, und erst dem Maler Leclair in Paris (1844) gelang es, nach jahrelangen Versuchen, das Zinkoxyd im großen darzustellen und als Ersatz von Bleiweiß in den Handel zu bringen.

**Darstellung.** Man erhitzte früher Zinkmetall in Muffeln oder Retorten aus Glashafenmasse, die galeerenartig in einem Flammenofen lagen und den Retorten der Leuchtgasfabriken ähnlich waren, bis zum Weißglühen. Der aus den Retorten austretende Zinkdampf wurde durch einen etwa 300° heißen Luftstrom verbrannt und der gebildete Zinkoxydstaub in die Kondensationskammern übergeführt. Heute wird das Zinkoxyd meist direkt aus Zinkerzen (Zinkblende) durch Destillation der gerösteten Erze über Koks dargestellt. Hierbei wird zunächst metallisches Zink gebildet, das überdestilliert und zu Zinkoxyd verbrennt. Das in den Kondensationskammern aufgefangene Zinkoxyd braucht weder geschlämmt noch gemahlen zu werden. Ein den Anforderungen des Arzneibuches entsprechendes rohes Zinkoxyd kann auch durch Verbrennen von elektrolytisch gewonnenem Zink hergestellt werden.

**Eigenschaften.** Diese stimmen mit denjenigen des auf nassem Wege gewonnenen Zinkoxyds überein. Das rohe oder sogenannte käufliche Zinkoxyd muß weiß sein und darf keine in Wasser löslichen und nur geringe in verdünnter Essigsäure unlösliche Bestandteile enthalten.

**Prüfung.** Sie lehnt sich an die des reinen Zinkoxyds an, doch sind die Anforderungen weniger strengere.

Eine schwache Kohlensäureentwicklung beim Übergießen mit Essigsäure macht das rohe Zinkoxyd noch nicht unbrauchbar. — Als in Essigsäure unlöslicher Rückstand würden hier neben Kalziumsulfat und Bariumsulfat noch Bleisulfat und metallisches Zink in Betracht kommen. In der essigsäuren Lösung entsteht durch Natronlauge ein weißer Niederschlag von Zinkhydroxyd, der im Überschuß von Natronlauge klar löslich sein muß. Ungelöst würde z. B. Magnesiumoxyd bleiben. Eisen würde als bräunliche Flocken abgeschieden werden.

Falls die essigsäure Lösung mit Kaliumjodid Gelbfärbung oder gelben Niederschlag gibt, ist Blei zugegen.

Neu aufgenommen wurde eine Prüfung auf Arsenverbindungen, die aber wesentlich milder ist als diejenige des reinen Zinkoxyds. Es wird etwa 5mal mehr Arsen zugelassen, d. h. in 1 g rohem Zinkoxyd etwa 0,25 mg  $As_2O_3 = 0,025$  Prozent.

**Aufbewahrung.** Da Zinkweiß etwas Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, so ist es zweckmäßig, es in verstopften Glasflaschen mit nicht zu enger Öffnung aufzubewahren.

**Anwendung.** Wenn der Arzt zum innerlichen Gebrauch Flores Zinci oder Zincum oxydatum verordnet, so ist stets das reine, auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd zu dispensieren, auch zu äußerlichen Mitteln ist es zu verwenden, wenn der Arzt Zincum oxydatum, nicht aber Flores Zinci oder Zincum oxydatum venale oder crudum vorschreibt. Diese sich aus dem Wortlaute des Arzneibuches ergebende Vorschrift steht im Gegensatz zu der vielfach üblichen Anschauung, daß zu allen äußerlich anzuwendenden Arzneimitteln stets Zincum oxydatum crudum genommen werden sollte. Wenn auch das rohe Zinkoxyd so rein ist, daß unerfreuliche Zwischenfälle bei seiner Verwendung kaum eintreten dürften, so ist doch zu beachten, daß, obwohl die angedeuteten Meinungsverschiedenheiten bei den Apothekern schon seit langem bestehen, auch diese Ausgabe des Arzneibuches keinerlei Anweisung

enthält, derzufolge die Verwendung des rohen Zinkoxyds für äußerliche Mittel in allen Fällen vorgeschrieben wäre.

Zinkoxyd wird außer zur Bereitung von Salben und Pasten sehr viel als adstringierendes Streupulver bei Wundsein der Haut, Ekzem usw. auch bei Geschwüren gebraucht.

## Zincum sulfuricum — Zinksulfat.

Syn.: Weißer Vitriol.



Farblose, an trockener Luft verwitternde Kristalle von scharfem Geschmacke, die sich in etwa 0,8 Teilen Wasser lösen, dagegen in Weingeist fast unlöslich sind.

Die wässrige Lösung (1 + 9) rötet Lackmuspapier und gibt mit Bariumnitratlösung einen weißen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag, mit wenig Natronlauge einen weißen Niederschlag, der sich im Überschusse des Fällungsmittels wieder löst. In dieser Lösung wird durch Natriumsulfidlösung ein weißer Niederschlag erzeugt.

0,5 g Zinksulfat müssen sich in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit klar lösen (Blei-, Aluminium-, Eisensalze). Diese Lösung muß mit 1 Tropfen Natriumsulfidlösung eine rein weiße Fällung geben, die auch beim Übersättigen mit verdünnter Essigsäure keine andere Färbung zeigen darf (fremde Schwermetallsalze). Beim Erwärmen von 1 g Zinksulfat mit 5 ccm Natronlauge darf sich kein Ammoniak entwickeln (Ammoniumsalze). Wird eine Mischung von 2 ccm wässriger Zinksulfatlösung (1 + 9) und 2 ccm Schwefelsäure nach dem Erkalten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich zwischen den beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone bilden (Salpetersäure). Die wässrige Lösung (1 + 9) darf durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden (Salzsäure). Wird 1 g zerriebenes Zinksulfat mit 5 ccm Weingeist geschüttelt, so darf die nach 10 Minuten abfiltrierte Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit 5 ccm Wasser Lackmuspapier nicht röten (freie Schwefelsäure). Ein Gemisch von 1 g Zinksulfat und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arzenverbindungen).

### Vorsichtig aufzubewahren.

*Neu ist die Aufnahme einer Prüfung auf Arsenverbindungen; außerdem sind einige Reinheitsprüfungen geändert worden. Die Maximaldosen sind fortgefallen.*

**Geschichtliches.** Zinkvitriol war schon im 14. Jahrhundert bekannt. Seit dem 16. Jahrhundert wird er zu Goslar im Harz aus den Zinkerzen des Rammelsberges dargestellt. Theophrastus Paracelsus lehrte in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts den käuflichen Zinkvitriol durch Digestion mit gekörntem Zink zu reinigen. Erst 1735 entdeckte Brandt in Schweden die Darstellung des Zinkvitriols durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure.

Die **Darstellung** des reinen Zinkvitriols in der Praxis geschieht immer aus Zinkmetall durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure. Dazu ist weder reines Zinkmetall noch eine reine Schwefelsäure erforderlich. Gewöhnliche Begleiter des Zinks sind Eisen, Kupfer, Blei, Kadmium, denen sich häufig Mangan, Zinn, Arsen, Kohlenstoff, Schwefel, seltener Antimon, Nickel und Kobalt anschließen. Kupfer, Blei, Kadmium, Zinn, Antimon bleiben ungelöst, wenn das Zink im Überschusse vorhanden ist, oder sie werden aus ihrer Lösung durch Zink abgeschieden. Arsen und Antimon entweichen dabei zum Teil als Wasserstoffverbindungen, zum Teil werden sie in ihrer elementaren Form abgeschieden. Kohlenstoff und Schwefel entweichen gleichfalls als Wasserstoffverbindungen (Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff). Nur Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt werden mit dem Zink zugleich gelöst. Da das Eisen als Ferrosulfat vorhanden ist, so muß es vor seiner Abscheidung zu Ferrisalz oxydiert werden. Unter Berücksichtigung des Angeführten ist daher wie folgt zu verfahren:

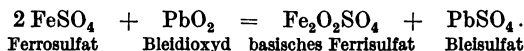
Man verdünnt in einer Porzellanschale 5 T. rohe Schwefelsäure mit der 5—6fachen Menge Wasser, setzt hierzu  $3\frac{1}{2}$ —4 T. Zink (am besten Zinkschnitzel) und läßt das Ganze, wegen der Möglichkeit des Entweichens von Arsenwasserstoff im Freien oder unter dem Abzug und, wenn die erste heftige Einwirkung nachgelassen hat, in der Wärme so lange stehen, bis eine Gasentwicklung nicht mehr wahrgenommen wird. Die Flüssigkeit wird dann filtriert, das im Überschusse vorhandene Zink mit destilliertem Wasser gewaschen und das Filter ausgesüßt. Die Flüssigkeit enthält außer Zinksulfat in der Regel noch etwas Ferrosulfat gelöst, gibt daher mit rotem Blutlaugensalze eine grünliche bis bläuliche Färbung. Die übrigen verunreinigenden Metalle (Blei, Kupfer, Kadmium, Arsen) sind in Gestalt eines schwarzen, schlammigen Rückstandes ungelöst geblieben, Arsen zum Teil auch als Arsenwasserstoff entwichen.

Um das verunreinigende Ferrosulfat in Ferrisalz überzuführen und als solches abzuschneiden, kann man verschiedene Verfahren einschlagen:

a) Man sättigt die vorher erhaltene Lösung mit Chlor und läßt sie 24 Stunden lang gut verstopft stehen. Nach dieser Zeit ist, wenn noch deutlicher Chlorgeruch der Flüssigkeit wahrzunehmen ist, alles Ferrosalz mit Sicherheit in Ferrisalz übergeführt. Man erhitzt hierauf die Lösung in einer Porzellanschale und setzt so lange eine Anreibung von reinem<sup>1)</sup> Zinkoxyd mit Wasser hinzu, bis alles Eisen als Ferrihydroxyd ausgefällt ist. Hierauf filtriert man ab. Da das Filtrat etwas basisches Zinksulfat enthält, so wird es mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch Eindampfen konzentriert. Durch Umrühren der Lösung während des Erhaltens erhält man kleine Kristalle. Sie werden zum Abtropfen auf einen Trichter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und so oft umkristallisiert, bis sie chlorfrei sind, dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

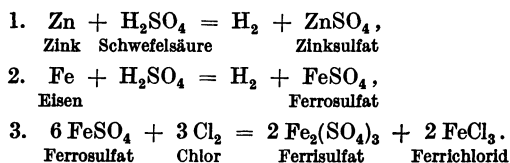
Da die Ausbeute an reinem Salz wegen der Schwierigkeit der Entfernung des Chlors nicht gut ist, so kann man zur Entfernung des Eisens folgenden Weg einschlagen:

b) Die von dem metallischen Zink abfiltrierte Zinksulfatlösung wird mit einer Anreibung von Bleidioxyd und Wasser so lange versetzt, bis sich das Filtrat als eisenfrei erweist. Ferrosulfat und Bleidioxyd geben hierbei Bleisulfat und basisches Ferrisulfat, die beide unlöslich sind:



Man läßt einige Zeit absetzen, filtriert ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und bringt es durch Eindampfen zur Kristallisation.

c) Man kann auch die mit Schwefelsäure angesäuerte und auf 40—50° erwärmte Zinksulfatlösung mit so viel Wasserstoffsperoxyd (oder Bariumsuperoxyd) versetzen, bis eine Probe mit Ferrizyankalium keine grüne oder blaue Färbung mehr gibt, also frei von Ferrosalz ist. Dann scheidet man das Eisen durch Digestion mit Zinkoxyd ab und konzentriert das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat bis zum Kristallisationspunkte:



Die Mutterlaugen stumpft man mit käuflichem Zinkoxyd ab und bereitet aus ihnen rohen Zinkvitriol, oder man verarbeitet sie auf reines Zinkoxyd.

**Eigenschaften.** Reines kristallisiertes Zinksulfat bildet farblose, gerade, rhombische Prismen oder aus der gestörten Kristallisation kleine Nadeln von scharfem, ekelhaften, metallisch-salzigem Geschmacke, die an der Luft oberflächlich verwittern und in der Wärme in ihrem Kristallwasser schmelzen. Die Kristalle lösen sich in etwa 0,8 T. Wasser von 20° und in weniger als 0,4 T. heißem Wasser, indem sie zugleich in ihrem Kristallwasser schmelzen. Sie enthalten 7 Mol Kristallwasser. Beim Trocknen des Salzes bei 100° entweichen nur 6 Mol des Kristallwassers, während das 7. Mol erst oberhalb 200° entweicht unter teilweiser Zersetzung des Zinksulfats. In der Glühhitze wird das Zinksulfat vollständig zersetzt, indem Schwefelsäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff entweichen, während Zinkoxyd zurückbleibt.

Werden die Lösungen des Salzes in der Wärme zur Kristallisation gebracht, so schießt es in schiefen, rhombischen Prismen mit weniger (2 bzw. 5 und 6 Mol) Kristallwasser an. Mit den Alkalisulfaten geht das Zinksulfat verschiedene kristallisationsfähige Verbindungen ein. Diese bilden sich, wenn die neutrale Zinksulfatlösung mit einer unzureichenden Menge Alkali gefällt wird. Die Kristalle des Zinksulfats und Magnesiumsulfats mit gleichem Kristallwassergehalt sind isomorph, unterscheiden sich aber schon durch ihr Verhalten gegen Lackmuspapier. Zink ist im Gegensatz zu Magnesium eine so schwache Base, daß alle ihre Salze hydrolytisch gespalten sind und sauer reagieren. Von Ätzalkalien wird das Zink-Ion  $\text{Zn}^{++}$  zuerst als Hydroxyd gefällt, im Überschuß aber wieder gelöst als Alkalizinkat  $\text{KHZnO}_2$  bez.  $\text{K}_2\text{ZnO}_2$ . Beim Glühen mit Kobaltnitrat nimmt es eine schöne grüne Färbung an (Rinmanns Grün). Natriumsulfid fällt in alkalischer Lösung weißes Zinksulfid.

<sup>1)</sup> Anstatt reines Zinkoxyd zu benutzen, kann man auch aus dem fünfzehnten Teil der Zinksulfatlösung durch Erhitzen mit Sodalösung (etwas eisenhaltiges) basisches Zinkcarbonat ausfällen und den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag zur Fällung des Eisens verwenden.

**Prüfung.** Die Prüfung erstreckt sich auf den Nachweis von fremden Metallsalzen, von Ammoniumsalzen, Nitraten, Chloriden, freier Schwefelsäure und Arsenverbindungen. Zu den Prüfungen ist folgendes zu bemerken:

Von fremden Metallsalzen würde sich beim Übersättigen der wässrigen Lösung mit Ammoniak Blei und Aluminium als weißes Hydroxyd, Eisen als rostbraunes Hydroxyd, Kupfer als blaues Kupferammoniak-Kation —  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  zu erkennen geben. Schärfer ist die Prüfung mit Natriumsulfidlösung. Setzt man diese zu einer ammoniakalischen Lösung von Zinksulfat, so fällt weißes Zinksulfid aus. Nimmt man zur Fällung wie vorgeschrieben nur 1 Tropfen Natriumsulfidlösung, so kann man an dem geringen weißen Niederschlage eine schwach bräunliche Färbung leicht erkennen, besonders da die Sulfide der übrigen Schwermetalle mit Ausnahme von Eisen geringer löslich sind als Zinksulfid und daher eher ausfallen. Bei Überschuß von Natriumsulfidlösung fällt so viel Zinksulfid aus, daß eine Färbung leicht verdeckt wird. Auch in essigsaurer Lösung darf Natriumsulfidlösung keine andere als eine rein weiße Färbung zeigen (Kadmium und Arsen trüben oder färben gelb, Kupfer und Blei schwarz oder braun). Es ist auch eine Verunreinigung des Zinksulfats mit Selen beobachtet worden, und zwar konnte das Selen nicht bei der Prüfung auf Arsen erkannt werden, da es als Selenat vorlag (Meyer, Pharm. Ztg. 1927). Über den Nachweis von Selen in Zinksulfat siehe die diesbezüglichen Angaben unter Natrium sulfuricum.

Auf freie Schwefelsäure prüft man einen Auszug des Salzes mit Weingeist, weil dieses darin fast unlöslich ist. Das alkoholische Filtrat wird mit Wasser verdünnt, weil nur in wässriger Lösung Dissoziation und so die Wirkung der  $\text{H}^+$ -Ionen auf Lackmus auftritt.

Neu aufgenommen wurde eine Prüfung auf Arsenverbindungen, die in üblicher Weise mit Natriumhypophosphitlösung ausgeführt wird.

**Anwendung.** Zinksulfat wird innerlich, auch als Brechmittel nicht mehr benutzt. — Äußerlich ist es (in Lösung) das am meisten benutzte Adstringens: bei Affektionen des Bindehautsackes, im chronischen Stadium der Gonorrhöe usw. — Auch in Salbenform wird Zinksulfat, meist mit anderen Adstringenzen, verordnet.

# Anlagen.

Über allgemeine Bemerkungen zu den Anlagen des Arzneibuches siehe auch Band I, S. 25—57.

Anlage I.	Verzeichnis der Atomgewichte der Elemente, die für das Arzneibuch in Betracht kommen . . . . .	772
„ II.	Verzeichnis der Reagenzien, die zur Prüfung der Arzneimittel erforderlich sind	772
„ III.	Verzeichnis der volumetrischen Lösungen und Indikatoren, die zur Prüfung der Arzneimittel erforderlich sind . . . . .	807
	Indikatoren . . . . .	816
„ IV.	Verzeichnis von Reagenzien und volumetrischen Lösungen für ärztliche Untersuchungen . . . . .	822
	Zusammenstellung der für das Apothekenlaboratorium erforderlichen Geräte	833
„ V.	Übersicht über die zwischen 10° und 25° eintretenden Veränderungen der Dichten	837
„ VI.	Übersicht über die Dichten bei 15°, bezogen auf die Dichte des Wassers bei 15° als Einheit (= spezifisches Gewicht des D. A. B. 5) . . . . .	841
„ VII.	Übersicht über die Veränderungen des Siedepunktes einiger Arzneimittel bei Änderungen des Luftdruckes zwischen 800 und 650 mm. . . . .	842
„ VIII.	Tabelle A, enthaltend die größten Gaben (Maximaldosen) einiger Arzneimittel für den erwachsenen Menschen . . . . .	842
„ IX.	Tabelle B, enthaltend die gewöhnlich Gifte genannten Arzneimittel, die unter Verschuß und sehr vorsichtig aufzubewahren sind . . . . .	845
„ X.	Tabelle C, enthaltend diejenigen Arzneimittel, die von den übrigen getrennt und vorsichtig aufzubewahren sind . . . . .	845
	Zusammenstellung weiterer Vorschriften für die Aufbewahrung und Abgabe einiger Arzneimittel . . . . .	846
„ XI.	Verzeichnis der neben den amtlichen sonst noch gebräuchlichen Namen einiger Arzneimittel . . . . .	849
„ XII.	Nachtrag, Verzeichnis von Abkürzungen, Inhaltsverzeichnis (mit dem Sachverzeichnis des Kommentars vereinigt), Berichtigungen. . . . .	864

Anlage I.

**Verzeichnis der Atomgewichte der Elemente, die für das Arzneibuch  
in Betracht kommen.**

Aluminium . . . . .	Al	26,97	Lithium . . . . .	Li	6,94
Antimon . . . . .	Sb	121,8	Magnesium . . . . .	Mg	24,32
Arsen . . . . .	As	74,96	Mangan . . . . .	Mn	54,93
Barium . . . . .	Ba	137,4	Molybdän . . . . .	Mo	96,0
Blei . . . . .	Pb	207,2	Natrium . . . . .	Na	23,00
Bor . . . . .	B	10,82	Phosphor . . . . .	P	31,04
Brom . . . . .	Br	79,92	Quecksilber . . . . .	Hg	200,6
Chlor . . . . .	Cl	35,46	Sauerstoff . . . . .	O	16,000
Chrom . . . . .	Cr	52,01	Schwefel . . . . .	S	32,07
Eisen . . . . .	Fe	55,84	Silber . . . . .	Ag	107,88
Jod . . . . .	J	126,92	Silizium . . . . .	Si	28,06
Kalium . . . . .	K	39,10	Stickstoff . . . . .	N	14,008
Kalzium . . . . .	Ca	40,07	Vanadium . . . . .	V	51,0
Kobalt . . . . .	Co	58,97	Wasserstoff . . . . .	H	1,008
Kohlenstoff . . . . .	C	12,00	Wismut . . . . .	Bi	209,0
Kupfer . . . . .	Cu	63,57	Zink . . . . .	Zn	65,37

Anlage II.

**Verzeichnis der Reagenzien, die zur Prüfung der Arzneimittel  
erforderlich sind.**

Soweit die Reagenzien im Arzneibuch als Arzneimittel beschrieben sind, sind sie durch einen Stern (\*) gekennzeichnet und müssen den dort gestellten Anforderungen entsprechen. Die übrigen Reagenzien, für die keine besonderen Vorschriften gegeben sind, müssen rein sein.

**\*Alkohol, absoluter.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches von der Dichte 0,791 bis 0,792 bei 20° besitzt einen Siedepunkt von 78° bis 79° und weist einen Gehalt von 99,66 bis 99,46 Volumprozent oder 99,44 bis 99,11 Gewichtsprozent Alkohol auf; absoluter Alkohol dient als Lösungsmittel, z. B. bei der Prüfung von Oleum Thymi, Oleum Valerianae.

**Alkohol 96 Volumprozent. Dichte 0,808.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Dieses Reagens findet Verwendung bei der Prüfung von Argentum proteinicum, um lösliche Silbersalze herauszulösen.

**Alkohol 90 Volumprozent. Dichte 0,829.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

90prozentiger Alkohol wird bei der Prüfung der ätherischen Öle verwendet, z. B. bei Oleum Anisi, Oleum Calami, Oleum Carvi. Nach eingehenden Untersuchungen ist es nötig, daß die Konzentration dieses als auch des 70prozentigen Alkohols genau eingehalten wird, um für ein einwandfreies Ergebnis der Untersuchung eine Gewähr zu erhalten. Es ist daher zweckmäßig, die Dichte auf 4 Dezimalen einzustellen.  $d_{15^{\circ}/15^{\circ}} = 0,8343$ ,  $d_{20^{\circ}/20^{\circ}} = 0,8299$ .

**Alkohol 70 Volumprozent. Dichte 0,886.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Auch der Alkohol von 70 Volumprozent dient zur Prüfung ätherischer Öle.  $d_{15^{\circ}/15^{\circ}} = 0,8904$ ,  $d_{20^{\circ}/20^{\circ}} = 0,8863$ .

**\*Ammoniakflüssigkeit.**

*Unverändert.*

Enthält 10 Prozent  $\text{NH}_3$ . Ammoniakflüssigkeit ist ein sehr häufig gebrauchtes Reagens. Sie neutralisiert Säuren, fällt Eisen- und Tonerdeverbindungen und setzt viele Alkaloide in Freiheit (vgl. Opium II, S. 231). Man verwende nur ein völlig chlorfreies Präparat und achte darauf, daß die Ammoniakflüssigkeit des Reagenzienschrankes immer auch die richtige Dichte bzw. den richtigen Ammoniakgehalt besitzt. Durch das öftere Öffnen des Reagensstandgefäßes oder auch durch das Stehenlassen der offenen Flasche, wie das beim Arbeiten zuweilen unvermeidlich ist, verliert die Ammoniakflüssigkeit leicht ihren richtigen Gehalt, und die falsche Stärke der Ammoniakflüssigkeit kann dann zu falschen Schlüssen verleiten (z. B. bei der Prüfung der Chinasalze auf Nebenalkaloide, vgl. Chin. sulfuric.).

**\*Ammoniumchlorid.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches, s. Ammoniumchloridlösung.

**Ammoniumchloridlösung.**

1 Teil \*Ammoniumchlorid ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert.*

Ammonium chloratum  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Mol.-Gew. 53,50. Das Präparat des Arzneibuches (s. Bd. I, S. 238) ist von genügender Reinheit; die Lösung hält sich gut. Durch Verdunsten der Lösung überziehen sich Stopfen und Hals des Standgefäßes sehr bald mit einer Salzsäure, die beim Ausgießen der Lösung leicht abfällt. Durch Überziehen von Hals und Stopfen mit einer dünnen Vaselineöl-Schicht läßt sich dies wohl vermeiden, besser dürfte es aber sein, der Verdunstung dadurch vorzubeugen, daß man eine Glaskappe oder eine weiße Porzellansalbenkruke überstülpt. Das Reagens löst Magnesiumhydroxyd, bzw. verhindert die Fällung von Magnesiumsalzen durch Ammoniak, nicht aber durch Phosphate.

**\*Ammoniumkarbonat.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches dient bei der Prüfung von Wismutsalzen dazu, das Bi-Jon quantitativ auszufällen. Über die chemische Zusammensetzung des Ammoniumkarbonats vgl. Bd. I, S. 236.

**Ammoniumkarbonatlösung.**

1 Teil \*Ammoniumkarbonat ist in einer Mischung von 4 Teilen Wasser und 1 Teil \*Ammoniakflüssigkeit zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Die mit Ammoniak versetzte Lösung des Ammoniumcarbonates des D. A. B. 6 enthält nicht Ammoniumbikarbonat und Ammoniumkarbaminat, sondern neutrales Ammoniumkarbonat  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Das Reagens fällt Kalziumionen quantitativ aus und wird bei der Untersuchung von Liquor Calcii chlorati verwendet. Die im D. A. B. 5 noch aufgenommen gewesene gesättigte Ammoniumkarbonatlösung ist in Wegfall gekommen.

**Ammoniummolybdatlösung.**

15 g Ammoniummolybdat werden unter Erwärmen in 65 ccm Wasser gelöst. Sodann fügt man 40 g Ammoniumnitrat hinzu, löst unter Umschwenken und gießt die Lösung sofort in 135 ccm \*Salpetersäure. Die Mischung bleibt 24 Stunden lang stehen und wird sodann filtriert.

Ammoniummolybdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Ammoniumnitrat  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Bei dem Eingießen der Ammoniummolybdatlösung in die Salpetersäure wird anfänglich weiße Molybdänsäure gefällt, die sich aber in der Salpetersäure wieder zu einer klaren Flüssigkeit löst. Durch den Zusatz von Ammoniumnitrat wird die Empfindlichkeit des Reagenzes erheblich gesteigert. Ammoniummolybdatlösung läßt das D. A. B. 6 bei der Prüfung von Barium sulfuricum, Borax, Calcium glycerinophosphoricum auf Phosphorsäure verwenden.

**Ammoniumoxalatlösung.**

1 Teil neutrales Ammoniumoxalat ist in 24 Teilen Wasser zu lösen.

Neutrales Ammoniumoxalat  $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ .

*Unverändert.*

Das neutrale Ammoniumoxalat, durch Sättigung von Ammoniakflüssigkeit mit Oxalsäure und Abdampfen der Lösung dargestellt, bildet glänzend rhombische Prismen und löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Beim Erhitzen verwandelt es sich in Oxamid,  $C_2O_2(NH_2)_2$ , das weiter in  $(CN)_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $NH_3$  zerfällt. Die Ammoniumoxalatlösung entwickelt auf Zusatz von Natronlauge Ammoniak und fällt aus Kalziumsalzlösung in ammoniakalischer, neutraler oder essigsaurer Lösung quantitativ weißes Kalziumoxalat, das in Salzsäure löslich ist. Nur das reinste Präparat ist als Reagens zu verwenden. Es darf 1. beim Glühen im Platintiegel keinen Rückstand hinterlassen; 2. am Platindraht in die farblose Flamme gebracht, diese nur vorübergehend gelb, nicht violett färben (Kalium); es muß 3. frei sein von Schwefelsäure und Metallen. Die wässrige Lösung darf daher, zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure angesäuert, durch Bariumnitratlösung selbst nach 12stündigem Stehen nicht getrübt werden. Die wässrige Lösung darf durch Natriumsulfidlösung weder in schwach essigsaurer noch in alkalischer Lösung verändert werden und soll gegen Lackmus neutral reagieren. Man bereite die Lösung mit kaltem destillem Wasser und filtriere sie nach kurzer Zeit des Absetzens.

**Amylalkohol.**

Dichte 0,810. Siedepunkt  $129^\circ$  bis  $131^\circ$ .

Gärungsamylalkohol  $C_5H_{11}OH$ .

*Unverändert.*

Der im Fuselöl vorkommende sog. Gärungsamylalkohol ist eine farblose, vollkommen flüchtige Flüssigkeit von unangenehm, zum Husten reizendem Geruch. Er besteht hauptsächlich aus inaktivem Isobutylkarbinol,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Den Anforderungen des Arzneibuches genügen nur die reinsten Präparate, die sich mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt nur gelblich färben. Da der Amylalkohol lediglich bei der Ausführung der Halphenschen Reaktion zum Nachweis von Baumwollsamöl in Oleum Arachidis und Oleum Sesami benutzt wird, so genügen hierfür farblose Handelsorten, evtl. ein durch Destillation gereinigtes Präparat. — 10 g müssen sich im Wasserbade vollkommen verflüchtigen lassen.

**\*Äther.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches ist von genügender Reinheit (s. Bd. I, S. 192). Bei einer Dichte von 0,713 ist es praktisch frei von Alkohol und Wasser. Äther, der längere Zeit in dem halbgefüllten Standgefäß gestanden und vor dem Zutritt von Licht und Luft nicht geschützt aufbewahrt worden ist, muß vor dem Gebrauch stets auf Säurefreiheit und Abwesenheit von Peroxyden geprüft werden. Besonders ist hierauf bei der Gehaltsbestimmung des Opiums zu achten, da sonst leicht Unterwerte durch Bildung von wasserlöslichem Morphinsalz gebildet werden. Um stets wasserfreien Äther zur Hand zu haben, bewahrt man einen kleinen Vorrat über scharf geglühtem Kaliumkarbonat auf und filtriert im Bedarfsfalle die notwendigen Mengen durch ein bei  $100^\circ$  getrocknetes und über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrtes Filter ab. Völlig wasserfreien und säurefreien Äther erhält man durch Destillation über metallischem Natrium. Peroxydfreier Äther bleibt bei Aufbewahrung über Carbo medicinalis plv. oder über Eisenpulver peroxydfrei. Peroxydhaltiger Äther wird durch Schütteln mit den genannten Stoffen nicht sofort sondern erst bei längerer Aufbewahrung von den Peroxyden befreit. Rascher wirkt Schütteln mit Ferrosulfatlösung bei Gegenwart von Säure. Die Verwendung peroxydhaltigen Äthers zu Fettextraktionen ist wegen der Möglichkeit von Explosionen gefährlich. Äther ist ein Lösungsmittel für Fette, Harze, freie Alkaloide (nicht deren Salze), Jod, Brom. Äther findet als Reagens Verwendung als Lösungsmittel, ferner zum Ausschütteln von Alkaloiden bei Alkaloidbestimmungen.

**\*Ätherweingeist.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuchs. Es dient als Lösungsmittel; z. B. soll Glyzerin in jedem Verhältnis in Ätherweingeist löslich sein.



**\*Azeton.**

*Unverändert.*

Azeton — Dimethylketon  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  — ist der wichtigste Vertreter der sehr reaktionsfähigen Gruppe der Ketone. Azeton ist ein gutes Lösungsmittel für Harze. Azeton dient in Verbindung mit Pyridinbasen zum Vergällen (Denaturieren) des Branntweins, der nicht für Genußzwecke dienen soll. Es dient als Lösungsmittel bei der Identitätsprüfung von Acidum phenylchinolincarboneum (Atophan) und Adalin. Azeton findet sich im Blut und im Harn; in größeren Mengen im Harn der Diabetiker. Der Nachweis geschieht hier mit Hilfe der Reaktionen von Legal, Lieben oder Gunning (vgl. Anlage IV).

**\*Bariumchlorid.**

*Neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches dient als Reagens bei der Untersuchung von Fructus Anisi.

**Bariumnitratlösung.**

1 Teil Bariumnitrat ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Bariumnitrat  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

*Unverändert.*

Bariumnitrat wird durch Auflösen von Bariumkarbonat in Salpetersäure oder durch Zersetzen des aus Bariumsulfat und Kohle dargestellten Bariumsulfids mit Salpetersäure gewonnen. Es setzt sich nach dem Eindampfen der klar filtrierten Lösung in schweren, glänzenden, farblosen Oktaedern ab, die kein Kristallwasser enthalten und sich leicht in Wasser, besonders heißem, lösen. Technisch wird das Bariumnitrat durch Zusammenbringen von heiß gesättigten Lösungen von Chlorbarium und Natriumnitrat erhalten; das Bariumnitrat scheidet sich als kristallinisches Pulver aus, das durch Umlösen aus heißem Wasser gereinigt wird. Zur Darstellung der Lösung benutze man das Barium nitricum purissimum des Handels, da nur dieses klare Lösungen gibt. Die wässrige Lösung reagiert neutral, und sie werde, wie unter Barytwasser angegeben, auf Chlor und Alkalien geprüft. Bedarf man ein von Alkalien zuverlässig freies Präparat, so kristallisiert man das Handelspräparat mehrmals aus Wasser um. Bariumnitrat dient zur Erkennung des Sulfatrestes ( $\text{SO}_4''$ ), mit dem sich das Bariumion ( $\text{Ba}''$ ) zu in Wasser und Säuren beinahe unlöslichem Bariumsulfat umsetzt. Gegenüber dem meist zum Nachweis von  $\text{SO}_4''$  verwendeten Bariumchlorid besitzt das Bariumnitrat den großen Vorteil, daß in ein und derselben Lösung sowohl auf Chlorion als auch auf  $\text{SO}_4$ -Ion geprüft werden kann. Vergleiche hierzu z. B die Prüfung von Acidum diaethylbarbituricum Bd. I, S. 103.

**Barytwasser.**

1 Teil kristallisiertes Bariumhydroxyd ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Kristallisiertes Bariumhydroxyd  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

*Unverändert.*

Bariumhydroxyd bildet sich beim Zusammenbringen von Bariumoxyd mit Wasser. Fabrikmäßig wird es dargestellt aus dem durch Glühen von Bariumsulfat mit Kohle entstehenden Schwefelbarium dadurch, daß man die wässrige Lösung mit gewöhnlichem Kupferoxyd so lange kocht, bis eine Probe der Flüssigkeit keinen Schwefelwasserstoff abgibt oder Bleilösung nicht schwärzt. Aus der vom unlöslichen Schwefelkupfer abfiltrierten, heißen Lösung kristallisiert beim Erkalten Bariumhydroxyd in großen farblosen Blättern oder Prismen, die durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden, während das gleichzeitig gebildete Bariumsulfhydrat  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  in Lösung bleibt und auf andere Bariumsalze verarbeitet wird. Zur Darstellung des Barytwassers löse man reinsten Ätzbaryt, Barium hydricum purissimum des Handels, der frei von Chloriden, Nitraten und fremden Metallen ist, in ausgekochtem, heißem Wasser. Die filtrierte Lösung ist sorgfältig vor Luftzutritt zu bewahren, da sie aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht und sich dadurch unter Abscheidung von Bariumkarbonat trübt. Verschuß durch Natronkalkröhren verhindert den Zutritt von Kohlensäure. — Barytwasser findet Verwendung bei den Gehaltsbestimmungen von Aspidinolfilicinum oleo solutum, von Extractum und Rhizoma Filicis, um die pharmakologisch wirksamen Stoffe in wasserlösliche Salze überzuführen.

Zur Trennung der Alkalien von Magnesiumsalzen bedarf man eines Ätzbaryts, der frei von Alkalien ist. Man stelle ihn aus dem Handelspräparat durch mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Wasser dar. Die mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung

(1 + 29) werde durch Silbernitrat nicht verändert (Chlor). Die wässrige Lösung wird mit einem Überschuß von Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat hinterlasse beim Eindampfen und Glühen höchstens Spuren eines glühbeständigen Rückstandes.

**Benzidin**  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ . Schmelzpunkt  $128^\circ$ .

*Neu aufgenommen.*

Das von A. W. Hoffmann entdeckte Hydrazobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \end{array}$  geht durch Ein-

wirkung von Säuren leicht in das isomere, stark basische Benzidin über. Das Benzidin kann auch erhalten werden, wenn man Azobenzol in Salzsäure oder Schwefelsäure suspendiert und diese Mischung nach Zusatz von Jod als Katalysator mit schwefliger Säure behandelt.

In kaltem Wasser ist Benzidin nur recht wenig löslich, während die Löslichkeit in heißem Wasser bedeutend zunimmt.

Benzidin findet Verwendung als Reagens auf Phosgen im Narkosechloroform; vgl. Bd. I, S. 418.

**Benzol**  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Dichte 0,874 bis 0,884. Siedepunkt  $80^\circ$  bis  $82^\circ$ .

*Unverändert.*

Benzol entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen. Es findet sich in größeren Mengen im leichten Steinkohlenteeröl, aus dem es fast ausschließlich dargestellt wird. Reines Benzol wird durch Destillation von Benzoesäure mit Kalk gewonnen. Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die eigentümlich ätherisch riecht, bei  $81^\circ$  siedet und bei  $0^\circ$  zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt; die Kristalle schmelzen bei  $+5,8^\circ$ . Es soll völlig flüchtig sein, sich mit konzentrierter Schwefelsäure nicht stark färben oder merklich erhitzen. Mit rauchender Salpetersäure (Vorsicht!) bildet es das bittermandelartig riechende Nitrobenzol. Ein sehr reines Präparat ist Benzolum cristallisatum. Benzol mischt sich mit  $\frac{1}{2}$  T. Weingeist klar; ist zur klaren Mischung eine größere Menge Weingeist erforderlich, so liegt die Möglichkeit vor, daß es mit Benzinum Petrolei versetzt ist, das zur klaren Lösung 5 T. Weingeist erfordert. Benzol löst Jod mit violetter Farbe (Benzin mit himbeerroter Farbe), Brom, Fette, Harze, Kautschuk, Alkaloide. Feuergefährlich! Das Benzol dient bei einer ganzen Anzahl von Identitätsprüfungen als Lösungsmittel, ferner als Extraktionsmittel, z. B. von Santonin bei der Gehaltsbestimmung von Flores Cinae.

**Bleiazetatlösung.**

1 Teil \*Bleiazetat ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert.*

Das reine Bleiazetat, Plumbum aceticum,  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$ , löse man in vorher ausgekochtem destilliertem Wasser. Die Lösung bildet durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft bald Bodensätze von Bleikarbonaten. Hals und Stopfen überziehen sich gewöhnlich mit schwarzem Bleisulfid. Bleiazetat ist Reagens auf den Sulfat- ( $\text{SO}_4''$ ) und Sulfid- ( $\text{SH}'$ ) Rest, ebenso auf die Anionen der Chrom- und Jodwasserstoffsäure, der Fruchtsäuren, Weinsäure, Zitronensäure (z. B. in Ferrum lacticum) sowie der Gerbsäure; letztere wird aus einer Anzahl Tinkturen, z. B. Tinctura Cinnamomi, Tinctura Ratanhia, ausgefällt, bevor die Alkoholzahl dieser Tinkturen bestimmt wird, um ein zu starkes Schäumen zu verhindern.

**Bleiazetatlösung, weingeistige.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Bleiazetat in 29 Teilen \*Weingeist von  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  zu lösen.

*Unverändert.*

Die weingeistige Bleiazetatlösung findet Anwendung bei der Identitätsprüfung von Radix Ratanhia.

**\*Bleieisig.**

*Unverändert.*

Der Liquor Plumbi subacetici des Arzneibuches. Reagens auf die Anionen des Schwefelwasserstoffes und der Ameisensäure. Fällt Gerbstoffe. Gummischleim trübt sich beim Vermischen mit Bleieisig, während er beim Vermischen mit Bleiazetatlösung klar bleibt. Bleipapier ist mit Bleieisig getränktes und getrocknetes Filtrierpapier (Nachweis von Schwefel-

wasserstoff). Neben der Verwendung bei Identitätsreaktionen findet Bleiessig auch Verwendung zum Ausfällen von Stoffen, die bei der eigentlichen Untersuchung störend wirken würden.

### \*Borax.

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches genügt auch den Anforderungen als Reagens. Dient zur Unterscheidung von Kap-Aloe und Natal-Aloe (Bd. I, S. 215—221).

### \*Borsäure.

*Als Reagens neu aufgeführt.*

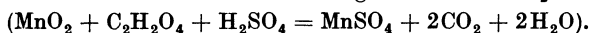
Die Borsäure findet Verwendung bei der Untersuchung von Adeps lanae anhydricus zum Nachweis von Glycerin (vgl. Bd. I, S. 178).

### Braunstein $MnO_2$ .

*Unverändert.*

Manganum hyperoxydatum. Der als Mineral, Pyrolusit, natürlich vorkommende Braunstein bildet kleine, rhombische, stahlgrau bis schwarz gefärbte, meist nadelförmige Kristalle mit einem zwischen 60 und 90 Prozent schwankenden Gehalt an  $MnO_2$ . Zum Gebrauch werden die Stücke erbsengroß zerschlagen und das feine Pulver wird abgeseibt. Braunstein dient zur Entwicklung von Chlor bei der Identifizierung von Salzsäure. Ferner dient er als Katalysator zur Erkennung von Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Gehaltsbestimmung erhitzt man am bequemsten eine gewogene Menge Braunstein mit gemessener überschüssiger Normaloxalsäure und verdünnter Schwefelsäure in einem Becherglase oder Erlenmeyerschen Kolben, bis aller Braunstein gelöst ist, und titriert die überschüssige Oxalsäure mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung zurück.



Nach Rupp<sup>1)</sup> kann der Gehalt an  $MnO_2$  im Braunstein auch jodometrisch folgendermaßen festgestellt werden: Zu 0,2 g des zu untersuchenden Braunsteins, der möglichst fein zerrieben sein muß, werden in einer Glasstöpselflasche je 3,0 g Jodkalium und Natriumphosphat und zuletzt je 10 ccm Wasser und offizineller Phosphorsäure hinzugesetzt. Das Gemenge wird 1 Minute lang geschüttelt und alsdann unter öfterem Umschwenken  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde stehen gelassen. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit 50 ccm Wasser wird das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator titriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung = 4,35 mg  $MnO_2$ .

### Bromwasser.

Die gesättigte Lösung von \*Brom in Wasser.

*Unverändert.*

Die gesättigte wässrige Lösung enthält in 30 T. etwa 1 T. Brom. Um stets eine gesättigte Lösung vorrätig zu haben, bringt man in das Standgefäß des Bromwassers etwas mehr Brom, als von dem Wasser gelöst werden kann. Das Bd. I, S. 340 über die Aufbewahrung von Brom Gesagte gilt auch für Bromwasser. Man verwahre es am besten neben Brom in einem besonderen Schränkchen in einem kühlen Keller und benutze hierzu eine Glasflasche mit gut eingeschlifffenen Glasstopfen und gut aufgeschliffener Überfanglocke. Die Schlifffläche der Überfanglocke wird, um das Entweichen der Bromdämpfe zu vermeiden, mit Vaseline abgedichtet. Bromdämpfe sind giftig, und es ist daher beim Arbeiten mit Brom oder Bromwasser die größte Vorsicht anzuwenden (Abzug). Als Gegenmittel nach Einatmung wird empfohlen: vorsichtiges Riechen an verdünnter Ammoniakflüssigkeit, Weingeist oder Ätherweingeist.

Brom ist ein Oxydationsmittel und kann als solches das früher gebrauchte Reagens Chlorwasser ersetzen; es geht aber auch mit einer Reihe von Stoffen Verbindungen ein, daraus den Wasserstoff verdrängend (Substitution). Diese Verbindungen bilden zuweilen charakteristisch geformte oder gefärbte Niederschläge. So gibt z. B. Bromwasser mit Phenol (Acidum carbolium) selbst in großer Verdünnung noch eine weiße kristallinische Fällung von Tribrom-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 254, S. 135, 1916.

phenol,  $C_6H_5Br_3 \cdot OH$ , auch zur Ausführung einer Anzahl von Farbreaktionen, z. B. bei Morphinum hydrochloricum und Sulfoxylsalvarsan findet Bromwasser Verwendung, ebenso wie bei der Prüfung von Eukalyptol auf seinen Gehalt an Terpininöl.

Man beachte, daß das von den Ärzten als Aqua bromata verschriebene Präparat eine Auflösung von 1 T. Brom in 200 T. Wasser ist.

**\*Chloralhydrat.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Deutschen Arzneibuches besitzt genügende Reinheit. Es dient zur Prüfung von Balsamum peruvianum auf fette Öle (vgl. Bd. I, S. 303).

**Chloralhydratlösung.**

7 Teile \*Chloralhydrat sind in 3 Teilen Wasser zu lösen.

*Neu aufgenommen.*

Die Chlorhydratlösung dient als Aufhellungsmittel bei der mikroskopischen Untersuchung von Drogen, z. B. bei Fructus Carvi, Lycopodium u. a. m.

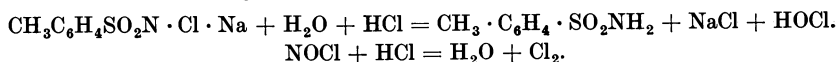
**Chloraminlösung.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Chloramin in 19 Teilen Wasser zu lösen.

*Neu aufgenommen.*

An Stelle von Chlor bzw. Chlorwasser findet Chloramin bzw. Chloraminlösung Verwendung z. B. bei Kalium bromatum.

In angesäuerter wässriger Lösung wird unterchlorige Säure abgespalten, die mit vorhandener Salzsäure freies Chlor gibt:



Ein Überschuß von Chloramin ist zu vermeiden, da sonst das Halogen zur Halogensäure oxydiert wird.

**\*Chlorkalk.**

*Unverändert.*

Fester Chlorkalk des Arzneibuches wird bei der Prüfung der Brechwurzelntinktur verwendet.

**Chlorkalklösung.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Chlorkalk mit 9 Teilen Wasser anzureiben und das Gemisch zu filtrieren.

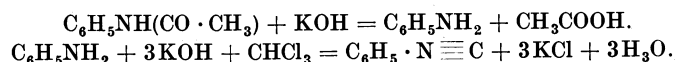
*Unverändert.*

Da Chlorkalklösungen nicht sehr lange haltbar sind, so sollen sie jedesmal frisch bereitet werden. Chlorkalklösung ist ein Oxydationsmittel und findet bei der Prüfung des Azetanilids (bei der sog. Indophenol-Reaktion), Benzaldehyds (Nachweis von Nitrobenzol) und  $\beta$ -Naphthols (Nachweis von  $\alpha$ -Naphthol) Verwendung.

**\*Chloroform.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches ist von hinreichender Reinheit. Chloroform ist Lösungsmittel für Jod, Brom, Fette, Öle, Kautschuk, Guttapercha, Alkaloide, ferner dient es zur Ausführung der sogenannten Isonitrilreaktion bei der Untersuchung von Azetanilid. Die Reaktion findet im Sinne folgender Gleichungen statt:



Azetanilid wird durch Erhitzen mit Kalilauge in seine Komponenten Anilin und Essigsäure gespalten und ersteres reagiert mit Chloroform bei Gegenwart von Kalilauge im Sinne der zweiten Gleichung.

Zur Wiedergewinnung des bei den analytischen Arbeiten verwendeten Chloroforms sammelt man alle Chloroformrückstände, und zwar die jodhaltigen für sich. Die letzteren werden zunächst mit Thioisulfatlösung zur Entfernung des Jods ausgeschüttelt und dann mit den anderen Chloroformrückständen gemeinsam gereinigt. Die Chloroformrückstände werden zunächst zur Ent-

fernung beigemengten Äthers und Alkohols mit viel Wasser ausgeschüttelt, dann mit konzentrierter Schwefelsäure und zum Schluß mehrmals mit Wasser ausgewaschen, endlich wird das Chloroform mit geschmolzenem Chlorkalzium oder mit geglühter Pottasche entwässert und im Wasserbade abdestilliert. Genügt das Chloroform noch nicht den Anforderungen des Arzneibuches, so muß der Reinigungsgang wiederholt werden, andernfalls wird das Chloroform durch Zusatz von Alkohol auf das geforderte spezifische Gewicht gebracht.

### **Chlorzinkjodlösung.**

Eine Lösung von 66 Teilen \*Zinkchlorid in 34 Teilen Wasser ist mit 6 Teilen \*Kaliumjodid und so viel Teilen \*Jod zu versetzen, als die Lösung aufnimmt.

*Neu aufgenommen.*

Die Lösung wird bei mikroskopischen Untersuchungen, z. B. bei der von Flores Cinae auf Santonin verwendet.

### **Chromsäurelösung.**

Bei Bedarf sind 3 Teile \*Chromsäure in 97 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert.*

Acidum chromicum —  $\text{CrO}_3$  — ist ein starkes Oxydationsmittel. Die Lösung wird bei der Prüfung des Kokains, des Phenazetins und Laktylphenetidins benutzt. Vor Staub sorgfältig geschützt, hält sich die Lösung ohne Einbuße ihrer Wirksamkeit längere Zeit.

### **Dimethylaminoazobenzol $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5$ [1,4].**

*Unverändert.*

Zur Darstellung des Dimethylaminoazobenzols werden 9,3 T. Anilin in 30 T. 25prozentiger Salzsäure gelöst. In diese mit Wasser verdünnte, gut gekühlte Lösung werden unter stetigem Umrühren eine Lösung von 7 T. Natriumnitrit in Wasser eingetragen. Die so erhaltene Mischung wird nach einiger Zeit in eine Lösung, bestehend aus 12 T. Dimethylanilin in 15 T. 25prozentiger Salzsäure eingegossen; nach kurzem Stehen werden so viel Teile Natriumazetat (ungefähr 30) hinzugefügt, bis die Flüssigkeit deutlich nach Essigsäure riecht. Die sich allmählich abscheidenden Kristalle werden gesammelt und aus Alkohol umgelöst.

Verwendung findet das Dimethylaminoazobenzol im D. A. B. 6 nicht mehr als Indikator, sondern nur noch bei der Prüfung von Narkosechloroform auf Salzsäure. Vgl. Bd. I, S. 418.

### **Diphenylamin-Schwefelsäure.**

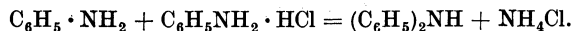
Bei Bedarf ist 1 Teil Diphenylamin in 200 Teilen \*Schwefelsäure und 40 Teilen Wasser zu lösen.

Diphenylamin-Schwefelsäure muß farblos sein.

Diphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ . Schmelzpunkt etwa  $53^\circ$ .

*Neu aufgenommen.*

Diphenylaminschwefelsäure dient als empfindlichste Salpetersäurereaktion bei der Prüfung von Bismutum subcarbonicum. Diphenylamin wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin auf  $220^\circ$  bis  $240^\circ$  erhalten. Die Umsetzung ergibt sich aus folgender Gleichung:



Das Diphenylamin bildet farblose, monokline Kristalle, die einen schwach blumenähnlichen Geruch besitzen und sich in Wasser kaum lösen.

### **\*Eisenchloridlösung.**

Bei Bedarf nach Vorschrift zu verdünnen.

*Unverändert.*

Es ist die Eisenchloridlösung des Arzneibuches, und zwar auch in Verdünnung nur tropfenweise zu verwenden. Die Eisenchloridlösung dient hauptsächlich zur Ausführung von Farbreaktionen. Eisenchlorid ist ein Reagens zur Erkennung der Essigsäure und der Azetate, aus den Jodiden setzt es Jod in Freiheit, mit Phenolen und seinen Derivaten (Salizylsäure) auch mit Alkaloiden, die Phenolcharakter haben, gibt es charakteristische Färbungen, ebenso mit Benzoesäure und mit Sulfozyan- und Ferrozyanverbindungen. Je nach dem Verhalten der Gerbstoffe gegen Eisenchlorid unterscheidet man eisenbläuernde und eisengrünende Gerbstoffe.

**Eisenpulver** = \*Eisen, gepulvertes.

*Unverändert.*

Eisenpulver dient zur Prüfung des Broms auf Jod und verschiedener Salze auf Salpetersäure, z. B. der verschiedenen Wismutsalze, des Jodkaliums und Jodnatriums.

**Eiweißlösung.**

Bei Bedarf ist frisches Eiereiweiß in 9 Teilen Wasser zu lösen und die Lösung zu filtrieren.

*Unverändert.*

Das Weiße des Hühnereies wird in bekannter Weise vom Dotter getrennt und mit 9 T. kaltem Wasser geschüttelt. Die von Eierhäuten getrübe Flüssigkeit wird durch Filtration geklärt. Selbstverständlich sind nur frische, unverdorbene Eier zu verwenden. Eiweißlösung dient zum Nachweis von Gerbsäure in der Gallussäure.

Gekochtes Eiweiß dient zur Bestimmung der verdauenden Kraft des Pepsins.

**\*Essigäther.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient zum Auflösen der Alkaloide bei der Gehaltsbestimmung im Opium und in seinen Präparaten. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, daß der Essigäther nicht sauer reagiert, da sonst Verluste bei den Bestimmungen eintreten müssen, und zwar dadurch, daß sich wasserlösliche Azetate bilden, die bei der Bestimmung nicht erfaßt werden.

Um einen sauer reagierenden Essigäther zu neutralisieren, wird er zweckmäßig mit Magnesia usta geschüttelt, abfiltriert und das Filtrat der Destillation unterworfen.

Es empfiehlt sich, den als Reagens zur Verwendung gelangenden Essigäther zwecks Erhaltung der neutralen Reaktion über einigen Kristallen von neutralem Kaliumtartrat aufzubewahren.

**\*Essigsäure.**

*Unverändert.*

Essigsäure des Arzneibuches dient als Lösungsmittel für Harze, Öle, Fette u. a. und als Ansäuerungsmittel in den Fällen, wo man die Gegenwart von Mineralsäure vermeiden will.

**\*Essigsäure, verdünnte.**

*Unverändert.*

Verdünnte Essigsäure des Arzneibuches dient als Ansäuerungsmittel und als Lösungsmittel für Karbonate, Oxyde.

**Essigsäureanhydrid**  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ .

*Unverändert.*

Essigsäureanhydrid bildet sich bei der Destillation von gleichen Teilen Natriumazetat und Azetylchlorid. Das Destillat wird, um es völlig von Chlorverbindungen zu befreien, nochmals über Natriumazetat destilliert. Essigsäureanhydrid ist eine farblose, bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,073 bei 20°, die bei 137° siedet. Essigsäureanhydrid dient u. a. zur Ermittlung des Gehaltes an den wertbedingenden Alkoholen der ätherischen Öle, z. B. des Menthols im Pfefferminzöl, des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalols im Sandelöl.

**\*Zerrosulfat.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches dient bei der Prüfung des Jods zum Nachweis von Zyan.

**Zerrosulfatlösung.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Zerrosulfat in einer Mischung von 1 Teil Wasser und 1 Teil \*verdünnter Schwefelsäure zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Das Reagens dient zum Nachweise der Salpetersäure mittels der sogenannten Schichtprobe (Prüfung teils auf Identität, teils auf Verunreinigung), ferner zur Prüfung auf Verunreinigung durch Zyanverbindungen und endlich zur Identifizierung des Pyrogallols (Unterschied von Brenzkatechin). Die Lösung ist im Bedarfsfalle frisch zu bereiten, da durch den

Sauerstoff der Luft rasch Oxydation stattfindet. Der Zusatz von Schwefelsäure soll diese Oxydation verzögern.

**\*Formaldehydlösung.**

*Unverändert.*

Die 35 Prozent Formaldehyd enthaltende Lösung des Arzneibuches dient in Verbindung mit Schwefelsäure zum Nachweis von organischen Verunreinigungen von Narkosechloroform, ferner als Identitätsreagens des Morphins und als Reduktionsmittel bei der jodometrischen Bestimmung des Quecksilbers in den Quecksilberoxyanidpastillen.

**Formaldehydschwefelsäure.**

Bei Bedarf sind 2 Tropfen \*Formaldehydlösung und 3 ccm \*Schwefelsäure zu mischen.

*Neu aufgenommen.*

Die Prüfung auf organische Verunreinigungen ist bedeutend schärfer, wenn an Stelle der im D. A. B. 5 hierzu allgemein angewandten konzentrierten Schwefelsäure ein Gemisch von Formaldehydlösung und Schwefelsäure in Anwendung gebracht wird. Dieses neue Reagens findet, wie schon bei Formaldehydlösung angeführt, bei der Prüfung der Narkosechloroforms und des Eukodals Verwendung.

**Fuchsin.** Diamantfuchsin I, große Kristalle.

*Neu aufgenommen.*

Das Fuchsin findet Verwendung bei der bei einigen ätherischen Ölen vorgeschriebenen Prüfung auf einen Zusatz von Alkohol. Diese Prüfung beruht auf der Fähigkeit des Fuchsins, von Verbindungen, die Hydroxylgruppen enthalten, also Wasser, Alkoholen, Phenolen, Säuren usw., gelöst zu werden. Dementsprechend ist die Methode dort nicht anwendbar, wo von vornherein Vertreter dieser chemischen Gruppen im Öle vorhanden sind. Die Prüfung derart auszuführen, daß ein Fuchsin kristall in das Öl gebracht wird, ist auch nicht einwandfrei, da sich bei längerem Aufbewahren der Öle besonders unter dem Einfluß von Licht und Luftsauerstoff Verharzungsprodukte bilden, die Fuchsin zu lösen vermögen. Da diese Produkte nicht oder nur sehr schwer flüchtig sind, kommen sie bei der vorgeschriebenen Ausführung nicht mit dem Fuchsin in Berührung.

**Furfurolösung, weingeistige.**

2 Teile frisch destilliertes Furfurol sind in 98 Teilen \*Weingeist zu lösen.

Furfurol  $C_4H_3O \cdot CHO$ .

*Unverändert.*

$\alpha$ -Furfurol  $C_4H_3O \cdot CHO$  (1,4) ist der Aldehyd des Furfuralkohols oder der Brenzschleimsäure. Es entsteht bei der Destillation von Weizenkleie (oder von einigen anderen Kohlehydraten) mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem Destillat wird das Furfurol durch Zusatz von Kochsalz zur Abscheidung gebracht und der Rektifikation unterworfen. Furfurol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, vom spez. Gewicht 1,163 bei 13°, die bei 162° siedet. Es bräunt sich an der Luft; es zeigt alle Eigenschaften eines Aldehydes. Die weingeistige Lösung des Furfurols, in wohlverschlossener Flasche vor Licht geschützt aufbewahrt, ist haltbar. Furfurolösung dient zur Identifizierung des Sesamöles und zur Prüfung von Arachisöl auf Verunreinigung mit Sesamöl.

**Gerbsäurelösung.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Gerbsäure in 19 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert.*

Das zur Auflösung benutzte Wasser muß eisenfrei sein. Die Lösung verdirbt leicht, färbt sich dunkel, schimmelt wohl auch und enthält dann Ellagsäure und Gallussäure. Ein kleiner Zusatz von Weingeist verhindert wohl das Schimmeln, ist aber unzulässig. Man bereite sie deshalb jedesmal frisch.

Gerbsäure gibt mit den meisten Alkaloiden und einigen diesen nahestehenden Glukosiden und Basen unlösliche Niederschläge; sie fällt Eiweißstoffe und Leim.

**\*Glycerin.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient meist als Lösungsmittel bei der chemischen Untersuchung und als Aufhellungsmittel in der mikroskopischen Technik, so bei der Untersuchung von Aloe.

### **Glycerin-Jodlösung.**

Bei Bedarf sind 6 Teile \*Glycerin, 4 Teile Wasser und so viel Jodlösung zu mischen, daß die Mischung eine weingelbe Farbe hat.

*Neu aufgenommen.*

Das Präparat wird bei der mikroskopischen Untersuchung von Drogen, z. B. Lycopodium vom D. A. B. 6 verwendet.

### **Guajakol, trisulfidiertes $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ [1, 2]. Schmelzpunkt etwa $28^{\circ}$ .**

*Neu aufgenommen.*

Guajakol wird in Schwefelsäure gelöst als Reagens auf Methylalkohol verwendet, dabei bildet sich Guajakolschwefelsäure. Über die Fehlermöglichkeit dieser Reaktion siehe Bd. I, S. 214.

### **\*Holzkohle, gepulverte.**

*Unverändert.*

Die Holzkohle des Arzneibuches.

Holzkohle dient u. a. zur Identitätsprüfung von Methylsulfonyl- und Sulfonyl-Verbindungen mit Hilfe der Merkaptanreaktion.

### **\*Jod.**

*Unverändert.*

Das feste Jod des Arzneibuches dient zum Nachweis des Quecksilbers (als Merkurijodid) in Hydrargyrum salicylicum.

### **Jodbenzin.**

0,1 g \*Jod ist in 100 ccm \*Petroleumbenzin zu lösen.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Dieses Reagens findet bei der Untersuchung und Prüfung von Glandulae Thyroideae siccatae auf einen etwaigen Gehalt an Milchsücker, Stärke, Salze und ähnliche Stoffe Verwendung, sowie bei den mikroskopischen Untersuchungen.

### **Jodlösung.**

Es ist die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung anzuwenden (s. Anl. III).

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die Jodlösung wird als Fällungsreagens von Alkaloiden benutzt, und zwar findet sie u. a. Verwendung bei der Untersuchung von Fructus Anisi auf einen Gehalt an Früchten von Conium maculatum, aus denen bei der dort angegebenen Behandlung das Koniin in Freiheit gesetzt und dann durch Jodlösung nachgewiesen wird.

### **\*Jodtinktur.**

*Neu aufgenommen.*

Die Tinktur des Arzneibuches findet bei mikroskopischen Untersuchungen Verwendung.

### **Jodzinkstärkelösung.**

4 g lösliche Stärke und 20 g \*Zinkchlorid werden in 100 g siedendem Wasser gelöst. Der erkalteten Flüssigkeit wird die farblose, durch Erwärmen frisch bereitete Lösung von 1 g Zinkfeile und 2 g \*Jod in 10 ccm Wasser hinzugefügt, hierauf die Flüssigkeit zu 1 Liter verdünnt und filtriert.

Jodzinkstärkelösung ist farblos, nur wenig opalisierend. Eine Mischung von 1 ccm Jodzinkstärkelösung und 20 ccm Wasser darf sich nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht blau färben, muß aber durch 1 Tropfen Jodlösung stark blau gefärbt werden.

*Unverändert.*

Die obige Bereitungsweise kann etwas vereinfacht werden, indem man an Stelle von 1 g Zinkfeile und 2 g Jod 2,5 g trocknes Zinkjodid (Zincum jodatum purissimum) verwendet, das im Handel in genügender Reinheit (farblos) zu haben ist. Die Lösung ist an einem dunklen Ort zu filtrieren und hält sich lange Zeit gut, wenn sie in Flaschen aus gelbem Glas und kühl aufbewahrt wird.

Jodzinkstärkelösung ist ein empfindliches Reagens auf die Anwesenheit von freiem Halogenen — Chlor, Brom — und solchen Körpern — salpetrige Säure, Ferrisalze, Wasserstoffsuperoxyd — die imstande sind, Jod aus Jodiden freizumachen und dadurch die Bildung



von blauer Jodstärke zu bewirken. Das Reagens findet Verwendung z. B. bei der Untersuchung von Chloroform und Narkosechloroform auf freies Chlor (vgl. Bd. I, S. 417). Der Zusatz von Zinkchlorid bezweckt eine Zersetzung der Stärkelösung durch Gärung zu verhindern, außerdem befördert er die Löslichkeit der Stärke.

**\*Kalilauge.**

Bei Bedarf nach Vorschrift zu verdünnen.

*Unverändert.*

Die 15prozentige Lauge des Arzneibuches. Sie neutralisiert Säuren und fällt die meisten Metalle als Oxyde oder Hydroxyde aus ihren Salzlösungen, im Überschuss angewandt löst sie Aluminiumhydroxyd, Bleihydroxyd und Zinkhydroxyd. Ferner dient sie zur Verseifung von Harzen, Fetten und fetten Ölen, zur Lösung von Naphthol. Sie ist bei der „Isonitrit“-Reaktion zum Nachweis von primären Aminen (Azetanilid) beteiligt, spaltet Trichloressigsäure in Chloroform und Kohlensäure und dient endlich auch zur Identifizierung einiger Alkaloide (Kokain, Kodein, Arekolin).

**Kalilauge, weingeistige.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Kaliumhydroxyd in 9 Teilen \*Weingeist zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Zur Herstellung ist Kali causticum alcohole depuratum zu verwenden. Die Lösung färbt sich im Verlaufe der Aufbewahrung durch Bildung von Aldehydharz etwas dunkel. Man kann dem vorbeugen, indem man Weingeist verwendet, der über Kaliumhydroxyd abdestilliert worden ist, und die Lösung im Lichte aufbewahrt. Man halte auch nicht zu große Mengen vorrätig. Weingeistige Kalilauge findet bei der Vitalischen Reaktion Verwendung, die mit Atropin und Skopolamin positiv und mit Homatropin negativ ausfällt. Ferner dient die weingeistige Kalilauge zur Ausführung einer Farbreaktion zur Identitätsprüfung von Zitwerblütenpulver.

**\*Kaliumazetatlösung.**

*Unverändert geblieben.*

Sie dient zum Nachweis der Weinsäure und des richtigen Äthergehaltes in ätherhaltigen Flüssigkeiten, z. B. bei Spiritus aethereus.

**\*Kaliumbikarbonat.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches wird bei der Gehaltsbestimmung von Acid. arsenicosum als Lösungsmittel, bei den mit  $1/10$ -Normal-Arsenitlösung auszuführenden Quecksilberbestimmungen (Carbo medicinalis, Pastilli Hydrargyri bichlorati) als Neutralisationsmittel verwendet.

**Kaliumbifulfat  $\text{KHSO}_4$ .**

*Neu aufgenommen.*

Verwendung findet dieses Reagens bei der Prüfung von Sirupus Cerasi und Sirupus Rubi Idaei auf Teerfarbstoffe.

**\*Kaliumbromid.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Das pulverförmige, bei  $100^\circ$  getrocknete Salz des Arzneibuches.

**\*Kaliumchlorat.**

*Unverändert geblieben.*

Das Präparat des Arzneibuches wird bei der Prüfung von gepulvertem und reduziertem Eisen auf Arsen zur Herstellung einer Ferrichloridlösung verwendet.

**\*Kaliumdichromat.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Zur Darstellung des Kaliumdichromats dient als Ausgangsmaterial der Chromeisenstein  $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ . Nach dem Glühen wird der Chromeisenstein fein gemahlen, mit Ätzkalk und Kaliumkarbonat gemischt und unter dauerndem Umrühren in Flammöfen zur Rotglut erhitzt. Aus dem grünlichgelben Gemenge, das aus Eisenoxyd, Ätzkalk, Kalziumchromat und Kaliumchromat

besteht, werden durch Ausziehen mit heißem Wasser Kalziumchromat und Kaliumchromat in Lösung gebracht. Durch Zusatz von Kaliumkarbonat oder Kaliumsulfat wird das vorhandene Kalziumchromat in Kaliumchromat übergeführt, während Kalziumsulfat oder Kaliumkarbonat zur Abscheidung gebracht wird. Durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Schwefelsäure wird die Umwandlung des Kaliumchromats in Kaliumdichromat erreicht. Die nach dem Eindampfen und Erkalten der Lösung erhaltenen Kristalle werden durch Umlösen gereinigt.

**Kaliumdichromatlösung.**

1 Teil \*Kaliumdichromat ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Das Präparat des Arzneibuches —  $K_2Cr_2O_7$  — in 5prozentiger wässriger Lösung. Die Lösung hält sich gut; sie fällt Barium- und Bleisalze, manche Alkaloide und dient u. a. zum Identitätsnachweis des Strychnins.

**Kaliumferrizyanid  $K_3Fe(CN)_6$ .**

*Unverändert geblieben.*

Das rote Blutlaugensalz bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Kaliumferrozyanid —  $K_4Fe(CN)_6$  —, was so lange fortgesetzt werden muß, bis eine Probe der Lösung mit Eisenchlorid kein Berlinerblau erzeugt. Nach dem Eindampfen der Lösung scheidet sich das Salz in schön roten, glänzenden, rhombischen Kristallen ab, die in Wasser leicht löslich, in Weingeist unlöslich sind.

Das feste Salz wird bei der Prüfung des Codeinum phosphoricum auf einen Gehalt an Morphin verwendet.

Das Salz erleidet, dem Licht ausgesetzt, von der Oberfläche aus eine Reduktion zu Kaliumferrozyanid. Das Salz ist daher vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Kaliumferrizyanidlösung.**

Bei Bedarf ist 1 Teil des zuvor mit Wasser gewaschenen Kaliumferrizyanids in 19 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Zur Entfernung von Kaliumferrozyanid, das sich an der Oberfläche der Kristalle bei der Aufbewahrung leicht bildet, müssen die Kristalle vor dem Auflösen mit Wasser gewaschen werden. Die frisch bereitete Lösung ist mit Bariumnitrat auf Schwefelsäure und auf Chlor in der Weise zu prüfen, daß der mit Silbernitrat erhaltene, ausgewaschene Niederschlag in der zehnfachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser löslich sein muß. Ferner darf die Lösung mit Ferrisalzen keine blaue Färbung geben. Kaliumferrizyanidlösung ist ein spezifisches Reagens auf Ferroverbindungen, mit denen es einen blauen Niederschlag (Turnbulls-Blau  $Fe[Fe(CN)_6]_2$ ) gibt, der in saurer Flüssigkeit beständig ist, durch Alkalien aber zerlegt wird. Zum Nachweis der Gegenwart oder des Fernseins von Ferroverbindungen oder von reduzierend wirkenden Stoffen, die eine Reduktion zu Kaliumferrozyanid bewirken können, wird die Kaliumferrizyanidlösung im Arzneibuch mehrfach benutzt. Die Lösung hält sich nicht lange, ohne daß eine Reduktion zu Kaliumferrozyanid eintritt, sie ist daher bei Bedarf frisch zu bereiten. Auch bei der Prüfung von Eukodal auf Morphin findet Kaliumferrizyanidlösung Verwendung.

**Kaliumferrozyanidlösung.**

1 Teil Kaliumferrozyanid ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Kaliumferrozyanid  $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ .

*Unverändert geblieben.*

Das „gelbe Blutlaugensalz“ wird nach einem älteren Verfahren folgendermaßen dargestellt. Stickstoffreiche, organische Materie, wie Blut, Horn, Fleisch, Leder u. a. werden mit Pottasche und Eisenfeile gemengt, verkohlt und geglüht. Dabei entsteht aus dem Kohlenstoff und Stickstoff der verwendeten organischen Stoffe und dem durch Glühen der Pottasche mit Kohle freiwerdenden Kalium Kaliumzyanid, das beim Auslaugen mit Wasser auf das von vornherein beigemischte Eisen und den in den organischen Stoffen ebenfalls vorhandenen Schwefelverbindungen in der Weise einwirkt, daß sich Kaliumferrozyanid und Kaliumsulfid oder Kaliumsulfat bildet. Das durch Eindampfen der Lösung erhaltene Salz wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Neuerdings wird Kaliumzyanid als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Rübenschlempe gewonnen. Durch Digerieren der wässrigen Lösung von Kaliumzyanid mit Eisenfeile oder gepulverten Schwefeleisen gewinnt man leicht das gelbe Blutlaugensalz. Im ersten Fall bildet sich neben Kaliumferrozyanid unter Wasserstoffentwicklung Kalilauge, im zweiten Falle Schwefelkalium.

Zur Darstellung des Kaliumferrozyanids wird gegenwärtig hauptsächlich das technische Zyankalium verwendet, dessen Lösung mit frisch gefälltem Eisenhydroxydul oder mit Ferrokarbonat erhitzt wird.

Auch die Lamingsche Gasreinigungsmasse, die nach ihrer Erschöpfung Schwefel, Rhodan- ammonium sowie Berlinerblau enthält, wird zur Darstellung von Kaliumferrozyanid verwandt.

Das gelbe Blutlaugensalz kristallisiert aus wässriger Lösung in großen, hellgelben, quadratischen, luftbeständigen Tafeln, die bei Zimmertemperatur in 4 T. Wasser, aber nicht in Wein- geist löslich sind. Mit Salpetersäure darf das Salz nicht aufbrausen (Kohlensäure), noch darf die Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Bariumnitrat weiß gefällt werden (Schwefelsäure). Kaliumferrozyanidlösung ist das spezifische Reagens auf Ferrisalze, sie erzeugt in diesen Salzlösungen blaue Niederschläge, Berlinerblau  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , die durch Alkalien zerlegt werden; Kaliumferrozyanidlösung fällt ferner Kupfersalze rotbraun, Zink-, Blei-, Silbersalze weiß.

Kaliumferrozyanidlösung ist nur eine beschränkte Zeit haltbar, daher öfter frisch zu be- reiten.

#### \*Kaliumhydroxyd.

*Unverändert geblieben.*

Das 85 Prozent Kaliumhydroxyd enthaltende Präparat des Arzneibuches. Frisch zer- kleinerte, erbsengroße Stückchen von Kaliumhydroxyd dienen zum Nachweis von Aldehyd und Vinylalkohol im Äther, vgl. Bd. I, S. 198; ferner findet Kaliumhydroxyd bei der Untersuchung der ätherischen Öle auf Phthalsäure Verwendung; außerdem bei der Prüfung von Guajakolkarbonat und Kreosotkarbonat.

#### Kaliumjodatstärkepapier.

Bestes Filtrierpapier wird mit einer Lösung von 0,1 Teil Kaliumjodat und 1 Teil löslicher Stärke in 100 Teilen Wasser getränkt und dann getrocknet.

Kaliumjodat  $\text{KJO}_3$ .

*Unverändert geblieben.*

Beim Kochen von Jod mit Kalilauge entsteht ein Gemisch von Kaliumjodid und Kalium- jodat. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zuerst das schwer lösliche Kaliumjodat ab, das durch Umkristallisieren leicht gereinigt werden kann. Das nach obiger Vorschrift bereitete Kaliumjodatstärkepapier dient zum Nachweis von schwefliger Säure im Carrageen, vgl. Bd. I, S. 378; es findet ferner Verwendung bei der Untersuchung des Neosilbersalvarsan.

#### \*Kaliumjodid.

*Unverändert geblieben.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es ist besonders auf ein jodsäurefreies Kaliumjodid Wert zu legen. Da die Kaliumjodidlösung bei der Aufbewahrung besonders durch die Einwirkung des Lichtes sich bald zersetzt und unter Abscheidung von Jod gelb färbt, so läßt das Arzneibuch jetzt das Kaliumjodid für die meisten Reaktionen frisch lösen und hat daher das feste Salz als Reagenz aufgenommen. Die Jod-Ionen geben in saurer Lösung unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln ihre Ladung ab, das freigemachte elementare Jod kann auf jodometrischem Wege leicht bestimmt werden. Hierauf beruht die Anwendung des Kaliumjodids zum Nachweis von Peroxyden (Wasserstoffsuperoxyd, Äthylperoxyd im Narkoseäther) und in der Jodometrie. Ein jod- säurehaltiges Kaliumjodid enthält nun schon eine derartige Sauerstoffquelle, es findet daher die Entladung des Jod-Ions ohne den Zutritt einer solchen statt. Kaliumjodid fällt Bleisalze gelb, Silbersalze gelblich, Merkurisalze lebhaft rot. Die wässrige Kaliumjodidlösung ist Lö- sungsmittel für elementares Jod. (Über die Chemie dieses Vorganges vgl. Bd. I, S. 833.)

#### Kaliumjodidlösung.

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Kaliumjodid in 9 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Anwendung unter Kaliumjodid.

**\*Kaliumkarbonat.**

*In fester Form neu aufgenommen.*

Es findet Verwendung bei der Ermittlung der Alkoholzahl.

**\*Kaliumnitrat.**

*Unverändert geblieben.*

Salpeter wird bei der Prüfung der Schilddrüsen gebraucht.

**\*Kaliumpermanganat.**

*Unverändert geblieben.*

Das feste Salz des Arzneibuches dient zum Identitätsnachweis von Strychnin (Blauviolett färbung).

**Kaliumpermanganatlösung.**

Wenn bestimmte Konzentrationsverhältnisse nicht vorgeschrieben sind, so ist eine Lösung von 1 Teil \*Kaliumpermanganat in 999 Teilen Wasser zu verwenden.

*Unverändert.*

Die oxydierende Wirkung des Kaliumpermanganats wird in verschiedener Weise benutzt: zur Überführung von Ferro-Ionen in Ferri-Ionen, allgemein zur Erkennung reduzierender Stoffe, z. B. zum Nachweis von organischen Verunreinigungen, zum Nachweis von schwefliger Säure, zur Identifizierung von Arzneistoffen wie Benzoe, Kokain, Strychnin, Hydrastisfluidextrakt.

Über Permanganatlösung zur Oxydimetrie, die in dem Arzneibuch keine Verwendung mehr findet, siehe die betreffenden Lehrbücher über Maßanalyse.

**\*Kaliumsulfat.**

*Unverändert geblieben.*

Das Präparat des Arzneibuches. Zur Identitätsprüfung der essigsauren Tonerdelösung.

**\*Kalk, gebrannter.**

*Neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches findet zur Darstellung von Kalkwasser Verwendung.

**\*Kalkwasser.**

*Unverändert geblieben.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient zum Nachweis von freiem Kohlendioxyd.

**Kalziumchlorid, entwässertes.**

Geförntes oder geschmolzenes Kalziumchlorid  $\text{CaCl}_2$ .

*Unverändert geblieben.*

Kalziumchlorid wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Ätzkalk, bei der Darstellung von Ammoniaksoda und bei der Bereitung von Kohlensäure aus Kalziumkarbonat und Salzsäure gewonnen. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und geschmolzen. Bei Temperaturen über  $200^\circ$  verliert das Kalziumchlorid alles Wasser. Das geschmolzene Salz wird in Stangen oder auf ebene trockene Platten ausgegossen und nach dem Erkalten in Stücke geschlagen oder durch ein groblöcheriges Sieb gerieben und so in gekörntem Zustand erhalten. Bei der Fertigstellung des Salzes ist Feuchtigkeit fernzuhalten, und das Salz ist sofort nach der Herstellung in gut verschließbare Gefäße zu verpacken. Das Kalziumchlorid kommt in erbsen- oder bohngroßen weißen, mehlig bestäubten Stücken oder in unregelmäßig gestalteten schweren harten Krusten in den Handel. Das Salz besitzt die Eigenschaft, aus der Umgebung mit großer Begierde Wasser anzuziehen; es dient daher bei vielen chemischen Operationen zum Entwässern. Da es mit primären Alkoholen kristallisierende Verbindungen bildet, kann es zum Trocknen derartiger Körper nicht verwendet werden. Das Salz wird an einem trocknen Ort in weithalsigen Gläsern aufbewahrt, deren Korkstopfen man in den Flaschenhals versenkt und die so gebildete Vertiefung mit Paraffin ausgegossen hat.

**Kalziumchloridlösung, verdünnte.**

1 Teil \*Kalziumchloridlösung ist mit 4 Teilen Wasser zu verdünnen.

*Hinsichtlich der Konzentration geändert.*

Kalziumchlorid ist Reagens auf Oxalsäure, z. B. bei Acidum formicicum, Glycerinum und Hydrogenium peroxydatum solutum.

**Kalziumhydroxyd Ca(OH)<sub>2</sub>.**

Bei Bedarf sind 2 Teile \*gebrannter Kalk mit 1 Teil Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Wird Ätzkalk mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser besprengt, so findet infolge der großen Porosität des Kalkes ein sofortiges Aufsaugen des Wassers statt. Schon nach ganz kurzer Zeit beginnt jedoch eine chemische Einwirkung einzusetzen, und zwar derart, daß sich das Kalziumoxyd mit Wasser zu Kalziumhydroxyd Ca(OH)<sub>2</sub> umsetzt und sich zugleich in ein lockeres, weißes Pulver verwandelt. Dieser Vorgang wird mit dem „Löschen des Kalkes“ bezeichnet. Der Prozeß ist von einer solchen Wärmeentwicklung begleitet, daß ein Teil des Wassers verdampft.

Sorgfältig gelöschter Kalk bildet ein weißes trocknes Pulver, das aus der Luft Kohlensäure aufnimmt und daher bei Bedarf stets frisch zu bereiten ist.

Kalziumhydroxyd dient zur Prüfung des Magnesiumsulfates auf Natriumsulfat.

**Kalziumsulfatlösung.**

Die gesättigte wässrige Lösung.

Kalziumsulfat CaSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

*Unverändert.*

Zur Darstellung von Gipswasser kann das Calcium sulfuricum ustum des Arzneibuches nicht verwendet werden. Man nimmt dazu entweder das auch im Handel zu beziehende Calcium sulfuricum praecipitatum (CaSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O) oder das natürliche Mineral Marienglas, das die gleiche Zusammensetzung hat. Das präzipitierte Kalziumsulfat oder das in einer Porzellschale fein gepulverte Marienglas wird in einer Glasflasche mit etwa 200 T. Wasser übergossen und kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen des Ungelösten kann das klar abgegossene Gipswasser verwendet werden. Das Gipswasser gibt mit Ammoniumoxalat (Kalzium) und mit Bariumnitrat (Schwefelsäure) weiße Niederschläge. Man prüft das Gipswasser auf fixe Alkalien, indem man das Kalzium vollständig mit Ammoniumoxalat ausfällt, das Filtrat in einer Platinschale verdampft und den Rückstand glüht; es soll kein oder nur in Spuren ein Rückstand hinterbleiben. Das Reagens dient zur Prüfung der Weinsäure auf Oxal- und Traubensäure, vgl. Bd. I, S. 172 und des Calc. hypophosphoros. auf Bariumsalze.

**\*Kollodium.**

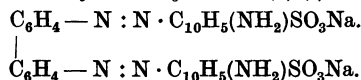
*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches findet Verwendung bei der Prüfung von Jodoform als Lösungsmittel.

**Kongopapier.**

Zur Herstellung des Kongopapiers ist bestes Filtrierpapier mit einer 1promilligen Lösung von Kongorot zu tränken und dann zu trocknen.

Kongorot. Natriumsalz der Benzidin-bisazobis-1-naphthylamin-4-sulfosäure.



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Kongorots dient Benzidin. Läßt man auf Benzidin salpetrige Säure einwirken, so entsteht die entsprechende Tetraazoverbindung; bei der Reaktion mit  $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäure liefert die Tetraazoverbindung die Benzidin-disazobis-1-naphthylamin-4-sulfosäure, deren Natriumsalz das Kongorot ist. In alkalischer Lösung wird Baumwolle von Kongorot scharlachrot gefärbt. Durch sehr verdünnte Säuren wird die rote Farbe in Blau übergeführt. Die freie Sulfosäure zeigt eine blaue, die Salze dagegen eine rote Farbe. Verwendung findet das Kongopapier bei der Darstellung von Opium concentratum.

### **Königswasser.**

Bei Bedarf sind 1 Teil \*Salpetersäure und 3 Teile \*Salzsäure zu mischen.

*Unverändert.*

Die Mischung der beiden starken Säuren des Arzneibuches soll u. a. Zinnober lösen. Königswasser enthält neben Stickoxyd freies Chlor: die Mischung der Säuren und die Prüfung des Zinnobers ist daher im Freien oder unter einem gutziehenden Abzuge vorzunehmen.

### **Kupfer Cu.**

*Unverändert.*

Kupfer kommt in gediegenem Zustand in mächtigen Massen, namentlich in Nordamerika, vor, aber auch in Verbindung mit Sauerstoff, Kohlensäure und Schwefel, aus denen es im Hüttenbetrieb abgeschieden wird. Chemisch rein wird das Kupfer durch Reduktion von erhitztem Kupferoxyd im Wasserstoff- oder Kohlenoxydgasstrom oder durch Elektrolyse seiner wasserlöslichen Salze gewonnen. Kupfer besitzt eine eigentümlich rote Farbe, ist sehr dehnbar und zähe und hat ein spezifisches Gewicht von 8,93. Kupferdraht und Kupferblech (nicht Messing) des Handels besitzen eine den Zwecken des Arzneibuches genügende Reinheit. Es dient zur Identifizierung der Salpetersäure, worin sich Kupfer auflösen soll.

Um dem Kupfer seine metallische Oberfläche zu erhalten, ist es vor Feuchtigkeit geschützt in einem Glas aufzubewahren. In feuchter Luft überzieht sich das blanke Kupfer mit einer grünen Schicht, oder es bekommt da, wo es mit Wassertropfen bedeckt war, grüne Flecke von Basisch-Kupferkarbonat.

### **Kupferazetatlösung.**

1 Teil Kupferazetat ist in 999 Teilen Wasser zu lösen.

Kupferazetat  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ .

*Neu aufgenommen als Reagens.*

Kupferazetat erhält man durch Auflösen von Kupferoxyd in verdünnter Essigsäure und Eindampfen der Lösung bis zur Kristallisation. Das Kupferazetat bildet dunkelblaugrüne Kristalle. Die Lösung dient zu der Prüfung von Balsamum peruvianum und Balsamum toltanum auf Kolophonium.

### **Kupfersulfatlösung.**

1 Teil \*Kupfersulfat ist in 49 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Die wässrige Lösung des Arzneibuchpräparates dient in Verbindung mit Natronlauge zur Anstellung der „Biuretreaktionen“ bei Argentum proteinicum.

### **Kupfertartratlösung, alkalische.**

a) 3,5 g \*Kupfersulfat sind in Wasser zu 50 ccm zu lösen.

b) 17,5 g \*Kaliumnatriumtartrat und 5 g Natriumhydroxyd sind in Wasser zu 50 ccm zu lösen.

Bei Bedarf sind gleiche Raumteile der beiden Lösungen zu mischen.

*Nicht verändert.*

Dieses Reagens ist die sogenannte „Fehlingsche Lösung“. Da die Lösung sich schlecht hält, läßt das Arzneibuch zwei Lösungen, nämlich eine Kupfersulfatlösung und eine alkalische Kaliumnatriumtartratlösung, vorrätig halten und bei Bedarf mischen. Die blaue alkalische Kupfertartratlösung wird von Aldehyden und aldehydartigen Stoffen, wie den reduzierenden Zuckerarten, in der Hitze leicht zu dem als roten Niederschlag ausfallenden Kupferoxydul reduziert. Solche reduzierende Zuckerarten sind u. a. Traubenzucker und Milchzucker, während Rohrzucker erst nach der Inversion, Spaltung in Dextrose und Lävulose, reduziert. Eine brauchbare Fehlingsche Lösung stellt eine tiefblaue Flüssigkeit dar, die bei 5 Minuten langem Kochen weder einen gelben noch roten Niederschlag abscheidet. Zu beachten ist, daß Fehlingsche Lösung bei längerem Kochen sich unter Bildung von schwarzem Kupferoxydhydrat zersetzen kann.

Gewöhnlich wird in der analytischen Praxis die folgende etwas verdünnte Lösung nach Soxhlet verwendet:

Kupfervitriollösung ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 34,64 g Kupfersulfat zu 500 ccm in destilliertem Wasser gelöst.

Seignettesalznatronlösung: 173 g Seignettesalz ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) und 50 g Natriumhydroxyd ( $\text{NaOH}$ ) zu 500 ccm in destilliertem Wasser gelöst.

Zum Gebrauch werden gleiche Volumina (25 ccm) beider Lösungen gemischt. Diese beiden Lösungen, getrennt in mit sorgfältig gereinigten Gummistopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt, halten sich monatelang unverändert.

50 ccm Fehlingscher Lösung werden reduziert von

0,2376 g Traubenzucker (Dextrose)	}	in 1prozentiger Lösung (1 g in 100 ccm)
0,2572 g Fruchtzucker (Lävulose)		
0,3378 g Milchsucker		
0,2470 g Invertzucker (invertierter Rohrzucker)		

### Kurkumapapier.

Zur Herstellung des Kurkumapapiers mischt man 1 Teil Kurkumatinktur mit 3 Teilen \*Weingeist und 4 Teilen Wasser, trinkt mit dieser Flüssigkeit Streifen von bestem Filtrierpapier und trocknet sie vor Licht geschützt in einem ungeheizten Raume. Kurkumapapier muß durch 1 Tropfen einer Mischung aus 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge und 25 ccm Wasser sofort gebräunt werden.

Kurkumapapier ist vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

*Unverändert. Die Herstellung des Papiers und der Tinktur sind getrennt behandelt worden.*

Kurkumapapier wird durch Alkalien braun und durch freie Borsäure nach dem Trocknen der Lösung kirschrot und nach dem Betupfen mit Ammoniak grünschwarz gefärbt.

### Kurkumatinktur.

10 Teile grob gepulvertes Kurkumawurzel werden mit 75 Teilen \*Weingeist 24 Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln bei  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  ausgezogen; der Auszug wird nach dem Abseßen filtriert.

Kurkumawurzel. Die getrocknete Wurzel von *Curcuma longa* Linné.

*Curcuma longa* L. ist eine in Ostindien und China kultivierte, der Familie der Zingiberaceae angehörende Pflanze. Der Hauptwurzelstock ist eirund, 1—3 cm dick, durch die Blattnarben geringelt und mit Wurzelresten besetzt, seitlich zylindrische, etwas gekrümmte, 2—5 cm lange, bis 1 cm dicke, geringelte Nebenwurzelstöcke tragend; in der Handelsware sind beide getrennt, erstere mit den Narben der abgebrochenen Äste als Rhiz. *Curcum rotund.*, die Äste als Rhiz. *Curcum. long.* Die Farbe ist graubraun, gelb bestäubt.

Der Querschnitt ist hornartig, dunkelbraun bis hellgelb, Rinde ungefähr  $\frac{1}{5}$  des Durchmesser, durch eine scharfe gelbe Linie aus Gefäßbündeln vom Kern abgegrenzt. Gefäßbündel außerdem als hellgelbe Punkte im Kern und Rinde gleichmäßig verteilt.

Geruch gewürzhaft, Geschmack bitter-aromatisch, erwärmend. Die flachen, großen, exzentrisch geschichteten Stärkekörner sind häufig verkleistert. 1 Prozent ätherisches Öl. Die Wurzel enthält zwei gelbe Farbstoffe, von denen der eine wasserlöslich ist und auf Alkalien nicht reagiert, der andere dagegen in Weingeist löslich und ein empfindliches Reagens auf Alkalien und Borsäure ist. Chemisch ist der letztere Farbstoff eine Säure, die undissoziiert gelb ist, aber dessen Anion braun aussieht.

Die weingeistige Tinktur der Kurkumawurzel dient zur Anfertigung des Kurkumapapiers und zum Nachweis von Natriumsulfat im Magnesiumsulfat.

### Lackmuspapier, blaues und rotes.

Zur Herstellung des blauen Lackmuspapiers wird die wässrige Lackmuslösung in der Siedehitze tropfenweise mit so viel \*verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis 1 ccm nach Zusatz von 100 ccm Wasser violettblau gefärbt ist. Die auf diese Weise neutralisierte Lackmuslösung wird mit 1 Teil Wasser verdünnt; mit dieser Lösung werden Streifen von bestem Filtrierpapier getränkt und vor Licht geschützt in einem ungeheizten Raume getrocknet. Blaues Lackmuspapier muß durch 1 Tropfen einer Mischung von 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und 99 ccm Wasser sofort gerötet werden.

Zur Herstellung des roten Lackmuspapiers wird die neutralisierte Lackmuslösung weiter mit so viel \*verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis 1 ccm nach Zusatz von 100 ccm Wasser blaßrot gefärbt ist. Die auf diese Weise angesäuerte Lackmuslösung wird mit 1 Teil Wasser verdünnt; mit dieser Lösung werden Streifen von bestem Filtrierpapier getränkt und dann vor Licht geschützt in einem ungeheizten Raume getrocknet. Rotes Lackmuspapier muß durch 1 Tropfen einer Mischung von 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge und 99 ccm Wasser sofort gebläut werden.

Blaues und rotes Lackmuspapier sind vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

*Die Vorschrift zur Herstellung des Lackmuspapiers und der Lösung sind getrennt behandelt.*

Es wird empfohlen, um das Papier sicher säurefrei zu erhalten, es in eine dünne Ammoniaklösung (1 T. Ammoniakflüssigkeit und 100 T. Wasser) 24 Stunden lang einzulegen, dann nach dieser Zeit herauszunehmen, 24 Stunden zu wässern und an der Luft zu trocknen. Bei Verwendung von bestem Filtrierpapier erscheint das Auswaschen mit Ammoniak überflüssig. Eine sehr ausführliche Vorschrift zur Herstellung von Lackmuspapier ist in der Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weins, siehe Bd. II, S. 713, gegeben.

#### **Lackmuslösung, wässrige.**

1 Teil Lackmus wird dreimal mit je 5 Teilen \*Weingeist ausgekocht. Der Rückstand wird mit 10 Teilen Wasser 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur ausgezogen und die Flüssigkeit filtriert.

*Getrennt von der Herstellung des Lackmuspapiers aufgenommen.*

Der Lackmus wird aus Flechten (Roccella-, Variolaria- und Lecanora-Arten) in Holland und Frankreich dadurch hergestellt, daß die gemahlene Flechten einige Wochen lang mit Urin und unter weiterem Zusatz von Pottasche, Alaun und Kalk der Verwesung überlassen und, nachdem die Masse eine blaue Farbe angenommen hat, mit Kreide, Gips u. a. vermenget in kleine Würfel geformt wird. In relativ geringer Menge sind darin mehrere Farbstoffe enthalten: Erythrolitmin, Azolitmin, Erythrolein und das Spaniolitmin. Azolitmin ist in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich und soll der für die Tinktur und das Papier zu verwendende empfindliche Indikator sein. Es ist in feinen, braunen, glänzenden Blättchen im Handel zu beziehen. Die Erfahrungen mit Azolitmin als Indikator scheinen aber dagegen zu sprechen, das Arzneibuch hält daran fest, die Indikatorflüssigkeit aus der Droge zu bereiten. Durch die Vorbehandlung mit Weingeist wird der den Farbumschlag störende rote, gelbgrün fluoreszierende Farbstoff entfernt. Die wässrige Lackmuslösung hält sich bei Luftzutritt lange unverändert. Zur Vermeidung von Verschmutzung verschließe man die Flaschen mit einem Wattebausch und zur Verhinderung von Schimmelbildung wird empfohlen, in die Lösung ein Körnchen Thymol zu geben.

#### **\*Leim, weißer.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*weißer Leim in 99 Teilen Wasser von 30° bis 40° zu lösen und die Lösung warm zu verwenden.

*Unverändert geblieben.*

Die Lösung des weißen Leims dient zum Nachweis von Gerbsäuren in der Gallussäure.

#### **\*Magnesia, gebrannte.**

*Neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches wird bei der Gehaltsbestimmung von *Secale coruntum* verwendet.

#### **Magnesiainxtur.**

1 Teil Magnesiumchlorid und 1,4 Teile \*Ammoniumchlorid sind in einer Mischung von 7 Teilen \*Ammoniakflüssigkeit und 15 Teilen Wasser zu lösen. Die Lösung ist nach mehrtägigem Stehen zu filtrieren.

Magnesiumchlorid  $MgCl_2 + 6 H_2O$ .

*Neu aufgenommen.*

Die Magnesiainxtur dient zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure (vgl. die Lehrbücher der Quantitativen Analyse), sowie bei der Prüfung von Salvarsan und Silbersalvarsan.

#### **Magnesiumsulfatlösung.**

1 Teil \*Magnesiumsulfat ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches in 10prozentiger Lösung.

Die Lösung hält sich gut und dient zum Nachweis der Arsensäure in ammoniakalischer Lösung, bei Natrium acetylarsanilicum.



### **Mayers Reagens.**

1,355 g \*Quecksilberchlorid und 5 g \*Kaliumjodid sind in etwa 30 ccm Wasser zu lösen; die Lösung ist mit Wasser auf 100 ccm zu verdünnen.

*Neu aufgenommen.*

Mayers Reagens findet zum Nachweis von Alkaloiden weitgehendste Anwendung. Bei der Ausführung der Reaktion verfährt man zweckmäßig derart, daß man je einen Tropfen des Untersuchungsmaterials und des Reagenses auf ein Uhrglas bringt und durch sanftes seitliches Neigen ein allmähliches Zusammenfließen der beiden Tropfen herbeiführt. Die Wirkung des Mayerschen Reagenses beruht ebenso wie die der vielen anderen Alkaloidfällungsreagenzien auf der Bildung unlöslicher Salze. Angewandt wird Mayers Reagens bei der Prüfung von Apomorphinum hydrochloricum auf fremde Alkaloide; auch bei Santonin wird mit Mayers Reagens auf einen Gehalt an Alkaloiden geprüft.

### **\*Medizinische Kohle.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die medizinische Kohle bildet ein schwarzes Pulver, das vermöge seiner Porosität die Fähigkeit besitzt, trübe Flüssigkeiten zu klären, Geruch und Farbe aus ihnen zu entfernen. Letztere Eigenschaft benutzt das Arzneibuch, um farbige Fruchtsäfte zu entfärben, um in den entfärbten Fruchtsäften Reaktionen anzustellen (Prüfung auf Stärkesirup im Kirsch- und Himbeersirup).

### **Methylenblaulösung.**

0,15 Teile \*Methylenblau sind in 100 Teilen Wasser zu lösen.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die Methylenblaulösung wird zur Wertbestimmung der medizinischen Kohle verwendet. Bei der Ausführung dieser Bestimmung ist jedoch besonders darauf zu achten, daß die zu untersuchende Kohle auch wirklich kurze Zeit vor der Untersuchung bei 120° getrocknet worden ist. Es hat sich nämlich gezeigt, daß einwandfreie Kohlen, wenn sie nicht vorher getrocknet worden sind, die Probe nicht halten.

### **\*β-Naphthol.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient zum Identitätsnachweis von Anästhesin und Novokain. Die Amidogruppe dieser Stoffe wird mit Natriumnitrit diazotiert, und es bildet sich dann auf Zusatz von β-Naphthol ein Azofarbstoff.

### **Natriumazetat, wasserfreies $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$ .**

*Unverändert.*

Das wasserfreie Salz kann durch Erhitzen des kristallisierten Natriumazetats —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$  — leicht erhalten werden. Das Entwässern wird zweckmäßig in einer blank geschauerten Eisenschale vorgenommen. Das wasserhaltige Natriumazetat schmilzt zuerst in seinem Kristallwasser und verliert bei weiterem Erhitzen dasselbe vollständig; hierbei wird der Inhalt der Schale wieder fest. Das Erhitzen muß nun aber so lange fortgesetzt werden, bis der Schaleninhalt zum zweiten Male geschmolzen ist. Dann gießt man rasch auf eine Eisenplatte aus und bringt die erstarrte Masse unverzüglich in ein gut schließendes Glasgefäß.

Das wasserfreie Natriumazetat findet bei der Gehaltsbestimmung verschiedener ätherischer Öle (Sandelholzöl, Pfefferminzöl) Verwendung.

### **Natriumazetatlösung.**

1 Teil \*Natriumazetat ist in 4 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Die Lösung hält sich gut und dient dazu, um in Lösungen freie Mineralsäuren zu binden und an deren Stelle freie Essigsäure zu setzen, oder um Salze der Mineralsäuren in essigsäure Salze umzuwandeln; ferner bei der Identifizierung von Papaverinum hydrochloricum.

### **\*Natriumbicarbonat.**

Das Präparat des Arzneibuches. Bei der Gehaltsbestimmung von Acidum arsenicosum und von Tartarus stibiatus auf jodometrischem Wege, sowie bei der Titerstellung der  $\frac{1}{10}$ -Normal-

Natriumarsenitlösung dient festes Natriumbikarbonat als Neutralisationsmittel; ferner wird es verwendet zusammen mit Jod bei der Prüfung des Morphins auf eine Verunreinigung mit Apomorphin. Für die Verwendung bei den jodometrischen Bestimmungen ist es, um jodverbrauchende Nebenreaktionen und damit Fehresultate zu vermeiden, wichtig, auf Abwesenheit von Natriumkarbonat zu prüfen.

#### **Natriumbikarbonatlösung.**

Bei Bedarf ist 1 Teil gepulvertes \*Natriumbikarbonat unter Vermeidung von starkem Schütteln in 19 Teilen Wasser von Zimmertemperatur zu lösen.

*Unverändert geblieben; neu hinzugefügt ist die Angabe der Temperatur des zur Lösung verwendeten Wassers.*

Die 5 prozentige kalt bereitete Lösung findet bei der Identifizierung des Apomorphinhydrochlorides Verwendung.

#### **Natriumbisulfittlösung.**

Sie enthält etwa 30 Prozent Natriumbisulfit  $\text{NaHSO}_3$ .

*Unverändert geblieben.*

Das Natriumbisulfit kristallisiert in kleinen glänzenden Prismen, die schon an der Luft Schwefeldioxyd abgeben und daher danach riechen. Zur Herstellung der Lösung geht man am zweckmäßigsten vom Natriumsulfit aus und verfährt folgendermaßen: 40 Teile Natriumsulfit löse man in 60 Teilen Wasser und leite in die Lösung Schwefeldioxyd bis zur vollständigen Sättigung ein. Das Schwefeldioxyd stellt man durch Erhitzen von Holzkohlenpulver oder Schwefel oder Kupferdrehspänen mit konzentrierter Schwefelsäure her. Die Lösung ist in gut verschlossenen Glasflaschen vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die Aldehyde geben mit Natriumbisulfitlösung schwerlösliche, gut kristallisierende Verbindungen, die aber schon bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Soda-lösung wieder zerfallen. Durch diese Verbindungen werden Aldehyde nachgewiesen oder der Aldehydgehalt ätherischer Öle bestimmt.

#### **\*Natriumchlorid.**

*Unverändert geblieben.*

Die saure Reaktion der Merkurichloridlösung wird durch Zusatz von Natriumchlorid aufgehoben (Bd. I, S. 777). Bei der Gehaltsbestimmung der Kresolseifenlösung, sowie bei der Gehaltsbestimmung von Drogen an ätherischem Öl fällt dem Natriumchlorid keine chemische Aufgabe zu; es soll lediglich das wässrige Destillat zur Erleichterung des Ausschüttelns mit Äther bzw. Pentan aussalzen.

#### **Natriumchloridlösung.**

1 Teil \*Natriumchlorid ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert.*

Natriumchloridlösung dient zur Identifizierung von Argentum colloidal und Argentum proteinicum.

#### **Natriumchloridlösung, gesättigte.**

*Unverändert geblieben.*

Die gesättigte wässrige Lösung von 20° enthält etwa 35,8 Prozent  $\text{NaCl}$  und dient zur Identifizierung der Anhydro-Hydroxy-Merkurisalizylsäure (Merkurisalizylsäure) und des Tannins.

#### **Natriumhydroxyd.**

Gehalt mindestens 90 Prozent  $\text{NaOH}$ , Mol.-Gew. 40,01.

Die wässrige Lösung (1 + 5) muß hinsichtlich der Reinheit den an \*Natronlauge gestellten Anforderungen entsprechen.

*Verlangt wird ein Gehalt von mindestens 90 Prozent  $\text{NaOH}$ .*

Das Natrium causticum alcohole depuratum ist häufig eisenhaltig, auch enthält es oft Spuren von Tonerde, gewöhnlich auch Spuren von Chloriden und Sulfaten, worauf bei der Verwendung Rücksicht zu nehmen ist. Es muß ferner frei von Nitraten und besonders von Nitriten sein. Wegen der Prüfung auf diese Stoffe vgl. das unter Kali causticum fusum, Bd. I,

S. 617/618 Gesagte. Im allgemeinen jedoch reicht die Reinheit des Natrium causticum alcohole deparatum bzw. die Reinheit der aus diesem dargestellten Lösung aus.

Bedarf man eines völlig reinen Ätznatrons, so ist das durch Umsetzung von Natriumsulfat mit Barythydrat oder noch besser das aus metallischem Natrium dargestellte Präparat (Natrium causticum e natrio) zu wählen. Die Aufbewahrung des meist in Stangenform gelieferten Ätznatrons geschehe in Glasflaschen, die mit paraffinierten Korken versehen werden. Nach dem Gebrauch verschließe man die Flasche durch Eintauchen von Stopfen und Flaschenhals in geschmolzenes Weichparaffin sofort wieder vollkommen.

Das feste Natriumhydroxyd wird als Reagens nicht verwendet, bei der Salvarsanprüfung eine 4prozentige Lösung davon.

#### **Natriumhypophosphitlösung.**

20 g Natriumhypophosphit sind in 40 ccm Wasser zu lösen. Die Lösung läßt man in 180 ccm rauchende Salzsäure einfließen und gießt sie nach dem Absetzen der sich abscheidenden Kristalle klar ab. Die Lösung muß farblos sein.

Natriumhypophosphit  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

*Als Reagens neu aufgenommen.*

An Stelle der früher als Reagens auf Arsen verwendeten Zinnchlorürlösung ist die Natriumhypophosphitlösung eingeführt worden. Neben anderen Vorzügen gegenüber dem Bettendorffschen Reagens ist die kurze Einwirkungsdauer zu erwähnen. Die bei der Bereitung der Lösung sich abscheidenden Kristalle bestehen aus Chlornatrium, die Bezeichnung als „Natrium“-hypophosphitlösung ist daher nicht ganz korrekt. Über die Ausführung der Arsenreaktion, insbesondere bei Eisenpräparaten, siehe u. a. die Arbeit von Wallrabe, Pharm. Z. H. 1928, Nr. 3.

#### **\*Natriumkarbonat.**

*Unverändert geblieben.*

Das kristallisierte Salz —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  — des Arzneibuches. Es dient mit Natriumnitrat zur Schmelze bei dem Nachweis von Bleikarbonat, Schwerspat, Goldschwefel im Kautschuk.

#### **\*Natriumkarbonat, getrocknetes.**

*Unverändert geblieben.*

Das entwässerte Salz des Arzneibuches. Es findet Verwendung bei der Prüfung von Glandulae Thyreoideae siccatae, von Kautschuk und Natrium acetylarsanilicum.

#### **Natriumkarbonatlösung.**

1 Teil \*Natriumkarbonat ist in 2 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Natriumkarbonatlösung fällt die meisten Metalle aus ihren Salzlösungen als Karbonate oder als Hydroxyde. Sie dient zur Sättigung von Säuren und als Aufschließungsmittel bei der Alkaloidbestimmung in einer Reihe von narkotischen Extrakten, sowie bei der Prüfung von Weinstein als Lösungsmittel. Die Lösung hält sich gut, doch neigt sie dazu, die Glasstopfen der Aufbewahrungsgefäße zu verkitten.

#### **Natriumkobaltinitritlösung.**

Bei Bedarf ist 1 Teil Natriumkobaltinitrit in 9 Teilen Wasser zu lösen.

Natriumkobaltinitrit  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ .

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Mit Kaliumsalzen gibt Natriumkobaltinitrit einen gelben kristallinischen Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit. Die Natriumkobaltinitritlösung dient als Reagens auf Kaliumverbindungen und findet überall dort Verwendung, wo auf einen Gehalt an Kalium geprüft wird. Da bei diesen Prüfungen stets die Einwirkungszeit, nach welcher die Beobachtung auszuführen ist, angegeben wird, so ist auch die Grenze der Verunreinigung des betreffenden Präparates mit Kaliumsalzen gegeben.

Das Kobaltinitrit wird folgendermaßen dargestellt: Kobaltnitrat wird in wässriger Lösung mit Natriumnitrit und Essigsäure behandelt und das so entstandene komplexe Salz mit Alkohol gefällt. Zur Reinigung wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, nochmals mit Wasser aufgenommen, erneut mit Alkohol gefällt und nach dem Absaugen im Vakuum getrocknet.

**\*Natriumnitrat.**

*Unverändert geblieben.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient zusammen mit Natriumkarbonat zur Schmelze bei der Zerstörung von organischen Stoffen. Kautschuk und Arsazetin werden auf diese Weise zerstört, ersteres um im Rückstand anorganische Verunreinigungen, letzteres um darin Arsen nachzuweisen.

**\*Natriumnitrit.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Wird für die Elaidinprobe verwendet.

**Natriumnitritlösung.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Natriumnitrit in 9 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Das Präparat des Arzneibuches in Wasser gelöst. Die Lösung dient zum Diazotieren bei dem Nachweis der Amidogruppe im Anästhesin, Novokain, Pyramidon, sowie bei der Untersuchung von Salvarsan.

**Natriumnitritlösung, gesättigte.**

Bei Bedarf frisch herzustellen.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Bei Zimmertemperatur lösen sich etwa 66,6 Teile Nitrit in 100 Teilen Wasser. Die gesättigte Natriumnitritlösung wird bei der Prüfung des Eukalyptusöls auf Phellandrengehalt verwendet.

**\*Natriumphosphat.**

*Als Reagens in fester Form neu aufgenommen.*

Natriumphosphat wird bei der Kolchizinbestimmung in Samen Colchici verwendet.

**Natriumphosphatlösung.**

1 Teil \*Natriumphosphat ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Sie dient zum Nachweise von Verbindungen des Magnesiums, Zinks, Kalziums, Strontiums, Bariums. Man beachte, daß das sogenannte „Phosphorsalz“ nicht Natriumphosphat, sondern Natriumammoniumphosphat ist. — Zinkphosphat ist in Ammoniakflüssigkeit löslich, die Phosphate der übrigen genannten Metalle sind darin unlöslich.

**\*Natriumsulfat.**

*Unverändert.*

Wird gebraucht bei der Prüfung von Chininum hydrochloricum.

**\*Natriumsulfat, getrocknetes.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Das getrocknete Natriumsulfat wird zum Entwässern wasserhaltiger Äther- und Petrolätherlösungen benutzt; es findet u. a. auch bei der Bestimmung des Santalolgehaltes im Sandelöl beim Trocknen des azetylierten Öls Verwendung.

**Natriumsulfid, kristallisiertes  $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$ .**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die Darstellung des Natriumsulfids erfolgt derart, daß man in eine alkoholische Natriumhydroxydlösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitet und diese Lösung alsdann mit dem gleichen Volumen alkoholischer Natriumhydroxydlösung versetzt. Hierbei scheidet sich das Schwefelnatrium in Form kleiner weißer Kristalle ab; beim Erwärmen dieses Gemenges auf 90° gehen diese Kristalle wieder in Lösung und scheiden sich beim Erkalten in Form langer, prismatischer Kristalle ab, die 9 Mol. Kristallwasser enthalten.

**Natriumsulfidlösung.**

5 g kristallisiertes Natriumsulfid werden in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 30 ccm \*Glycerin gelöst. Die Lösung wird in gut verschlossener Flasche einige Tage lang beiseite gestellt und dann wiederholt durch einen kleinen mit Wasser angefeuchteten Wattebausch filtriert, wodurch die für gewöhnlich zur Auscheidung gelangten Ferrosulfidspuren zurück-

gehalten werden. Die Lösung ist in kleinen, etwa 5 ccm fassenden Tropffläschchen aufzubewahren.

Eine Mischung von 5 ccm Wasser, 3 Tropfen \*verdünnter Essigsäure und 3 Tropfen Natriumsulfidlösung darf innerhalb 10 Minuten nicht verändert werden.

Bei der Prüfung auf Schwermetallsalze mit Hilfe von Natriumsulfidlösung ist, wenn nichts anderes vorgeschrieben ist, die Dauer der Beobachtung auf eine halbe Minute zu beschränken.

*Als Reagens aufgenommen.*

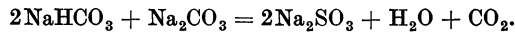
An Stelle des lästigen Schwefelwasserstoffwassers ist die Natriumsulfidlösung zum Nachweis von Schwermetallen getreten. Auch bei dieser Prüfung ist die Dauer der Beobachtung vorgeschrieben, um die noch zulässigen Spuren festzusetzen und um Fehlschlüsse zu vermeiden, da sich ohne genaue Beachtung der Anweisungen Schwefel abscheiden kann, der dann Metalle vorzutäuschen geeignet ist.

Über die bei der Anwendung der Natriumsulfidlösung möglichen Fehlerquellen und über die erforderliche Abänderung der Versuchsanordnung bei einigen Arzneimitteln siehe Herzog und Schulze, Ap. Ztg. 1927.

### **Natriumsulfit $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ .**

*Unverändert geblieben.*

Leitet man in eine Lösung von Natriumkarbonat Schwefeldioxyd im Überschuß ein, so entsteht saures schwefligsaures Natrium:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$ . Gibt man nun zu dieser Lösung die gleiche Menge Natriumkarbonat wie anfangs in Arbeit genommen hinzu, so findet eine Umsetzung im Sinne folgender Gleichung statt:



Beim Eindampfen kristallisiert das Natriumsulfit mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus. Es bildet farblose, leicht in Wasser lösliche Kristalle, die sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme zu Natriumsulfat oxydieren. Man prüft auf den Sulfatrest, indem man die wässerige Lösung von Natriumsulfit mit Bariumnitrat fällt, bei Abwesenheit von Schwefelsäure ist der Niederschlag in Salzsäure löslich. Das feste Natriumsulfit wird bei der Prüfung von *Oleum Carvi* gebraucht. Das Salz ist in gut geschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

### **Natriumsulfitlösung.**

Bei Bedarf ist Natriumsulfit in Wasser nach Vorschrift zu lösen.

*Unverändert.*

Das Lösungsverhältnis wird jetzt von Fall zu Fall vorgeschrieben. In Form einer 40 prozentigen wässerigen Lösung findet das Natriumsulfit Verwendung bei der Gehaltsbestimmung von *Oleum Carvi*.

### **\*Natriumthioisulfat**

*Neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches entspricht den Anforderungen und findet Verwendung bei der Prüfung von Jodtinktur auf einen Gehalt an Methylalkohol oder Azeton.

### **\*Natronlauge.**

*Unverändert.*

Natronlauge und Kalilauge werden gewöhnlich ohne Unterschied gebraucht. Für Absorptionen von Kohlensäure wird stets Kalilauge vorgezogen wegen der leichteren Löslichkeit des entstehenden Kaliumbikarbonates.

### **Reßlers Reagens.**

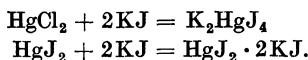
5 g \*Kaliumjodid werden in 5 g siedendem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von \*Quecksilberchlorid in siedendem Wasser versetzt, bis der dabei entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst; hierzu sind 2 bis 2,5 g Quecksilberchlorid erforderlich. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat mit einer Lösung von 15 g \*Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser versetzt und die Mischung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Hierauf gibt man etwa 0,5 ccm der konzentrierten Quecksilberchloridlösung hinzu, läßt den gebildeten Niederschlag absetzen und gießt die überstehende Flüssigkeit klar ab.

Reßlers Reagens ist in Flaschen mit gut schließenden Gummistopfen aufzubewahren.

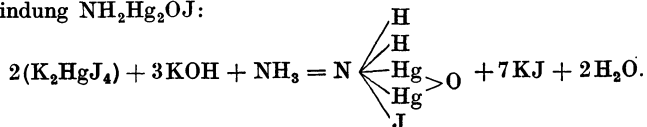
*Unverändert geblieben.*

Die Vorschrift zur Bereitung des Neßlerschen Reagens ist so ausführlich, daß ihr nichts zugefügt zu werden braucht.

Beim Zusammenbringen von Kaliumjodid mit Quecksilberchlorid entsteht ein Niederschlag von Quecksilberjodid, der sich in dem überschüssigen Kaliumjodid unter Bildung des Komplexsalzes  $K_2HgJ_4$  löst:



Die alkalische Lösung dieses Doppelsalzes gibt mit Ammoniak bräunliche Niederschläge oder bei kleinen Mengen von Ammoniak mehr oder weniger stark gelbe Färbungen unter Bildung der Verbindung  $NH_2Hg_2OJ$ :



Die Lösung setzt beim Stehen gern immer wieder ab, zum Gebrauch gießt oder pipettiert man von dem Niederschlag ab. Das Arzneibuch läßt mit Neßlers Reagens destilliertes Wasser und Hexamethylentetramin auf Ammoniumsalze und Narkoseäther auf Aldehyd oder Vinylalkohol prüfen.

Bei der Prüfung von Trink- und Gebrauchswässern auf Ammoniak ist es wegen des Kalzium- und Magnesiumgehaltes dieser Wässer meist erforderlich, zur Entfernung dieser Stoffe die Wässer mit einer Lösung von Natriumkarbonat und Natriumhydroxyd zu behandeln. Zu 300 ccm Wasser gebe man 3 ccm einer Lösung, die auf 3 T. Wasser 1 T. Natriumkarbonat und  $\frac{1}{2}$  T. Natriumhydroxyd gelöst enthält, schüttele durch und lasse klar absitzen. Es scheiden sich Kalziumkarbonat und basisches Magnesiumkarbonat aus; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit dekantiert man oder filtriert sie durch ein ammoniakfreies Filter. 100 ccm des klaren Wassers gebe man in ein weites weißes Reagensglas und setze 1 ccm Neßlers Reagens hinzu. Tritt sofort oder nach einiger Zeit (Vorsicht, Laboratoriumsluft ist zuweilen ammoniakhaltig) gelbe Färbung oder die Bildung eines braunen Niederschlags ein, so ist Ammoniak im Wasser vorhanden. Durch Vergleich der Färbung mit einer durch Neßlers Reagens gefärbten Ammoniaklösung von bekanntem Gehalte läßt sich der Ammoniakgehalt des Wassers auch quantitativ bestimmen. (Ohlmüller und Spitta, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers, vierte Auflage, S. 83.)

Außer der Arzneibuchvorschrift sind noch eine Anzahl Vorschriften für Neßlers Reagens angegeben worden. Eine von ihnen, die von Frerichs und Mannheim (Ap. Ztg. 1914) veröffentlicht wurde, ist durch Einfachheit und Zuverlässigkeit des Erzeugnisses ausgezeichnet.

#### Nitroprussidnatriumlösung.

Bei Bedarf ist 1 Teil Nitroprussidnatrium in 39 Teilen Wasser zu lösen.

Nitroprussidnatrium  $Na_2Fe(NO)(CN)_5 + 2H_2O$ .

*Unverändert.*

Zur Darstellung des Nitroprussidnatriums wird gelbes Blutlaugensalz mit mäßig konzentrierter Salpetersäure bei gelinder Wärme so lange digeriert, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid wie mit Eisenvitriol keinen blauen Niederschlag mehr gibt. Man läßt erkalten und den gebildeten Salpeter auskristallisieren. Die davon abgegossene saure Flüssigkeit wird nach Verdünnung mit Wasser durch Natriumkarbonat neutralisiert und wieder eingedampft. Beim Erkalten der hinreichend konzentrierten Lösung setzt sich das Nitroprussidnatrium in großen rubinroten Kristallen ab. Sie sind in Wasser leicht löslich, auch in verdünntem Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich allmählich unter Abscheidung eines blauen Niederschlages. Sie gibt mit allen wasserlöslichen Metallsulfiden, wie mit Schwefelwasserstoff eine prachtvolle purpurrote Färbung. Diese Reaktion ist äußerst empfindlich, so daß man damit kleinste Mengen von Schwefelverbindungen nachweisen kann. Nach der Reaktion von Weyl und Legal wird Azeton durch Nitroprussidnatrium und Natronlauge braunrot gefärbt, das Arzneibuch benutzt diese Reaktion zum Nachweis von Azeton im Weingeist und im Senfspiritus.

#### \*Olivenöl.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Olivenöl wurde früher gebraucht, um das Schäumen bei der Destillation von Semen Sinapis zu verhindern. Bei der mikroskopischen Prüfung von Safranpulver ist die Musterung eines Präparates in fettem Öl vorgeschrieben.

**Oxalsäure**  $(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Oxalsäure findet sich in vielen Pflanzen an Kalium oder Kalzium gebunden. Künstlich entsteht Oxalsäure aus vielen Kohlenstoffverbindungen durch Oxydation mit Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Alkalien. Der letztere Weg wird auch bei der fabrikmäßigen Darstellung der Oxalsäure eingeschlagen. Man bereitet sie durch Schmelzen von Sägespänen (Zellulose) mit einem Gemenge von Ätzkali und Ätznatron zu gleichen Teilen in eisernen Pfannen bei etwa 240°. Die braune Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und mit Kalkmilch gekocht. Das ausgeschiedene Kalziumoxalat wird dann mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft.

Oxalsäure kristallisiert mit 2 Mol. Wasser in feinen durchsichtigen Prismen, die in trockener Luft schon bei 20° verwittern und in ein weißes Pulver zerfallen. Sie löst sich in 9 T. Wasser und auch ziemlich leicht in Alkohol. Die lufttrockene Säure soll beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Rückstand verdampfen, die Dämpfe der hierbei entweichenden wasserfreien Säure,  $(\text{COOH})_2$ , reizen heftig die Schleimhäute. Die mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzte wässrige Lösung werde durch Bariumnitrat nicht verändert (Schwefelsäure) und entbinde beim Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge kein Ammoniak. Oxalsäure dient zur Unterscheidung des gelben und roten Quecksilberoxyds und zur Identifizierung des Kaliumpermanganats. In der Alkalimetrie und Oxydimetrie diene Oxalsäure zur Einstellung des Titers, in der Oxydimetrie auch als volumetrische Reduktionslösung. Für die Zwecke der Maßanalyse muß die Oxalsäure mehrmals aus Wasser umkristallisiert und durch Pressen zwischen dicken Lagen von Filtrierpapier von dem anhaftenden Wasser befreit werden. Eine künstliche Trocknung ist wegen der Zersetzlichkeit der Säure nicht statthaft.  $\frac{1}{10}$ -Normal-Oxalsäure enthält 6,303 g  $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  im Liter. Dünne Oxalsäurelösungen neigen zur Schimmelbildung. Man verwahre sie in dunklen, mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen und gebe in das Standgefäß zur besseren Konservierung ein Kügelchen reines metallisches Quecksilber. Das Quecksilber beeinträchtigt den Wirkungswert der Maßflüssigkeit nicht.

Die Oxalsäure findet Verwendung bei der Gehaltsbestimmung von Kaliumjodid in der Tinctura Jodi, ferner bei der Gehaltsbestimmung von Natrium acetylsanilicium und Natrium kakodylicum.

**Oxalsäurelösung.**

1 Teil Oxalsäure ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

Oxalsäure  $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

*Unverändert.*

Oxalsäurelösung wird bei der Prüfung von rotem Quecksilberoxyd auf gelbes Oxyd gebraucht.

**Oxalsäurelösung, gesättigte.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Gesättigte Oxalsäurelösung wird bei der Prüfung von Azeton auf Methylalkohol mittels des Schiffschens Reagens verwendet.

**\*Paraffin, flüssiges.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient zur Charakterisierung des Naphthalins.

**Pentan.**

Dichte etwa 0,623. Siedepunkt etwa 32°.

50 ccm Pentan müssen bei einer Temperatur bis 32° ohne wägbaren Rückstand flüchtig sein.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Bei der Bestimmung des Gehaltes bestimmter Drogen an ätherischem Öl wird zum Ausschüteln des wässrigen Destillates an Stelle von Äther Pentan verwendet. Der Grund für diese Änderung ist darin zu suchen, daß das Pentan so gut wie kein Wasser aufnimmt und auch im Wasser vollständig unlöslich ist. Aus diesem Grunde ist es nicht mehr nötig, die das ätherische Öl enthaltende Lösung zu trocknen, ein Umstand, der einerseits eine Zeitersparnis, andererseits aber eine Fehlerquelle weniger bedeutet.

Der niedrige Siedepunkt des Pentans läßt es geraten erscheinen, es im Keller aufzubewahren.

**\*Pepfin.**

*Unverändert geblieben.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es wird bei der Gehaltsbestimmung des Tannalbins verwendet.

**Petroläther.**

Dichte 0,645 bis 0,655. Siedepunkt 40° bis 60°.

*Unverändert.*

Über die Gewinnung vgl. Bd. I, S. 313 ff.

Petroleumäther ist Lösungsmittel für Fette, Harze, Öle. Zum Nachweis von Sesamöl im Schweinefett wird das Fett in Petroläther gelöst.

**\*Petroleumbenzin.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches.

Es dient als Lösungsmittel für Fette, Öle, Kautschuk, zur Identifizierung von Kopaiwabalsam, ferner zum Nachweis von Zoerulignon im Kreosot. — Da sich im Petroleumbenzin während der Aufbewahrung höher siedende Stoffe bilden, so empfiehlt es sich, ein frisch rektifiziertes Präparat für analytische Zwecke zu benutzen. Man destilliert aus dem Wasserbade von 100 T. etwa 60 T. ab und verwirft den Rückstand.

**\*Phenol.**

*Neu aufgenommen.*

Phenol wird in wässriger Lösung bei der Prüfung der Salvarsane gebraucht, in Chloroform gelöst bei Opium concentratum.

**Phenol, verflüchtigtes.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Wird zur Ausführung der Indophenolreaktion bei Azetanilid gebraucht.

**Phenollösung.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Phenol in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Die Bezeichnung ist dem D. A. B. 6 folgend entsprechend geändert. Die Phenollösung findet Verwendung u. a. bei der Prüfung des Kolchizins auf fremde Alkaloide.

**Phenolphthaleinpapier.**

Bei Bedarf ist bestes Filtrierpapier mit Phenolphthaleinlösung zu tränken.

Phenolphthaleinlösung (s. Anl. III).

*Neu aufgenommen.*

Den Ausführungen des D. A. B. 6 ist nichts hinzuzufügen. Hinsichtlich der Phenolphthaleinlösung sei auf S. 814 verwiesen.

**Phlorogluzin**  $C_6H_3(OH)_3 [1, 3, 5] + 2 H_2O$ .

Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 217° bis 219°, bei langsamem Erhitzen 200° bis 209°.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Synthetisch kann Phlorogluzin durch längeres Erhitzen von Malonsäureäther mit Natrium auf 145° und Schmelzen des so entstandenen Phlorogluzintrikarbonsäureäthers mit Kalihydrat erhalten werden. Das Phlorogluzin bildet farblose, süß schmeckende, rhombische Kristalle.

**Phlorogluzinlösung.**

2 Teile Phlorogluzin sind in 100 Teilen \*Weingeist zu lösen.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die Phlorogluzinlösung dient zur Herstellung der in der Mikroskopie der Drogen zur Verwendung gelangenden Phlorogluzin-Salzsäure.

**Phlorogluzin-Salzsäure.**

Die zu untersuchenden Schnitte oder Pulvermengen werden auf dem Objektträger mit 1 Tropfen Phlorogluzinlösung durchfeuchtet. Nach 1 Minute werden 1 bis 2 Tropfen \*Salzsäure zugefügt, und das Präparat wird mit dem Deckglas bedeckt.

*Als Reagens neu aufgenommen.*



Die Phlorogluzin-Salzsäure dient als Reagens auf verholzte Zellen, diese werden rot gefärbt, und findet u. a. Verwendung bei der Untersuchung von *Rhizoma Galangae*, *Radix saponariae*.

**\*Phosphorsäure.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient zum Freimachen der schwefligen Säure bei ihrem Nachweis im Karrageen und weißen Leim und zum Unschädlichmachen des überschüssig zugesetzten Eisenchlorids bei der Jodbestimmung nach Rupp und Schirmer in Jodeisensirup.

**Phosphorsäure, konzentrierte.**

Dichte annähernd 1,70. Gehalt annähernd 84 Prozent Phosphorsäure  $H_3PO_4$ .

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die konzentrierte Phosphorsäure findet Verwendung bei der Untersuchung von *Oleum Eucalypti*.

**Pikrinsäurelösung.**

Die kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Wasser.

Pikrinsäure  $C_6H_2(NO_2)_3OH$  [2, 4, 6, 1].

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die Pikrinsäure wird erhalten durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Phenol; hierdurch entsteht zunächst Para-Phenolsulfosäure, die nunmehr in die dreifache Menge 70prozentiger Salpetersäure eingetragen wird. Zur Beendigung der Reaktion wird das Gemisch einige Zeit auf 40° erhitzt.

Die wässrige Pikrinsäurelösung dient zur Untersuchung von Kolchizin auf fremde Alkaloide.

**\*Quecksilberchlorid.**

*Neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches findet Verwendung bei der Prüfung von *Carbo medicinalis*.

**\*Quecksilberchloridlösung.**

1 Teil \*Quecksilberchlorid ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Die 5prozentige Lösung des Arzneibuchpräparates. Sie dient als Alkaloidfällungsreagens bei der Identifizierung von Novokain, Pilokarpin u. a. Alkaloiden, sowie auch bei der Untersuchung von *Carbo medicinalis* und der Identitätsprüfung von Luminal.

**\*Quecksilberchlorür.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Mischungen von Kokain und Quecksilberchlorür schwärzen sich unter Quecksilberabscheidungen beim Betupfen mit Weingeist, ebenso verhalten sich Novokain und Pilokarpin.

**\*Quecksilberoxyd.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient zur Herstellung einer Merkurinitratlösung, die bei dem Identitätsnachweise der Diäthylbarbitursäure verwendet wird.

**\*Quecksilberoxyd, gelbes.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient bei dem Identitätsnachweis der Ameisensäure sowie für den Nachweis von Essigsäure in ihr.

**Quecksilberoxydazetat  $(CH_3 \cdot CO_2)_2Hg$ .**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Das Quecksilberoxydazetat erhält man durch Auflösen von Quecksilberoxyd in 30prozentiger Essigsäure in Form glänzender, tafelförmiger, metallisch schmeckender Kristalle. Das

800 Verzeichnis der Reagenzien, die zur Prüfung der Arzneimittel erforderlich sind.

Quecksilberoxydazetat findet bei Gehaltsbestimmung von Kalium sulfogujacolicum und bei der Prüfung von Suprarenin Verwendung und wird in der Alkaloidchemie als Oxydationsmittel angewandt. Es zersetzt sich leicht unter Bildung von Merkuroazetat, das in Essigsäure und essigsäurehaltigem Wasser schwer löslich ist. Mit Merkuroazetat können Merkurierungen nicht vorgenommen werden.

#### **Quecksilbersulfatlösung.**

1 g \*Quecksilberoxyd ist in 4 ccm \*Schwefelsäure und 20 ccm Wasser zu lösen.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die Quecksilbersulfatlösung findet Verwendung bei der Untersuchung von Acidum citricum.

#### **\*Resorzin.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Resorzin dient zur Darstellung der Resorzin-Salzsäure sowie zur Prüfung von Milchsucker.

#### **Resorzinsalzsäure.**

1 Teil \*Resorzin ist in 99 Teilen rauchender Salzsäure zu lösen.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Das Reagens wird bei der Untersuchung von Honig auf einen Zusatz von Invertzucker bzw. Kunsthonig verwendet. Bei einer derartigen Verfälschung tritt eine kirschrote Färbung auf (Fischesche Reaktion).

#### **Salizylaldehyd $C_6H_4(OH)CHO$ .**

Dichte 1,164 bis 1,167. Siedepunkt  $195^{\circ}$  bis  $198^{\circ}$ .

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Salizylaldehyd wird erhalten durch Erhitzen von alkalischer Phenollösung mit Chloroform. Durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen er leicht flüchtig ist, wird der Salizylaldehyd von dem gleichzeitig gebildeten p-Oxybenzaldehyd getrennt. Verwendung findet der Salizylaldehyd bei Untersuchung von Alcohol absolutus auf Fuselöle.

#### **\*Salpetersäure.**

*Unverändert.*

Die Salpetersäure des Arzneibuches mit 25 Prozent  $HNO_3$ . Sie dient zum Auflösen von Metallen (Cu, Hg, Ag) und Karbonaten, zum Ansäuern bei der Prüfung auf Säuren mit den Gruppenreagenzien — Silbernitrat, Bariumnitrat, Bleiazetat —, da die damit entstehenden Niederschläge in Salpetersäure unlöslich sind. Ferner gibt sie mit einer großen Reihe von Stoffen Farbenreaktionen, sie dient daher zu vielen Identitätsprüfungen.

#### **\*Salpetersäure, rauchende.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches mit 86 Prozent  $HNO_3$ . Es dient zur Vornahme der „Vitalischen“ Reaktion mit den sogenannten mydriatischen Alkaloiden der Solanazeen, Atropin, Skopolamin, Homatropin. Farbenreaktionen geben ferner Pilocarpin und Chryso-robin; hierzu gehört auch die mikrochemische Reaktion der Brechnuß.

#### **\*Salpetersäure, rohe.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient zur Prüfung von Sulfur depuratum und Neosilbersalvarsan.

#### **Salpetersäure, verdünnte.**

Bei Bedarf durch Mischen von 1 Teil \*Salpetersäure und 1 Teil Wasser zu bereiten.

*Unverändert geblieben.*

Die verdünnte Salpetersäure durch Mischen der officinellen Salpetersäure mit gleichen Teilen Wasser hergestellt, enthält 12,5 Prozent  $HNO_3$ . Sie dient als Ansäuerungsmittel an Stelle der konzentrierten Salpetersäure.

**\*Salzsäure.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches mit 25 Prozent HCl. Es dient zur Fällung von Silber-, Blei- und Merkursalzen, zum Ansäuern von Lösungen und zum Auflösen von sonst unlöslichen Salzen. Salzsäure gibt mit einigen Alkaloiden und ähnlichen Stoffen Farbenreaktionen, sie wird zum Peptonisieren von Eiweißstoffen verwendet, ferner zur Unterscheidung von Ammoniacum und Galbanum. Auf sauerstoffreiche Körper wirkt Salzsäure unter Entwicklung von gasförmigem Chlor reduzierend.

Für forensische Zwecke ist eine absolut arsenfreie Salzsäure anzuwenden (Bd. I, S. 115).

**Salzsäure, rauchende.**

Farblose, rauchende Flüssigkeit, die etwa 38 Prozent Chlornasserstoff enthält und hinsichtlich der Reinheit den \*Salzsäure gestellten Anforderungen entsprechen muß. Dichte 1,19.

*Unverändert geblieben.*

Die Darstellung von reiner rauchender Salzsäure, die den Anforderungen des Arzneibuches entspricht, ist in Bd. I, S. 114ff. beschrieben. Rauchende Salzsäure dient zum Nachweis von Sesamöl im Erdnußöl (nach Baudouin) und von Stärkesirup und Dextrin im Honig und in Fruchtsäften.

**\*Salzsäure, verdünnte.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches mit 12,5 Prozent HCl und der Dichte 1,059 bis 1,061. Es findet eine ähnliche Verwendung wie die starke Salzsäure zum Sättigen und Lösen von Basen und zu Fällungsreaktionen.

**Schiffs Reagens.**

Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von 0,25 g Fuchsin in 1 Liter Wasser bis zur Entfärbung zu bereiten. Ein Überschuß an schwefliger Säure ist zu vermeiden.

*Neu aufgenommen.*

Das Schiffsche Reagens dient zum Nachweis von Methylalkohol in Acetonum.

Bei der Ausführung dieser Reaktion wird Methylalkohol in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Formaldehyd oxydiert; dieser färbt wie alle Aldehyde das farblose Reagens rotviolett.

**Schwefel.**

Es ist \*gefällter Schwefel zu verwenden.

*Unverändert.*

Der gefällte Schwefel des Arzneibuches. Er dient in Lösung in Schwefelkohlenstoff zum Nachweise von Baumwollsamöl (nach Halphen).

**Schwefelkohlenstoff CS<sub>2</sub>.**

Dichte 1,263. Siedepunkt 46°.

*Unverändert.*

Schwefelkohlenstoff wird fabrikmäßig durch Überleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen hergestellt; man erhält so eine farblose, schwere Flüssigkeit, die sehr unangenehm riecht. Das Rohprodukt enthält Schwefel, Schwefelwasserstoff und andere Stoffe beigemengt, die ihm den unangenehmen Geruch erteilen, von dem es durch Rektifikation allein nicht befreit werden kann. Man erreicht dies durch wiederholtes Schütteln mit Bleioxyd oder mit Quecksilber und Quecksilberchlorid und nachherige Destillation. Der reine Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende, flüchtige, eigentümlich ätherisch riechende, neutral reagierende Flüssigkeit, die bei 46° siedet und die Dichte 1,263 besitzt.

Gelbgefärbter Schwefelkohlenstoff, der beim Verdampfen auf dem Wasserbade einen gelben Rückstand (Schwefel) hinterläßt oder beim Schütteln mit Wasser diesem eine saure Reaktion (schweflige Säure) erteilt, oder mit Bleiessig (Schwefelwasserstoff) oder Bariumnitrat (Schwefelsäure) reagiert, ist als Reagens nicht verwendbar.

Schwefelkohlenstoff löst Jod, Schwefel (Halphensche Reaktion zur Prüfung von fetten Ölen auf Baumwollsamennöl), Phosphor, Fette, Öle, ätherische Öle, Phenol. Sein Dampf, eingeatmet, erzeugt Schwindel, Kongestionen und heftiges Erbrechen; wegen dieser giftigen Eigenschaften, als auch seiner leichten Entzündlichkeit halber, ist beim Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff die größte Vorsicht zu beachten.

#### **\*Schwefelsäure.**

*Unverändert geblieben.*

Die Säure des Arzneibuches mit 94 bis 98 Prozent  $H_2SO_4$ . Dichte 1,829 bis 1,834.

Die Schwefelsäure besitzt als starke Säure die Fähigkeit, schwächere Säuren aus ihren Verbindungen zu treiben, mit den alkalischen Erden und mit Blei bildet sie schwerlösliche Verbindungen und dient daher als Reagens auf diese Stoffe.

Die konzentrierte Schwefelsäure zieht mit Begierde Wasser an (vgl. Bd. I, S. 155). Man benutzt sie daher zum Trocknen von Gasen und wasserhaltigen Substanzen bei Zimmertemperatur (Exsikkatorfüllung). Beim Zusammenbringen mit organischen Stoffen nimmt die Schwefelsäure sogar die Elemente des Wassers aus festgefügteten Verbindungen auf und ruft Spaltungen oder wie bei den Kohlehydraten Verkohlungen hervor. Die Spaltungen sind bei einigen Körpern mit Farbenerscheinungen verbunden, die Schwefelsäure dient dann zur Identifizierung dieser Stoffe (Harze, Alkaloide u. a.). Fett, Staub werden von konzentrierter Schwefelsäure zerstört, man benutzt sie daher zum Reinigen von Mörsern, Büretten und anderen Instrumenten aus Glas oder Porzellan. Schwefelsäure ist in Verbindung mit Ferrosulfatlösung Bestandteil der Nitratreaktion zum Nachweise von Salpetersäure. Schwefelsäure fällt Gerbsäure aus ihrer wässrigen Lösung und löst den mit Eisenchlorid in einer Gerbsäurelösung erzeugten Niederschlag wieder auf.

#### **Schwefelsäure, 80prozentige.**

4 Teile \*Schwefelsäure sind mit 1 Teil Wasser zu mischen.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Durch Verdünnen der konzentrierten Säure des Arzneibuches herzustellen; sie findet bei der mikroskopischen Untersuchung von Drogen Verwendung; z. B. bei Radix Liquiritiae.

#### **Schwefelsäure, 70prozentige.**

7 Teile \*Schwefelsäure sind mit 3 Teilen Wasser zu mischen.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die 70prozentige Schwefelsäure wird verwendet bei der mikroskopischen Prüfung von Drogen, z. B. bei Radix Colombo.

#### **\*Schwefelsäure, verdünnte.**

*Unverändert geblieben.*

Die mit 5 Teilen Wasser verdünnte Schwefelsäure des Arzneibuches enthält 15,6 bis 16,3 Prozent  $H_2SO_4$  und hat eine Dichte von 1,106 bis 1,111.

Verdünnte Schwefelsäure dient zum Ansäuern von Lösungen, z. B. bei der Permanganatprobe, sowie bei der jodometrischen Eisenbestimmung. Abgesehen von der wasserentziehenden Wirkung der starken Schwefelsäure wird die verdünnte Schwefelsäure zu ähnlichen Zwecken verwendet wie jene.

#### **Schwefelwasserstoffgas $H_2S$ .**

Bei Bedarf durch vorsichtiges Eintropfen einer gesättigten wässrigen Lösung von kristallisiertem Natriumsulfid in \*verdünnte Schwefelsäure zu bereiten.

*Darstellung geändert.*

*Das Schwefelwasserstoffgas ist als Reagens neu aufgenommen worden.*

Um reines Schwefelwasserstoffgas, insbesondere arsenfreies zu erhalten, ist es erforderlich, von reinen arsenfreien Materialien auszugehen. Da das Schwefeleisen meistens arsenhaltig ist, läßt das Arzneibuch die Darstellung des Schwefelwasserstoffgases durch Zersetzen einer Natriumsulfidlösung mit verdünnter Schwefelsäure vornehmen.

Zur Entwicklung des Gases bedient man sich am zweckmäßigsten eines „Ruppschen“ Gasentwicklungskolbens. Dieser Kolben ist enghalsig und besitzt im Halsteil ein seitlich an-

geschmolzenes Gasentbindungsrohr. Der Kolben ist durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, durch den ein Tropftrichter hindurchführt, der oberhalb der Einschmelzstelle mit einem eingeschiffenen Glashahn versehen ist.

In dem Rundkolben befindet sich die verdünnte Schwefelsäure, und aus dem Tropftrichter, der in den Glasstopfen eingeschmolzen ist, läßt man vorsichtig die gesättigte Natriumsulfidlösung zutropfen. Durch zeitweiliges Umschütteln wird der Kolbeninhalt gemischt. Nach dem Waschen kann der Schwefelwasserstoff ohne weitere Reinigung als Reagens verwendet werden. Der Apparat ist immer gebrauchsfertig zur Hand und hat den Vorteil, daß die Schwefelwasserstoffherzeugung jederzeit unterbrochen werden kann, was z. B. bei Benutzung des Kippischen Apparates mit Schwefeleisen nur unvollkommen gelingt.

Ein einfacher und praktischer Schwefelwasserstoffentwickler ist der von A. Sontheimer (Pharm. Ztg. 1926) angegebene Apparat (Abb. 164). Er stellt ein Reagensglas dar, dessen Boden in ein offenes Röhrchen ausläuft. Auf der Seite füllt man etwas arsenfreies gepulvertes Schwefeleisen ein, gibt vorsichtig am Rande die Säure dazu und verschließt mit einem Gummistopfen. Das Reagensglas wird sofort in die Lösung gestellt, und die Fällung beginnt. Zum quantitativen Arbeiten braucht man nur an der Spritzflasche die Spitze zu verlängern, um das aufsteigende Röhrchen nachspülen zu können. Das Reagensglas kann von der Firma Franz Höpfner, Nürnberg, Bönerstr. 6, bezogen werden.

Die Vorteile des Schwefelwasserstoffgases gegenüber dem Schwefelwasserstoffwasser in der analytischen Praxis sind unverkennbar: Das Gas ist reaktionsfähiger, da es unverdünnt zur Anwendung kommt, Schwefelwasserstoffwasser neigt zum Verderben und ist daher vielfach bereits zersetzt, wenn es verlangt wird. Auch die Natriumsulfidlösung des Arzneibuches ist nur beschränkt anwendungsfähig. Infolge ihres Polysulfidgehaltes ist sie in mineral-saurer Lösung überhaupt nicht und in schwach essigsaurer auch nur mit der Einschränkung einer engbegrenzten Beobachtungszeit brauchbar, da sonst Schwefel abgeschieden wird.

Von Fonzes Diacon ist die Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Aluminiumsulfid empfohlen worden. Es bietet den Vorteil, daß die Anwendung jeder ätzenden Säure fortfällt. Man braucht das Sulfid nur in einen geeigneten Gasentwicklungsapparat mit Wasser in Berührung zu bringen, um sofort einen Strom reinen Schwefelwasserstoffs zu erzeugen. Man bringt nur so viel Aluminiumsulfid zur Zersetzung als man schätzungsweise gebrauchen wird. Das Aluminiumsulfid erhält man auf folgende Weise: Man bedeckt den Boden eines Mörsers mit gebrannter Magnesia (damit das sich bildende Sulfid nicht an den Mörserwänden anhaftet) und gibt dann das Gemisch aus Aluminium und Schwefel hinein. Wenn man dieses erhitzt, bildet sich ohne weiteres gelbes Aluminiumsulfid (Pharm. Ztg. 1907, S. 681).

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von widrigem Geruch nach faulenden Eiern, durch starken Druck läßt es sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit kondensieren, die bei  $-85^{\circ}$  kristallinisch erstarrt. Wasser von Zimmertemperatur löst etwa das dreifache Volum von dem Gas, Alkohol nimmt davon das fünffache Volum auf. Schwefelwasserstoff ist giftig, daher Vorsicht beim Arbeiten.

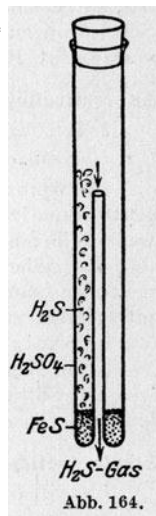
Schwefelwasserstoff ist eine schwache Säure, deren Wasserstoff von den meisten Metallen vertreten werden kann. Eine Reihe von diesen Metallsulfiden sind in Wasser unlöslich oder schwer löslich, Schwefelwasserstoff dient daher zum Nachweis dieser Metalle (Arsen, Blei, Kupfer u. a.). Schwefelwasserstoff zersetzt sich unter Sauerstoffaufnahme sehr leicht. Schon der Sauerstoff der Luft zerlegt ihn bei Anwesenheit von Feuchtigkeit in Wasser unter Abscheidung von Schwefel. Schwefelwasserstoff ist daher ein kräftiges Reduktionsmittel, Jod wird zu Jodwasserstoffsäure, Eisenchlorid zu Eisenchlorür reduziert.

### Schweflige Säure.

Bei Bedarf durch Anfüren einer frisch bereiteten Lösung von Natriumsulfid (1 + 9) mit \*verdünnter Schwefelsäure zu bereiten.

*Unverändert.*

Der vorstehenden Vorschrift zur Darstellung von schwefliger Säure bei Bedarf ist nichts zuzufügen. Schweflige Säure ist ein kräftiges Reduktionsmittel, eine wässrige dünne Lösung von Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt, ebenso eine wässrige Jodlösung. Die erste



804 Verzeichnis der Reagenzien, die zur Prüfung der Arzneimittel erforderlich sind.

Reaktion dient als Identitätsnachweis von Kaliumpermanganat, die zweite zur Entfernung der Jodfarbe bei dem Nachweise von Zyan in metallischem Jod.

#### **Silberlösung, ammoniakalische.**

Bei Bedarf ist Silbernitratlösung tropfenweise mit \*Ammoniakflüssigkeit zu versetzen, bis sich der entstandene Niederschlag eben wieder gelöst hat.

*Unverändert geblieben.*

Beim Zutropfen von chlorfreiem Ammoniak zu einer Silbernitratlösung wird das Silberion als Silberoxyd niedergeschlagen, geht aber bei weiterem Zusatz von Ammoniak als ein komplexes Silber-Ammoniakion wieder in Lösung. In dieser Lösung ist das Silber leicht reduzierbar. Sie dient daher zum Nachweise von reduzierenden Stoffen, teils als Identitätsreaktion wie bei Gallussäure und Formaldehydlösung, teils zum Nachweis von Verunreinigungen (Aldehyd), wie z. B. bei Amylenhydrat. Die Lösung ist nicht haltbar, sie ist daher bei Bedarf stets frisch zu bereiten. Einige Zeit aufbewahrte ammoniakalische Silberlösungen sind in hohem Maße explosionsgefährlich; es sei dringend davor gewarnt, unverbrauchte Reste stehen zu lassen.

#### **Silbernitratlösung.**

1 Teil \*Silbernitrat ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert.*

Die 5prozentige Lösung des Arzneibuchpräparates. Silbernitratlösung gibt mit löslichen Halogensalzen Niederschläge, die mehr oder weniger in Ammoniak löslich sind. Das weiße Silberchlorid löst sich in Ammoniak leicht, das ebenfalls weiße Bromid schon weniger, und das gelbe Jodid ist nahezu unlöslich. Ferner fällt Silbernitrat Ortho-Phosphorsäure in neutraler Lösung gelb, Zyanwasserstoff weiß, Chromsäure rot und arsenige Säure weiß. Silbernitrat dient zum Nachweis dieser Säuren als Identitätsreaktion oder zum Nachweis von Verunreinigungen. Aldehydartige Körper reduzieren Silbernitrat (Nachweis der Ameisensäure im Ameisenspiritus) unter Abscheidung von metallischem Silber.

Die Silbernitratlösung wird zweckmäßig in Flaschen mit Glasstöpselverschluß aus gelbbraunem Glase aufbewahrt.

#### **Stärke, lösliche.**

*Unverändert.*

Für die Darstellung von löslicher Stärke sind eine Reihe von Verfahren bekannt geworden. D.R.P. 149588, 110957, 157896. Die Verfahren beruhen darauf, die Stärke mit Schwefelsäure, Natronlauge oder Chlorgas in eine lösliche Modifikation überzuführen, teilweise zu dextrinieren. Nach einem von Sulkowsky (Pharm. Zentralh. 1900, 41, 492) angegebenen Verfahren bereitet man sie in folgender Weise: 10 g Kartoffelstärke werden mit 167 g Glycerin eine halbe Stunde lang auf 120° erwärmt und sodann auf 125 ccm gebracht. Diese Lösung gießt man in das 270fache Volum Alkohol; die hierdurch ausgefällte „lösliche Stärke“ wird gesammelt und getrocknet.

Die mit der „löslichen Stärke“ bereitete Lösung soll gegen Lackmus vollkommen neutral sein.

**Stärke** siehe Anlage III.

#### **\*Zink.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches wird als Klärungsmittel bei Gehaltsbestimmungen von Alkaloiden in alkaloidhaltigen Drogen benutzt, z. B. bei Fol. Belladonnae.

#### **\*Terpentinöl.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Agarizinsäure ist in heißem Terpentinöl löslich (Identitätsprüfung).

#### **Tetrachlorkohlenstoff CCl<sub>4</sub>.**

Dichte 1,594. Siedepunkt 76° bis 77°.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die Darstellung des Tetrachlorkohlenstoffs erfolgt derart, daß man in Chloroform, das auf dem Wasserbad erhitzt wird, so lange Chlorgas einleitet, bis sich aus dem aufgesetzten Kühler eine Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar macht. Zweckmäßig wird dem Chloroform eine Spur metallisches Jod als Katalysator hinzugesetzt. Der Tetrachlorkohlenstoff findet als Lösungsmittel bei der Bestimmung der Jodzahl Verwendung.

**\*Zon, weißer.**

*Neu aufgenommen als Reagens.*

Das Präparat des Arzneibuches wird benutzt bei der Prüfung von Flores Cinae.

**\*Zraganth.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches wird zum Klären der chloroform-ätherischen Alkaloidlösungen bei den Gehaltsbestimmungen benutzt.

**Zufüge.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Das Reagens findet bei der mikroskopischen Untersuchung der Radix Althaeae Verwendung zum Sichtbarmachen der Schleimzellen.

**Vanadinschwefelsäure.**

0,1 g Vanadinsäureanhydrid ist in 2 ccm \*Schwefelsäure zu lösen und die Lösung mit Wasser auf 50 ccm zu verdünnen.

Vanadinsäureanhydrid  $V_2O_5$ .

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Der Vorschrift des Arzneibuches ist nichts hinzuzufügen.

Das Reagens dient zum Nachweis von Äthylperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd im Narkose-äther.

Das Vanadinsäureanhydrid oder Vanadinpentoxyd erhält man durch Glühen von Ammoniummetavanadat in offenen Tiegel; es bildet eine rotbraune, kristallinische Masse.

**\*Vanillin.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches wird zur Darstellung der Vanillinsalzsäure verwendet.

**Vanillinsalzsäure.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Vanillin in 99 Teilen \*Salzsäure zu lösen.

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Die Vanillinsalzsäure ist im allgemeinen ein Reagens auf Phloroglukotannoide und wird vom Arzneibuch bei der Feststellung der Identität von Rhizoma Calami, Rhizoma Iridis u. a. verwendet.

**\*Wachs, weißes.**

*Als Reagens neu aufgenommen, wird aber als solches nicht im Arzneibuch gebraucht.*

**\*Wasserstoffsuperoxydlösung.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches mit einem Gehalt von 3 bis 3,2 Gewichtsprozenten  $H_2O_2$ . Es dient zum Identitätsnachweis von Pilokarpinhydrochlorid mit der Helchschen Reaktion, sowie von Koffein mittelst der Murexidreaktion.

**\*Wasserstoffsuperoxydlösung, konzentrierte.**

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Das Präparat des Arzneibuches mit einem Mindestgehalt von 30 Gewichtsprozent  $H_2O_2$ . Es dient in Verbindung mit Salpetersäure zum Auflösen der Mennige bei ihrer Prüfung auf fremde Beimengungen.

**\*Weingeist.**

*Unverändert.*

806 Verzeichnis der Reagenzien, die zur Prüfung der Arzneimittel erforderlich sind.

Das Präparat des Arzneibuches mit 90—91 Volumprozenten oder rund 86,5 Gewichtsprozenten  $C_2H_5OH$ . Es dient als Lösungsmittel, oder die Löslichkeit in Weingeist wird zur Identifizierung der Stoffe benutzt.

**\*Weingeist, verdünnter.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches mit einem Gehalte von rund 68,5 Volumprozenten oder 60,5 Gewichtsprozenten  $C_2H_5OH$ .

**\*Weinsäure.**

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient zur Identitätsprüfung des Resorzins.

**Weinsäurelösung.**

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Weinsäure in 4 Teilen Wasser zu lösen.

*Unverändert geblieben.*

Die 20prozentige Lösung des Arzneibuchpräparates. Sie dient zum Nachweis von Kalium- und Ammoniumsalzen, mit denen sie, wenn sie im Überschusse ist, schwer lösliches Kaliumbitartrat oder Ammoniumbitartrat bildet. Die Lösung ist vorschriftsmäßig stets frisch zu bereiten, da sich in alten Lösungen gern Pilzwucherungen bilden.

**Xylol.  $C_6H_4(CH_3)_2$ .**

Siedepunkt bei  $140^\circ$ .

*Als Reagens neu aufgenommen.*

Xylol wird bei der Bestimmung der Säurezahl von Cera alba und Cera flava benutzt, um eine höhere Temperatur der Lösung zu erzielen.

**Zinkazetatlösung, weingeistige, gesättigte.**

Bei Bedarf ist zerriebenes Zinkazetat mit \*Weingeist bis zur Sättigung zu schütteln und das Gemisch zu filtrieren.

Zinkazetat  $(CH_3 \cdot CO_2)_2Zn + 2 H_2O$ .

*Unverändert.*

Die nach Vorschrift bereitete Lösung wird zumeist trübe durch das Filter gehen, durch öfteres Zurückgießen und erneute Filtration durch dasselbe Filter ist sie klar zu erhalten. Die Lösung dient zum Nachweise der Weinsäure in der Aluminiumazetatatlösung.

**Zinkfeile.**

*Unverändert geblieben.*

Die Gewinnung des Zinks geschieht im Hüttenbetrieb, durch Reduktion von Galmei,  $ZnCO_3$ , oder von gerösteter Zinkblende,  $ZnS$ , mit Kohle in retortenähnlich gebauten Muffelöfen. Das so gewonnene Metall ist arsenhaltig. Man reinigt es vom Arsen dadurch, daß man das Zink in einem Tiegel schmilzt und in die geschmolzene Masse unter Umrühren Salpeter einträgt. Von diesem wird ein Teil des Zinks, aber auch das Arsen oxydiert, das sich als Arsensäure mit dem Kalium des Salpeters als Kaliumarseniat vereinigt. Bei starkem Arsengehalt des Zinks ist die Operation zu wiederholen. Die Prüfung auf Arsen geschieht am besten mit dem Marshschen Apparat.

Zink ist ein bläulich weißes Metall mit kristallinischem Bruch, es ist bei Zimmertemperatur spröde, aber es wird beim Erhitzen gegen  $130^\circ$  geschmeidig und hämmerbar, und über  $200^\circ$  wieder spröde und in erwärmtem Mörser pulverisierbar. Das spezifische Gewicht des Zinks ist etwa 7; es schmilzt bei etwa  $420^\circ$ , bei Rotglühhitze verflüchtigt es sich, und bei Luftzutritt verbrennt der Dampf mit helleuchtender, grünlicher Flamme zu Zinkoxyd.

Das vom Arzneibuch jetzt geforderte Präparat ist Zinkfeile. An feuchter Luft überzieht sich das Zink mit einer dünnen Schicht von Zinkoxyd oder basischem Zinkkarbonat, es ist daher, um es metallisch zu erhalten, in wohlverschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Zink entwickelt sowohl in saurer als auch in alkalischer Flüssigkeit Wasserstoff; der naszierende Wasserstoff ist ein kräftiges Reduktionsmittel; das Zink findet daher im Arzneibuch



Verwendung zum Reduzieren von Benzaldehyd und Nitrobenzol beim Nachweis des letzteren im ersteren und zur Reduktion von Salpetersäure in Ammoniak zum Nachweise der Verunreinigung mit dieser Säure in verschiedenen Salzen. Zinkfeile wird auch bei der Bereitung der Jodzinkstärkelösung verwendet.

### \*Zuder.

*Unverändert.*

Das Präparat des Arzneibuches. Es dient zur Identitätsprüfung von Morphin und Veratrin.

## Anlage III.

### **Verzeichnis der volumetrischen Lösungen und Indikatoren, die zur Prüfung der Arzneimittel erforderlich sind.**

Soweit die Reagenzien im Arzneibuch als Arzneimittel oder in der Anlage II beschrieben sind, sind sie durch einen Stern (\*) gekennzeichnet und müssen den dort gestellten Anforderungen entsprechen. Die übrigen Reagenzien, für die keine besonderen Vorschriften gegeben sind, müssen rein sein.

Alle Lösungen und Verdünnungen sind, soweit nicht etwas anderes ausdrücklich vorgeschrieben oder aus dem Zusammenhange zu entnehmen ist, mit destilliertem Wasser zu bereiten.

Die zur Einstellung der Lösungen erforderlichen Titrationen sind zweimal auszuführen. Stimmen die beiden Bestimmungen nicht überein, so ist noch eine dritte auszuführen. Die übereinstimmenden Werte sind für die Berechnung maßgebend.

#### **Ammoniumrhodanidlösung, $\frac{1}{10}$ -Normal.**

Etwas 8 g Ammoniumrhodanid  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (Mol.-Gew. 76,12) werden zu 1 Liter gelöst.

Zur Einstellung werden 20 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung nach Zusatz von 10 cem \*Salpetersäure, 120 cem Wasser und 10 cem Ferriammoniumsulfatlösung als Indikator mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Farbumschlage titriert. Der Faktor ist

$$F_{\text{NH}_4\text{SCN}} = F_{\text{AgNO}_3} \cdot \frac{20}{\text{verbrauchte Anzahl cem } \frac{1}{10}\text{-Normal-Ammoniumrhodanidlösung}}$$

An Stelle der genau entsprechenden Menge werden 8 g in Lösung gebracht und der Faktor bestimmt.

Ammoniumrhodanid wird dargestellt durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit alcoholischem Ammoniak.



Ein Gemenge von 300 T. konzent. Ammoniaklösung, 300 T. starkem Alkohol und 70–80 T. Schwefelkohlenstoff wird einen Tag stehen gelassen. Sodann destilliert man gegen  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit ab und dampft den Rückstand vorsichtig zur Kristallisation ein.

Ammoniumrhodanid (nicht Ammoniumrhodanat, wie zuweilen fälschlich angegeben wird) kristallisiert in wasserhellen großen Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, bei 147° schmelzen und bei 160° eine molekulare Umlagerung in Thioharnstoff,  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , erleiden. Ammoniumrhodanid gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak ab; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt. Man prüfe das Salz auf Alkalien, indem man 2 g in einer Platinschale erhitzt: es darf kein wägbarer Rückstand bleiben. Ferner prüfe man mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf Metalle, es soll weder ein Niederschlag noch eine Färbung entstehen. Baryumnitratlösung soll in der wässrigen Lösung (1 + 19) des Salzes keine Trübung hervorrufen (Schwefelsäure). Zur Prüfung auf Chloride löse man nach Volhard 0,5 g Ammoniumrhodanid in 100 cem Wasser, erhitze die Lösung auf dem Wasserbade und setze in kleinen Anteilen Salpetersäure so lange zu, als noch eine Einwirkung (Gasentwicklung) zu beobachten ist; man erwärmt das Gemisch nun (nötigenfalls unter Ersetzung des verdampften Wassers) so lange weiter, bis eine Probe mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion mehr gibt. Dann wird die Flüssigkeit mit Ammoniak abgestumpft,

auf etwa 10 ccm eingedampft, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat auf Chlor geprüft.

Zur Darstellung der Ammoniumrhodanidlösung löst man, da das Salz leicht Feuchtigkeit anzieht, etwas mehr als die vorgeschriebene Menge Ammoniumrhodanid in kaltem destilliertem Wasser auf und stellt die Lösung am besten gegen die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung ein. Zu diesem Zwecke läßt man in ein Kölbchen 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung laufen, gibt 10 ccm Salpetersäure und 10 ccm Ferriammoniumsulfatlösung und 120 ccm Wasser hinzu und läßt nun unter Umschwenken so lange Ammoniumrhodanid zulaufen, bis ein Tropfen in der Lösung eine blutrote Färbung (Bildung von Ferrirhodanid) verursacht. Hierzu sollen 20 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung erforderlich sein.

Die Volhardsche Bestimmung gibt beim Arbeiten mit nicht zu verdünnten Lösungen in salpetersaurer Lösung sehr genaue Resultate. Schon die 4. Ausgabe des Arzneibuches hat daher diese Methode zur Bestimmung des Senföls, sowohl des reinen Öles als auch des Senfsamens und des Senfpapiers aufgenommen, und die Methode wird auch in der 6. Ausgabe zu den gleichen Zwecken benutzt. Ammoniumrhodanidlösung dient ferner zur Silbertitration nach Volhard, zur Bestimmung des Quecksilbers (mit bestimmten Ausnahmen), sie kann ferner zur indirekten Halogenbestimmung verwendet werden, indem die Halogensalzlösung mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung gefällt und der Silberüberschuß rhodanometrisch zurückgemessen wird. Die Titration von Quecksilbersalzen ist nur bei völliger Abwesenheit von Halogen möglich. Eine Quecksilberchloridlösung z. B. läßt sich infolge der eigenartigen Dissoziationsverhältnisse mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung nicht titrieren. Liegt aber die Lösung eines völlig dissoziationsfähigen Quecksilbersalzes (Nitrat, Sulfat) vor, so entsteht bei Zugabe von Ammoniumrhodanid quantitativ undissoziiertes Quecksilberrhodanid und die Rotfärbung mit dem Ferri-Indikator tritt erst nach Übergang der gesamten Hg-Menge in Rhodanid auf.

### Ferri-Ammoniumsulfatlösung.

1 Teil Ferriammoniumsulfat ist in einer Mischung von 8 Teilen Wasser und 1 Teil \*Salpetersäure zu lösen.



An Stelle der verdünnten Schwefelsäure wird Salpetersäure zur Lösung verwandt.

Zur Darstellung des Ferri-Ammoniumsulfates (Ammoniak-Eisenaun) werden 28 T. Ammoniumsulfat in 300 T. Ferrisulfatlösung aufgelöst, die Lösung durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht, die Kristalle, wie üblich, auf einer Saugscheibe gesammelt, mit destilliertem kaltem Wasser nachgespült und bei Zimmertemperatur unter Lichtabschluß getrocknet. Ferriammoniumsulfat bildet große, hellviolette Oktaeder, die an der Luft verwittern und dem Licht ausgesetzt sich braun färben. Es ist löslich in 2 T. Wasser, unlöslich in Weingeist. Die wässrige Lösung reagiert sauer. Die Lösung dient als Indikator bei den rhodanometrischen Titrationen. Vgl. Ammoniumrhodanidlösung. Eisenaun ist in wohlverschlossenen Glasgefäßen, vor Licht geschützt, aufzubewahren.

### Indigokarminlösung.

0,2 Teile Indigokarmin sind in 100 Teilen Wasser zu lösen. Erfolgt keine vollständige Lösung, so ist diese durch vorfichtigen Zusatz von \*Natronlauge zu bewirken.

Indigokarmin. Indigosulfosaures Natrium  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$ .

Indigokarmin ist als das Natriumsalz der Indigdisulfosäure aufzufassen. Die rohe Indigdisulfosäure erhält man durch Auflösen von 1 Teil Indigo in 4 Teilen starkrauchender Schwefelsäure; das Gemenge wird alsdann mit 50–60 T. Wasser verdünnt. Durch überschüssiges Natriumkarbonat oder Chlornatrium wird das Natriumsalz dieser Disulfosäure ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird gesammelt und ausgewaschen. Die Indigokarminlösung findet Verwendung als Indikator bei der Bestimmung der Jodzahl, wenn die Titration bei ungünstigem Tageslichte oder bei Lampenlicht ausgeführt wird.

### Jodlösung, $\frac{1}{10}$ -Normal.

In einem Kolben von 1 Liter Inhalt werden 13 g \*Jod (Atom-Gew. 126,92) und 20 g \*Kaliumjodid in etwa 30 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter aufgefüllt.

Zur Einstellung werden 20 ccm dieser Lösung nach Zusatz von etwa 30 ccm Wasser mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthio-sulfatlösung titriert. Gegen Ende der Titration, wenn die Flüssigkeit

nur noch schwach gelb gefärbt ist, werden 2 ccm Stärkelösung als Indikator zugelegt. Der Faktor ist

$$F_J = F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{\text{verbrauchte Anzahl ccm } \frac{1}{10}\text{-Normal-Natriumthiosulfatlösung}}{20}$$

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

An Stelle der genau entsprechenden Jodmenge von 12,692 g werden 13 g Jod zur Lösung gebracht und der Faktor der Lösung bestimmt.

Zur Darstellung der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung benutze man das nach Bd. I, S. 813 gereinigte (chlorfreie) Jod. Man schüttet in einen 1-Liter-Kolben 13 g reines Jod, 20 g Kaliumjodid und 50 ccm Wasser. Wenn nach öfterem Umschütteln und längerem Stehen völlige Auflösung des Jods erfolgt ist, so füllt man mit Wasser bis zur Liter-Marke auf. Die Lösung ist jetzt etwas stärker als sie sein soll, und es muß ihr Titer bestimmt werden.

Man benutzt hierzu die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung: In ein Kölbchen läßt man 20 ccm der Jodlösung fließen, verdünnt mit 30–40 ccm Wasser und läßt nun unter Umschwenken so lange von der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung zufließen — bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist; dann setzt man 2 ccm Stärkelösung als Indikator hinzu und titriert bis zur Entfärbung. Man zieht aus drei übereinstimmenden Versuchen das Mittel. Die Berechnung erfolgt nach dem vom D. A. B. 6 angegebenen Ansatz.

$\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung und  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösungen sind die Maßflüssigkeiten, die bei der mit Jodometrie bezeichneten Bestimmungsmethode Verwendung finden. Und die geringsten Spuren von Jod in einer Flüssigkeit zu erkennen, setzt man der Lösung wenig Stärke in Form einer Auflösung von löslicher Stärke oder von Jodzinkstärkelösung hinzu. Jod bildet mit Stärke eine tiefblau gefärbte Verbindung, die Jodstärke, von bedeutender Färbekraft. Nach dem Verschwinden der blauen Jodstärke in einer Lösung ist auch die kleinste Menge freies Jod in ihr verschwunden. Stärkelösung und Jodzinkstärkelösung dienen daher in der Jodometrie als Indikatoren.

Über den chemischen Verlauf der Reaktion s. Bd. I, S. 814.

Das D. A. B. 6 hat außer der „klassischen“ jodometrischen Titration Jodlösung-Thiosulfatlösung noch die Verwendung der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarsenitlösung für jodometrische Titrations eingeführt. Nach



wird Jod zu Jodwasserstoff reduziert, also entfärbt. Die Reaktion verläuft quantitativ von links nach rechts, wenn der Jodwasserstoff in statu nascendi gebunden wird. Das hat durch eine keine Nebenreaktionen bedingende säurebindende Substanz zu geschehen, (Ätzalkali oder Karbonat führt zu jodverbrauchender Bildung von Hypojodit usw.), als welche Kalium- oder Natriumbikarbonat benutzt wird.

Jodometrische Gehaltsbestimmungen läßt das Arzneibuch ausführen bei den Arsenpräparaten, den chlorabspaltenden Präparaten, den Eisenpräparaten, den Peroxyden, bei Formaldehyd, Brechweinstein und den Quecksilberpastillen.

Die Jodlösung ist in Flaschen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen vor Licht geschützt aufzubewahren. Da sich der Gehalt an freiem Jod (der Titer) trotzdem mit der Zeit ändert, so ist der Wirkungswert vor jeder Versuchsreihe zu bestimmen.

### Kalilauge, Normal.

Etwa 70 g \*Kaliumhydroxyd (Mol.-Gew. 56,11) werden zur Entfernung der äußeren Schicht von Kaliumkarbonat mit Wasser abgespült und dann zu 1 Liter gelöst.

Zur Einstellung werden mit dieser Lösung 20 ccm Normal-Salzsäure nach Zusatz von 2 Tropfen Methylorange-, oder Methylnrot-, oder Phenolphthaleinlösung titriert. Wegen des unvermeidlichen Kohlen säuregehalts der Kalilauge sind hierzu bei den einzelnen Indikatoren verschiedene Mengen Kalilauge erforderlich. Der Faktor der Normal-Kalilauge ist

$$F_{\text{KOH}} = F_{\text{HCl}} \cdot \frac{\text{verbrauchte Anzahl ccm Normal-Kalilauge}}{20}$$

Zur Anwendung gelangt derjenige Faktor, der dem bei der betreffenden Titration benutzten Indikator entspricht.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Kaliumhydroxyd stets kaliumkarbonathaltig ist, werden 70 g Kaliumhydroxyd, das man zur Entfernung von außen anhaftendem Karbonat mit Wasser abspült, verwendet.

Alle die Gehaltsbestimmungsmethoden, die darauf beruhen, eine Säure mit einem Alkali und umgekehrt ein Alkali mit einer Säure zu sättigen, faßt man unter den Bezeichnungen Azidi- oder Alkalimetrie zusammen. Als Maßflüssigkeiten sind im Arzneibuche Salzsäure und Kalilauge herangezogen worden. Der Endpunkt der Sättigung wird, da er in den farblosen Maßflüssigkeiten nicht sichtbar ist, durch einen Indikator angezeigt. Näheres über Indikatoren siehe Bd. II, S. 816. Als Indikatoren läßt das Arzneibuch Methylorange, Methylrot und Phenolphthalein benutzen. Zur Darstellung der Normal-Kalilauge verwendet man ein möglichst kohlenstoffsaurefreies Kaliumhydroxyd (Kali causticum alcohole depuratum). Man löse etwa 70 g Kaliumhydroxyd nach dem Abspülen mit Wasser in 300 ccm Wasser, fülle die Lösung nach dem Erkalten zu 1 Liter auf, lasse sie 24 Stunden absetzen und gieße die vollkommen klare Lösung von einem etwaigen geringen Bodensatz ab. Die Normalität, d. h. der Titer der so erhaltenen Lösung muß nun bestimmt werden, wozu man sich der Normal-Salzsäure bedient. Zu diesem Zwecke läßt man in ein Kölbchen 20 ccm Normal-Salzsäure von bekanntem Titer fließen, fügt 2 Tropfen Methylorange- oder Methylrot- oder Phenolphthaleinlösung hinzu und läßt nun unter Umschwenken so lange von der bereiteten Kaliumhydroxydlösung zutropfen, bis ein Tropfen den entsprechenden Umschlag hervorbringt.

Die Berechnung des Faktors erfolgt nach dem vom D. A. B. 6 angegebenen Ansatz.

1 ccm Normal-Kalilauge enthält 0,0561 g KOH und sättigt 0,03647 HCl oder 0,04905 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 0,06301 HNO<sub>3</sub>. Normal-Kalilauge dient zur Gehaltsbestimmung der stärkeren Säuren des Arzneibuches, ferner zur Bestimmung des Säuregrades von Honig und versüßtem Salpetergeist und zur Prüfung des Formaldehyds auf Ameisensäure.

Kalilauge zieht aus der Luft Kohlensäure an, man verwahre sie deshalb in wohlverschlossenen Flaschen. Als Verschuß können mit weißem Zeresin überzogene, ausgekochte Korkstopfen verwendet werden, die, um das Herausspringen zu vermeiden, mit Wachspapier tektiert werden.

Außer Normal-Kalilauge läßt das Arzneibuch noch  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge sowie weingeistige  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge verwenden. Zur Herstellung der ersten wird Normal-Kalilauge in einem Maßzylinder mit kohlenstoffsaurefreiem Wasser entsprechend verdünnt. Die fertige Mischung gegen  $\frac{1}{10}$ - bzw.  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure eingestellt.

#### **Kalilauge, $\frac{1}{10}$ -Normal-.**

100 ccm Normal-Kalilauge sind auf 1 Liter zu verdünnen.

Der Faktor ist in der gleichen Weise wie bei der Normal-Kalilauge, jedoch durch Titration von 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zu ermitteln.

Die Darstellung erfolgt aus der  $\frac{1}{1}$ -Normal-Kalilauge.

Die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge dient zur Säurebestimmung im Tamarindenmus und zur Gehaltsbestimmung einiger Drogen an Alkaloiden.

#### **Kalilauge, weingeistige, $\frac{1}{2}$ -Normal-.**

Etwa 32 g \*Kaliumhydroxyd werden in 30 ccm Wasser gelöst. Die erkaltete Lösung wird in 1 Liter 96prozentigen Alkohol eingegossen und die Mischung nach kräftigem Durchschütteln 1 Tag lang stehengelassen. Sodann wird die von den ausgeschiedenen Kristallen klar abgegebene Flüssigkeit weitere 3 Tage lang stehengelassen. Der Faktor derselben wird nun durch Titration gegen 20 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung als Indikator in gleicher Weise, wie bei der Normal-Kalilauge angegeben ist, ermittelt.

Zur Darstellung der weingeistigen  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge ist ebenfalls Kali causticum alcohole depuratum und ein sehr reiner, am besten über Kaliumhydroxyd abdestillierter Weingeist zu verwenden. Der Darstellungsvorschrift ist nichts hinzuzufügen. Das Einstellen der Lauge gegen  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure erfolgt von Fall zu Fall gleichzeitig mit der Bestimmung, in deren Verlauf die weingeistige  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge verwendet wird. Dabei müssen die gleichen Bedingungen eingehalten werden wie beim Hauptversuch, d. h. man muß die gleichen Mengen Weingeist, ferner den gleichen Indikator anwenden wie beim Hauptversuch, und ebenso mit der Säure auf farblos oder mit dem Alkali auf gefärbt titrieren wie beim Hauptversuch. Auch müssen die Flüssigkeiten bei beiden Versuchen während der gleichen Zeit auf die gleiche Temperatur gebracht werden. Man achte besonders darauf, daß Weingeist, Äther usw. sehr leicht beim Aufbewahren saure Reaktion annehmen. Das kann leicht zu Fehlergebnissen führen. Man prüfe daher vor Beginn der Bestimmung den Weingeist usw., ob nach Zusatz von Indikator die Zugabe von 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge Farbumschlag bewirkt. Ist das nicht der Fall, so neutralisiert man die gesamte zur Bestimmung und zum blinden Versuch erforderliche Weingeistmenge vor Beginn der Untersuchung.

Mit weingeistiger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge wird die Säure- und Verseifungszahl in Wachs, Harzen, Balsamen, Fett oder Öl bestimmt. Vgl. Bd. I, S. 52.

**Kaliumbifarbonat**, besonders gereinigtes (Mol.-Gew. 100,11).

1 Teil \*Kaliumbifarbonat wird in 4,5 Teilen Wasser von Zimmertemperatur gelöst. Die filtrierte Lösung wird mit 2 Teilen \*Weingeist versetzt. Die abgetriebenen Kristalle werden abgeseigt und im Exsikkator über \*Schwefelsäure getrocknet. Sie werden sodann fein gepulvert und nochmals im Exsikkator getrocknet. Das so gewonnene Kaliumbifarbonat ist in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Wird 1 g besonders gereinigtes Kaliumbifarbonat in einem Porzellantiegel bis zum gleichbleibenden Gewichte geglüht, so muß der Rückstand 0,6903 g betragen.

*Neu aufgenommen.*

Den Ausführungen des D. A. B. 6 ist nichts hinzuzufügen.

Verwendung findet dieses gereinigte Kaliumbifarbonat bei der Einstellung der Normal-salzsäure.

**Kaliumbromatlösung**,  $\frac{1}{10}$ -Normal-.

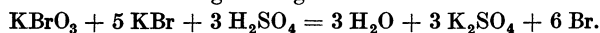
2,7837 g Kaliumbromat sind mit Wasser zu 1 Liter zu lösen.

Kaliumbromat  $\text{KBrO}_3$  (Mol.-Gew. 167,02).

*Es ist eine  $\frac{1}{10}$ -Normallösung aufgenommen.*

Kaliumbromat bildet sich neben Kaliumbromid beim Auflösen von Brom in konzentrierter Kalilauge. Da das Kaliumbromat ähnlich dem Kaliumchromat in kaltem Wasser weniger löslich ist als das Kaliumbromid, so ist es von diesem durch wiederholte Kristallisation leicht zu trennen und rein darzustellen. Ferner kann es auch auf elektrolytischem Weg erhalten werden. Das Verfahren gleicht dem für die Darstellung von Kaliumchlorat (Bd. I, S. 827) angegebenen.

Zur Darstellung der  $\frac{1}{10}$ -Normallösung wird das vorher zerriebene und über Schwefelsäure getrocknete Salz genau abgewogen und in der Hälfte des Wassers gelöst. Die „ $\frac{1}{10}$ -Normal“-Kaliumbromatlösung ist  $\frac{1}{10}$ -Normal in bezug auf diejenige Brommenge, die aus 1 Mol Kaliumbromat zusammen mit ausreichenden oder überschüssigen Mengen Kaliumbromid durch Schwefelsäure freigemacht wird. Die Reaktionsgleichung ist



Das Äquivalentgewicht des Kaliumbromats ist danach  $\frac{1}{60}$  seines Molekulargewichtes. Nach Lösung wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Waage des Apothekers gestattet nur Wägungen auf 3 Stellen hinterm Komma. Der bei der Abwägung von 2,784 g begangene Fehler kann ohne weiteres vernachlässigt werden.

Kaliumbromatlösung findet Verwendung bei der Bestimmung der Jodzahl.

**Kaliumchromatlösung.**

1 Teil chlorfreies, gelbes Kaliumchromat ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Kaliumchromat  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

*Neu aufgenommen.*

Die Lösung dient als Indikator bei Titrationen von Halogenalkalien mit Silbernitrat, z. B. Kalium bromatum u. a.

**Kaliumdichromat**, besonders gereinigtes (Mol.-Gew. 294,22).

1 Teil \*Kaliumdichromat wird in 3 Teilen siedendem Wasser gelöst. Die heiß filtrierte Lösung wird bis zum Erkalten gerührt, das abgetriebene Kristallmehl abgeseigt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die Umkristallisation wird nochmals wiederholt. Die Kristalle werden nach dem Trocknen an der Luft zu einem feinen Pulver zerrieben, mehrere Stunden lang bei  $130^\circ$  getrocknet und im Exsikkator erkalten gelassen. Das so gewonnene Kaliumdichromat ist in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

*Neu aufgenommen.*

Den Ausführungen ist nichts Wesentliches zuzufügen. Das so gereinigte Kaliumdichromat findet bei der Einstellung der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung Verwendung.

**Kaliumpermanganatlösung**,  $\frac{1}{10}$ -Normal-.

3,3 g \*Kaliumpermanganat (Mol.-Gew. 158,03) werden mit frisch ausgekochtem Wasser zu 1 Liter gelöst. Nach 10- bis 14tägigem Stehen wird die Flüssigkeit klar abgegossen oder durch gereinigtes und geglühtes Asbest filtriert.

Zur Einstellung werden 20 ccm dieser Lösung nach Zusatz von 200 ccm Wasser, 20 ccm \*verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm \*Kaliumjodidlösung und nach gutem Umschwenken mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiojulfatlösung titriert. Gegen Ende der Titration werden 2 ccm Stärkelösung als Indikator zugesetzt. Der Faktor ist

$$F_{\text{KMnO}_4} = F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{\text{verbrauchte Anzahl ccm } \frac{1}{10}\text{-Normal-Natriumthiojulfatlösung}}{20}$$

In Flaschen mit eingeriebenem Glasstopfen vor Licht geschützt aufzubewahren.

*Neu aufgenommen.*

Die Einstellung des Faktors erfolgt auf jodometrischem Wege.

Es ist peinlichst darauf zu achten, daß die mit eingeriebenem Glasstopfen verschlossene Flasche stets gut verschlossen ist und daß sie auch nach dem Entnehmen von Lösung sofort wieder verschlossen wird, da die Lösung durch Hineinfallen von Staub u. ä. verändert wird. Die Lösung kann erst nach 10—14 tägigem Stehen verwendet werden, weil ihr Wirkungswert bis zu dieser Zeit noch starken Schwankungen unterworfen ist. Sollte man in die Lage kommen, eine Permanganatlösung sofort zu benötigen, so empfiehlt es sich, diese kurze Zeit zu erhitzen. Nach dem Erkalten erhält man dann eine Lösung, die sich ziemlich gut hält.

### Methylorangeflösung.

1 Teil Methylorange ist in 999 Teilen Wasser zu lösen.

Methylorange. Dimethylaminoazobenzolsulfosaures Natrium  
( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N : NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · SO<sub>3</sub>Na [1, 4; 1, 4].

*Neu aufgenommen.*

Das Methylorange ist das Natriumsalz der Dimethylaminoazobenzolsulfosäure; man erhält sie durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Dimethylanilin. Das Methylorange stellt goldgelbe Blättchen dar, die in siedendem Wasser leicht löslich sind. Das Methylorange findet in der Alkalimetrie Verwendung als Indikator.

### Methylrotlösung.

0,2 Teile Methylrot sind in 100 Teilen \*Weingeist zu lösen.

Methylrot. Dimethylaminoazobenzolcarbon säure ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N : NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · CO<sub>2</sub>H [1, 4; 1, 2].

*Neu aufgenommen.*

Das Methylrot ist von E. Rupp und R. Loose (B. Bd. 41, S. 3905. 1908) dargestellt und in der Maßanalyse als Indikator, namentlich bei Alkaloiden an Stelle des Jodeosin eingeführt worden. Das Methylrot oder die Dimethylaminoazobenzol-o-Karbonsäure wird durch Diazotieren von o-Aminobenzoesäure und darauf folgende Kuppelung mit Dimethylanilin erhalten und stellt glänzende, violette Nadeln dar, die in Wasser fast vollständig unlöslich, in Alkohol dagegen leicht löslich sind.

### Natriumarsenitlösung, etwa $\frac{1}{2}$ -Normal.

25 g \*arsenige Säure (Mol.-Gew. 395,84) und 12,5 g \*Natriumhydroxyd werden unter Erwärmen in etwa 250 ccm Wasser gelöst; sodann wird die Lösung durch Watte filtriert, die Watte mit Wasser nachgewaschen und die Lösung unter Verwendung des Spülwassers auf 1 Liter verdünnt.

*Neu aufgenommen.*

Die etwa  $\frac{1}{2}$ -Normal-Natriumarsenitlösung findet Verwendung bei der Bestimmung der Jodzahl in Ölen und Fetten. (Siehe auch die Bemerkung zu der folgenden Lösung.)

### Natriumarsenitlösung, $\frac{1}{10}$ -Normal.

200 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Natriumarsenitlösung werden auf 1 Liter verdünnt.

Zur Einstellung werden 20 ccm dieser Lösung nach dem schwachen Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit 2 g \*Natriumbicarbonat, 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Stärkelösung versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. Der Faktor ist

$$F_{\text{As}_2\text{O}_3} = F_J \cdot \frac{20}{\text{verbrauchte Anzahl ccm } \frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung}}$$

*Neu aufgenommen.*

Hier ist darauf hinzuweisen, daß bei dem Faktor ein Fehler unterlaufen ist; es muß heißen:

$$F_{As_2O_3} = F_J \cdot \frac{\text{verbrauchte Anzahl ccm } \frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung}}{20}$$

Die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumarsenitlösung findet Verwendung bei der Prüfung von Carbo medicinalis und von Pastilli Hydrarg. bichlorat.

Die vom Arzneibuch eingeführten alkalischen Natriumarsenitlösungen sind, da der Luft-sauerstoff oxydierend wirkt, nicht titerbeständig. Viel beständiger sind saure Arsenitlösungen, die in der Weise hergestellt werden, daß nach der Lösung der arsenigen Säure in Natronlauge Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zugegeben wird. Darüber siehe L. W. Winkler, Arch. Pharm. 1927, S. 554.

**Natriumchlorid**, besonders gereinigtes. (Mol.-Gew. 58,46.)

Eine kalt gesättigte, filtrierte wässrige Lösung von \*Natriumchlorid wird mit dem doppelten Raunteil \*rauchender Salzsäure versetzt, das ausfallende Salz mit \*Salzsäure ausgewaschen und die Salzsäure durch Trocknen auf dem Wasserbad entfernt. Zur Beseitigung der letzten Spuren von Wasser und Salzsäure wird das Salz schließlich in einer Schale bei 200° im Trockenschranke 2 Stunden lang erhitzt und nach dem Erkalten in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

*Neu aufgenommen.*

Den Ausführungen des D. A. B. 6 ist nichts zuzufügen. Verwendung findet dieses besonders gereinigte Natriumchlorid zur Herstellung der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumchloridlösung.

**Natriumchloridlösung**,  $\frac{1}{10}$ -Normal.

5,846 g besonders gereinigtes Natriumchlorid (Mol.-Gew. 58,46) werden genau gewogen und zu 1 Liter gelöst.

Der Faktor der so bereiteten Lösung ist = 1.

*Neu ist, daß zur Herstellung der Lösung besonders gereinigtes Natriumchlorid zu verwenden ist.*

Die Maßflüssigkeiten zu den Fällungsanalysen sind Natriumchlorid-, Ammoniumrhodanid- und Silbernitratlösung.

5,846 g nach der vorstehenden Angabe gereinigtes Kochsalz wird zu 1 Liter in Wasser gelöst. Diese Lösung benutzt man alsdann zur Einstellung der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung (als Ur-Lösung).

**Natriumthiosulfatlösung**,  $\frac{1}{10}$ -Normal.

Etwa 25 g \*Natriumthiosulfat (Mol.-Gew. 248,22) werden zu 1 Liter gelöst. Der Faktor dieser Lösung wird durch Titration des aus angeäuertter Kaliumjodidlösung durch eine bekannte Menge Kaliumdichromat freigemachten Jodes wie folgt ermittelt. Etwa 2,45 g besonders gereinigtes Kaliumdichromat werden genau gewogen = a und zu 500 ccm gelöst. Von dieser Lösung gibt man 20 ccm in ein Kölbchen mit eingeriebenem Glasstopfen und fügt 1,2 g \*Kaliumjodid, 80 ccm Wasser sowie 10 ccm \*Salzsäure hinzu. Man schüttelt um, läßt etwa 2 Minuten lang stehen und titriert dann das ausgechiedene Jod mit der einzustellenden Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von 2 ccm Stärkelösung. Die Stärkelösung wird jedoch erst gegen Ende der Titration zugefügt. Wenn b ccm der Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, so ist der Faktor der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung

$$F_{Na_2S_2O_3} = 8,16 \cdot \frac{a}{b}$$

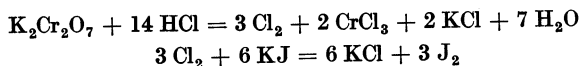
*Nicht genau der zehnte Teil des Mol.-Gew. wird gelöst, sondern etwa 25 g.*

Man bereitet auch hier eine etwas konzentriertere Lösung und ermittelt deren Wirkungswert. Die Einstellung erfolgt nach der vom D. A. B. 6 angegebenen Weise.

Zur Einstellung der Natriumthiosulfatlösung halte man eine  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumdichromatlösung vorrätig. Die Lösung hält sich unbegrenzte Zeit und läßt sich leicht genau herstellen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß die Eignung des Kaliumdichromats als Ur-titersubstanz für die Jodometrie nicht allgemein anerkannt wird. Es sind Überwerte bei ihrer Verwendung beobachtet worden. Inwieweit diese Überwerte mit dem Kaliumdichromat selbst oder mit der Tatsache zusammenhängen, daß saure Kaliumjodidlösungen durch den in Wasser gelösten Luftsauerstoff einer Oxydation unterliegen, sei hier nicht diskutiert. Es hat jedenfalls nicht an beachtlichen Vorschlägen gefehlt, die das Kaliumdichromat als Ur-titersubstanz ausgeschaltet wissen wollen. Darüber siehe z. B. Holdermann, Pharm. Ztg. 1927, S. 484.

Es ist das auf S. 811 beschriebene gereinigte Kaliumdichromat zu verwenden. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen



20 ccm der Kaliumdichromatlösung bringt man in einen Erlenmeyerkolben mit Glasstöpselverschluß, in dem sich eine Auflösung von 1,2 g Kaliumjodid in 80 ccm Wasser befindet, setzt alsdann 10 ccm Salzsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung. Der Faktor der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung ist dann in der vom D. A. B. 6 angegebenen Weise zu berechnen, daß 20 ccm genau 20 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumdichromatlösung entsprechen.

Unter Lichtschutz aufbewahrt, hält sich die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung, wenn sich der Titer erst einmal eingestellt hat, längere Zeit unverändert, allmählich aber zersetzt sie sich doch. Daher ist ihr Wirkungswert vor jeder neuen Versuchsreihe neu festzustellen. Die sich bei der Reifung und bei der allmählichen Zersetzung der Natriumthiosulfatlösung abspielenden Vorgänge und ihr Einfluß auf den Titer der Lösung sind noch nicht völlig geklärt. Soviel ist jedoch sicher, daß eine Reihe von Bakterien in der Thiosulfatlösung leben können und an den Veränderungen ihres Titers einen wesentlichen Anteil haben. Deshalb ist vorgeschlagen worden, zur Herstellung der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung steriles Wasser zu verwenden.

Der Faktor bzw. die Zahl 8,16 kommt auf folgende Weise zustande:

$$\begin{aligned} 500 \text{ cm Lösung} &\text{ enthalten } a \text{ Gramm } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \\ 20 \text{ „ „ „} &\text{ „ } a \cdot \frac{20}{500} \text{ Gramm } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7. \\ 4,903 \text{ g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 &\text{ entsprechen } 1000 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Lösung,} \\ \frac{a \cdot 20}{500} \text{ „ „ „} &\text{ „ } \frac{1000 \cdot a \cdot 20}{4,903 \cdot 600} \text{ „ „ „} \end{aligned}$$

Der Quotient  $\frac{1000 \cdot 20}{4,903 \cdot 500}$  ergibt abgerundet die Zahl 8,16.

Es ist also:

$$F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot b = a \cdot 8,16$$

oder:

$$F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{a}{b} \cdot 8,16.$$

Die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung dient zur maßanalytischen Bestimmung von Chlor, Brom, Jod und Eisen.

### Phenolphthaleinlösung.

1 Teil \*Phenolphthalein ist in 99 Teilen \*verdünntem Weingeist zu lösen. Die Lösung muß farblos sein.

*Unverändert.*

Die weingeistige Lösung des Arzneibuchpräparats. Phenolphthalein in Lösung kann als eine sehr schwache Säure angesehen werden, deren wässrige Lösung so gut wie undissoziiert ist; daher ist die Lösung des Phenolphthaleins, besonders auch in Säuren, ungefärbt. Mit starken Alkalien bildet sie in Wasser dissoziierte Salze, deren Anion intensiv rot gefärbt ist. Phenolphthalein dient als Indikator in der Alkalimetrie. Hinsichtlich der Verwendungsmöglichkeit sei auf den Artikel „Indikatoren“ (Bd. II, S. 816) verwiesen.

### Salzsäure, Normal-

Etwas 150 ccm \*Salzsäure (Mol.-Gew. 36,47) werden zu 1 Liter aufgefüllt. Zur Einstellung werden etwa 2 g besonders gereinigtes Kaliumbifluorid genau gewogen = a, in 20 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 2 Tropfen Methyloirangefärbung als Indikator mit der einzustellenden Salzsäure titriert. Wenn hierzu b ccm erforderlich sind, ist der Faktor der Normal-Salzsäure

$$F_{\text{HCl}} = 9,99 \cdot \frac{a}{b}.$$

*Vorschrift geändert.*





nitratlösung nach Zusatz von 3 Tropfen Kaliumchromatlösung als Indikator titriert. Der Faktor der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung ist

$$F_{\text{AgNO}_3} = \frac{20}{\text{verbrauchte Anzahl ccm } \frac{1}{10}\text{-Normal-Silbernitratlösung}}$$

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Es werden an Stelle der genauen Menge  $\text{AgNO}_3$  ungefähr 17 g gelöst und dann der Faktor in der üblichen Weise berechnet.

Das Präparat des Arzneibuches besitzt eine genügende Reinheit auch zur Darstellung dieser Maßflüssigkeit.

Ogleich das Silbernitrat im Handel sehr rein zu haben ist, so macht man auch hier die Lösung konzentrierter, als sie sein soll (löst also ungefähr 17 g  $\text{AgNO}_3$  zu 1 Liter) und stellt ihren wahren Gehalt fest.

Zur Einstellung benutzt man die durch Auflösen von 5,846 g besonders gereinigtem Natriumchlorid zu erhaltende Natriumchlorid-Urtiterlösung, fügt 3 Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und läßt von der Silbernitratlösung bis zum Eintritt eines eben bleibenden Farbumschlags (in rot) zulaufen.

Diese Lösung hält sich in braunen Stöpselflaschen längere Zeit unverändert. Indessen ist trotzdem ihr Wirkungswert vor jeder Versuchsreihe aufs neue festzustellen.

Je 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung enthält 0,016989 g  $\text{AgNO}_3$  und fällt:

0,003546 g Cl' oder 0,007992 g Br' oder 0,012692 g J' oder 0,002601 g CN'.

Die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung dient zur Gehaltsbestimmung von Salzen und pharmazeutischen Zubereitungen, die die oben angeführten Ionen enthalten. Als Indikator kommt Kaliumchromat in Anwendung.

### Stärkelösung.

1 Teil \*Weizenstärke ist in 99 Teilen siedendem Wasser zu lösen und die Lösung durch ein Faltenfilter zu filtrieren. Die Lösung ist vor der Verwendung auf Zimmertemperatur abzufühlen. Zur Erhöhung der Haltbarkeit wird eine geringe Menge \*Quecksilberjodid zugefügt. Eine Mischung von 5 ccm Stärkelösung und 100 ccm Wasser muß durch 1 Tropfen Jodlösung rein blau gefärbt werden.

*Filtration und Zusatz von Quecksilberjodid neu aufgenommen.*

Die Stärkelösung, deren Bereitung keine Schwierigkeiten bereitet, dient als Indikator in der Jodometrie, um kleine Mengen Jod nachzuweisen.

## Indikatoren.

In der Azidimetrie wird zu einer sauer reagierenden Lösung eine Lauge von bestimmtem Gehalt bis zum Äquivalenzpunkt zugesetzt. In der Alkalimetrie wird zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit eine Säure von bestimmtem Gehalt bis zum Äquivalenzpunkt zugesetzt. Der Endpunkt der Titration wird durch den Indikator angezeigt. Je nach der Natur der zu titrierenden Säure oder Base müssen verschiedene Indikatoren angewandt werden. So läßt sich z. B. Essigsäure sehr gut mit Phenolphthalein, dagegen nicht mit Methylorange titrieren. Andererseits ist Phenolphthalein bei der Titration von Ammoniak unbrauchbar, während das Methylorange hierfür geeignet ist.

Die Auswahl des für eine bestimmte Titration am besten geeigneten Indikators erfolgte früher empirisch. In neuerer Zeit ist die Wirkungsweise der Indikatoren durch den Ausbau unserer Vorstellungen über die Konstitution der wässrigen Lösungen auf Grund der elektrolitischen Dissoziationstheorie weitgehend aufgeklärt worden. Dadurch ist die Grundlage für die rationelle Auswahl des jeweils geeigneten Indikators geschaffen worden.

Das Wesen der azidimetrischen Titration besteht darin, eine Lösung, die Wasserstoffion oder Wasserstoffion abspaltende Stoffe (z. B.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) enthält, mit Lauge bis zum Äquivalenzpunkt zu versetzen. Bei der alkalimetrischen Titration wird umgekehrt zu einer Lösung, die Wasserstoffion aufnehmende Stoffe (z. B.  $\text{OH}'$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_3''$ ) enthält, die äquivalente Menge Säure zugegeben. Während der Titration ändert sich die Wasserstoffionkonzentration der Lösung durch die Zugabe von Säure oder Lauge nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung. Der Äquivalenzpunkt ist durch eine bestimmte Wasserstoffionkonzentration charakterisiert; die Aufgabe der in der Azidimetrie und Alkalimetrie benutzten Farbenindikatoren besteht nun

darin, die Erreichung der beim Äquivalenzpunkt herrschenden Wasserstoffionkonzentration und damit den Endpunkt der Titration in augenfälliger Weise anzuzeigen. Auch im alkalischen Gebiet, wo die Hydroxyliionkonzentration größer als die Wasserstoffionkonzentration ist, wird zweckmäßig die Wasserstoffionkonzentration zur Charakterisierung der Reaktion der Lösung benutzt, da beide durch die folgenden Gleichgewichtsbedingungen miteinander verknüpft sind.

Wasser ist zu einem sehr kleinen Betrag dissoziiert:



Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{konstant } ^1).$$

Dies besagt, daß auch in wässrigen Lösungen diese Beziehung bestehen muß. Da nun in verdünnten wässrigen Lösungen die Wasserstoffionkonzentration des Wassers als konstant angesehen werden kann, ist folgende Formulierung möglich:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w.$$

Diese Konstante, die sog. Dissoziationskonstante des Wassers oder sein Ionenprodukt, beträgt bei 18°:  $K_w = 0,6 \cdot 10^{-14}$ .

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 0,6 \cdot 10^{-14} = 10^{-14,2}.$$

Ist also die Wasserstoffionkonzentration einer wässrigen Lösung bekannt, so ist gleichzeitig die Hydroxyliionkonzentration festgelegt. Der Einheitlichkeit halber ist es daher zweckmäßig, von einer Lösung nur die Wasserstoffionkonzentration anzugeben. Nach der obigen Beziehung ist damit implizite auch die Hydroxyliionkonzentration festgelegt.

$$\text{Beispiel: } [\text{H}^+] = 10^{-7,1}; \text{ dann ist } [\text{OH}^-] = 10^{-7,1}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4}; \quad ,, \quad ,, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-10,2}$$

Die Konzentration einer Lösung an Säure oder Base wird nach den Regeln der azidimetrischen und alkalimetrischen Titriermethoden ermittelt. Die Gehaltsangaben erfolgen entweder in Prozenten bzw. in Gramm in 1 Liter oder bei wissenschaftlichen Untersuchungen in Äquivalenten in 1 Liter der Lösung. 100 ccm einer  $\frac{1}{10}$  normalen Salzsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure enthalten somit 0,3647 g HCl, 0,6003 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,4905 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,3269 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Der Gehalt der vier genannten Säurelösungen, ausgedrückt in Äquivalenten in 1 Liter, beträgt natürlich immer 0,1.

Den in Äquivalenten gemessenen Gehalt an Säure oder Base bezeichnet man als Titrierazidität oder Titrieralkalität, d. i. die durch Titration ermittelte Azidität oder Alkalität. Vielfach spricht man auch von der Äquivalentkapazität, d. h. dem bei der Titration bis zum Äquivalenzpunkt gefundenen Gehalt an Säure oder Base. Ein weiteres Synonym ist die Bezeichnung potentielle Azidität.

Im Gegensatz hierzu charakterisiert die Wasserstoffionkonzentration den augenblicklichen Zustand der Lösung. Es wird dadurch zum Ausdruck gebracht, welche Menge an den für die Säure- oder Basenwirkung vor allem in Betracht kommenden Ionen vorhanden ist. Die Konzentrationsangabe, abgekürzt durch das Zeichen  $[\text{H}^+]$ , sagt aus, wieviel Gramm-Ion Wasserstoff in 1 Liter der Lösung enthalten ist. In 1 Liter einer  $\frac{1}{10}$  normalen Salzsäure (praktisch vollständig dissoziiert) finden sich 0,1 g H-Ion. Die Wasserstoffionkonzentration dieser Lösung beträgt demnach  $10^{-1}$ . In 1 Liter einer  $\frac{1}{10}$  normalen Essigsäure (nur zu etwa 1,4% dissoziiert), sind 0,0014 g H-Ion enthalten; die Wasserstoffionkonzentration ist somit  $1,4 \cdot 10^{-3}$ . Im Gegensatz zu der schon definierten potentiellen Azidität hat man für die Wasserstoffionkonzentration die Bezeichnung aktuelle Azidität eingeführt.

Nach einem Vorschlage von S. P. L. Sørensen benutzt man heute allgemein an Stelle der Wasserstoffionkonzentration den Wasserstoffexponenten  $p_{\text{H}}$ . Man versteht darunter den negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionkonzentration. Nach der Definition ist dann:

$$p_{\text{H}} = -\log [\text{H}^+] \text{ oder } [\text{H}^+] = 10^{-p_{\text{H}}}$$

Beispiele:  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ ;  $p_{\text{H}} = -\log 10^{-7} = 7$ .

$$[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-4}; \quad p_{\text{H}} = -\log 3 \cdot 10^{-4} = -\log 3 - \log 10^{-4} = -0,48 + 4 = 3,52.$$

$$p_{\text{H}} = 4,3; \quad [\text{H}^+] = 10^{-4,3} = 10^{-5+0,7} = 5 \cdot 10^{-5}.$$

<sup>1)</sup> Die eckigen Klammern bringen zum Ausdruck, daß es sich um Konzentrationen handelt, ausgedrückt in Mol in 1 Liter.

Diese den Fernstehenden zunächst schwer verständliche Konzentrationsangabe hat sich, worauf hier nur hingewiesen sei, mannigfach bewährt<sup>1)</sup>. Sie erklärt sich leicht aus der Definition der dekadischen Logarithmen selbst. Der dekadische Logarithmus einer Zahl  $a$  ist der Exponent, zu dem man die Zahl 10 (Basis des dekadischen Logarithmensystems) erheben muß, um die Zahl  $a$  zu erhalten. Ist also  $10^x = a$ , dann ist  $x = \log a$ , daher  $10^{\log a} = a$ . Da die Werte für  $[H^+]$  Brüche sind ( $1/1000 = 10^{-3}$ ,  $1/10000 = 10^{-4}$  usw.), so bedeutet die Einführung der negativen dekadischen Logarithmen nichts anderes als den Ersatz unhandlicher vielstelliger Brüche durch handliche wenigstellige Zahlen.

Wie schon erwähnt, charakterisiert die Wasserstoffionkonzentration oder aktuelle Azidität den augenblicklichen Zustand einer sauer reagierenden Flüssigkeit. Fügt man ihr z. B. Säure oder Base hinzu, d. h. solche Stoffe, die entweder Wasserstoffion abgeben oder aufnehmen können, so ändert sich die Wasserstoffionkonzentration nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts. Sie nimmt im allgemeinen nicht um den Betrag der zugesetzten Menge Wasserstoffion zu, da sich dieses mit den in der Lösung vorhandenen Stoffen ins Gleichgewicht setzt. Eine normale Essigsäure hat eine Wasserstoffionkonzentration von  $[H^+] = 4,2 \cdot 10^{-3}$ . Die gleiche Wasserstoffionkonzentration besitzt eine  $4,2 \cdot 10^{-3}$  normale Salzsäure. Versetzt man je 1 Liter dieser beiden Lösungen mit je 1 Liter einer  $4,2 \cdot 10^{-3}$  normalen Alkalilauge, so ist die Änderung des Wasserstoffexponenten sehr verschieden: Die Salzsäurelösung ist neutral geworden, die Essigsäurelösung reagiert noch deutlich sauer. Wiederholt man einen ähnlichen Versuch mit einer Lösung von Essigsäure einmal in Wasser, das andere Mal in einer wässrigen Natriumazetat-lösung, so verschiebt sich der Wasserstoffexponent der beiden Lösungen trotz ihrer gleichen potentiellen Azidität in sehr verschiedener Weise. In der reinen Essigsäurelösung ist die Änderung des Wasserstoffexponenten viel größer als im zweiten Falle.

Die Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie sind Säuren oder Basen, deren Ionen eine andere Farbe als die undissoziierten Stoffe aufweisen (Wi. Ostwald), was durch eine mit der elektrolytischen Dissoziation sich gleichzeitig vollziehende Konstitutionsänderung (A. Hantzsch)

Farbumschlag der im Deutschen Arzneibuch, Ausgabe 6, aufgeführten  
Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie.

Zum Vergleich sind die Indikatoren der 5. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches mit aufgeführt.

Nr.	Indikator	Farbe in saurer Lösung	Farbe in alkalischer Lösung	Um-schlagsintervall $p_H$	Bemerkung
1	2	3	4	5	6
1	p-Dimethylaminoazobenzol (Dimethylgelb) . . . . .	rot	gelb	2,9—4,0 <sup>2)</sup>	D. A. B. 5
2	p-Dimethylaminoazobenzol-p-Sulfosäure (Methylorange). . . . .	rot	gelb	3,1—4,4 <sup>2)</sup>	D. A. B. 6
3	p-Dimethylaminoazobenzol-o-Karbonsäure (Methylrot) . . . . .	rot	gelb	4,2—6,3 <sup>2)</sup>	D. A. B. 6
4	Jodeosin . . . . .	farblos	rot	5,0—6,6 <sup>3)</sup>	D. A. B. 5
5	Hämatoxylin . . . . .	gelb	blau	5,8—7,2 <sup>3)</sup>	D. A. B. 5
6	Rosolsäure. . . . .	gelb	rot	6,9—8,1 <sup>2)</sup>	A. D. B. 5 u. 6 (zur Untersuchung des Magensaftes).
7	Phenolphthalein . . . . .	farblos	rot	8,2—10,0 <sup>2)</sup>	D. A. B. 5 u. 6
8	Kongopapier. . . . .	blau	rot	2,5—4,0 <sup>4)</sup>	D. A. B. 5 u. 6 (zur Untersuchung des Magensaftes)
9	Lackmuspapier. . . . .	rot	blau	6,0—8,0 <sup>4)</sup>	D. A. B. 5 u. 6
10	Kurkumapapier . . . . .	gelb	rotbraun	7,5—9,5 <sup>4)</sup>	D. A. B. 5 u. 6

<sup>1)</sup> An Stelle des langen Wortes „Wasserstoffionkonzentration“ benutzt L. Michaelis die Bezeichnung „Wasserstoffzahl“, abgekürzt durch das Zeichen  $h$ . A. Thiel schlägt für den Wasserstoffexponenten  $p_H$  die Bezeichnung „Säurestufe“ vor.

<sup>2)</sup> Kolthoff, J. M.: Der Gebrauch der Farbenindikatoren 3. Aufl., S. 274—275. Berlin 1926.

<sup>3)</sup> Baggesgaard, H. und S. A. Schou: Z. Elektrochem. **31**, 189. 1925.

<sup>4)</sup> Kolthoff, J. M.: loc. cit. S. 190.

erklärt wird. Ist der Indikator eine Säure, so enthält die Lösung oberhalb einer gewissen Wasserstoffionkonzentration praktisch nur die undissoziierte Form, unterhalb einer etwa zehn- bis hundertmal kleineren Wasserstoffionkonzentration nur das Anion der Indikatorsäure. Bei dazwischenliegenden Wasserstoffionkonzentrationen, innerhalb des sog. Umschlagsintervalls, sind sowohl undissoziierte Indikatorsäure als auch Indikatoranionen in vergleichbaren Mengen vorhanden. Die Lösung weist infolgedessen eine Mischfarbe der stark sauren und der stark alkalischen Lösung auf. Analog liegen die Verhältnisse bei Indikatorbasen.

Die in der 5. und 6. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches aufgeführten Indikatoren sind in der obenstehenden Tabelle zusammengestellt. Das Umschlagsintervall ist gemäß den vorhergehenden Ausführungen durch die Angabe der Wasserstoffexponenten charakterisiert; es beträgt im allgemeinen 1 bis 2 Einheiten des Wasserstoffexponenten.

Eingehende Arbeiten über die Theorie der azidimetrischen und alkalimetrischen Titrationsen verdankt man vor allem A. A. Noyes<sup>1)</sup> sowie N. Bjerrum<sup>2)</sup>. Auf Grund rechnerischer Überlegungen über die beim Äquivalenzpunkt herrschende Wasserstoffionkonzentration wird festgestellt, was man titrieren kann, wie man titrieren soll und welche Genauigkeit man erwarten darf. Einen raschen und anschaulichen Überblick über diese Punkte geben die in neuerer Zeit angewandten graphischen Darstellungen, die sog. Titrationskurven<sup>3)</sup>. Diese erhält man dadurch, daß man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Ordinate den Wasserstoffexponenten  $p_H$  (negativer Logarithmus der Wasserstoffionkonzentration) und als Abszisse die zu 1 Liter der Lösung zugegebene Menge starker Lauge (positive Richtung) bzw. starker Säure (negative Richtung) in Äquivalenten aufträgt<sup>4)</sup>. Vielfach trägt man auf der Abszisse auch unmittelbar die Anzahl Kubikzentimeter der zugesetzten Titrierflüssigkeit auf. Um auf Äquivalente umzurechnen, braucht man nur mit der Normalität der Titrierflüssigkeit zu multiplizieren und durch das Volumen der zu titrierenden Lösung (in Kubikzentimeter) zu dividieren.

Die charakteristischen Kurven für die Titration von  $1/10$  Normal-Salzsäure (Kurve 1), von  $1/10$  Normal-Essigsäure (Kurve 2), sowie von  $1/10$  Normal-Phenol (Kurve 3) mit Alkalilauge sind in nebenstehender Abb. 165 wiedergegeben. Obwohl gleiche Mengen titrierbarer Säure vorliegen, ändert sich der Wasserstoffexponent während der Titration in ganz verschiedener Weise. In den beiden ersten Fällen erfolgt ein überaus steiler Anstieg der Kurven (sog.  $p_H$ -Sprung) beim Äquivalenzpunkt, und zwar bei der Neutralisation der Salzsäure von etwa  $p_H = 4$  bis  $p_H = 10$ , bei Essigsäure dagegen von etwa  $p_H = 8$  bis  $p_H = 10$ . Im Falle des Phenols ist jedoch beim Äquivalenzpunkt kein  $p_H$ -Sprung, sondern nur eine eben merkliche Aufbiegung der Kurve zu erkennen. Jenseits des Äquivalenzpunktes fallen die Kurven zusammen, da neben dem praktisch vollständig dissoziierten Alkalisatz nur freie Alkalilauge vorhanden ist. Wie aus den Kurven hervorgeht, sind bei der Titration von Salzsäure Indikatoren geeignet, deren Umschlags- $p_H$  innerhalb der Grenzen  $p_H = 4$  bis 10 liegt, während für die Essigsäure nur solche in Betracht kommen, deren Farbumschlag zwischen  $p_H = 8$  bis 10 erfolgt. Eine azidimetrische Bestimmung von so schwachen Säuren wie Phenol ist nur unter besonderen Bedingungen möglich.

Begnügt man sich bei der Titration mit einer bestimmten Genauigkeit, z. B. höchstens 0,1 Prozent Fehler, so ist der Äquivalenzpunkt praktisch erreicht, wenn der Wasserstoffexponent innerhalb gewisser Grenzen, dem sog. Titrierintervall, liegt. Für die Titration von Normal-salzsäure mit Normalkalilauge beträgt beispielsweise das Titrierintervall bei obiger Genauigkeit  $p_H = 3,3$ —10,9, bei der Titration von Normal-Essigsäure dagegen  $p_H = 7,8$ —10,9. Für die Titration von Salzsäure sind demnach sowohl Methylorange (Umschlagsintervall  $p_H = 3,1$ —4,4) als

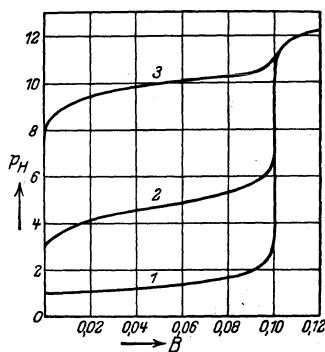


Abb. 165.

Kurve 1: Salzsäure + Alkalilauge.  
Kurve 2: Essigsäure + Alkalilauge.  
Kurve 3: Phenol + Alkalilauge.

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. **32**, 815. 1910.

<sup>2)</sup> Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen. Samml. Chem. u. Chem.-Techn. Vorträge **21**, Heft 1/3. Stuttgart 1914.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. J. M. Kolthoff: Der Gebrauch der Farbenindikatoren. 2. Aufl. Berlin 1923. — L. Michaelis: Die Wasserstoffionkonzentration I., 2. Aufl. Berlin 1922. — A. Thiel: Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. Z. anorg. Chem., letzte Jahrgänge. — K. Täufel und C. Wagner: Über die Bedeutung und die Ermittlung der potentiellen Azidität. Z. angew. Chem. **40**, 133. 1927.

<sup>4)</sup> Das Volumen der Lösung soll durch den Zusatz der Lauge bzw. Säure praktisch nicht verändert werden.

auch Methylrot (Umschlagsintervall  $p_H = 4,2 - 6,3$ ) und Phenolphthalein (Umschlagsintervall  $p_H = 8,2 - 10,0$ ) geeignet, während für die Titration schwacher Säuren wie Essigsäure nur Phenolphthalein in Frage kommt. Bei Verwendung von  $1/10$ -Normallösungen liegt das Titrierintervall für Salzsäure bei  $p_H = 4,3 - 9,9$ , für Essigsäure bei  $p_H = 7,8 - 9,9$ . Daher ist der Umschlag bei der Titration von  $1/10$ -Normal-Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator weniger scharf, und man hat auf Orange zu titrieren bzw. wenn es sonst angängig ist, besser Methylrot als Indikator zu verwenden. In bezug auf die graphische Darstellung der Titrationskurven sei noch ergänzend bemerkt, daß das Titrierintervall dem praktisch geradlinig parallel zur Ordinatenachse verlaufenden Teil der Titrationskurve beim Äquivalenzpunkt entspricht. Im allgemeinen ist es daher nicht nötig, die Wasserstoffionkonzentration des Äquivalenzpunktes genau zu treffen, sondern man hat einen mehr oder weniger großen Spielraum. Aus diesen Gründen kommt man in den meisten Fällen mit einer beschränkten Anzahl von Indikatoren aus.

Aus der oben angeführten Tatsache, daß z. B. für Salzsäuretitrationen sowohl Methylrot, als auch Phenolphthalein und Methylorange als Indikatoren Verwendung finden können, obwohl ihre Umschlagsintervalle bei ganz verschiedenen Wasserstoffionkonzentrationen liegen, ergibt sich die Notwendigkeit, bei Normalitätsangaben stets den zur Einstellung verwendeten Indikator anzugeben.

Lage und Größe des Titrierintervalls bzw. des  $p_H$ -Sprunges können durch Rechnung ohne weiteres gefunden werden, sofern die Dissoziationskonstanten der zu titrierenden Säuren oder Basen bekannt sind. Das Titrierintervall bzw. der  $p_H$ -Sprung ist am größten für die Titration starker Säuren und starker Laugen oder umgekehrt (beide praktisch vollständig dissoziiert; Reaktionsgleichung also:  $H^+ + OH^- = H_2O$ ). Liegen schwache Säuren vor, so tritt eine Verkleinerung des Titrierintervalls bzw. des  $p_H$ -Sprunges auf der sauren Seite ein (vgl. das oben angeführte Beispiel der Essigsäure) und damit eine Verschiebung der Wasserstoffionkonzentration des Äquivalenzpunktes nach der alkalischen Seite hin (Hydrolyse des gebildeten Alkaliacetats:  $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$ ). Umgekehrt ist bei der Titration schwacher Basen das Titrierintervall bzw. der  $p_H$ -Sprung auf der alkalischen Seite verkleinert und die Wasserstoffionkonzentration des Äquivalenzpunktes nach der sauren Seite hin verschoben. Wird eine schwache Säure mit einer schwachen Base titriert oder umgekehrt, so ist die Ausdehnung des Titrierintervalls noch kleiner und infolgedessen die zu erwartende Genauigkeit gering. Man titriert daher stets mit starken, d. h. praktisch vollständig dissoziierten Säuren oder Laugen (z. B. Salzsäure, Kalilauge, Natronlauge).

Für die Gehaltsbestimmungen der 6. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches werden folgende Indikatoren verwendet:

1. Methylorange (Umschlagsintervall  $p_H = 3,1 - 4,4$ ). Zur Titration starker Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie von Basen (Alkalihydroxyde, Ammoniak), insbesondere aber von Stoffen von sehr schwach basischem Charakter, wie Karbonaten, Bikarbonaten, Hydrastin, Narkotin, Diäthylbarbitursäurem Natrium und Phenyläthylbarbitursäurem Natrium.

2. Methylrot (Umschlagsintervall  $p_H = 4,2 - 6,3$ ), insbesondere für die Titration von Alkaloiden.

3. Phenolphthalein (Umschlagsintervall  $p_H = 8,2 - 10,0$ ) für die Titration schwächerer Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure usw.

Die 5. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches schrieb an Stelle von Methylorange [Natriumsalz der p-Dimethylaminoazobenzol-p-Sulfosäure,  $NaSO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4N(CH_3)_2$ ] das Dimethylaminoazobenzol vor, das ein ganz ähnlich gelegenes Umschlagsintervall ( $p_H = 2,9 - 4,0$ ) besitzt. Da jedoch in den meisten chemischen Laboratorien Methylorange Verwendung findet, wurde auch für die betreffenden Bestimmungen nach dem Deutschen Arzneibuch 6 das Methylorange eingeführt. Methylrot [p-Dimethylaminoazobenzol-p-Karbonsäure,  $C_6H_4(COOH) - N = N - C_6H_4N(CH_3)_2$ ] wurde zuerst von E. Rupp und R. Loose<sup>1)</sup> dargestellt und als Indikator verwandt. Seine Zweckmäßigkeit bei Alkaloidtitrationen ist von einer größeren Anzahl von Forschern festgestellt worden, die diesem Indikator vor den in der 5. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches vorgeschriebenen Indikatoren Jodeosin und Hämatoxylin den Vorzug geben. Die Alkaloide sind ihrer chemischen Natur nach als Derivate des Ammoniaks aufzufassen, entstanden durch Substitution von 2 oder 3 Wasserstoffatomen durch organische Radikale. Da durch diesen Substitutionsvorgang bei der Mehrzahl der Alkaloide der offiziellen Drogen keine wesentliche Änderung der basischen Eigenschaften eintritt, so ist für die

<sup>1)</sup> Ber. Chem. Ges. 41, 3905. 1908.

Titration dieser Alkaloide<sup>1)</sup> der Indikator geeignet, der für die Titration des Ammoniaks in Frage kommt. Wir verwenden daher bei ihnen Methylrot, denn Theorie und Erfahrung lehren, daß Methylrot mit einem Umschlagsintervall von  $p_H = 4,2$  bis  $p_H = 6,3$  für die Titration von Ammoniak und damit auch für diese Alkaloide am geeignetsten ist.

Beim Versetzen einer n/1-Ammoniaklösung mit der äquivalenten Menge Salzsäure bildet sich Ammoniumchlorid, das nach der Hydrolysgleichung eine Wasserstoffionkonzentration von  $p_H = 4,7$  hat, wenn die scheinbare Dissoziationskonstante der Ammoniakflüssigkeit gleich  $10^{-4,75}$  gesetzt wird:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} \cdot C_{Salz}} = \sqrt{\frac{10^{-14,2}}{10^{-4,75}} \cdot 10^0} = 10^{-4,72}$$

oder  $p_H = 4,72$ .

Für eine n/10-Ammoniaklösung ergibt die nämliche Rechnung  $p_H = 5,22$ :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} \cdot C_{Salz}} = \sqrt{\frac{10^{-14,2}}{10^{-4,75}} \cdot 10^{-1}} = 10^{-5,22}$$

oder  $p_H = 5,22$ .

Bei einigen Alkaloiden, wie z. B. Hydrastin, Narkotin und den Mutterkornalkaloiden, liegt der Äquivalenzpunkt bei einem kleineren Wasserstoffexponenten  $p_H$  und zwar bei etwa  $p_H = 4$ . Wir kommen damit in den Bereich des Umschlagsintervalls des Methylorange und benutzen bei ihnen diesen Indikator.

Bei einigen noch schwächer basischen Alkaloiden liegt der Äquivalenzpunkt bei einem so kleinen  $p_H$ , daß wir keinen Indikator kennen, der bei dieser Wasserstoffionkonzentration noch einen brauchbaren Farbumschlag aufweist. Eine Titration ist hier nicht mehr möglich, und wir sind auf die gewichtsanalytische Bestimmung angewiesen. Zu diesen Alkaloiden gehören die Purinderivate (Koffein, Theobromin) und das Kolchizin (Semen Colchici, Tinctura Colchici). Zusammenfassend ergibt sich demnach folgendes Bild:

1. Methylrot wird verwendet bei der Titration der Alkaloide der Chinarinde, der Granatwurzelrinde, der Brechwurz, der Brechnuß, des Bilsenkrautes und der Tollkirschen, der Arekanuß und des Morphins im Opium.

2. Methylorange wird verwendet bei der Titration des Narkotins im Narkophin, des Hydrastins und der Mutterkornalkaloide.

3. Gewichtsanalytisch werden bestimmt die Purinderivate (Koffein und Theobromin) und das Kolchizin in Samen Colchici und Tinctura Colchici.

Noch einige weitere Besonderheiten seien angeführt. Bei der Titration von Jodwasserstoffsäure + phosphoriger Säure bei der Gehaltsbestimmung von Phosphorlösung wird der Indikator (Phenolphthalein) zur Verschärfung des Farbumschlages in größerer Menge als sonst verwandt (0,5 ccm statt einiger Tropfen der 1prozentigen Lösung). Außerdem werden der Lösung 3 g Natriumchlorid hinzugefügt. Durch beide Maßnahmen wird das Umschlagsintervall verschoben<sup>2)</sup>, damit es besser mit dem durch den Natriumchloridzusatz gleichfalls verschobenen und vergrößerten  $p_H$ -Sprung beim Äquivalenzpunkt der Neutralisation der phosphorigen Säure übereinstimmt (Neutralsalzeffekt).

Durch die Auswahl des geeigneten Indikators lassen sich vielfach auch Stoffe in Gemischen auf Grund ihres verschieden stark ausgeprägten sauren oder basischen Charakters trennen. Ein Beispiel hierfür ist die Gehaltsbestimmung von Theobromin-Natriumsalizylat. Dieses Präparat besteht aus Natriumsalizylat + Natriumtheobrominat. Auf Zusatz von Säure nimmt zunächst das Theobrominat-Ion Wasserstoffion auf und geht in die entsprechende Säure (Theobromin) über, da diese wesentlich schwächer als Salizylsäure ist, überdies sich auch als schwer löslicher Niederschlag abscheidet; dieser wird anschließend noch gewogen. Der Äquivalenzpunkt wird durch den Farbumschlag des Indikators Methylrot sichtbar gemacht. Erst bei weiterem Zusatz von Salzsäure würde sich das Salizylat mit Wasserstoffion zu Salizylsäure umsetzen. Freilich ist der Farbumschlag des Methylrot, insbesondere wegen der durch das ausgefallene Theobromin bedingten Trübung der Flüssigkeit, nicht sehr gut zu erkennen, und das Ergebnis der Titration ist daher nur als Näherungswert aufzufassen.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu J. Gadamers und E. Neuhoff: Arch. der Pharmazie 264, 521. 1926; R. Dietzel: Die Alkaloide und ihre quantitative Bestimmung in Th. Paul: Die Untersuchung der Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches 6. Berlin: Julius Springer 1927.

<sup>2)</sup> Vgl. u. a. J. M. Kolthoff: Der Gebrauch der Farbenindikatoren 3. Aufl., S. 78 und 181. Berlin 1926.

In analoger Weise kann bei mehrbasischen Säuren der verschieden stark saure Charakter der einzelnen Dissoziationsstufen analytisch nutzbar gemacht werden. Als Beispiel sei auf die Phosphorsäure hingewiesen (Dissoziationskonstanten in 1., 2. und 3. Stufe:  $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_3 = 3,6 \cdot 10^{-13}$ ). Diese Säure läßt sich daher mit Methylorange als Indikator als einbasische Säure, mit Phenolphthalein als Indikator als zweibasische Säure und nach Zusatz von Kalziumchlorid, wobei das tertiäre Salz ausfällt, auch als dreibasische Säure titrieren. Auf diesem Prinzip beruht die Gehaltsbestimmung von glyzerinphosphorsaurem Kalzium  $[\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2(\text{OPO}_3\text{Ca}) + 2 \text{H}_2\text{O}]$ . Die Wasserstoffionkonzentration der sekundären Salze der Glyzerinphosphorsäure entspricht etwa dem Umschlagsintervall des Phenolphthaleins, die Wasserstoffionkonzentration der primären Salze dagegen demjenigen des Methylorange, analog wie bei der Phosphorsäure selbst. Infolgedessen wird zur Titration einer Gramm-Molekel glyzerinphosphorsauren Kalziums bis zum Farbumschlag von Methylorange ein Äquivalent Säure und zur Titration dieser Lösung bis zum Farbumschlag des Phenolphthaleins ein Äquivalent Base verbraucht.

#### Anlage IV

### **Verzeichnis von Reagenzien und volumetrischen Lösungen für ärztliche Untersuchungen.**

Soweit die Reagenzien im Arzneibuch als Arzneimittel oder in den Anlagen II und III beschrieben sind, sind sie durch einen Stern (\*) gekennzeichnet und müssen den dort gestellten Anforderungen entsprechen. Die übrigen Reagenzien, für die keine besonderen Vorschriften gegeben sind, müssen rein sein.

#### **I. Für die Untersuchung des Harnes.**

Zum Nachweis von Eiweiß.

\*Essigsäure mindestens (96 prozentig).

\*Essigsäure, verdünnte (30 prozentig).

\*Kaliumferrozyanidlösung (5 prozentig).

\*Salpetersäure (25 prozentig).

**Schwächliche Lösung.**

1 Teil \*Piktrinsäure und 2 Teile \*Zitronensäure sind in 97 Teilen Wasser zu lösen.

**Saures sulfosalizylsaurer Natrium**  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{SO}_3\text{Na}$  (1, 2, 6) + 2  $\text{H}_2\text{O}$ . Weißes, kristallinißes Pulver.

Mit den hier angeführten Reagenzien lassen sich folgende Proben auf Eiweiß ausführen: (Zur Anstellung der Proben muß der Harn, eventuell durch Filtrieren, klar gemacht sein).

1. Die sogenannte Kochprobe.

Alles unveränderte Eiweiß wird durch Siedehitze koaguliert und somit aus Lösungen zum Ausfallen gebracht, in Lösung bleiben hierbei aber unter Umständen ein Teil der Alkali- und Azidalbuminate. — Kocht man alkalischen eiweißhaltigen Urin, so würde Eiweiß trotzdem ausfallen, da sich die Kalk- und Magnesiaverbindung bilden würde. Ist dagegen der Urin mit Essigsäure stark angesäuert, so kann er trotz Eiweißgehaltes beim Kochen klar bleiben; Eiweiß fällt aber sofort nach Zusatz von Salpetersäure.

Die Probe wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daß man den klaren Urin ohne Rücksicht auf seine Reaktion aufkocht; eine dann eintretende Trübung braucht noch kein Eiweiß zu sein, wenn der Harn nicht deutlich sauer ist; unter dieser Bedingung fallen Phosphate aus. Es wird deshalb reichlich konzentrierte Salpetersäure (15—20 Tropfen) zugesetzt; in dieser lösen sich die Phosphate, das koagulierte Eiweiß nicht. Man wählt als Säure konzentrierte Salpetersäure, weil das koagulierte Eiweiß in einem Überschusse anderer Säuren löslich ist, in dem der Salpetersäure nicht. Nach dem Zusatz von Salpetersäure darf nicht mehr gekocht werden. — Entsteht auf Zusatz von Salpetersäure eine Trübung, so kann diese von Harzsäuren (z. B. nach Gebrauch der sogenannten Balsamika) herrühren; die von Harzsäuren herrührende Trübung löst sich in Alkohol (ferner s. u. 3). Eiweiß fällt flockig und weiß aus und unterscheidet sich dadurch von etwa ausfallender Harnsäure, die meist als gefärbtes Pulver niedergeschlagen wird.

Die Kochprobe ist relativ wenig empfindlich; Eiweißmengen von weniger als  $\frac{1}{2}$  ‰ sind dadurch nicht mehr mit Sicherheit nachzuweisen.



## 2. Die Hellersche Probe.

Schichtet man Harn vorsichtig auf konzentrierte Salpetersäure, so daß die Flüssigkeiten sich nicht mischen, dann entsteht an der Berührungsstelle eine scharf begrenzte, ringförmige, ungefärbte Trübung.

Die Probe beruht darauf, daß sich an der Berührungsstelle Azidalbumin bildet, das in dem Überschuß der Säure unlöslich ist. Sehr häufig tritt oberhalb der Berührungsstelle eine schwache Trübung auch bei nicht eiweißhaltigem Urin auf; diese rührt von der Anwesenheit großer Mengen Harnsäure im Harn her. — Daß die Säure sich nicht mit dem Harn mischt, erreicht man am besten auf folgende Weise: Einige Kubikzentimeter Salpetersäure werden in ein Reagenzglas und der Harn in einen mit Filter versehenen Trichter gegossen; steckt man nun den Trichter so in das Reagenzglas, daß die Ausflußöffnung die Wand berührt, dann fließt der Harn an dieser entlang und schichtet sich auf die spezifisch schwerere Salpetersäure. — Die Probe ist empfindlich; es werden noch 0,03 Prozent Albumin sicher mit ihr nachgewiesen.

## 3. Die Ferrozyankaliumprobe.

Versetzt man den Harn mit Essigsäure (bis zu stark saurer Reaktion) und fügt 3—5 Tropfen einer 10prozentigen Ferrozyankaliumlösung hinzu, so entsteht Ferrozyanwasserstoff, der fast alle Eiweißkörper fällt; der Niederschlag löst sich in einem starken Überschuß von Essigsäure wieder auf, wenn erhitzt wird.

Die Ferrozyankaliumprobe ist sehr empfindlich.

## 4. Die Esbachsche Probe.

Läßt man eiweißhaltigen Urin in eine Pikrinsäurelösung tropfen, so entsteht nach jedem Tropfen ein weißer Niederschlag. — Die Esbachsche Lösung wird meist zu einer annähernd genauen quantitativen Eiweißbestimmung benutzt; die käuflichen Esbachschen Albuminometer füllt man bis zur Marke U mit angesäuertem Urin und dann bis zur Marke R mit dem käuflichen Esbachschen Reagens auf und schüttelt mehrfach um; nach 12—24 Stunden kann der Eiweißgehalt an der eingeritzten Graduierung direkt abgelesen werden. Zu stark eiweißhaltige Urine müssen vorher verdünnt werden. — Genauer ist folgende Art: 20 cem Harn werden mit der gleichen Menge der Esbachschen Lösung versetzt, auf dem Wasserbade erhitzt und filtriert; der Niederschlag wird gewaschen, zur Konstanz getrocknet und gewogen. 80 Prozent des Niederschlages werden als Eiweiß gerechnet.

Die Probe ist mittelmäßig empfindlich.

## 5. Die Sulfosalizylsäureprobe.

Man kann die Probe sowohl mit der 20prozentigen Lösung als auch mit dem ungelösten sulfosalizylsauren Natrium anstellen; beide werden dem Harn zugesetzt und fällen Eiweiß schnell aus; beim Erhitzen löst sich der Niederschlag. — Harnsäuren und Muzin werden nicht gefällt.

Die Probe ist sehr empfindlich.

## Zum Nachweis von Zucker.

**\*Natronlauge** (annähernd 15 prozentig).

**Kupfersulfatlösung**, 10 prozentige.

1 Teil \*Kupfersulfat ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

**Hainesche Lösung.**

2 \*Teile Kupfersulfat werden in 15 Teilen Wasser gelöst und mit 15 Teilen \*Glycerin und 150 Teilen 5 prozentiger Kaliumhydroxydlösung versetzt.

**Nylandersche Lösung.**

2 Teile \*Kaliumnatriumtartrat und 5 Teile \*Natriumhydroxyd sind in 45 Teilen Wasser zu lösen und mit 1 Teil \*basischem Wismutnitrat unter Umschütteln zu versetzen.

Die erforderlichenfalls durch Glaswolle filtrierte Flüssigkeit ist in einer braunen Flasche abzugeben.

**Fehlingsche Lösung** = \*alkalische Kupfertartratlösung.

**Phenylhydrazinhydrochlorid** ( $C_6H_5HN \cdot NH_2$ )HCl.

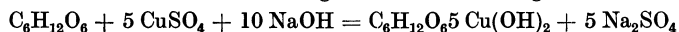
**\*Natriumazetat.**

1. Nachweis von Zucker mittels Alkali<sup>1)</sup> und Kupfersulfat.

Bringt man in eine wässrige Lösung von Traubenzucker Kupfersulfat und Alkalihydrat

<sup>1)</sup> Traubenzuckerlösungen geben beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge allein ebenfalls eine gelbe bis braune Färbung (Moore, Heller); für den Zuckernachweis im Harn ist diese Probe aber nicht so empfehlenswert wie die Reduktionsproben.

in einem Verhältnis, daß auf 1 Mol. Traubenzucker 5 Mol. Kupfersulfat und 11 Mol. Alkali-  
hydrat kommen, so entsteht ein Niederschlag nach der Gleichung :



(1 Mol. Lauge tritt nicht in Reaktion, muß aber vorhanden sein). Dieser Niederschlag löst  
sich in einem Überschuß von Alkali mit lasurblauer Farbe.

Erwärmt man eine Lösung von Kupferhydrat-Traubenzucker und Lauge, so scheidet  
sich schon vor dem Sieden unter Reduktion des Kupferoxyds und Oxydation des Trauben-  
zuckers ein gelber (Kupferoxydulhydrat) oder roter (Kupferoxydulanhydrid) Niederschlag ab  
(Trommersche Probe). — Die Trommersche Probe ist zwar sehr empfindlich (unter günstigen  
Umständen kann noch 0,0001 g Zucker damit nachgewiesen werden), bietet aber einige Fehler-  
quellen, die bei unvorsichtigem Arbeiten auch in normalen Harnen Zucker vortäuschen können  
(Harnsäure, Kreatinin u. a. reduzieren ebenfalls Kupferoxyd, wenn auch anders als Zucker).  
Ferner kann z. B. bei einem zu großen Überschuß von Kupfersulfat das ausfallende, nicht mehr  
vom Zucker reduzierte Kupferoxydhydrat beim Kochen in eine schwarze Modifikation übergehen  
die das gelbe Oxydul verdeckt, wenn dieses in geringer Menge vorhanden ist. — Vermieden  
wird dieser Fehler durch den Gebrauch der Fehlingschen Lösung (s. w. u.).

Praktisch ausgeführt wird die Trommersche Probe in folgender Weise: Man setzt zu dem  
verdächtigen Urine etwa  $\frac{1}{5}$  seines Volumens 10prozentige Natron- oder Kalilauge und dann  
langsam so viel verdünnte Kupfersulfatlösung, bis etwas Kupferhydrat ungelöst bleibt. Darauf  
wird erwärmt. Das Ausfallen eines gelben oder roten Niederschlages spricht für Anwesenheit  
von Zucker.

Auf den gleichen Prinzipien beruht die Hainesche Probe. Sie wird praktisch folgender-  
maßen vorgenommen: 5 ccm Hainesche Lösung werden gekocht und im schräg gehaltenen  
Reagenzglas mit 10—20 Tropfen Urin versetzt. Bei Vorhandensein von mehr als 1 Promille  
Zucker bildet sich an der Berührungsstelle von Lösung und Harn ein gelber oder roter Nieder-  
schlag. Es ist zweckmäßig, den Urin vor der Probe mit einigen Tropfen 5—10prozentiger  
Natronlauge zu versetzen und gegebenenfalls ausgefällte Phosphate durch Filtration zu entfernen.

Zur quantitativen Zuckerbestimmung brauchbar ist das Verfahren nach Fehling.  
Das Prinzip der Methode ist, daß bei Gegenwart eines weinsauren Salzes in der alkalischen  
Flüssigkeit überschüssiges Kupferoxydhydrat, das vom Zucker nicht reduziert ist, beim Kochen  
nicht ausfällt, sondern in Lösung bleibt und diese blau färbt; eine Entfärbung der Flüssigkeit  
in weiß oder hellgelb tritt erst dann ein, wenn so viel Zucker (oder zuckerhaltiger Harn) zu-  
getropft worden ist, daß alles Kupferoxyd reduziert und ausgefallen ist. — Die Lösung ist so  
gewählt, daß 1 ccm von 5 mg Traubenzucker entfärbt wird. — Zur praktischen Ausführung  
ist zu beachten, daß die Titration genaue Resultate nur bei Zuckerlösungen von 0,5—1 Prozent  
gibt; konzentriertere Harnen müssen daher verdünnt werden; einen Harn vom spez. Gewicht  
1,030 verdünnt man auf das 5fache, von höherem Gewicht auf das 10fache. Der Harn soll  
zu der siedenden Lösung auf einmal zugesetzt werden. — Die Fehlingsche Lösung ist am besten  
auf das 5fache zu verdünnen. — Wenn möglich, stellt man durch einen Vorversuch fest, wie-  
viel, auf 1 ccm genau, Fehlingsche Lösung für 5 oder 10 ccm des verdünnten Harnes gebraucht  
werden. — Die Ausführung würde demnach etwa folgende sein: In ein Kölbchen mißt man  
genau 10 ccm Fehlingscher Lösung aus einer Bürette ab und verdünnt diese auf 50 ccm; im  
Vorversuche hatte man ermittelt, daß beispielsweise 8 ccm des Harnes die 10 ccm der Lösung  
noch nicht entfärbten, 9 ccm Harn aber wohl; man setzt deshalb jetzt zu der siedenden Lösung  
8,1 ccm hinzu. Wurde dadurch die Lösung nicht entfärbt, so nimmt man neue 10 ccm Lösung,  
verdünnt und erhitzt sie und setzt 8,2 ccm Harn hinzu und so fort, bis man auf 0,1 ccm genau  
die eben vollständig reduzierende Harnmenge bestimmt hat<sup>1)</sup>. — Die Berechnung auf Prozente  
ist einfach. Nehmen wir an, zur Entfärbung von 10 ccm Lösung seien  $a$  ccm des Harnes ver-  
braucht worden; da die 10 ccm 0,05 g Zucker entsprechen, erhalten wir für den Prozentgehalt  
die Gleichung  $\frac{0,05}{a} = \frac{x}{100}$ ,  $x = \frac{5}{a}$ : diese Zahl muß dann noch entsprechend der Harnverdün-  
nung (meist, wie oben, mit 5 oder 10) multipliziert werden.

2. Die Probe mit Alkali und Wismuthhydrat.

Wie Böttger (1857) angab, wird basisch salpetersaures Wismut unter Schwarzfärbung  
reduziert, wenn man es mit einer durch Natriumkarbonat stark alkalisch gemachten Trauben-

<sup>1)</sup> Man soll stets neue Fehlingsche Lösungen nehmen, da durch Kochen nach dem Harnzusatz  
ein Teil des ausgefällten Oxyduls wieder oxydiert werden und die Lösung blau färben kann; auch wird  
bei harnstoffreichen Harnen durch das Kochen Ammoniak frei, das die Endreaktion beeinflusst.

zuckerlösung kocht. — Nimmt man statt des Karbonates Lauge, so braucht man nur kurz zu erwärmen. — Statt des basischen Salzes wird jetzt nach dem Vorschlage von Almén (der von Nylander nur wenig modifiziert wurde), eine alkalische Lösung von Wismutoxyd in weinsaurem Salz und Lauge benutzt.

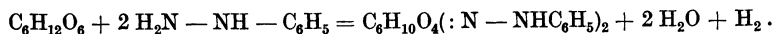
Ausgeführt wird die Probe in der Weise, daß man 10 ccm Harn mit 1 ccm der sogenannten Nylanderschen Lösung versetzt und kocht; ist Zucker vorhanden, so färbt der Harn sich erst gelb, dann braun-schwarz, trübt sich, und schließlich setzt sich ein schwarzer Bodensatz ab; die Flüssigkeit bleibt dunkel. Ist nur wenig Zucker im Harn, so bleibt es bei der Dunkelfärbung; ein Niederschlag setzt sich nicht ab.

Harnsäure und Kreatinin reduzieren Wismutoxyd nicht.

Für beide Reduktionsproben sei bemerkt, daß der Harn eiweißfrei sein muß; enthält er Eiweiß, so muß dieses vorher durch Kochen gefällt werden; dann wird der Harn filtriert und, zur quantitativen Zuckerbestimmung, auf sein ursprüngliches Volumen aufgefüllt

### 3. Die Phenylhydrazinprobe.

Bringt man etwa 1 T. Traubenzucker mit 2 T. Phenylhydrazin und 3 T. Natriumazetat (oder mit essigsäurem Phenylhydrazin) bei Wasserbadwärme zusammen, so entsteht das sogenannte Osazon des Traubenzuckers nach folgender Gleichung:



(Wasserstoff wird nicht frei, sondern führt ein weiteres Phenylhydrazinmolekül in Anilin und Ammoniak über.)

Das Osazon des Traubenzuckers ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in heißem 60prozentigem Alkohol und fällt aus dieser Lösung auf Wasserzusatz aus. Es bildet gelbe, in Drusen angeordnete Nadeln und schmilzt bei 204—205°.

Die Probe wird nach v. Jacksch in folgender Weise ausgeführt. Man setzt zu 6—8 ccm Harn in einem Reagenzglase zwei Messerspitzen voll salzsauren Phenylhydrazins und drei Messerspitzen Natriumazetat und fügt noch etwas Wasser hinzu; dann wird im Wasserbade 1 Stunde lang gekocht. Das Reagenzglas wird hierauf in kaltes Wasser gestellt; ist Zucker vorhanden, so fällt das Glykosazon in gelben Nadeln aus. Zur Sicherung der Diagnose löst man den gelben Niederschlag in heißem 60prozentigem Alkohol, filtriert, setzt Wasser hinzu und verjagt den Alkohol durch Erwärmen. Die erhaltenen Kristalle müssen dann den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Der Wert der Phenylhydrazinprobe im Harn wird verschieden beurteilt; nach einigen Autoren geben alle normalen Harne ebenfalls mit Phenylhydrazin gelbe Niederschläge.

### Zum Nachweis von Pentosen.

**Orzin**  $C_6H_3(CH_2)(OH)_2[1, 3, 5] + H_2O$ . Weiße Kristalle, die gegen 60° schmelzen.

#### Bialsche Lösung.

1 g Orzin ist in 500 ccm 30prozentiger Salzsäure (Dichte 1,148) zu lösen; die Lösung ist mit 25 Tropfen \*Eisenchloridlösung zu versetzen.

#### \*Phlorogluzin.

Zur Bestimmung der Pentosen dienen Farbenreaktionen. Die Farbenreaktionen beruhen darauf, daß sich aus den Pentosen Furfurol bildet, das mit den Reagenzien sich verschieden färbt.

#### 1. Orzinprobe.

Hierzu wird der Urin mit einem Körnchen Orzin und dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure erhitzt. Es tritt eine violettblaue Färbung ein, die sich sehr schnell trübt. Man läßt absetzen, filtriert, löst in Alkohol und untersucht im Spektralapparat; der Absorptionsstreifen fällt fast genau mit der Linie D zusammen.

Außer den Pentosen gibt auch die Glykuronsäure die Phlorogluzin- und Orzinprobe; will man die Glykuronsäure ausschließen, so macht man die Orzinprobe nach der Bialschen Modifikation. Man erwärmt etwa 4 ccm der Bialschen Flüssigkeit im Reagenzglase bis zum Kochen und setzt einige Tropfen Harn hinzu; ist Pentose vorhanden, so tritt eine Grünfärbung auf, bei Glykuronsäure nicht.

Pentosehaltiger Harn reduziert Fehlingsche und Nylandersche Lösung ebenso wie glukosehaltiger, er gärt indessen nicht und ist optisch inaktiv.

**2. Phlorogluzinmethode.**

Bringt man in eine Pentosenlösung eine kleine Menge Phlorogluzin, setzt ein gleiches Volumen konzentrierter Salzsäure hinzu und erwärmt langsam bis zum Sieden, so tritt eine violettrote Färbung auf; die Flüssigkeit zeigt vor dem Spektralapparat einen Absorptionsstreifen im Gelb zwischen den Fraunhoferschen Linien D und E. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit bald; man kann sie dann mit reinem Amylalkohol ausschütteln, in dem sich der Farbstoff löst; diese Lösung gibt den gleichen Absorptionsstreifen. Oder man filtriert nach völligem Abkühlen ab und löst den Niederschlag mit 95 prozentigem Alkohol; man erhält jetzt einen Absorptionsstreifen im Grün.

Zum Nachweis von Azeton.

**\*Nitroprussidnatrium.****Jodjodkaliumlösung.**

3 Teile \*Kaliumjodid und 2 Teile \*Jod sind in 45 Teilen Wasser zu lösen.

**\*Jodtinktur.**

1. Die Legalsche Probe mit Nitroprussidnatrium.

Gibt man zu einer Azetonlösung einige Tropfen einer frischen Nitroprussidnatriumlösung und bis zu deutlich alkalischer Reaktion Lauge, so färbt sich die Lösung rubinrot. Dieselbe Reaktion erhält man aber auch mit Kreatinin. Um diese Verwechslung zu vermeiden, kann man den verdächtigen Harn destillieren und die Probe mit dem Destillat anstellen. Einfacher ist es, konzentrierte Essigsäure zuzusetzen; ist Azeton vorhanden, dann geht die rubinrote Färbung in Karmin- oder Purpurrot über; ist nur Kreatinin im Harn, dann schlägt die Färbung in Gelb (später Blau) um.

Ausführung: Zu 5 ccm Harn werden einige Tropfen frischer, etwa 20 prozentiger Natriumnitroprussidlösung und 2 Tropfen Natronlauge zugesetzt; sobald die rubinrote Färbung entstanden ist, wird Essigsäure im Überschuß zugefügt.

2. Jodoformprobe nach Lieben.

Versetzt man eine wässrige alkalische Azetonlösung mit Lugolscher Lösung (Jodjodkaliumlösung), so entsteht schon in der Kälte ein Niederschlag von Jodoform, das an dem charakteristischen Geruch und Aussehen zu erkennen ist. Alkohol gibt die gleiche Reaktion, aber erst nach Erwärmen. — Um die Verwechslung mit Alkohol sicher zu vermeiden, kann man die Gunningsche Modifikation anwenden; bei ihr wird statt der Jodjodkaliumlösung und des fixen Alkali eine alkalische Jodlösung (Jodtinktur) und Ammoniak benutzt; fügt man zu der wässrigen Azetonlösung etwas 10 prozentiges Ammoniak und alkalische Jodlösung, so entsteht schwarzer Jodstickstoff, der sich unter dem Einfluß des Azetons in Jodoform umwandelt. — Die Liebense und Gunningsche Probe werden mit dem Harndestillat angestellt; man unterwirft dazu 250 ccm mit Essigsäure angesäuerten Harnes der Destillation. — Der größte Teil des Azetons ist in den ersten 20 ccm des Destillats enthalten.

Zum Nachweis von Azetessigsäure.

**\*Eisenchloridlösung** (10 Prozent Eisen enthaltend).

Von Deichmüller, Tollens und Ceresole wurde nachgewiesen, daß im Diabetikerharn freie Azetessigsäure vorkomme und daß sie es sei, die mit Eisenchlorid die von Gerhardt (1865) entdeckte rote Färbung gibt.

Ausführung: Man tropft so lange 10 prozentige Eisenchloridlösung zu dem Harn, bis die anfängliche Fällung von Phosphat sich gelöst hat; ist Azetessigsäure vorhanden, so wird der Harn rotviolett gefärbt. — Auch andere Säuren (Essigsäure, Rhodanwasserstoffsäure) und Phenole geben die gleiche Reaktion. Zur Unterscheidung kann man den Harn vor der Probe kochen; Azetessigsäure wird hierdurch zerstört. Oder man schüttelt ihn mit Äther (nach Zusatz von Schwefelsäure) aus; wenn Azetessigsäure vorhanden ist, färbt sich die zu dem Äther zugesetzte dünne wässrige Eisenchloridlösung rot.

**\*Amylalkohol.**

Zum Nachweis von Urobilin.

**Zinkchloridlösung**, 10 prozentige.

1 Teil \*Zinkchlorid ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

**Zinkazetatlösung, alkoholische** (10 prozentige Anreicherung).

1 Teil gepulvertes \*Zinkazetat ist mit 9 Teilen \*absolutem Alkohol anzureichen. Mit der Aufschrift „Vor dem Gebrauch umzuschütteln“ abzugeben.

Im frischen, unbelichteten normalen Harn ist kein Urobilin, sondern nur Urobilinogen vorhanden. Urobilin wird nachgewiesen:

1. nach Jaffé.

Man macht den Harn stark ammoniakalisch, filtriert und setzt etwa 20 Tropfen einer 10-prozentigen Chlorzinklösung zum Filtrat; es tritt dann Fluoreszenz auf, und im Spektralapparat ist ein Absorptionsstreifen zwischen E und F zu sehen

2. nach Nencki und Rotschy.

10—20 ccm Harn werden mit Salzsäure versetzt und mit 6—10 ccm Amylalkohol ausgeschüttelt; der Amylalkohol zeigt dann spektroskopisch einen breiten Absorptionsstreifen, der über E und F hinausgeht.

3. nach W. Schlesinger.

Der Harn wird mit der gleichen Menge der vorgeschriebenen alkoholischen Zinkacetatmischung versetzt und vom Niederschlag abfiltriert; selbst urobilinarme Harne sollen hiernach gut fluoreszieren und die Absorptionsspektren zeigen.

**Ehrlichsche Lösung.** Zum Nachweis von Urobilinogen.

1 Teil Dimethyl-p-aminobenzaldehyd sind in 30 Teilen \*Salzsäure und 25 Teilen aq. dest. zu lösen.

Dimethyl-p-aminobenzaldehyd  $N(CH_3)_2C_6H_4 \cdot CHO$  [1, 4]. Hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 73°.

Urobilinogen wird in den Fäzes auf folgende Weise nachgewiesen: Man verreibt die Fäzes mit Ligroin (um Indol und Skatol zu entfernen) und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, filtriert und setzt die Ehrlichsche Lösung zu. Es tritt sofort oder nach Erhitzen eine rote Färbung auf.

Zum Nachweis des Urobilinogens im Urin versetzt man 5 ccm Urin mit 10 Tropfen Ehrlichscher Lösung; ist Urobilinogen in pathologisch vermehrter Menge vorhanden, so färbt sich der Urin sofort rot, sonst nur nach Erwärmen

Zum Nachweis von Gallenfarbstoff<sup>1)</sup>.

**Salpetersäure, salpetrige Säure enthaltend.**

\*Salpetersäure ist mit einigen Tropfen \*rauchender Salpetersäure zu versetzen.

\*Kalziumchloridlösung (10 prozentig).

\*Natriumcarbonatlösung (33 $\frac{1}{3}$  prozentig).

Jodlösung, weingeistige, 1 prozentige.

1 Teil \*Jod ist in 99 Teilen \*Weingeist zu lösen.

1. nach Gmelin.

Der Harn wird filtriert, das Filter etwas getrocknet, dann wird auf das noch mäßig feuchte Filter ein Tropfen der Salpetersäure-Salpetrigsäurelösung gebracht; bei Gegenwart von Bilirubin bilden sich konzentrische Farbenringe (gelbrot, violett, grün); beweisend ist der grüne Ring (Rosenbachs Modifikation).

2. nach Trousseau.

Überschichtet man gallenfarbstoffhaltigen Harn mit der angegebenen alkoholischen Jodlösung, so tritt an der Berührungsstelle ein smaragdgrüner Ring auf.

3. nach Huppert-Salkowski.

Die Gmelinsche Reaktion wird durch reichlichen Indikangehalt des Harns gestört; hierfür ist dann die folgende Probe geeignet. Man macht den Harn durch Sodalösung alkalisch und setzt die vorgeschriebene Kalziumchloridlösung tropfenweise so lange zu, bis aller abnorme Farbstoff aus dem Harn ausgefällt und dieser daher farblos ist oder nur normale Harnfarbe zeigt. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen, in einem Reagenzglas mit schwefelsäurehaltigem Alkohol gelöst und dann gekocht; waren Gallenfarbstoffe vorhanden, so färbt die klare Lösung sich grün, später blau, violett, rot; sonst bleibt die Lösung ungefärbt.

Zum Nachweis von Indikan.

**Chloralklösung, halbgesättigte.**

Eine gesättigte Lösung von \*Chloralk ist mit gleichen Teilen Wasser zu verdünnen.

<sup>1)</sup> Durch die folgenden Proben wird von den Gallenfarbstoffen nur Bilirubin mit Sicherheit nachgewiesen.

**Obermayer'sche Lösung.**

0,2 Teile \*Eisenchloridlösung sind mit 25 Teilen \*rauchender Salzsäure zu mischen.

**Bleiazetatlösung**, 25 prozentige.

1 Teil \*Bleiazetat in in 3 Teilen Wasser zu lösen.

**\*Chloroform.**

In jedem normalen Harn ist Indikan als Eiweißabbauprodukt enthalten und kann unter Umständen durch die folgenden Proben nachgewiesen werden; von diagnostischer Bedeutung ist nur ein auffallend starker Ausschlag der Proben. — Sämtliche Proben beruhen darauf, daß das Indikan<sup>1)</sup> durch Oxydation in blauen Indigo übergeführt wird.

1. nach Jaffé.

Bei dieser Probe wird Indoxyl mittels Chlorkalklösung oxydiert. — In einem Reagenzglas wird der fragliche Harn mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure gemischt und die vorgeschriebene Chlorkalklösung tropfenweise aufgeschichtet; ist der Harn sehr indikanreich, dann bildet sich an der unteren Grenze der Chlorkalkschicht ein bläulich schwarzer Ring. — Ist zu viel Chlorkalk zugesetzt, so wird der Indigo zu dem gelben Isatin weiter oxydiert. — Enthält der Harn Eiweiß, so muß dieses vorher durch Kochen und Abfiltrieren entfernt werden.

2. nach Obermayer.

Obermayer benutzt Eisenchlorid an Stelle des Chlorkalkes zur Oxydation, um eine zu weitgehende Oxydation (s. b. 1.) zu vermeiden. — Der Harn wird mit  $\frac{1}{4}$  Volumen der Bleiazetatlösung gefällt und gut filtriert; zum Filtrat wird ein gleiches Volumen der Obermayer'schen Lösung hinzugefügt und umgeschüttelt; nach einigen Minuten ist alles vorhandene Indoxyl in Indigo übergeführt.

Der nach beiden Proben gebildete Indigo kann durch Ausschütteln mit Chloroform in dieses übergeführt werden. In dieser Chloroformlösung kann dann der Indigo, am besten kolorimetrisch durch Vergleich mit einer Lösung von bekanntem Indigogehalt, bestimmt werden.

## Zur Ausführung der Diazoreaktion.

a) 1 Teil \*Natriumnitrit ist in 200 Teilen Wasser zu lösen.

b) 5 g fein gepulverte Sulfanilsäure sind ohne Erwärmen durch häufiges Umschütteln in etwa 700 ccm Wasser zu lösen; die Lösung ist mit 50 ccm \*Salzsäure zu versetzen und mit Wasser auf 1 Liter aufzufüllen.

Sulfanilsäure  $C_6H_4(NH_2)SO_3H(1, 4) + 2 H_2O$ . Farblose, rhombische Tafeln, die an der Luft verwittern und beim Erhitzen auf  $280^\circ$  bis  $300^\circ$  verdampfen, ohne vorher zu schmelzen.

Die Lösungen sind getrennt abzugeben. Bei Bedarf sind 1 ccm der Natriumnitritlösung und 50 ccm der Sulfanilsäurelösung zu mischen.

Wie P. Ehrlich gefunden hat, reagieren bei verschiedenen Infektionskrankheiten die Harn der Patienten mit Diazobenzolsulfosäure in eigenartiger Weise. Der normale Harn reagiert nicht wesentlich auf den Zusatz der Diazosäure; macht man ihn alkalisch, so wird er gelb. Bei den genannten Krankheiten färbt er sich dagegen nach Zusatz des Alkalis kirschrot. — Welche Substanzen im Harn diese Reaktion geben, ist nicht genauer bekannt.

Ausführung: 3 ccm der Sulfanilsäurelösung werden im Reagenzglas mit 1 Tropfen der Nitritlösung gemischt und zu dem zu prüfenden Harn zugesetzt. Setzt man jetzt reichlich Ammoniak zu, so färbt sich die Mischung kirschrot; auch der Schüttelschaum ist rot gefärbt.

## Zum Nachweis von Jod.

**Natriumnitritlösung**, 1 prozentige.

Bei Bedarf ist 1 Teil \*Natriumnitrit in 99 Teilen Wasser zu lösen.

**\*Schwefelsäure, verbünnte** (annähernd 16 prozentig).

**\*Chloroform.**

Nach innerlicher Jodmedikation wird dieses z. T. als anorganisches Salz im Harn ausgeschieden, auch wenn nicht ionale Jodverbindungen gegeben worden waren. — Der qualitative Nachweis mit den vorgeschriebenen Reagenzien beruht darauf, daß durch salpetrige Säure Jod aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt wird; die salpetrige Säure wird durch die Schwefelsäure aus Nitrit freigemacht.

Ausführung: Der Harn wird in einem Reagenzglas mit 1—2 ccm Schwefelsäure gemischt und dann etwa 1 ccm der vorgeschriebenen Natriumnitritlösung und etwa ebensoviel

<sup>1)</sup> Indikan  $C_8H_7NOSO_3H$  ist die Ätherschwefelsäure des Indoxyls  $C_8H_7NO$ .

Chloroform zugesetzt und leicht geschüttelt. Das Chloroform sinkt bald zu Boden und ist bei Anwesenheit von Jodsalzen im Harn rot bis violett gefärbt.

Man kann auch an Stelle des Chloroforms Stärke zum Jodnachweis benutzen; diese wird vor dem Zusatz des Nitrits und der Schwefelsäure im Harn durch Kochen gelöst. Eine sehr geeignete Methode ist auch folgende: Das Sekret (z. B. Speichel) wird mit etwas Stärkelösung verdünnt und dann mit 1–2 Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt. Bei Anwesenheit minimaler Spuren Jod tritt die blaue Farbe der Jodstärke auf.

#### Zum Nachweis von Salizylsäure.

##### \*Eisenchloridlösung (10 Prozent Eisen enthaltend).

Eingenommene Salizylsäure erscheint im Harn als salizylsures, zum Teil als salizylsures Natrium; beide geben die Eisenchloridreaktion.

Ausführung: Der Harn wird tropfenweise mit Eisenchloridlösung versetzt; nach Einnahme von Salizylsäure färbt er sich dunkelviolet. — Die Probe ist sehr empfindlich.

#### Zum Nachweis von Blut.

##### a) Guajakharzlösung, 2 prozentige.

Bei Bedarf ist 1 Teil Guajakharz in 49 Teilen \*absolutem Alkohol zu lösen.

Guajakharz. Das Harz des Kernholzes von *Guajacum officinale* Linné. Spröde, glasige, auf der Bruchfläche glänzende, dunkelrotbraune Stücke, die an der Oberfläche oft grünbraun erscheinen.

##### b) Terpentινό, peroxydhaltiges.

Peroxydhaltiges Terpentινό. Durch Stehen an der Luft verharztes \*Terpentινό. Werden 5 ccm Jodzinstärke mit 3 Tropfen \*Salzsäure versetzt und mit 1 ccm peroxydhaltigem Terpentινό geschüttelt, so muß sich die wässrige Schicht blau färben.

Die Guajakharzlösung und das peroxydhaltige Terpentινό sind getrennt abzugeben.

##### c) \*Benzidin.

Im Harn wird chemisch nur der Blutfarbstoff, das Oxyhämoglobin, nachgewiesen; die sehr empfindliche Schönbein-Alménische Terpentinguajakprobe beruht auf folgender Reaktion: Oxyhämoglobin kann als „Ozonüberträger“ dienen; in dem verharzten Terpentινό ist stets Ozon vorhanden; dieser wird vom Oxyhämoglobin auf die Guajakharzlösung übertragen und färbt diese blau.

Ausführung: Gleiche Teile des Terpentinöles und der Guajakintur werden gemischt und auf den sauren (eventuell mit Essigsäure angesäuerten) Harn geschichtet. An der Berührungsgrenze entsteht ein trüber Harzring, der sich bei Gegenwart von Blutfarbstoff blau färbt. — Oder man bringt zu etwa 5 ccm Harn — oder Stuhl — 2 ccm Eisessig und 15 ccm Äther, schüttelt gut durch, hebt den Ätherauszug mit einer Pipette ab und versetzt ihn mit 5prozentiger alkoholischer Benzidinlösung und 3prozentigem Wasserstoffsperoxyd. Bei Anwesenheit von Blut tritt Blaufärbung ein.

Die Benzidinprobe wird folgendermaßen vorgenommen: Etwa 10 ccm Harn werden mit Eisessig angesäuert und mit etwa 3 ccm Äther ausgeschüttelt. Zu dem Äther wird das Benzidinreagenz (1 Messerspitze Benzidin + 2 ccm Eisessig, dem nach einigem Stehenlassen 2–3 ccm Wasserstoffsperoxyd-Lösung zugesetzt werden) zugesetzt. Beim Vorhandensein von Blut tritt nach kurzer Zeit eine grüne oder blaue Färbung ein. — Die Guajakterpentinprobe und die Benzidinprobe eignen sich auch zur Untersuchung der Fäzes auf Blut.

## II. Für die Untersuchung des Mageninhalts.

### \*Kongopapier.

#### Günzburgsche Lösung.

2 Teile \*Phloroglucin und 1 Teil \*Vanillin sind in 30 Teilen \*absolutem Alkohol zu lösen.

#### \*Dimethylaminoazobenzol.

\*Salzsäure,  $\frac{1}{10}$ -Normal.

\*Kalilauge,  $\frac{1}{10}$ -Normal.

#### \*Phenolphthaleinlösung.

#### Nosolfäurelösung, 1 prozentige.

1 Teil Nosolfäure ist in 99 Teilen \* Weingeist zu lösen.

Nosolfäure  $C_{20}H_{16}O_3$ .

Mit den vorstehenden Reagenzien lassen sich folgende chemische Untersuchungen ausführen.

1. Bestimmung der Azidität mittels der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure und der  $\frac{1}{10}$ -Normallauge. — Als Indikator wird hierbei Phenolphthaleinlösung gebraucht. — Umgerechnet wird das Resultat entweder auf freie Salzsäure oder auf sogenannte Aziditätsgrade. Hat man beispielsweise gefunden, daß 10 ccm Magensaft von 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normallauge neutralisiert werden, so entspricht dies 0,18 Prozent freie Salzsäure, da 5 ccm der Lauge äquivalent mit 5 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure sind und diese im Kubikzentimeter 0,0036 Salzsäure enthält. — Unter Aziditätsgrad versteht man einfach diejenige Menge  $\frac{1}{10}$ -Normallauge, die nötig ist, um 100 ccm Magensaft zu neutralisieren. — Bei Ausführung der Bestimmung wird die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure gebraucht, um gegebenenfalls zuviel zugesetzte Lauge zurückzutritieren.

2. Reaktion auf freie Salzsäure. a) Durch freie Salzsäure wird Kongopapier dunkelblau gefärbt; auch freie organische Säuren färben blau, aber nicht so intensiv wie Salzsäure. b) Mit dem Günzburgschen Reagens. Einige Tropfen der Lösung werden mit ebensoviel Magensaft in einer Porzellanschale über kleiner Flamme erhitzt; bei Gegenwart freier Salzsäure färbt sich der eintrocknende Rand karmoisinrot.

Um die freie Salzsäure im Magensaft neben anderen Säuren (von denen vor allem Milchsäure in Frage kommt) quantitativ zu bestimmen, bedient man sich des Töpferschen Reagens, Dimethylaminoazobenzol, dessen gelbe Färbung bei Gegenwart freier Salzsäure in Rot übergeht, neben Phenolphthalein. — Die Ausführung ist folgende: 5 ccm des filtrierten Mageninhalt werden mit 1 Tropfen einer 0,5 prozentigen Dimethylaminoazobenzol- und 1 Tropfen 1 prozentiger Phenolphthaleinlösung versetzt. Man läßt nun  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge zufließen, bis die rote Färbung des Dimethylaminoazobenzols in Gelb übergeht; die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge  $\times 20 \times 0,0036$  gibt den Prozentgehalt des Magensaftes an freier Salzsäure. Nun wird weiter titriert, bis sich die rote Färbung des Phenolphthaleins in alkalischer Lösung zeigt; die jetzt verbrauchte Menge NaOH entspricht der vorhandenen Milchsäure, resp. anderen Säuren.

### III. Für die Untersuchung des Blutes.

**Hayemsche Lösung** zur Zählung der roten Blutkörperchen.

5 Teile \*Natriumsulfat, 1 Teil \*Natriumchlorid und 0,5 Teile \*Quecksilberchlorid sind in 200 Teilen Wasser zu lösen.

**Essigsäurelösung**, 0,33 prozentige, zur Zählung der weißen Blutkörperchen.

0,33 g \*Essigsäure sind in Wasser zu 100 ccm zu lösen.

**Jennersche Eosinmethylenblaulösung** zur Färbung der Blutzellen.

Bei Bedarf sind 25 ccm einer 0,5 prozentigen Lösung von Eosin in Methylalkohol und 20 ccm einer 0,5 prozentigen Lösung von \*Methylenblau in Methylalkohol zu mischen.

Eosin. Tetraabromfluoreszein-Natrium.

Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{-OH}$ . Farblose Flüssigkeit von der Dichte 0,793. Siedepunkt  $65^\circ$  bis  $68^\circ$ . Methylalkohol darf Lackmuspapier nicht röten.

**Lösung nach Giemsa** zur Differenzierung der weißen Blutkörperchen.

3 Teile Azur II-Eosin und 0,8 Teile Azur II sind in 250 Teilen \*Glycerin bei  $60^\circ$  zu lösen und nach dem Abkühlen mit 250 Teilen Methylalkohol (s. o.) zu vermischen.

**Stokesche Flüssigkeit** zur spektroskopischen Prüfung von Blut auf Reduzierbarkeit.

2 Teile \*Ferrojulfat und 4 Teile \*Weinsäure sind in 30 Teilen Wasser zu lösen. Kurz vor dem Gebrauch ist \*Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaktion zuzusetzen.

1. Die Hayemsche Lösung hat die Eigenschaft, die rote Farbe der Blutkörperchen weniger als andere Salzlösungen zu schädigen und wird deshalb zur Blutverdünnung (zum Zwecke des Zählens der roten Blutkörperchen) benutzt.

2. Durch die vorgeschriebene Essigsäurelösung werden die roten Blutkörperchen aufgelöst, die weißen aber nicht und können somit gezählt werden.

3. Das Prinzip der Jennerschen Blutfärbung besteht darin, daß ein Farbstoff zur Wirkung kommt, der aus einer basischen (Methylenblau) und einer sauren (Eosin) Farbe kombiniert ist und dementsprechend kombiniert färbt. Eine Fixierung des Blutpräparates wie bei anderen Färbungen ist unnötig, da der als Lösungsmittel benutzte Methylalkohol genügend fixiert.

4. Die Giemsa-Färbung dient besonders zur Darstellung der Kerne und der punktierten roten Blutkörperchen, sowie zur Färbung der Lymphocyten, endlich auch zur Färbung der



*Spirochaeta pallida*. — Das Ausstrichpräparat wird in Methylalkohol fixiert und für 10—15 Minuten in eine Farblösung eingelegt, die in jedem Kubikzentimeter Wasser einen Tropfen Giemsa-Lösung enthält. Das Präparat wird nun mit Wasser abgespült und in Kanadabalsam eingebettet. — Eine besonders gute Färbung wird dadurch erreicht, daß das Präparat zuerst in der Jennerschen Eosin-Methylenblaulösung gefärbt und dann nach Giemsa nachgefärbt wird.

5. Die Stokessche Flüssigkeit wird bei der Spektroskopie des Blutes verwandt, um Kohlenoxydhämoglobin vom Oxyhämoglobin zu unterscheiden. Beide geben in vielfacher Verdünnung bei spektroskopischer Untersuchung Absorptionsstreifen in Gelb und Grün. Auf Zusatz von Stokesscher Flüssigkeit verschwinden die beiden Streifen des Oxyhämoglobin und es entsteht statt diesen nur ein Streifen, der dem reduzierten Hämoglobin entspricht. Bei Kohlenoxydhämoglobin bleiben die Streifen unverändert.

#### IV. Zum Nachweis von Bakterien und Protozoen.

##### 1. Allgemeine Färbemittel.

###### Löfflers Methylenblaulösung.

30 ccm einer gesättigten Lösung von \*Methylenblau in \*absolutem Alkohol sind mit einer Mischung von 1 ccm einer 1 prozentigen Kaliumhydrogndlösung und 99 ccm Wasser zu versetzen.

###### Boraxmethylenblaulösung.

1 Teil \*Methylenblau ist in 50 Raumteilen siedender 5 prozentiger wässriger Lösung von \*Borax zu lösen.

###### Karbofuchsinlösung, verdünnte.

1 Teil der zur Färbung von Tuberkelbazillen Verwendung findenden Ziehl-Neelsen'schen Karbofuchsinlösung (s. IV, 2) ist mit 9 Teilen Wasser zu mischen.

Um im Gewebe alle Bakterien zu färben („Universalgefärbemittel“) bedient man sich alkalischer Methylenblaulösungen (Löfflersches und Boraxmethylenblau) oder verdünnter Karbofuchsinlösung (Ziehl'sche Lösung). Die Zellen der Gewebe werden dann in geeigneter Weise entfärbt (mittels Alkohol, verdünnter Essigsäure usw.), die Bakterien bleiben gefärbt. — Zu diesen Universalverfahren gehört auch die Gramsche Methode (3); meist wird sie benutzt, um verschiedene Bakterien zu differenzieren.

##### 2. Für die Färbung von Tuberkelbazillen und von elastischen Fasern.

Zur Anreicherung der Bazillen

###### Antiformin.

Mit gleichen Teilen Wasser zu verdünnen.

Zur Färbung der Bazillen

###### Ziehl-Neelsen'sche Karbofuchsinlösung.

1 Teil einer gesättigten Lösung von \*Fuchsin in \*absolutem Alkohol ist mit 9 Teilen einer 5 prozentigen Lösung von \*verflüssigtem Phenol zu versetzen.

Zur Färbung der elastischen Fasern

###### Weigert'sche Lösung.

2 g \*Fuchsin und 4 g \*Nejorzin werden in 200 ccm Wasser gelöst und in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt, dann gibt man 25 ccm \*Eisenchloridlösung hinzu und erhält das Ganze unter Umrühren noch etwa 5 Minuten lang im Sieden. Den entstandenen Niederschlag sammelt man auf einem Filter und kocht ihn dann mit 200 ccm \*Weingeist. Dem nach dem Erkalten erhaltenen Filtrate werden 4 ccm \*Salzsäure und so viel \*Weingeist zugegeben, daß die Lösung 200 ccm beträgt.

Zur Entfärbung

###### Salzsäure-Alkohol.

3 Teile \*Salzsäure sind mit 100 Teilen \*verdünntem Weingeist zu mischen.

Zur Gegenfärbung

###### Löfflers Methylenblaulösung (s. IV, 1), verdünnte.

1 Teil Löfflers Methylenblaulösung ist mit 4 bis 9 Teilen Wasser zu mischen.

Ein sehr kleines geeignetes Teilchen aus dem Auswurf wird auf einem Objektträger ausgebreitet, ein anderer Objektträger darauf gelegt und von dem ersten abgezogen; die dünne Schicht wird an der Luft getrocknet und dreimal schnell durch die Flamme gezogen (Fixierung). Dann tropft man die Karbofuchsinlösung darauf und erhitzt zum Kochen; eventuell mehrere Male. Dann wird die Entfärbungsflüssigkeit aufgetropft und so lange darauf belassen, bis das

Präparat annähernd farblos erscheint. Die Tuberkelbazillen sind nicht mit entfärbt, da sie zwar schwer Anilinfarben annehmen, diese aber, wenn sie einnal gefärbt sind, zäh festhalten. Man kann jetzt die übrigen Zellen und Bazillen mit der Methylenblaulösung gegenfärben. Es erscheinen diese dann blau, und die roten Tuberkelbazillen heben sich scharf von ihnen ab.

Falls im Sputum so wenig Bazillen vorhanden sind, daß ein mikroskopischer Nachweis nicht gelingt, so kann zur Anreicherung 1 T. Sputum mit 2 T. Antiformin versetzt, gut durchgeschüttelt und 20 Minuten stehen gelassen werden. Die Flüssigkeit wird in gleichen Mengen Alkohol versetzt und zentrifugiert. Das Sediment wird auf dem Objektträger ausgestrichen und gefärbt. Die Tuberkelbazillen sind lebend erhalten, andere Bakterien getötet und aufgelöst.

Elastische Fasern können gut schon daran erkannt werden, wenn auf ein Sputum-Ausstrichpräparat ein Tropfen konzentrierter Kalilauge getropft wird. Zur Färbung der Fasern wird die von Weigert ursprünglich zur Färbung von histologischen Schnittpräparaten angegebene Methode angewendet. Ein Ausstrichpräparat wird einige Minuten in absolutem Alkohol fixiert, dann 20 Minuten bis eine Stunde in Weigertsche Lösung eingelegt, mit absolutem Alkohol abgewaschen, mit Xylol aufgehell und endlich in Kanadabalsam unter Deckglas untersucht. Elastische Fasern sind blau gefärbt.

### 3. Für die Gramsche Färbung

#### Zur Färbung

##### **Anilinwasser-Gentianaviolettlösung.**

5 ccm Anilin sind mit 100 ccm Wasser einige Minuten lang kräftig zu schütteln. Die milchig-trübe Flüssigkeit ist durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter zu filtrieren. Je 100 ccm des Filtrats sind mit 11 ccm einer gesättigten Lösung von Gentianaviolett in \*absolutem Alkohol zu versetzen.

Anilin  $C_6H_5NH_2$ . Farblose, ölige Flüssigkeit, die sich unter dem Einfluß von Licht und Luft rasch bräunt. Siedepunkt  $183^\circ$ .

Gentianaviolett. Chlorhydrat des Pentamethyl- und Hexamethylpararosanilins.

oder:

##### **Karbol-Gentianaviolettlösung.**

1 Teil gesättigte weingeistige Gentianaviolettlösung ist mit 9 Teilen einer 5 prozentigen wässrigen Lösung von \*Phenol zu versetzen.

##### **Verdünnte Lugolsche Lösung.**

1 Teil \*Jod und 2 Teile \*Kaliumjodid sind in etwa 3 bis 4 Teilen Wasser zu lösen; die Lösung ist mit Wasser auf 300 Teile zu bringen.

#### Zur Entfärbung

##### **Eine Mischung von gleichen Teilen \*absolutem Alkohol und \*Azeton.**

#### Zur Gegenfärbung

##### **Verdünnte Karbol-Fuchsinlösung (s. IV, 1).**

Alle Färb- und Entfärbungsmittel sind, falls vom Arzte nichts anderes vorgeschrieben ist, in Tropfflaschen aus braunem Glase abzugeben.

Man färbt das Schnitt- oder Bakterienpräparat mit Anilinwassergentianaviolett (2 Min.), erzeugt dann mit Lugolscher Lösung einen tiefdunklen Niederschlag (2 Min.) und spült mehrmals mit Azetonalkohol ab, bis das Präparat farblos erscheint. Die Gewebszellen und verschiedene Bakterien erscheinen dann ungefärbt, die „gramfesten“ Bakterien bleiben gefärbt. — An Stelle der Anilinwassergentianaviolettlösung kann man auch die Karbolgentianaviolettlösung benutzen. — Färbt man mit der Karbolfuchsinlösung gegen, so erscheinen die gramfesten Bakterien blau, die anderen Zellen rot.

Es ist zu beachten, daß das zur Verwendung gelangende Anilin möglichst farblos ist; am besten wird die geringe Menge frisch destilliert. Die Anilinwassergentianaviolettlösung ist nur kurze Zeit haltbar.

#### Silfsmittel für die mikroskopische Untersuchung.

Zedernöl. Das aus dem Holze von *Juniperus virginiana* Linné gewonnene, eingebildete ätherische Öl. Zedernöl ist dickflüssig und fast farblos. Dichte 0,941 bis 0,956. Brechungsindex bei  $20^\circ$  1,51 bis 1,52.

Kanadabalsam. Der aus verschiedenen nordamerikanischen *Abies*-Arten gewonnene Terpentin. Kanadabalsam ist durchsichtig, in frischem Zustand farblos, wird allmählich leicht gelblich,

löst sich in Ather, Chloroform und Xylol vollständig. Dichte 0,994. Brechungsindex bei 20° 1,525 bis 1,535. Kanadabalsam muß auch unter dem Mikroskope durchsichtig und völlig gleichmäßig erscheinen.

\*Xylol.

Karbol-Xylol.

1 Teil \*Phenol ist in 3 Teilen \*Xylol zu lösen.

Das Arzneibuch spricht zwar von „eingedicktem“ Zedernöl, führt aber Farbe und Dichte des nichteingedickten Öls an. Eingedicktes Zedernöl ist blaßgelb bis hellgelb und hat eine Dichte ( $d_{20^{\circ}/4^{\circ}}$ ) von 0,97—0,98.

Zedernöl wird bei der Verwendung der Ölimmersion gebraucht, Kanadabalsam wird bei der Herstellung von Dauerpräparaten als Einbettungsmittel der Deckgläschen benutzt. Xylol ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Zedernöl und Kanadabalsam und dient zur Reinigung der Apparate. Jedoch sollen die Mikroskop-Objektive nicht mit Xylol vom anhaftenden Zedernöl gereinigt werden, da die Linsen mit Kanadabalsam gekittet sind, und dieser auch leicht aufgelöst werden kann. Weiter dient Xylol als Aufhellungsmittel, doch ist ihm hier für Karbol-xylol vorzuziehen, da dieses auch bei nicht ganz wasserfreien Präparaten gute Erfolge zeitigt,

## V. Sonstige ärztlich gebrauchte Reagenzien und Lösungen.

Zum allgemeinen Nachweis von Jod.

a) 1 Teil \*Meißstärke ist mit 200 Teilen Wasser einmal aufzukochen, die Lösung ist zu filtrieren und mit 2,4 Teilen 25prozentiger Schwefelsäure zu mischen.

b) 1 Teil Kaliumnitrit ist in 20 Teilen Wasser zu lösen.

Bei Bedarf sind 10 ccm der Stärkelösung mit 4 Tropfen der Kaliumnitritlösung zu mischen. Die Lösungen sind höchstens 4 Wochen lang, das gebrauchsfertige Reagens höchstens 1 Woche lang haltbar.

Kaliumnitrit  $KNO_2$ . Weißes, zerfließliches, mikrokrystallinisches Pulver.

Flüssigkeiten zur Erhaltung von Organen usw. in natürlichen Farben.

**Flüssigkeiten nach Kaiserling.**

a) 3 Teile \*Kaliumnitrat sind in 188 Teilen Wasser zu lösen, die Lösung ist mit 18 Teilen \*Kaliumazetatlösung und 40 Teilen \*Formaldehydlösung zu versetzen.

b) \*Weingeist.

c) 3 Teile \*Kaliumazetatlösung sind mit 8 Teilen Wasser und 2 Teilen \*Glycerin zu mischen.

**Physiologische Lösung nach Ringer.**

0,6 Teile \*Natriumchlorid, 0,04 Teile \*Kalziumchloridlösung, 0,01 Teil Kaliumchlorid und 0,01 Teil \*Natriumbicarbonat sind nacheinander in 100 Teilen Wasser zu lösen.

Ist die Lösung für Warmblüter bestimmt, so sind anstatt 0,6 Teile \*Natriumchlorid 0,8 Teile zu nehmen.

Ein Zusatz von 0,05 Teilen \*Traubenzucker ist zweckmäßig; diese Lösung ist jedoch nur kurze Zeit haltbar.

Kaliumchlorid KCl. Farblose Kristalle oder weißes, kristallinisches Pulver.

Die Kaiserlingschen Flüssigkeiten dienen zur Erhaltung von durch Operationen oder Sektionen gewonnenen Präparaten in ihren natürlichen Farben. Die Präparate werden zunächst in die Lösungen eingelegt oder besser eingehängt, bis eine gute Fixierung erreicht ist, wozu je nach Größe des Präparates verschieden lange Zeit notwendig ist, jedoch dürfen sie auf keinen Fall länger als  $5 \times 24$  Stunden in a) bleiben. Dann kommen die Präparate in den Weingeist, bis die Farben wieder normal sind und endlich in die Verweilflüssigkeit c).

Die physiologische Lösung nach Ringer wird verwendet, um Organe oder Organteile überlebend zu erhalten, um sie dann physiologisch oder pharmakologisch zu untersuchen.

## Zusammenstellung der für das Apothekenlaboratorium erforderlichen Geräte.

Die Einführungsverordnungen der Länder zum D. A. B. 6 (s. Bd. I, S. 1—9) enthalten unter anderen Bestimmungen auch Verzeichnisse derjenigen Geräte usw., die zur Ausführung der Untersuchungen usw. im Apothekenlaboratorium vorhanden sein müssen. Solche Geräte-

verzeichnisse fehlen nur in den Einführungsverordnungen von Anhalt und Baden. Die übrigen Länder haben sich bezüglich der in den Verzeichnissen aufgeführten Geräte entweder an ein vom Reichsministerium des Innern herausgegebenes Muster eines Geräteverzeichnisses gehalten, oder sie haben in Anlehnung an das Reichsmuster eigene Geräteverzeichnisse zusammengestellt. Es sind dies Preußen (P), Bayern (B), Sachsen (Sa), Württemberg (W) und Thüringen (Th). Braunschweig, das ursprünglich das Geräteverzeichnis nach dem Reichsmuster aufgestellt hatte, hat unter dem 8. November 1927 einen „Erlaß des Landesmedizinalkollegiums über die Einrichtung und den Betrieb der allopathischen Apotheken“ herausgegeben, der im § 4, X eine Zusammenstellung der zur Prüfung der Arzneimittel erforderlichen Geräte enthält. Diese gegenüber dem Geräteverzeichnis der braunschweigischen Einführungsverordnung wesentlich erweiterte Zusammenstellung ist in der Fachpresse, z. B. in Pharm. Ztg. 1927, S. 1609 abgedruckt.

Abgesehen von den in den Geräteverzeichnissen der Länder aufgeführten Geräten findet man bei der Durchsicht des Arzneibuches, daß zahlreiche weitere Geräte im Text bei den Untersuchungsvorschriften angegeben sind. Das hier nachfolgende Verzeichnis ist nun in der Weise entstanden, daß die in den Geräteverzeichnissen der Länder aufgeführten Geräte, soweit sie in den dem Reichsmuster entsprechenden Verzeichnissen enthalten sind, durch Vorsatz eines Sternes, soweit sie den Verzeichnissen der oben einzeln angeführten Länder entstammen, durch Hinzufügung des betreffenden Buchstabens gekennzeichnet wurden. Außerdem wurden noch diejenigen Geräte hinzugefügt, die sich bei der Durchsicht der Arzneibuchartikel als erforderlich herausstellten. Das weitergehende Verzeichnis der braunschweigischen Apothekenbetriebsordnung ist dem hier folgenden recht ähnlich, es wurde daher davon abgesehen, dieses braunschweigische Verzeichnis besonders aufzuführen.

\*Probierrohre (Reagensgläser), von 15 mm Weite. B. Sa. (P. 10 St.). (W. Th. davon mindestens 6 St. mit Teilung in  $\frac{1}{1}$  ccm).

Probierrohre, in  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{10}$  ccm eingeteilt. Sa.

Probierrohre 30 mm weit (Schmelzpunktbestimmung, Ziff. 27 b), (W. Th. 3 St.) Sa.

Probierrohre, 2—3 cm weite (Kal. sulfogujacol.).

Probierrohre, enge (Coffein. Natr. salicyl.).

Probierrohre, sehr enge (Hydrarg. salicyl.).

Probierrohre, starkwandige (Rh. Rhei).

1 Reagensgläsergestell. W. Th.

Bunsen- bzw. Bartelbrenner.

1 Teklu- oder ähnlichen Brenner für starkes Glühen.

1 Lampe zur Vornahme von Veraschungen mit genügendem Luftzug, falls Gas nicht vorhanden.  
W. Th.

1 Mikrobrenner (Flammenhöhe 1 cm) zur Mikrosublimation und Destillation.

1 Stativ, eisernes, mit Ringen, Muffen, Klemmen. Sa. W. Th.

1 Dreifuß von Eisen. Sa. Th.

Dreiecke aus Eisen und solche mit Tonrohren. Sa. Th.

Drahtnetze. Sa. W. Th.

Im einzelnen:

gewöhnliche (Arg. colloid.). W.

mit Asbestauflage (Cera), Sa. W.

Messingdrahtnetze (1 mm Maschenweite, Ziff. 29 b), W.

Messingdrahtnetze (3 mm Maschenweite, Ziff. 29 b), W.

1 Asbestplatte (Ziff. 25), Sa. W.

1 Asbestplatte, 100 mm Seitenlänge mit runder Öffnung von 20 mm Durchmesser in der Mitte (Ziff. 29 b).

Porzellantiegel mit Deckel, verschieden große, P. B. W. Th. (Sa. 45, 55, 70 mm Durchmesser).

Porzellantiegel, flache (Bi-Verbindungen).

1 Tiegel aus Platin oder Quarz. Th. W.

1 Glühtiegelzange. Sa. W. Th.

\*Exsikkator. P. B. Sa. (W. Th. mit Chloralkalium, gebranntem Kalk oder Schwefelsäure).

Glühröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase, 4 mm weit. Sa.

- 1 Sandbad (Aeth. brom.).  
 1 Lötrohr (Acid. arsenic.). Sa. W. Th.  
 \*1 Platinblech. P. B. Sa. W. Th.  
 \*1 Platindraht. P. B. Sa. W. Th.  
 \*Kupferblech, P. B. W. Th. (Sa. 4 qcm, 1/2 mm stark) (Camphora).  
 1 Kobaltglas. Th. W.  
 \*Glasröhren aus Kaliglas, mindestens 75 cm lange, ungefähr 5 mm weite. P. B. W. Th. (Sa. „Kühlröhren aus Kaliglas“).  
 Je 1 Destillationsrohr 30 bzw. 75 cm lang, 2 mal rechtwinklig gebogen. Sa.  
 \*Glasstäbe. P. B. Sa. W. Th.  
 \*1 Kassiakölbchen, 100 ccm Inhalt. P. B. Sa. W. Th.  
 \*1 Azetylierungskölbchen. P. B. Sa. W. Th.  
 \*Bechergläser, verschieden große, P. Sa. W. Th. (bis 1 l, Benzaldehyd, Camphora).  
 Erlenmeyer-Kolben (Sa. verschiedene Größen und 1 St. 300 ccm mit Marken bei 150 und 200 ccm);  
 Kochkolben (W. Th. mehrere), Sa.: Titrierbecher, verschiedene Größen.  
 \*Mehrere Siedekolben (P. darunter 1 Kolben aus Jenaer Glas).  
 \*Kolben aus Jenaer Glas, 150, 200 ccm. Sa. (W. Th. 1 St.).  
 Kolben aus Jenaer Glas, langhalsige, 100 ccm (Methylen. caerul.). Sa.  
 Kolben, weithalsige, 100 ccm (Ziff. 26), 150 ccm (Carrageen).  
 Rundkolben, 1 l Inhalt (Ziff. 26). Sa.  
 Kolben (oder Scheidetrichter) von 300 ccm Inhalt mit Marken bei 150 und 200 ccm (Ziff. 26).  
 \*Fraktionierkolben, verschieden große. Sa.  
 \*Kölbchen mit eingeriebenem Glasstopfen, 100 ccm, B. Th. (P. W. 1 St.) (Sa. aus Jenaer Glas mit eingeschlifftem Hohlstopfen).  
 Glasflaschen mit eingeriebenem Glasstopfen, \*200 ccm. B. (P. W. Th. 2 Jodzahlkolben) (Sa. Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas, 200 ccm mit eingeschlifftem Hohlstopfen), 300 ccm.  
 Glasflaschen mit Glasstopfen, 3 cm weit (Aether brom.). (Sa. 10—20 ccm).  
 1 Glasretorte (Spir. Aeth. nitros).  
 1 Spritzflasche. Sa. W. Th.  
 \*Trichter, verschieden große. P. B. Sa. W. Th.  
 Scheidetrichter, 50—100 ccm (Cantharides), \*200, \*500 ccm B. Sa. (P. W. Th. je 1 St.), \*1000, \*2000 ccm (P. B. W. Sa. falls in der Apotheke Opium concentratum hergestellt wird; Th. nicht vorgeschrieben). (Da der Artikel Opium concentratum des D. A. B. zur Zeit außer Kraft gesetzt ist, dürfte die Anschaffung der hierfür bestimmten Scheidetrichter von 1000 und 2000 ccm vorläufig nicht erforderlich sein.)  
 1 Tropftrichter (H<sub>2</sub>S-Herstellung).  
 Filternutschen (am besten Porzellan- oder Glassinter). (Cresolum crudum).  
 Saugpumpe, Saugflasche, Druckschlauch.  
 Filtrierpapier.  
 Aschefreie Filter (sog. quantitative).  
 Gehärtete Filter (Secale cornutum).  
 Leinwandstücke, 100 qcm große (Chininsalze).  
 \*Meßkolben je 1 St.:  
     \*1000 ccm  
     \* 500 ccm  
     \* 100 ccm  
     \* 50 ccm  
     } P. B. Sa. W. Th.  
 Vollpipetten, je 1 St. \*5, \*10, \*20, \*25, \*30, \*50 ccm. P. B. Sa. W. Th.  
 2 Meßpipetten, \*5 und \*10 ccm Inhalt, in 1/10 ccm geteilt. P. B. Sa. Th. W.  
 2 Büretten, \*25 bis 50 ccm in 1/10 ccm geteilt, mit \*Glasverschluß. P. B. W. Th.  
     (Sa. mit seitlichem Glashahn) und mit Quetschhahn.  
 \*1 Feinbürette, 10 ccm Inhalt in 1/50 ccm geteilt, Glasverschluß. P. B. W. Th.  
     (Sa. mit seitlichem Glashahn).

amtlich  
geprüft  
und  
beglaubigt.

1 Bürettenhalter.

1 Pipettengestell.

\*3 Glaszylinder mit eingeriebenem Glasstopfen (Meßzylinder) 100, 200, 300 ccm,  
in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilt. Th. (P. B. Sa. W. je 1 St.)

\*1 Glaszylinder mit eingeriebenem Glasstopfen (Meßzylinder), 25 ccm, in  $\frac{1}{10}$  ccm  
geteilt. P. B. Sa. W. Th.

\*1 Glaszylinder mit eingeriebenem Glasstopfen (Meßzylinder), 50 ccm, in  $\frac{1}{10}$  ccm  
geteilt, Skala 14 cm lang. P. B. Sa. W. Th.

in Sachsen  
amtlich  
geprüft und  
beglaubigt.

\*1 Siedethermometer, amtlich geprüft und beglaubigt. P. B. W. Th. (Sa. bis  $360^{\circ}$  etwa 6 mm Durchmesser).

\*Eine Einrichtung zur Schmelzpunktbestimmung. B. Sa. (P. nach Ziff. 27a) (W. Th. Rundkolben mit 30 cm langem Probierrohr nach Ziff. 27a). Hierzu gehören:

nach Ziff. 27a:

{ 1 Probierrohr, 15 mm weit, 30 cm lang.  
{ 1 Rundkolben, Hals 3 cm weit, 20 cm lang, Inhalt 80 bis 100 ccm.  
{ Schmelzpunktröhrchen, 1 mm lichte Weite, einseitig zugeschmolzen. Sa.

nach Ziff. 27b:

{ 1 Probierrohr, 30 mm weit.  
{ Schmelzpunktröhrchen, 1 mm lichte Weite, beiderseits offen. Sa. W. Th.

\*Eine Einrichtung zur Bestimmung des Siedepunktes und der Alkoholzahl. B. Sa. (P. W. vgl. Ziff. 27a und 29b der allgemeinen Bestimmungen). Hierzu gehören:

nach Ziff. 29a:

{ Glasröhrchen von 3 mm lichter Weite einseitig zugeschmolzen. Sa. W. Th.  
{ Kapillarröhrchen 1 mm lichte Weite unten offen, das in einer Entfernung von 2 mm vom eintauchenden Ende eine zugeschmolzene Stelle hat. Sa.  
{ Dazu der Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes nach Ziff. 27a:

nach Ziff. 29b:

{ 1 Siederohr, starkwandiges Probierrohr, 20 mm weit, 180 mm lang,  
{ 1 Siedekolben, ähnlich dem Siederohr, doch mit einer Kugel von 5 cm Durchmesser am unteren Ende,  
{ Tarierranaten, 2 bis 2,5 mm Durchmesser (nach Ziff. 26). Sa.  
Siedestäbchen,  
Siedeaufsatz nach Abb. auf S. XLIV des D. A. B. 6.

\*1 Waage zur Bestimmung des spezifischen Gewichts und für feinere Wägungen, die bei 100 g Belastung noch 0,001 g erkennen läßt. P. (B. Sa. W. Th. nur Waage für feinere . . . usw.).

1 analyt. Gewichtssatz.

Wäagegläser. Sa.

1 Pinzette. W. Th.

1 Einrichtung zur Bestimmung der Dichte. Th.

1 Mohrsche oder Westphalsche Waage. Pyknometer (B. oder ein gleichwertiges Gerät zur Bestimmung des spez. Gew.) (W. 10 ccm), Aräometerspindeln (W. 4 St.).

\*Glasschalen, P. B. W. (Kristallisierschalen), darunter auch zylindrische, B. (P. Sa. W. Th. mindestens 1) von 4 cm Durchmesser, 2 cm Höhe.

\*Uhrgläser mit Klemme. P. B. Sa. W. Th.

\*Porzellanschalen, verschiedene Größen. P. B. Sa. W. Th.

\*1 Glas-Kühler (Liebig'scher), 55 cm Rohrlänge, 22 cm Kühlmantellänge. P. B. Sa. W. Th.

1 Kühler, langer (Carbo med.).

1 Rückflußkühler (Bals. tolut. und viele andere).

1 Kippscher Apparat (Gelatine).

\*1 Mikroskop mit Okularmikrometer, Vergrößerung mindestens bis 350fach linear. P. B. W. Th. (Sa. und mit Objektmikrometer).

\*1 Lupe, sechsfach. P. B. Sa. W. Th.

Objektträger, Deckgläschen, Holundermark, 1 Rasiermesser.

1 Normaltropfenzähler. B. Sa. W. Th.

1 Barometer (Ziff. 8 und 29). Sa.

- 1 Halbschattenpolarisationsapparat.
- Korkbohrer, 1 Satz. Sa. W. Th.
- Kork- und Gummistopfen. W. Th.
- 1 Dreikantfeile oder 1 Glasmesser.
- Federfahnen.
- 1 Handgebläse aus Gummi (Cantharides).
- Gummischlauch.
- 1 Abzug.
- 1 Presse mit verzinnnten Einsätzen. P. B. Sa.
- Siebe. Sa.
- 1 Wasserbad mit Ringen. Sa. W. Th.
- 1 Dampfbad mit Kesseln und Ringen. Sa.
- 1 Dampfdestillier- und Koch-Einrichtung. P. B.
- \*1 Trockenschrank. P. B.
- 1 Trockenschränkchen. B. (Sa. W. Th. Luftbad).
- \*1 Einrichtung zum Trocknen über gebranntem Kalk. P. B. (Sa. Kalktrockenkasten).
- 1 Vakuumapparat (Einrichtung zum Destillieren im luftverdünnten Raume) Sa. (P. B. falls Extrakte hergestellt werden). (In W. Th. heißt es zwar in den Einführungsverordnungen ebenfalls: „Zur Herstellung der Extrakte ist eine Einrichtung zum Eindampfen in luftverdünntem Raume zu verwenden.“ Sie wird aber nicht unter den anzuschaffenden Apparaten aufgeführt.)
- 1 Sterilisierapparat. Sa.
- \*1 Perkolator. P. B. (Sa. Perkolatoren).
- 1 Vorrichtung zum Kolieren und Filtrieren von Flüssigkeiten. P. B.
- 1 Dialysiervorrichtung (Liq. Ferri oxychlor. dial.).
- 1 Pflasterstreichmaschine (Colleplastra).

Anlage V.

### Übersicht über die zwischen 10° und 25° eintretenden Veränderungen der Dichten.

Bei den Flüssigkeiten, deren Dichte bei 20° nicht auf eine Zahl beschränkt ist, sondern sich innerhalb gewisser Grenzen bewegen darf, ist eine Schwankung der Dichten bei jedem einzelnen Wärmegrade zwischen 10° und 25° in gleicher Höhe gestattet. (Tabelle siehe S. 838 und 839.)

Wenn die Bestimmung der Dichte mittels Pyknometer, aber nicht bei 20°, sondern bei  $t^{\circ}$  ausgeführt wird, so darf zur Errechnung der wahren aus der bestimmten scheinbaren Dichte nicht die Zahl 0,99703 [entstanden aus der Dichte des Wassers bei 20° = 0,99823 vermindert um den Wert für den Luftauftrieb 0,0012] eingesetzt werden, sondern es ist die aus der folgenden Tabelle für  $t^{\circ}$  entnommene Dichte des Wassers in die Berechnung einzusetzen.

**Dichten des Wassers.**

$t$	$d$	$t$	$d$	$t$	$d$
0	0,99987	9	0,99981	18	0,99862
1	0,99993	10	0,99973	19	0,99843
2	0,99997	11	0,99963	20	0,99823
3	0,99999	12	0,99952	21	0,99802
4	1,00000	13	0,99940	22	0,99780
5	0,99999	14	0,99927	23	0,99756
6	0,99997	15	0,99913	24	0,99732
7	0,99993	16	0,99897	25	0,99707
8	0,99988	17	0,99880	26	0,99681

Soll die Bestimmung der Dichte mittels Mohrscher (Westphalscher) Waage ausgeführt werden, so kann man nicht, wie vielfach fälschlich angenommen wird, die (auf den luftleeren

	20°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
Acetonum . . . . .	0,790—0,793	0,803	0,802	0,801	0,800	0,799	0,798	0,796	0,795	0,794	0,793	0,792	0,791	0,789	0,788	0,787	0,786
Acidum aceticum . . . . .	<i>mittelt.</i> 1,058	1,069	1,068	1,067	1,066	1,065	1,064	1,062	1,061	1,060	1,059	1,058	1,057	1,056	1,055	1,054	1,053
Acidum aceticum dilutum . . . . .	1,037—1,038	1,043	1,042	1,041	1,040	1,039	1,039	1,039	1,039	1,038	1,038	1,037	1,036	1,036	1,035	1,035	1,034
Acidum formicicum . . . . .	1,057—1,060	1,065	1,064	1,063	1,063	1,063	1,062	1,062	1,061	1,060	1,060	1,059	1,059	1,058	1,058	1,057	1,056
Acidum hydrochloricum . . . . .	1,122—1,123	1,127	1,127	1,126	1,126	1,125	1,125	1,124	1,124	1,123	1,123	1,122	1,122	1,121	1,121	1,120	1,120
Acidum hydrochloricum dilutum . . . . .	1,059—1,061	1,063	1,063	1,062	1,062	1,062	1,061	1,061	1,061	1,060	1,060	1,060	1,059	1,059	1,059	1,058	1,058
Acidum lacticum . . . . .	1,206—1,216	1,220	1,219	1,218	1,217	1,216	1,215	1,214	1,214	1,213	1,212	1,211	1,210	1,209	1,208	1,207	1,206
Acidum nitricum . . . . .	1,145—1,148	1,154	1,153	1,152	1,151	1,150	1,149	1,148	1,148	1,148	1,148	1,147	1,146	1,146	1,145	1,144	1,144
Acidum nitricum erudum . . . . .	1,372—1,392	1,396	1,395	1,393	1,392	1,390	1,389	1,388	1,386	1,385	1,383	1,382	1,380	1,379	1,377	1,376	1,374
Acidum nitricum fumans . . . . .	<i>mittelt.</i> 1,476	1,493	1,491	1,490	1,488	1,486	1,485	1,483	1,481	1,479	1,478	1,476	1,474	1,473	1,471	1,469	1,468
Acidum phosphoricum . . . . .	1,150—1,153	1,156	1,156	1,155	1,154	1,154	1,154	1,153	1,153	1,153	1,152	1,152	1,151	1,151	1,151	1,150	1,150
Acidum sulfuricum . . . . .	1,829—1,834	1,842	1,841	1,840	1,839	1,838	1,837	1,836	1,835	1,834	1,833	1,832	1,831	1,831	1,830	1,829	1,828
Acidum sulfuricum erudum . . . . .	<i>mittelt.</i> 1,829	1,839	1,838	1,837	1,836	1,835	1,834	1,833	1,832	1,831	1,830	1,829	1,828	1,827	1,826	1,825	1,824
Acidum sulfuricum dilutum . . . . .	1,106—1,111	1,113	1,113	1,112	1,111	1,111	1,111	1,110	1,110	1,110	1,109	1,109	1,108	1,108	1,107	1,107	1,106
Aether . . . . .	0,713	0,724	0,723	0,722	0,721	0,720	0,719	0,718	0,717	0,715	0,714	0,713	0,712	0,711	0,710	0,709	0,708
Aether aceticus . . . . .	0,896—0,900	0,910	0,909	0,907	0,906	0,905	0,904	0,903	0,902	0,900	0,899	0,898	0,897	0,895	0,894	0,893	0,892
Aether bromatus . . . . .	1,440—1,444	1,462	1,460	1,458	1,456	1,454	1,452	1,450	1,448	1,446	1,444	1,442	1,440	1,438	1,436	1,434	1,432
Alcohol absolutus . . . . .	0,791—0,792	0,799	0,798	0,797	0,796	0,795	0,794	0,793	0,792	0,791	0,791	0,790	0,789	0,788	0,788	0,787	0,787
Amylenum hydratum . . . . .	0,810—0,815	0,822	0,821	0,820	0,819	0,818	0,817	0,816	0,816	0,815	0,814	0,813	0,812	0,811	0,810	0,809	0,808
Amylum nitrosum . . . . .	0,872—0,882	0,888	0,887	0,886	0,885	0,884	0,883	0,882	0,880	0,879	0,878	0,877	0,876	0,874	0,873	0,872	0,872
Aqua Amygdalarum amararum . . . . .	0,967—0,977	0,976	0,975	0,975	0,974	0,974	0,974	0,974	0,973	0,973	0,972	0,972	0,971	0,971	0,970	0,970	0,970
Benzaldehyd . . . . .	1,046—1,050	1,058	1,057	1,056	1,055	1,054	1,053	1,052	1,051	1,050	1,049	1,048	1,048	1,047	1,046	1,045	1,044
Benzaldehycyanhydrin . . . . .	1,115—1,120	1,127	1,126	1,125	1,124	1,123	1,122	1,122	1,121	1,120	1,119	1,118	1,118	1,117	1,116	1,115	1,115
Benzinum Petrolei . . . . .	0,661—0,681	0,680	0,679	0,678	0,677	0,676	0,675	0,674	0,673	0,672	0,671	0,670	0,669	0,668	0,667	0,666	0,666
Bromoformium . . . . .	0,814—2,818	2,842	2,840	2,837	2,834	2,832	2,829	2,827	2,824	2,822	2,819	2,816	2,814	2,811	2,808	2,806	2,803
Chloroformium . . . . .	1,474—1,478	1,496	1,494	1,492	1,490	1,488	1,486	1,484	1,482	1,480	1,478	1,476	1,474	1,472	1,470	1,468	1,466
Eucalyptolum . . . . .	0,923—0,926	0,934	0,933	0,932	0,931	0,930	0,929	0,928	0,928	0,927	0,926	0,925	0,924	0,923	0,922	0,921	0,921
Formaldehyd solutus . . . . .	1,075—1,086	1,088	1,087	1,086	1,086	1,085	1,085	1,084	1,083	1,083	1,082	1,081	1,081	1,080	1,080	1,079	1,079
Glycerinum . . . . .	1,221—1,231	1,232	1,231	1,231	1,230	1,229	1,229	1,228	1,227	1,227	1,226	1,226	1,225	1,224	1,224	1,223	1,223
Kreosotum . . . . .	<i>mittelt.</i> 1,075	1,084	1,083	1,082	1,081	1,080	1,079	1,078	1,077	1,076	1,075	1,074	1,073	1,072	1,071	1,070	1,070
Liquor Aluminiumi acetici . . . . .	<i>mittelt.</i> 1,044	1,046	1,046	1,046	1,046	1,045	1,045	1,045	1,045	1,045	1,044	1,044	1,044	1,043	1,043	1,043	1,042
Liquor Aluminiumi aceticotartarici . . . . .	1,258—1,262	1,266	1,265	1,265	1,264	1,263	1,263	1,262	1,261	1,261	1,261	1,260	1,259	1,259	1,258	1,258	1,257
Liquor Ammonii anisatus . . . . .	0,861—0,865	0,872	0,871	0,870	0,869	0,868	0,867	0,866	0,866	0,865	0,864	0,863	0,862	0,861	0,860	0,859	0,859
Liquor Ammonii caustici . . . . .	0,957—0,958	0,961	0,960	0,960	0,960	0,960	0,959	0,959	0,959	0,959	0,958	0,958	0,958	0,958	0,957	0,957	0,957
Liquor Calcii chlorati . . . . .	1,226—1,233	1,235	1,234	1,234	1,233	1,233	1,232	1,232	1,231	1,231	1,231	1,230	1,229	1,229	1,228	1,228	1,227
Liquor Ferri albuminati . . . . .	0,982—0,992	0,990	0,990	0,989	0,989	0,989	0,989	0,988	0,988	0,988	0,987	0,987	0,987	0,986	0,986	0,985	0,985
Liquor Ferri oxychlorati dialysati . . . . .	1,041—1,045	1,045	1,045	1,045	1,044	1,044	1,044	1,044	1,044	1,044	1,043	1,043	1,043	1,043	1,042	1,042	1,042
Liquor Ferri sesquichlorati . . . . .	1,275—1,285	1,284	1,284	1,284	1,283	1,283	1,282	1,282	1,281	1,281	1,280	1,280	1,280	1,279	1,279	1,278	1,278
Liquor Kali caustici . . . . .	1,135—1,137	1,141	1,140	1,140	1,139	1,139	1,139	1,138	1,138	1,137	1,137	1,136	1,136	1,136	1,135	1,135	1,134
Liquor Kali acetici . . . . .	1,172—1,176	1,179	1,179	1,178	1,178	1,177	1,177	1,176	1,176	1,175	1,175	1,174	1,174	1,173	1,173	1,172	1,172
Liquor Natrii caustici . . . . .	1,165—1,169	1,172	1,171	1,171	1,170	1,170	1,169	1,169	1,168	1,168	1,167	1,167	1,166	1,165	1,165	1,164	1,164
Liquor Natrii siliciei . . . . .	1,296—1,298	1,301	1,301	1,300	1,300	1,299	1,299	1,298	1,298	1,298	1,297	1,297	1,296	1,295	1,294	1,294	1,293
Liquor Plumbi subacetici . . . . .	1,232—1,237	1,238	1,238	1,237	1,237	1,237	1,237	1,236	1,236	1,236	1,235	1,235	1,234	1,234	1,234	1,234	1,233
Methylum salicylicum . . . . .	1,180—1,185	1,193	1,192	1,191	1,190	1,189	1,188	1,187	1,186	1,185	1,184	1,183	1,182	1,181	1,180	1,179	1,178
Oleum Amygdalarum . . . . .	0,911—0,916	0,921	0,920	0,920	0,919	0,918	0,918	0,917	0,916	0,916	0,915	0,914	0,913	0,913	0,912	0,911	0,911



Oleum Angelicae.	0,848—0,913	0,889	0,888	0,887	0,886	0,885	0,884	0,883	0,882	0,881	0,880	0,879	0,878	0,877
Oleum Anisi	0,979—0,989	—	—	—	—	—	0,988	0,987	0,986	0,985	0,984	0,983	0,982	0,981
Oleum Arachidis	0,912—0,917	0,922	0,921	0,921	0,920	0,919	0,919	0,918	0,917	0,917	0,916	0,915	0,914	0,913
Oleum Calami	0,954—0,965	0,967	0,967	0,966	0,965	0,964	0,964	0,963	0,962	0,961	0,960	0,959	0,958	0,957
Oleum Carvi	0,903—0,915	0,917	0,916	0,915	0,914	0,913	0,913	0,912	0,911	0,910	0,909	0,908	0,907	0,906
Oleum Caryophylli	1,039—1,065	1,061	1,060	1,059	1,058	1,057	1,057	1,056	1,055	1,054	1,053	1,052	1,051	1,050
Oleum Chenopodii anthelmintici	0,958—0,985	0,981	0,980	0,979	0,978	0,977	0,976	0,975	0,974	0,973	0,972	0,971	0,970	0,969
Oleum Cinnamomi.	1,018—1,035	1,036	1,035	1,034	1,033	1,032	1,032	1,031	1,030	1,029	1,027	1,026	1,025	1,024
Oleum Citri.	0,852—0,856	0,862	0,861	0,861	0,860	0,859	0,858	0,857	0,857	0,856	0,855	0,854	0,853	0,852
Oleum Citronellae	0,880—0,896	0,898	0,897	0,896	0,895	0,894	0,893	0,892	0,891	0,890	0,889	0,888	0,886	0,884
Oleum Crotonis	0,936—0,956	0,953	0,952	0,951	0,951	0,950	0,949	0,948	0,947	0,946	0,945	0,944	0,943	0,943
Oleum Eucalypti	0,905—0,925	0,923	0,922	0,921	0,920	0,919	0,918	0,917	0,916	0,915	0,914	0,913	0,912	0,911
Oleum Foeniculi	0,960—0,970	0,973	0,972	0,971	0,971	0,970	0,969	0,968	0,967	0,966	0,965	0,964	0,963	0,961
Oleum Foeniculi Aselli.	0,920—0,928	0,931	0,930	0,930	0,929	0,928	0,928	0,927	0,926	0,926	0,924	0,923	0,922	0,921
Oleum Juniperi	0,856—0,876	0,874	0,873	0,872	0,871	0,871	0,870	0,869	0,868	0,868	0,865	0,864	0,863	0,862
Oleum Lavandulae	0,877—0,890	0,892	0,892	0,891	0,890	0,889	0,889	0,888	0,887	0,886	0,885	0,883	0,882	0,881
Oleum Lini	0,926—0,936	0,938	0,937	0,937	0,936	0,935	0,934	0,933	0,932	0,932	0,931	0,930	0,929	0,928
Oleum Menthae piperitae	0,885—0,915	0,913	0,912	0,911	0,911	0,910	0,909	0,908	0,907	0,906	0,904	0,904	0,903	0,902
Oleum Myristicae aethereum	0,860—0,925	0,901	0,901	0,900	0,899	0,898	0,897	0,896	0,895	0,894	0,893	0,892	0,891	0,890
Oleum Olivarum	0,911—0,914	0,919	0,919	0,918	0,917	0,917	0,916	0,915	0,914	0,913	0,912	0,911	0,911	0,909
Oleum Persicarum	0,911—0,916	0,921	0,920	0,920	0,919	0,918	0,918	0,917	0,916	0,915	0,914	0,913	0,912	0,911
Oleum Rapae	0,906—0,913	0,917	0,916	0,915	0,915	0,914	0,913	0,913	0,912	0,911	0,910	0,909	0,908	0,907
Oleum Ricini	0,946—0,966	0,963	0,962	0,961	0,961	0,960	0,959	0,959	0,957	0,957	0,955	0,954	0,953	0,953
Oleum Rosmarini	0,895—0,915	0,913	0,912	0,911	0,911	0,910	0,909	0,908	0,907	0,906	0,905	0,904	0,903	0,902
Oleum Santali	0,968—0,980	0,981	0,981	0,980	0,979	0,979	0,978	0,977	0,977	0,976	0,974	0,974	0,973	0,972
Oleum Sesami	0,917—0,920	0,926	0,926	0,925	0,924	0,924	0,923	0,922	0,921	0,921	0,919	0,919	0,918	0,916
Oleum Sinapis.	1,015—1,020	1,029	1,028	1,027	1,025	1,024	1,023	1,022	1,021	1,020	1,019	1,016	1,015	1,014
Oleum Terebinthinae	0,855—0,872	0,873	0,872	0,871	0,870	0,869	0,868	0,868	0,867	0,866	0,864	0,863	0,862	0,861
Oleum Terebinthinae rectificatum	0,855—0,865	0,869	0,868	0,867	0,866	0,865	0,864	0,863	0,862	0,861	0,860	0,859	0,858	0,856
Oleum Thymi	mindet. 0,895	0,903	0,902	0,901	0,900	0,900	0,899	0,898	0,897	0,896	0,895	0,894	0,893	0,892
Oleum Valerianae	0,955—0,999	0,985	0,985	0,984	0,983	0,982	0,981	0,980	0,980	0,979	0,978	0,976	0,975	0,974
Paraffinum liquidum	mindet. 0,881	0,888	0,887	0,886	0,886	0,885	0,884	0,884	0,883	0,882	0,881	0,880	0,879	0,878
Paraldehyd	0,992—0,994	1,004	1,003	1,002	1,001	1,000	0,999	0,998	0,996	0,995	0,994	0,992	0,991	0,990
Phenolum liquefactum	1,063—1,066	—	—	—	—	—	1,069	1,068	1,067	1,066	1,065	1,064	1,063	1,062
Spiritus	0,824—0,828	0,835	0,834	0,833	0,832	0,831	0,831	0,830	0,829	0,828	0,825	0,824	0,823	0,822
Spiritus aethereus	0,800—0,804	0,811	0,811	0,810	0,809	0,808	0,807	0,806	0,805	0,804	0,803	0,801	0,800	0,799
Spiritus Aetherae nitrosi	0,835—0,845	0,850	0,849	0,848	0,847	0,846	0,845	0,844	0,843	0,842	0,841	0,840	0,839	0,836
Spiritus Angelicae compositus	0,880—0,884	0,891	0,890	0,889	0,888	0,887	0,886	0,886	0,885	0,884	0,883	0,882	0,881	0,880
Spiritus camphoratus	0,879—0,883	0,890	0,889	0,888	0,887	0,886	0,885	0,885	0,884	0,883	0,882	0,881	0,880	0,879
Spiritus dilutus	0,887—0,891	0,897	0,897	0,896	0,895	0,894	0,893	0,892	0,891	0,890	0,889	0,888	0,887	0,886
Spiritus Formicarum	0,889—0,893	0,900	0,899	0,898	0,897	0,896	0,895	0,894	0,893	0,892	0,891	0,890	0,889	0,888
Spiritus Juniperi	0,877—0,881	0,887	0,886	0,886	0,885	0,884	0,883	0,882	0,881	0,880	0,879	0,878	0,877	0,875
Spiritus Lavandulae	0,877—0,881	0,887	0,886	0,886	0,885	0,884	0,883	0,882	0,881	0,880	0,879	0,878	0,877	0,875
Spiritus Melissa compositus	0,877—0,881	0,887	0,886	0,886	0,885	0,884	0,883	0,882	0,881	0,880	0,879	0,878	0,877	0,875
Spiritus Menthae piperitae	0,831—0,835	0,841	0,841	0,840	0,839	0,838	0,837	0,836	0,835	0,834	0,833	0,831	0,830	0,828
Spiritus saponatus	0,920—0,930	0,933	0,932	0,932	0,931	0,930	0,929	0,929	0,928	0,927	0,926	0,925	0,924	0,922
Spiritus Sinapis	0,828—0,832	0,839	0,838	0,837	0,836	0,835	0,834	0,833	0,832	0,831	0,830	0,829	0,828	0,827
Tinctura Jodi	0,898—0,902	0,910	0,909	0,908	0,907	0,906	0,905	0,904	0,903	0,902	0,901	0,900	0,898	0,897

Raum reduzierte) wahre Dichte, also  $d_{20^{\circ}/4^{\circ}}$ <sup>1)</sup> an ihr ablesen. Daran ändern auch nichts die neuen Reitergewichte, bei deren Schaffung der Gedanke maßgebend gewesen sein dürfte, der Veränderung des Auftriebes des Senkkörpers beim Übergang von der bisherigen (15°) zur neuen (20°) Bestimmungstemperatur Rechnung zu tragen. Ablesen kann man an der Waage stets nur die für die herrschende Temperatur gültige scheinbare Dichte ( $d_{t^{\circ}}/t^{\circ}$ ). Arbeitet man bei 20° mit Gewichten, deren schwerster bei 20° den Senkkörper im Wasser äquilibriert, so kann man aus der abgelesenen Zahl nach der Arzneibuchformel die wahre Dichte berechnen. Will man diese Berechnung vermeiden oder arbeitet man mit Reitergewichten, die bei der Bestimmungstemperatur den Senkkörper nicht äquilibrieren — in diesem Falle würde die Berechnung nach der Arzneibuchformel Fehlergebnisse ergeben —, so muß man, um aus der abgelesenen scheinbaren Dichte die dazugehörige wahre Dichte berechnen zu können, nach Gans (Pharm. Ztg. 1927, S. 1357) das Gewicht der größten Reiter kennen. Dann addiert (bzw. subtrahiert) man die aus der folgenden Tabelle für die entsprechende Dichte zu entnehmende Zahl zu der gefundenen Dichte und erhält so die für die bei der Messung herrschende Temperatur sich ergebende wahre Dichte (auf den luftleeren Raum reduziert).

Korrektionstabelle.

Ungefähre Dichte	Der größte Reiter wiegt		
	I 5,0048 g	II 5,0000 g	III 4,9960 g
0,6	+ 0,0005	— 0,0001	— 0,0006
0,7	+ 0,0004	— 0,0003	— 0,0009
0,8	+ 0,0002	— 0,0006	— 0,0012
0,9	+ 0,0001	— 0,0008	— 0,0015
1,0	± 0,0000	— 0,0010	— 0,0018
1,1	— 0,0001	— 0,0012	— 0,0021
1,2	— 0,0002	— 0,0014	— 0,0024
1,3	— 0,0004	— 0,0017	— 0,0027
1,4	— 0,0005	— 0,0019	— 0,0030
1,5	— 0,0006	— 0,0021	— 0,0033
1,6	— 0,0007	— 0,0023	— 0,0036
1,7	— 0,0008	— 0,0025	— 0,0039
1,8	— 0,0010	— 0,0028	— 0,0042
1,9	— 0,0011	— 0,0030	— 0,0045

Im Verkehr sind auch Mohrsche Waagen, bei denen der größte Reiter nicht rund 5 g wiegt, sondern ein anderes Gewicht  $x$  (z. B. 6 g) aufweist. Für  $x,0000$  g ist dann die Spalte II brauchbar, für  $(x + \frac{1}{1000} x)$  g die Spalte I, für  $(x - \frac{1}{1000} x)$  g die Spalte III. Arbeitet man nicht bei 20°, sondern bei  $t^{\circ}$ , so kann man mit Hilfe der Gansschen Tabelle die zu dieser Temperatur  $t^{\circ}$  gehörige Dichte errechnen und dann an Hand der Tafel auf S. 838 und 839 feststellen, ob das untersuchte Präparat der Arzneibuchforderung entspricht. Da die Tafel auf S. 838 und 839 die Werte lediglich auf 3 Stellen hinter dem Komma angibt, die Unterschiede zwischen scheinbarer und wahrer Dichte aber oft erst in der 4. Stelle zum Ausdruck kommen, so ist der Wert dieser Tafel recht gering, und man wird gut tun, möglichst bei 20° selbst zu arbeiten.

<sup>1)</sup> Es ist zum besseren Verständnis vielleicht angebracht, zu erwähnen, daß man unter scheinbarer Dichte  $d_{t^{\circ}}/t^{\circ}$  die bei  $t^{\circ}$  und gewöhnlichem Luftdruck bestimmte, auf Wasser von  $t^{\circ}$  bezogene Dichte versteht, eine Größe, die man bisher als „spezifisches Gewicht“ bezeichnete. Die wahre Dichte  $d_{t^{\circ}/4^{\circ}}$  hingegen ist die bei  $t^{\circ}$  bestimmte, aber auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum bezogene Dichte.

## Anlage VI.

**Übersicht über die Dichten bei 15°, bezogen auf die Dichte des Wassers bei 15° als Einheit (= spezifisches Gewicht des D. N. S. 5).**

Acetonum . . . . .	0,796—0,799	Oleum Angelicae . . . . .	0,853—0,918
Acidum aceticum . . . . .	höchstens 1,064	Oleum Arachidis . . . . .	0,916—0,921
Acidum aceticum dilutum . . . . .	1,040—1,041	Oleum Calami . . . . .	0,959—0,970
Acidum formicicum . . . . .	1,061—1,064	Oleum Carvi . . . . .	0,907—0,919
Acidum hydrochloricum . . . . .	1,126—1,127	Oleum Caryophylli . . . . .	1,044—1,070
Acidum hydrochloricum dilutum . . . . .	1,061—1,063	Oleum Chenopodii anthelminthici . . . . .	0,963—0,990
Acidum lacticum . . . . .	1,210—1,220	Oleum Cinnamomi . . . . .	1,023—1,040
Acidum nitricum . . . . .	1,149—1,152	Oleum Citri . . . . .	0,857—0,861
Acidum nitricum crudum . . . . .	1,380—1,400	Oleum Citronellae . . . . .	0,885—0,901
Acidum nitricum fumans . . . . .	minbeft. 1,486	Oleum Crotonis . . . . .	0,940—0,960
Acidum phosphoricum . . . . .	1,153—1,156	Oleum Eucalypti . . . . .	0,910—0,930
Acidum sulfuricum . . . . .	1,836—1,841	Oleum Foeniculi . . . . .	0,965—0,975
Acidum sulfuricum crudum . . . . .	minbeft. 1,836	Oleum Jecoris Aselli . . . . .	0,924—0,932
Acidum sulfuricum dilutum . . . . .	1,109—1,114	Oleum Juniperi . . . . .	0,860—0,880
Aether . . . . .	0,720	Oleum Lavandulae . . . . .	0,882—0,895
Aether aceticus . . . . .	0,902—0,906	Oleum Lini . . . . .	0,930—0,940
Aether bromatus . . . . .	1,450—1,454	Oleum Menthae piperitae . . . . .	0,900—0,920
Alcohol absolutus . . . . .	0,796—0,797	Oleum Myristicae aethereum . . . . .	0,865—0,930
Amylenum hydratum . . . . .	0,815—0,820	Oleum Olivarum . . . . .	0,915—0,918
Amylium nitrosum . . . . .	0,878—0,888	Oleum Persicarum . . . . .	0,915—0,920
Aqua Amygdalarum amararum . . . . .	0,970—0,980	Oleum Rapae . . . . .	0,910—0,917
Benzaldehyd . . . . .	1,052—1,056	Oleum Ricini . . . . .	0,950—0,970
Benzaldehydecyanhydrin . . . . .	1,121—1,126	Oleum Rosmarini . . . . .	0,900—0,920
Benzinum Petrolei . . . . .	0,666—0,686	Oleum Santali . . . . .	0,973—0,985
Bromoformium . . . . .	2,829—2,833	Oleum Sesami . . . . .	0,921—0,924
Chloroformium . . . . .	1,485—1,489	Oleum Sinapis . . . . .	1,020—1,025
Eucalyptolum . . . . .	0,928—0,931	Oleum Terebinthinae . . . . .	0,860—0,877
Formaldehyd solutus . . . . .	1,079—1,090	Oleum Terebinthinae rectificatum . . . . .	0,860—0,870
Glycerinum . . . . .	1,225—1,235	Oleum Thymi . . . . .	minbeft. 0,900
Kreosotum . . . . .	minbeft. 1,080	Oleum Valerianae . . . . .	0,959—1,003
Liquor Aluminiumi acetici . . . . .	minbeft. 1,046	Paraffinum liquidum . . . . .	minbeft. 0,885
Liquor Aluminiumi aceticotartarici . . . . .	1,262—1,266	Paraldehyd . . . . .	0,998—1,000
Liquor Ammonii anisatus . . . . .	0,866—0,870	Phenolum liquefactum . . . . .	1,068—1,071
Liquor Ammonii caustici . . . . .	0,959—0,960	Spiritus . . . . .	0,830—0,834
Liquor Calcii chlorati . . . . .	1,229—1,236	Spiritus aethereus . . . . .	0,805—0,809
Liquor Ferri albuminati . . . . .	0,985—0,995	Spiritus Aetheris nitrosi . . . . .	0,840—0,850
Liquor Ferri oxychlorati dialysati . . . . .	1,043—1,047	Spiritus Angelicae compositus . . . . .	0,885—0,889
Liquor Ferri sesquichlorati . . . . .	1,28 —1,29	Spiritus camphoratus . . . . .	0,884—0,888
Liquor Kali caustici . . . . .	1,138—1,140	Spiritus dilutus . . . . .	0,892—0,896
Liquor Kali acetici . . . . .	1,176—1,180	Spiritus Formicarum . . . . .	0,894—0,898
Liquor Natri caustici . . . . .	1,168—1,172	Spiritus Juniperi . . . . .	0,882—0,886
Liquor Natri silicici . . . . .	1,300—1,400	Spiritus Lavandulae . . . . .	0,882—0,886
Liquor Plumbi subacetici . . . . .	1,235—1,240	Spiritus Melissa compositus . . . . .	0,882—0,886
Methylum salicylicum . . . . .	1,185—1,190	Spiritus Menthae piperitae . . . . .	0,836—0,840
Oleum Amygdalarum . . . . .	0,915—0,920	Spiritus saponatus . . . . .	0,925—0,935
		Spiritus Sinapis . . . . .	0,833—0,837
		Tinctura Jodi . . . . .	0,903—0,907

### Übersicht über die Veränderungen des Siedepunkts einiger Arznei

Arzneimittel	800	790	780	770	760
	$t_0$				
Acidum trichlor-aceticum . . . .	197,0	196,5	196,0	195,5	195,0
Aether . . . . .	36,1	35,7	35,3	34,9	34,5
Aether aceticus . .	75,9—78,9	75,4—78,4	74,9—77,9	74,5—77,5	74,0—77,0
Aether bromatus . .	39,6—41,6	39,2—41,2	38,8—40,8	38,4—40,4	38,0—40,0
Aether chloratus . .	13,4—13,9	13,0—13,5	12,7—13,2	12,3—12,8	12,0—12,5
Alcohol absolutus .	79,4—80,4	79,0—80,0	78,7—79,7	78,3—79,3	78,0—79,0
Amylenum hydratum . . . . .	100,6—104,6	100,2—104,2	99,8—103,8	99,4—103,4	99,0—103,0
Amylium nitrosum .	96,6—98,6	96,2—98,2	95,8—97,8	95,4—97,4	95,0—97,0
Benzaldehyd . . . .	179,2—181,2	178,7—180,7	178,1—180,1	177,6—179,6	177,0—179,0
Bromoformium . . .	150,0—152,0	149,5—151,5	149,0—151,0	148,5—150,5	148,0—150,0
Chloroformium . . .	61,6—63,6	61,2—63,2	60,8—62,8	60,4—62,4	60,0—62,0
Methylum salicylicum . . . . .	223,4—227,4	222,8—226,8	222,2—226,2	221,6—225,6	221,0—225,0
Paraldehyd . . . . .	124,7—126,7	124,3—126,3	123,8—125,8	123,4—125,4	123,0—125,0
Phenolum . . . . .	179,7—183,7	179,3—183,3	178,9—182,9	178,4—182,4	178,0—182,0
Wasser . . . . .	101,4	101,1	100,7	100,4	100,0

Arzneimittel	725	720	715	710	705
	$t_0$				
Acidum trichlor-aceticum . . . .	193,2	193,0	192,7	192,5	192,2
Aether . . . . .	33,1	32,9	32,7	32,5	32,3
Aether aceticus . .	72,4—75,4	72,1—75,1	71,9—74,9	71,7—74,7	71,4—74,4
Aether bromatus . .	36,6—38,6	36,4—38,4	36,2—38,2	36,0—38,0	35,8—37,8
Aether chloratus . .	10,8—11,3	10,6—11,1	10,5—11,0	10,3—10,8	10,1—10,6
Alcohol absolutus .	76,8—77,8	76,6—77,6	76,4—77,4	76,3—77,3	76,1—77,1
Amylenum hydratum . . . . .	97,6—101,6	97,3—101,3	97,1—101,1	96,9—100,9	96,7—100,7
Amylium nitrosum .	93,6—95,6	93,4—95,4	93,2—95,2	93,0—95,0	92,8—94,8
Benzaldehyd . . . .	175,0—177,0	174,8—176,8	174,5—176,5	174,2—176,2	173,9—175,9
Bromoformium . . .	146,2—148,2	146,0—148,0	145,7—147,7	145,5—147,5	145,2—147,2
Chloroformium . . .	58,5—60,5	58,3—60,3	58,1—60,1	57,9—59,9	57,7—59,7
Methylum salicylicum . . . . .	218,9—222,9	218,6—222,6	218,3—222,3	218,0—222,0	217,7—221,7
Paraldehyd . . . . .	121,5—123,5	121,3—123,3	121,1—123,1	120,9—122,9	120,7—122,7
Phenolum . . . . .	176,5—180,5	176,3—180,3	176,1—180,1	175,9—179,9	175,6—179,6
Wasser . . . . .	98,7	98,5	98,3	98,1	97,9

#### Anlage VIII.

### Tabelle A, enthaltend die größten Gaben (Maximaldosen) einiger Arzneimittel für den erwachsenen Menschen.

Ist eines der nachstehenden Mittel in einer Arznei zum inneren Gebrauche (zum Einnehmen) in solchen Mengen enthalten, daß bei dem vorgeschriebenen Gebrauche die nachstehende größte Einzelgabe oder größte Tagesgabe, d. h. die sich auf 24 Stunden verteilende Menge, überschritten wird, so darf der Apotheker die Arznei nur dann abgeben, wenn der Arzt durch ein der Mengenangabe des betreffenden Mittels beigefügtes Ausrufungszeichen (!) sowie durch wörtliche Wiederholung der verordneten Menge zu erkennen gegeben hat, daß die Überschreitung der größten Gaben beabsichtigt ist.

**Anlage VII.**

**Mittel bei Änderungen des Luftdrucks zwischen 800 und 650 mm<sup>1)</sup>.**

755	750	745	740	735	730
<i>t</i> <sub>0</sub>					
194,7 34,3	194,5 34,1	194,2 33,9	194,0 33,7	193,7 33,5	193,5 33,3
73,8—76,8	73,5—76,5	73,3—76,3	73,1—76,1	72,8—75,8	72,6—75,6
37,8—39,8	37,6—39,6	37,4—39,4	37,2—39,2	37,0—39,0	36,8—38,8
11,8—12,3	11,7—12,2	11,5—12,0	11,3—11,8	11,1—11,6	11,0—11,5
77,8—78,8	77,7—78,7	77,5—78,5	77,3—78,3	77,1—78,1	77,0—78,0
98,8—102,8	98,6—102,6	98,4—102,4	98,2—102,2	98,0—102,0	97,8—101,8
94,8—96,8	94,6—96,6	94,4—96,4	94,2—96,2	94,0—96,0	93,8—95,8
176,7—178,7	176,4—178,4	176,2—178,2	175,9—177,9	175,6—177,6	175,3—177,3
147,7—149,7	147,5—149,5	147,2—149,2	147,0—149,0	146,7—148,7	146,5—148,5
59,8—61,8	59,6—61,6	59,4—61,4	59,2—61,2	59,0—61,0	58,8—60,8
220,7—224,7	220,4—224,4	220,1—224,1	219,8—223,8	219,5—223,5	219,2—223,2
122,8—124,8	122,6—124,6	122,4—124,4	122,2—124,2	121,9—123,9	121,7—123,7
177,8—181,8	177,6—181,6	177,4—181,4	177,1—181,1	176,9—180,9	176,7—180,7
99,8	99,6	99,4	99,3	99,1	98,9
<i>t</i> <sub>0</sub>					
700	690	680	670	660	650
<i>t</i> <sub>0</sub>					
192,0 32,1	191,5 31,7	191,0 31,3	190,5 30,9	190,0 30,5	189,5 30,1
71,2—74,2	70,7—73,7	70,3—73,3	69,8—72,8	69,3—72,3	68,9—71,9
35,6—37,6	35,3—37,3	34,9—36,9	34,5—36,5	34,1—36,1	33,7—35,7
9,9—10,4	9,6—10,1	9,3—9,8	8,9—9,4	8,6—9,1	8,2—8,7
75,9—76,9	75,6—76,6	75,2—76,2	74,9—75,9	74,6—75,6	74,2—75,2
96,5—100,5	96,1—100,1	95,7—99,7	95,3—99,3	94,9—98,9	94,5—98,5
92,6—94,6	92,2—94,2	91,8—93,8	91,4—93,4	91,0—93,0	90,6—92,6
173,6—175,6	173,1—175,1	172,5—174,5	172,0—174,0	171,4—173,4	170,9—172,9
145,0—147,0	144,5—146,5	144,0—146,0	143,5—145,5	143,0—145,0	142,5—144,5
57,5—59,5	57,1—59,1	56,7—58,7	56,3—58,3	55,9—57,9	55,5—57,5
217,4—221,4	216,8—220,8	216,2—220,2	215,6—219,7	215,0—219,1	214,4—218,5
120,5—122,5	120,0—122,0	119,6—121,6	119,2—121,2	118,8—120,8	118,3—120,3
175,4—179,4	175,0—179,0	174,8—178,8	174,3—178,3	173,8—177,8	173,3—177,3
97,7	97,3	96,9	96,6	96,2	95,9

Dies gilt auch für die Verordnung der nachstehenden Mittel in der Form von Einspritzungen in und unter die Haut und Schleimhaut, in die Muskulatur und andere Organe, in die Blutbahn, in den Rückenmarkkanal, in geschlossene Körperhöhlen und für die Einverleibung durch Suppositorien. Den Einspritzungen sind die Aufbringung auf die Schleimhäute, insbesondere durch Einstäubung, Einpinselung, Eintropfung, Eingießung, auch durch Klister, gleichzuachten.

Wenn der Apotheker bei Berechnung der größten Gaben auf ärztliche Angaben stützt wie Tee- oder Kaffeelöffel, Kinder- oder Dessertlöffel, oder Eßlöffel, so hat er für 1 Tee- oder Kaffeelöffel 5 ccm, für 1 Kinder- oder Dessertlöffel 10 ccm und für 1 Eßlöffel 15 ccm in Rechnung zu stellen.

<sup>1)</sup> In dieser Tabelle ist auch der Siedepunkt des Wassers bei verschiedenen Barometerständen angegeben. Diese Angabe ist für die in den „Allgemeinen Bestimmungen“ (W. I. S. 29—32) vorgeschriebene Nachprüfung der Fundamentalfunkte des Thermometers erforderlich.

844 Tabelle A, enthaltend die größten Gaben (Maximaldosen) einiger Arzneimittel.

	Größte Einzelgabe Gramm	Größte Tagesgabe Gramm		Größte Einzelgabe Gramm	Größte Tagesgabe Gramm
Acetanilidum . . . . .	0,5	1,5	Hydrargyrum cyanatum .	0,01	0,03
Acidum agaricinicum . . . .	0,1	—	Hydrargyrum oxycyanatum	0,01	0,03
Acidum arsenicosum . . . .	0,005	0,015	Hydrargyrum oxydatum .	0,02	0,06
Acidum diaethylbarbituricum . . . . .	0,75	1,5	Hydrargyrum oxydatum via hum. par. . . . .	0,02	0,06
Acidum phenylaethylbarbituricum . . . . .	0,4	0,8	Hydrargyrum salicylicum .	0,15	—
Aethylmorphinum hydrochloricum . . . . .	0,1	0,3	Hydrastininum chloratum	0,05	0,15
Agaricinum . . . . .	0,1	—	Hydrastininum hydrochloricum . . . . .	0,05	0,15
Amylenum hydratum. . . . .	4,0	8,0	Kreosotum . . . . .	0,5	1,5
Amylium nitrosom . . . . .	0,2	0,5	Liquor Kalii arsenicosi . .	0,5	1,5
Antifebrin. . . . .	0,5	1,5	Lobelinum hydrochloricum	0,02	0,1
Apomorphinum hydrochloricum . . . . .	0,02	0,06	Luminal . . . . .	0,4	0,8
Aqua Amygdalarum amararum . . . . .	2,0	6,0	Luminal-Natrium . . . . .	0,4	0,8
Argentum nitricum. . . . .	0,03	0,1	Medinal . . . . .	0,75	1,5
Arsacetin . . . . .	0,2	—	Methylsulfonalum . . . . .	1,0	2,0
Aspidinolfilicinum oleo solutum . . . . .	20,0	20,0	Morphinum hydrochloricum	0,03	0,1
Atropinum sulfuricum . . . .	0,001	0,003	Narcophin. . . . .	0,03	0,1
Bromofonium . . . . .	0,5	1,5	Natrium acetylarsanilicum	0,2	—
Cantharides . . . . .	0,05	0,15	Natrium diaethylbarbituricum . . . . .	0,75	1,5
Chloralum hydratum . . . . .	3,0	6,0	Natrium nitrosom . . . . .	0,3	1,0
Chloroformium (zum Einnehmen) . . . . .	0,5	1,5	Natrium phenylaethylbarbituricum . . . . .	0,4	0,8
Cocainum hydrochloricum	0,05	0,15	Nitroglycerinum solutum .	0,1	0,4
Cocainum nitricum. . . . .	0,05	0,15	Oleum Chenopodii anthelmintici . . . . .	0,5	1,0
Codeinum phosphoricum .	0,1	0,3	Oleum Crotonis . . . . .	0,05	0,15
Colchicinum . . . . .	0,002	0,005	Opium concentratum und alle Zubereitungen, die etwa 50 Prozent Morphin und außerdem die Hauptmenge der übrigen Opiumbestandteile enthalten . .	0,03	0,1
Diacetylmorphinum hydrochloricum . . . . .	0,005	0,015	Opium pulveratum. . . . .	0,15	0,5
Dihydrooxycodionum hydrochloricum . . . . .	0,03	0,1	Papaverinum hydrochloricum . . . . .	0,2	0,6
Dionin . . . . .	0,1	0,3	Paraldehyd . . . . .	5,0	10,0
Emetinum hydrochloricum	0,05	0,1	Phosphorus . . . . .	0,001	0,003
Eukodal . . . . .	0,03	0,1	Phosphorus solutus. . . . .	0,2	0,6
Extractum Belladonnae. . . .	0,05	0,15	Physostigminum salicylicum . . . . .	0,001	0,003
Extractum Colocyntidis . . . .	0,05	0,15	Physostigminum sulfuricum	0,001	0,003
Extractum Filicis . . . . .	10,0	10,0	Pilocarpinum hydrochloricum . . . . .	0,02	0,04
Extractum Hyoscyami . . . . .	0,15	0,5	Pilulae asiaticae (0,001 g Acidum arsenicosum je Pille). . . . .	5 Stück	15 Stück
Extractum Opii . . . . .	0,075	0,25	Plumbum aceticum . . . . .	0,1	0,3
Extractum Strychni . . . . .	0,05	0,1	Podophyllum . . . . .	0,1	0,3
Æthiaronöl . . . . .	20,0	20,0	Pulvis Ipecacuanhae opiatas	1,5	5,0
Folia Belladonnae . . . . .	0,2	0,6	Santoninum . . . . .	0,1	0,3
Folia Digitalis . . . . .	0,2	1,0	Scopolaminum hydrobromicum . . . . .	0,001	0,003
Folia Hyoscyami . . . . .	0,4	1,2	Semen Strychni . . . . .	0,1	0,2
Folia Stramonii . . . . .	0,2	0,6	Strophanthinum . . . . .	0,001	0,005
Fructus Colocyntidis . . . . .	0,3	1,0	Strychninum nitricum . . . .	0,005	0,01
Glandulae Thyreoideae siccatae . . . . .	0,5	1,0	Sulfonalum . . . . .	1,0	2,0
Gutti . . . . .	0,3	1,0	Suprarenin (Adrenalin, Epiprenan etc.) . . . . .	0,001	—
Herba Lobeliae . . . . .	0,1	0,3	Tartarus stibiatus . . . . .	0,1	0,3
Heroin hydrochloricum . . . .	0,005	0,015			
Homatropinum hydrobromicum . . . . .	0,001	0,003			
Hydrargyrum bichloratum	0,02	0,06			
Hydrargyrum bijodatum . . . .	0,02	0,06			
Hydrargyrum chloratum (zu Einspritzungen) . . . .	0,1	—			

	Größe Einzelgabe Gramm	Größe Tagesgabe Gramm		Größe Einzelgabe Gramm	Größe Tagesgabe Gramm
Theophyllum . . . . .	0,5	1,5	Tinctura Strophanthi . . .	0,5	1,5
Tinctura Cantharidum . . .	0,5	1,5	Tinctura Strychni . . . . .	1,0	2,0
Tinctura Colchici . . . . .	2,0	6,0	Trional . . . . .	1,0	2,0
Tinctura Colocynthidis . . .	1,0	3,0	Veratrinum . . . . .	0,002	0,005
Tinctura Digitalis . . . . .	1,5	5,0	Veronal . . . . .	0,75	1,5
Tinctura Jodi . . . . .	0,2	0,6	Veronal-Natrium . . . . .	0,75	1,5
Tinctura Lobeliae . . . . .	1,0	3,0	Yohimbinum hydrochlori- cum . . . . .	0,03	0,1
Tinctura Opii crocata . . . .	1,5	5,0			
Tinctura Opii simplex . . . .	1,5	5,0			

Anlage IX.**Tabelle B, enthaltend die gewöhnlich Gifte genannten Arzneimittel, die unter Verschuß und sehr vorsichtig aufzubewahren sind<sup>1)</sup>.**

Acidum arsenicosum	Hydrargyrum oxydatum	Phosphorus
Arecolinum hydrobromicum	Hydrargyrum oxydatum via humida paratum	Phosphorus solutus
Arsacetin	Hydrargyrum praecipitatum album	Physostigminum salicylicum
Atropinum sulfuricum	Hydrargyrum salicylicum	Physostigminum sulfuricum
Benzaldehydecyanhydrin	Liquor Kalii arsenicosi	Salvarsanpräparate
Colchicinum	Natrium acetylarسانیlicum	Scopolaminum hydrobromi- cum
Homatropinum hydrobromi- cum	Natrium kakodylicum	Strophanthinum
Hydrargyrum bichloratum	Nitroglycerinum solutum	Strychninum nitricum
Hydrargyrum bijodatum	Pastilli Hydrargyri bichlorati	Suprarenin (Adrenalin, Epiprenan etc.)
Hydrargyrum cyanatum	Pastilli Hydrargyri oxycyanati	Veratrinum
Hydrargyrum oxycyanatum		

Anlage X.**Tabelle C, enthaltend diejenigen Arzneimittel, die von den übrigen getrennt und vorsichtig aufzubewahren sind<sup>1)</sup>.**

Acetanilidum	Airol	Chloralum hydratum
Acetum Sabadillae	Alypin hydrochloricum	Chloroformium
Acidum agaricinicum	Alypin nitricum	Cocainum hydrochloricum
Acidum carbolicum	Amylenum hydratum	Cocainum nitricum
Acidum carbolicum liquefac- tum	Amylium nitrosum	Codeinum phosphoricum
Acidum chromicum	Anaesthesin	Coffeinum
Acidum diaethylbarbituricum	Antifebrin	Coffeinum-Natrium benzoicum
Acidum hydrochloricum	Antipyrin	Coffeinum-Natrium salicylicum
Acidum nitricum	Apomorphinum hydrochlori- cum	Collodium cantharidatum
Acidum nitricum crudum	Aqua Amygdalarum amararum	Cotarninium chloratum
Acidum nitricum fumans	Argentum nitricum	Cresolum crudum
Acidum phenyläethylbarbitu- ricum	Argentum nitricum cum Kalio nitrico	Cuprum aluminatum
Acidum sulfuricum	Aspidinolfilicinum oleo solotum	Cuprum sulfuricum
Acidum sulfuricum crudum	Barium chloratum	Cuprum sulfuricum crudum
Acidum trichloraceticum	Bismutum oxyjodogallicum	Diacetylmorphinum hydro- chloricum
Aether bromatus	Bromoformium	Dihydrooxycodionum hy- drochloricum
Aether chloratus	Bromum	Dimethylamino-phenyldi- methylpyrazolonum
Aethylmorphinum hydro- chloricum	Bulbus Scillae	Dionin
Agaricinum	Cantharides	Diuretin
	Cerussa	

<sup>1)</sup> Siehe auch die Zusammenstellung von Aufbewahrungsvorschriften auf S. 846.

Dulcin	Luminal	Radix Ipecacuanhae
Emetinum hydrochloricum	Luminal-Natrium	Resina Jalapae
Eukodal	Medinal	Rhizoma Filicis
Euphorbium	Methylsulfonalum	Rhizoma Hydrastis
Extractum Belladonnae	Minium	Rhizoma Veratri
Extractum Colocyntidis	Morphinum hydrochloricum	Salipyrin
Extractum Filicis	Narcophin	Santoninum
Extractum Hydrastis fluidum	Natrium diaethylbarbituricum	Secale cornutum
Extractum Hyoscyami	Natrium jodatium	Semen Colchici
Extractum Opii	Natrium nitrosium	Semen Sabadillae
Extractum Secalis cornuti fluidum	Natrium phenylaethylbarbituricum	Semen Strophanthi
Extractum Strychni	Novocain	Semen Strychni
Æthylätheröl	Novocain hydrochloricum	Stypticin
Folia Belladonnae	Novocain nitricum	Sulfonalum
Folia Digitalis	Oleum Chenopodii anthelminthici	Suprarenin (Adrenalin, Epirenan etc.), die handelsüblichen Lösungen
Folia Hyoscyami	Oleum Crotonis	Tartarus stibiatus
Folia Stramonii	Oleum Sinapis	Theobromino-natrium salicylicum
Folia Stramonii nitrata	Opium	Theophyllum
Formaldehyd solutus	Opium concentratum u. alle Zubereitungen, die etwa 50 Prozent Morphium und außerdem die Hauptmenge der übrigen Opiumbestandteile enthalten	Tinctura Cantharidum
Formalin	Opium pulveratum	Tinctura Colchici
Fructus Colocyntidis	Papaverinum hydrochloricum	Tinctura Colocyntidis
Glandulae Thyreoideae siccatae	Paraldehyd	Tinctura Digitalis
Gutti	Phenacetinum	Tinctura Ipecacuanhae
Herba Lobeliae	Phenolphthaleinum	Tinctura Jodi
Heroin hydrochloricum	Phenolum	Tinctura Lobeliae
Hydrargyrum chloratum	Phenolum liquefactum	Tinctura Opii benzoica
Hydrargyrum chloratum vapore paratum	Phenyldimethylpyrazolonum	Tinctura Opii crocata
Hydrastininum chloratum	Phenyldimethylpyrazolonum salicylicum	Tinctura Opii simplex
Hydrastininum hydrochloricum	Pilocarpinum hydrochloricum	Tinctura Scillae
Jodoformium	Plumbum aceticum	Tinctura Strophanthi
Jodum	Podophyllum	Tinctura Strychni
Kali causticum fusum	Pulvis Ipecacuanhae opiatum	Tinctura Veratri
Kalium dichromicum	Pyramidon	Trional
Kalium jodatium	Pyrazolonum dimethylaminophenyldimethylicum	Tropacocainum hydrochloricum
Kreosotum	Pyrazolonum phenyldimethylicum	Tubera Jalapae
Lactophenin	Pyrazolonum phenyldimethylicum salicylicum	Zuberfuline
Lactylphenetidinum		Urethanum
Liquor Cresoli saponatus		Veronal
Liquor Kali caustici		Veronal-Natrium
Liquor Natri caustici		Yohimbium hydrochloricum
Liquor Plumbi subacetici		Zincum chloratum
Lithargyrum		Zincum sulfuricum
Lobelinum hydrochloricum		

## Zusammenstellung von Aufbewahrungs- und Abgabe-Vorschriften.

Außer den in den vorstehenden Anlagen IX und X in den Tabellen B und C gegebenen Aufbewahrungsvorschriften sind bei den Einzelartikeln des Arzneibuches zahlreiche Vorschriften über die Aufbewahrung gemacht, die hier übersichtlich zusammengestellt sind.

Es sind aufzubewahren:

a) vor Licht geschützt:

Acid. benzoicum  
Acid. gallicum  
Aether

Aether pro narcosi  
Aether bromatus  
Aether chloratus

Albargin  
Amylen. hydrat.  
Amylium nitros.



Anaesthesin	Folia Digitalis	Paraldehyd
Apomorphin. hydrochlor.	Formaldehyd solutus	Pastilli Hydrargyri bichlor.
Aqua Amygdal. amar.	Hydrargyrum bijodat.	Pastilli Hydrargyri oxycyanati
Argentum colloidalae	Hydrargyrum chlorat.	Pellidol
Argentum nitricum	Hydrargyrum chlorat. v. p.	Phenolum
Argentum nitricum cum Kalio nitrico	Hydrargyrum oxycyanatum	Phenolum liquefactum
Argentum proteinicum	Hydrargyrum oxydat.	Phenyldimethylpyrazolonum salicylicum
Bismutum oxyjodogallicum	Hydrargyrum oxydat. v. h. p.	Phosphorus
Bismutum subsalicylicum	Hydrargyrum praecipitat. album	Phosphorus solutus
Bromoformium	Hydrargyrum sulfurat. rubr.	Physostigmin. sulfuric.
Chininum ferrocitricum	Hydrogenium peroxydatum solutum	Pyrogallolum
Chininum hydrochloricum	Hydrogenium peroxydatum solutum concentratum	Resorcinum
Chininum sulfuricum	Jodoformium	Rhizoma Filicis et pulv.
Chininum tannicum	Kal. permanganic.	Salvarsanpräparate
Chloralum hydratum	Liquor ferri oxychlorati dialysati	Santoninum
Chloramin	Liquor ferri sesquichlorati	Sera
Chloroformium	Methylenum caeruleum	Stibium sulfur. aurant.
Chloroform, pro narcosi	Naphtholum	Suprarenin und seine Lösungen
Colchicinum	Natr. salicylicum	Tet. Digitalis (in braunen Flaschen)
Crocus	Nitroglycerinum solutum	Tet. Jodi
Dimethylamino-dimethylphenylpyrazolonum	Olea aetherea	Theobromino-Natrium salicylic.
Emetinum hydrochloricum	Oleum Cacao	Theopyllinum
Eucalyptolum		Tuberkuline
Ferrum lacticum		

## b) in gut verschlossenen Gefäßen:

Acid. trichloraceticum	Extracta sicca	Oleum Cacao (in trockenen)
Alumen ustum	Flores Verbasci	Phenolum
Ammon. carbonic.	Ferr. carbon. sacch.	Pilocarpinum hydrochlor.
Amylum oxydat.	Kal. sulfuratum	Rhizoma Filicis et pulv. (über gebranntem Kalk)
Benzaldehyd	Magnes. sulfuric. sicc.	Sacharum amylaceum
Calcaria usta	Natr. bromat.	Secale cornut. (nicht als Pulver)
Calcium sulfuric. ust.	Natr. jodat.	Tincturae
Cantharides	Natr. kakodylicum	Tinctura Digitalis (braun)
Chininum sulfuricum	Natr. nitrosum	
Chloramin	Natr. sulfuric. sicc.	
Crocus	Olea aetherea	

## c) in kleinen gut verschlossenen Gläsern:

bedeutet, daß der Verschuß luftdicht sein soll.

Aether pro narcosi (höchstens 150 ccm, fast ganz gefüllt, braun)	stens 60 ccm, fast ganz gefüllt, trocken, braun)	*Sir. Menthae piperitae
Aether bromat. (höchstens 100 ccm, fast ganz gefüllt, braun)	Folia Digitalis (Stöpsel mit Paraffin überzogen)	*Sir. Rhei
Aether chlorat. (in zugeschmolzenen Röhren oder mit besonderem Verschuß)	*Infusum Sennae compositum	*Sir. Senegae
Bromoformium (trocken)	Liqu. Plumbi subacetici	*Sir. Sennae
Chloroform. pro narcosi (höchstens 60 ccm, fast ganz gefüllt)	Mucilago Gummi arab. (ganz gefüllt)	*Sir. simplex
	*Sir. Althaeae	Tuberkulin (die Originalflaschen dürfen nicht angebrochen sein)
	Sir. Ferri jodati	Tuberkulinverdünnungen (keimfrei und in zugeschmolzenen Glasampullen)
	*Sir. Mannae	

## d) in Gefäßen von bestimmter Größe:

Aether	in Gläsern von höchstens	150 ccm	Inhalt
Aether bromatus	„ „ „ „	100	„ „
Chloroformium	„ „ „ „	60	„ „

## e) kühl:

Aether	Chloramin	Ol. Cacao
Aether pro narcosi	Hydrogen. peroxydat. sol. et conc.	Phosphorus solutus
Aether bromat.	Liquor ferri oxychlor. dialysati	Salvarsanpräparate (frostfrei)
Aether chlorat.	Mucilago Gummi arab.	Sera (frostfrei)
Calcaria chlorata		Tuberkuline (frostfrei)

## f) trocken bzw. vor Feuchtigkeit geschützt:

Acidum chromicum	Extracta sicca	Pellidol
Amylum Oryzae	Folia Digitalis	Physostigmin. sulfuric.
Bulbus Scillae	Natrium phenylaethylbarbituricum	Pilocarpinum hydrochlor.
Calcaria chlorata	Pastilli Hydrargyri bichlorati	Rhizoma Filicis (über gebranntem Kalk)
Calcaria usta	Pastilli Hydrargyri oxycyanati	Zincum chloratum
Charta sinapisata		

## g) unter Wasser:

Percha in bacillis (mit 10 Prozent Glycerin- oder Weingeist-Zusatz)	Phosphor
---	----------

## h) an einem möglichst hellen Orte:

Sirupus ferri jodati

## i) bei einer Temperatur, die 9° nicht unterschreitet:

Formaldehyd solutus

Ferner seien noch folgende Aufbewahrungs- und Abgabevorschriften erwähnt. Es sind:

## a) über gebranntem Kalk zu trocknen bzw. nachzutrocknen:

Amylum Oryzae	Bulbus Scillae	Secale cornut.
---------------	----------------	----------------

## b) vor der Aufbewahrung gut zu trocknen:

Cantharides	Pilulae Jalapae (an einem warmen Ort)
Flores Verbasci.	

## c) nicht in größerer Menge vorrätig zu halten:

Spiritus Formicarum	Spiritus Sinapis
---------------------	------------------

## d) jährlich zu erneuern:

Rhizoma Filicis et plv.	Secale cornutum
-------------------------	-----------------

## e) erst nach einjähriger Lagerung zu gebrauchen:

Cortex Frangulae

## f) jedesmal zur Abgabe frisch zu bereiten:

Argentum colloidal-Lösungen (kalt)	Linimentum Calcariae	Pilulae Blaudii
Argentum proteicum-Lösungen (kalt)	Lösungen fester Sera (Diphtherie, Tetanus) (in 10 Teilen Aq. sterilisata in sterilisierten Gefäßen)	Potio Riverii
Chlorkalklösungen	Lösungen von Trockenextrakten	Secale cornut. plv.
Decocta	Mucilago Salep	Unguentum Kalii jodati cum Jodo
Elaeosacchara	Pilulae asiaticae	Unguentum Plumbi tannici
Infusa (ausgenommen Inf. Sennae cps.)		

## g) filtriert bzw. klar abzugeben:

Chlorkalklösungen	Solutio Natrii chlorati physiolog. (keimfrei)	Tincturae
Cuprum aluminatum-Lösungen	Suprarenin hydrochl. sol. (trübe oder rote Lösungen sind nicht abzugeben)	Vina medicata (außer Vin. camphoratum)

h) nur in farblosen Lösungen abzugeben:

Apomorphinlösungen

i) vor Abgabe umzuschütteln:

Aqua Plumbi | Extr. Filicis bei 50° | Vin. camphorat.

k) in verschlossenen Glasbehältern mit der Aufschrift „Gift“ abzugeben:

Pastilli Hydrargyri bichlorati | Pastilli Hydrargyri oxycyanati

l) Erhitzen der Lösungen ist verboten bei:

Lobelinum hydrochlor. | Scopolamin. hydrobrom.  
Phyostigminsalzen | Suprarenin und seinen Salzen

m) Erhitzen ist nur auf dem Wasserbade gestattet:

bei Lösungen von Hydrargyrum oxycyanatum.

Im Reagenzienverzeichnis des Arzneibuchs (Anlage II und III) sind folgende Bestimmungen über die Aufbewahrung der Reagenzien und volumetrischen Lösungen enthalten:

Kurkumapapier ist vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Lackmuspapier, blaues und rotes, ist vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Natriumsulfidlösung ist in kleinen, etwa 5 ccm fassenden Tropffläschchen aufzubewahren.

Neblers Reagens ist in Flaschen mit gut schließenden Gummistopfen aufzubewahren.

Jodlösung 1/10-Normal ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

Kaliumbikarbonat, besonders gereinigtes, ist in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Kaliumdichromat, besonders gereinigtes, ist in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Kaliumpermanganatlösung, 1/10-Normal, ist in Flaschen mit eingeriebenen Glasstopfen vor Licht geschützt aufzubewahren.

Natriumchlorid, besonders gereinigtes, ist in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Silbernitratlösung, 1/10-Normal, ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

## Anlage XI.

### Verzeichnis der neben den amtlichen sonst noch gebräuchlichen Namen der Arzneimittel.

(C vgl. auch K bzw. Z und umgekehrt.)

Die hier zusammengestellten Synonyma sind, soweit sie in die Anlage XI des Arzneibuches aufgenommen sind, durch Fettdruck hervorgehoben. Die übrigen entstammen teilweise früheren Arzneibüchern.

Abführkatwette, auch <i>mus</i> . . . . .	Electuarium Sennae	Acetum radiale . . . . .	Acidum aceticum
Abführsaft . . . . .	Sirupus Sennae cum Manna	„ Saturni, auch saturnium . . . . .	Liquor Plumbi sub- acetic
Abfäth . . . . .	Herba Absinthii	Acidum aceticum concentratum,	
Acacia Gummi . . . . .	Gummi arabicum	„ auch glaciale . . . . .	Acidum aceticum
Acetum anglicum, auch beroli-		„ aceticum trichloratum . . . . .	trichloraceticum-
„ nense . . . . .	Acetum aromaticum	„ arsenicosum . . . . .	Acidum arsenicosum
„ concentratissimum . . . . .	Acidum aceticum	„ azoticum . . . . .	nitricum
„ <b>concentratum</b> . . . . .	„ <b>dilutum</b>	„ benzoicum e resina . . . . .	benzoicum
„ <b>crystallisable</b> . . . . .	„ „	„ benzoicum sublimatum,	
„ crudum . . . . .	Acetum	„ auch benzoicum subli-	
„ glaciale . . . . .	Acidum aceticum	„ matum . . . . .	benzoicum
„ Lignorum . . . . .	Acetum pyrolignosum	„ boracicum . . . . .	boricum
„ Lithargyri . . . . .	Liquor Plumbi subace-	„ camphoratum . . . . .	camphoricum
	tici	„ carbolicum crystallisatum	Phenolum
„ Plumbi, auch plumbicum . . . . .	Liquor Plumbi subace-	„ „ liquefactum . . . . .	Phenolum liquefactum
	tici	„ chlorhydricum . . . . .	hydrochloricum
„ pyroxylicum . . . . .	Acetum pyrolignosum	„ chrysophanicum . . . . .	Chrysarobinum



Aether hydrobromicus . . . . . Aether bromatus  
 „ hydrochloricus . . . . . „ chloratus  
 „ sulfuricus, auch vitriolatus  
 Athylalfohol . . . . . Spiritus  
 „ äther. . . . . Aether  
 „ äetat . . . . . „ aceticus  
 Athylidenmilchsäure . . . . . Acidum lacticum  
 Athylorgy . . . . . Aether  
 „ effigsaures . . . . . „ aceticus  
 Aethylum bromatum . . . . . „ bromatus  
 „ chloratum . . . . . „ chloratus  
 Aethylurethan . . . . . Urethanum  
 Atropina, auch Atropium (in che-  
 mischen Verbindungen). . . . . Atropinum  
 Ammoniat, auch Ammoniat-  
 flüssigkeit . . . . . Liquor Ammonii caus-  
 tici  
 „ **kalilauge** . . . . . „ **Kali caustici**  
 „ **lauge** . . . . . „ **Kali caustici**  
 „ **natronlauge** . . . . . „ **Natri**  
 „ **fein, alkalischer** . . . . . Kali causticum fusum  
 „ **blauer** . . . . . Cuprum sulfuricum  
 Athylsulfmat . . . . . Hydrargyrum bichlo-  
 ratum  
 Augenbalsam, weißer, auch =salbe,  
 weiße . . . . . Unguentum Zinci  
 „ nichts . . . . . Zincum oxydatum  
 „ **salbe** . . . . . Unguentum Zinci  
 „ **salbe, weiße** . . . . .  
 „ **fein, grüner** . . . . . Cuprum aluminatum  
 „ **weißer** . . . . . Zincum sulfuricum  
 Aurantia immatura . . . . . Fructus Aurantii im-  
 maturi  
 Aurin, roter . . . . . Herba Centaurii  
 Axungia, **A. Porci oder**  
**porcina** . . . . . **Adeps sullus**  
 Azeta . . . . . Acidum acetylosalicyli-  
 cum  
**Azephenetidin** . . . . . **Phenacetinum**  
 Azetalsäure . . . . . Acidum acetylosali-  
 cylicum  
 Azetylän . . . . . Acidum  
 Azetylsäure . . . . . Acidum aceticum  
 Baccae Cubebae . . . . . Fructus Cubebae  
 „ Juniperi . . . . . „ Juniperi  
 „ Lauri . . . . . „ Lauri  
 Badeschweffelleber . . . . . Kallum sulfuratum  
 Bafiapulver . . . . . Chrysoarobinum  
 Baldrianwurzel . . . . . Radix Valerianae  
 Balsam, indischer, auch schwarzer  
 auch peruianischer . . . . . Balsamum peruvianum  
 „ Jerusalem . . . . . Tinctura Benzoes com-  
 posita  
 Balsamum Copaibae . . . . . Balsamum Copaivae  
 „ de Peru, auch indicum . . . „ peruvianum  
 „ de Tolu . . . . . „ toltanum  
 „ indicum nigrum . . . . . Balsamum peruvianum  
 „ Myristicae . . . . . Ceratum Nucistae  
 „ „ expressum . . . . . Oleum „  
 „ Nucistae . . . . . Ceratum „  
 „ „ expressum . . . . . Oleum „  
 „ Opodeldoc . . . . . Linimentum saponato-  
 camphoratum  
 „ peruvianum nigrum . . . . . Balsamum peruvianum  
 „ Storacis, auch styracinum . . . . . Styrae crudus  
 „ terebinthinatum . . . . . Unguentum Terebin-  
 thinae  
 „ vitae Hoffmanni . . . . . Mixture oleoso-balsa-  
 mica  
 Bärlapppulver . . . . . Lycopodium  
 „ **lane** . . . . .  
 Baumöl, gereinigtes . . . . . Oleum Olivarum  
 „ **weißes** . . . . . Oleum Olivarum album  
 Belladonna folium P. I. . . . . Folia Belladonnae  
 Belladonnae extractum P. I. . . . . Extractum Belladonnae  
 Bénédictuskraut . . . . . Herba Cardui benedicti  
 Benzinum . . . . . Benzinum Petrolei  
 Benzoeblumen . . . . . Acidum benzoicum  
 „ fett . . . . . Adeps benzoatus  
 „ **hart** . . . . . Benzoe  
 „ **säure**, auch Benzoylsäure,  
 „ **sublimierte** . . . . . Acidum benzoicum  
 „ **säure-sulfidnatrium** . . . . . Saccharin solubile  
 Betelnuß . . . . . Semen Arecae  
 Biberlee . . . . . Folia Trifolii fibrini  
 Biberleeertraft . . . . . Extractum Trifolii fi-  
 brini  
 Bibernelleffenz . . . . . Tinctura Pimpinellae

Bichromat . . . . . Kalium dichromicum  
 Bienenvachs . . . . . Cera flava  
 Bifenkraut . . . . . Folia Hyoscyami  
 „ öl . . . . . Oleum  
 „ **pflaster** . . . . . Emplastrum Hyo-  
 scyami  
 Bismutum hydrico-nitricum,  
 auch hydrico-nitricum  
 praecipitatum . . . . . Bismutum subnitricum  
 „ nitricum praecipitatum . . . . . „  
 „ salicylicum basicum . . . . . „ subsalicylicum  
 Bitterbiftel . . . . . Herba Cardui benedicti  
 „ erbe . . . . . Magnesia usta  
 „ „ **bafisch kohlenfaure** . . . . . Magnesium carboni-  
 cum  
 Bitterholz . . . . . Lignum Quassiae  
 „ **manbelföl, blaufäurefreies** . . . . . Benzaldehyd  
 „ **„ künftliches** . . . . .  
 „ **manbelfafler, fongentrie-**  
**tes** . . . . . Aqua Amygdalarum  
 „ **amaram**  
 „ **falz** . . . . . Magnesium sulfuricum  
 „ **füß** . . . . . Stipites Dulcamarae  
 „ **wurzel** . . . . . Radix Gentianae  
 Blafenläfer . . . . . Cantharides  
 „ **pflaster** . . . . . Emplastrum Canthar-  
 idum ordinarium  
 „ **zug** . . . . . „ Cantharidum or-  
 dinarium  
 Blauftein . . . . . Cuprum sulfuricum  
 Bleifache . . . . . Lithargyrum  
 Bleifchaff, auch =pulver . . . . . Calcaria chlorata  
 Bieiztrakt . . . . . Liquor Plumbi sub-  
 acetici  
 „ **extrakt-pflaster, zusammen-**  
**gelehtes** . . . . . Emplastrum Lithar-  
 gyri compositum  
 „ **oxyd, bafisch kohlenfaures** . . . . . Cerussa  
 „ **„ effigsaures** . . . . . Plumbum aceticum  
 „ **„ rotes** . . . . . Minium  
 „ **pflaster, einfaches** . . . . . Emplastrum Lithargyri  
 „ **rot** . . . . . Minium  
 „ **salbe, Hebräifche** . . . . . Unguentum diachylon  
 „ **subazetatföfung** . . . . . Liquor Plumbi sub-  
 acetici  
 „ **subcarbonat** . . . . . Cerussa  
 „ **tannatfalbe** . . . . . Unguentum Plumbi  
 tannici  
 Bleiweißwafler . . . . . Aqua Plumbi  
 „ **zuder, reiner** . . . . . Plumbum aceticum  
 Blispulver . . . . . Lycopodium  
 Blutlaugenfalz, gelbes . . . . . Kalium ferrocyanatum  
 „ **rotes** . . . . . „ ferricyanatum  
 Blutreingungsmittel . . . . . Species Lignorum  
 „ **wurzel, fanabifche** . . . . . Rhizoma Hydrastis  
 Bodshornfamen . . . . . Semen Foenugraeci  
 „ **talg** . . . . . Sebum ovile  
 Bolus, weißer . . . . . Bolus alba  
 Borax, prismatifcher, auch raf-  
 finierter . . . . . Borax  
 „ **fäure** . . . . . Acidum boricum  
 Borfäurefalbe . . . . . Unguentum Acidii borici  
**Brandfalbe** . . . . . „ **Plumbi**  
 Brechnußfamenenertraft, wein-  
 geiftiges . . . . . Extractum Strychni  
 „ **wurzel** . . . . . Radix Ipecacuanhae  
**Bromammonium** . . . . . Ammonium bromat-  
 um  
 „ **äther, auch Bromäthyl,**  
**auch Bromaeethylum** . . . . . Aether bromatus  
 „ **diäthylazetylkarbamid** . . . . . Adalin  
 „ **isovalerylharnstoff** . . . . . Bromural  
 „ **kalium** . . . . . Kallum bromatum  
 „ **natrium** . . . . . Natrium  
**Brustfleiger, dänißches** . . . . . Elixir e Succo Liq-  
 uiritiae  
 „ **pulver, grünes** . . . . . Pulvis Liquiritiae com-  
 positus  
 „ **pulver, Aurellifches** . . . . . Pulvis Liquiritiae  
 compositus  
 „ **fatt, brauner** . . . . . Sirupus Liquiritiae  
 „ **„ weißer** . . . . . „ Althaeae  
 Buchenholzteeertraft . . . . . Kreosotum  
 Bulbus Squillae, auch Urgineae . . . . . Bulbus Scillae  
 Bullrichs Salz . . . . . Natrium bicarbonicum  
 Buroifche Löfung . . . . . Liquor Aluminii acetici  
**Butyrum Cacao** . . . . . Oleum Cacao  
 „ **Zinci** . . . . . Zincum chloratum

Calcareo, Calcareum, auch Cal-  
 caria . . . . . Calcaria usta  
 Calcaria carbonica praecipitata,  
 auch carbonica pura . . . . . Calcium carbonicum  
 praecipitatum  
 „ chlorinica, auch hypochlo-  
 rosa oder oxymuriatica . . . . . Calcaria chlorata  
 „ hypophosphorosa . . . . . Calcium hypophospho-  
 rosum  
 „ muriatica . . . . . „ chloratum  
 „ phosphorica . . . . . „ phosphoricum  
 „ soluta . . . . . Aqua Calcariae  
 „ subchlorosa . . . . . Calcaria chlorata  
 „ subphosphorosa . . . . . Calcium hypophospho-  
 rosum  
 „ sulfurica usta . . . . . „ sulfuricum ustum  
 Calcium hypochlorosum . . . . . Calcaria chlorata  
 „ oxydatum . . . . . „ usta  
 „ phosphoricum praeci-  
 pitatum . . . . . Calcium phosphoricum  
 „ subchlorosum . . . . . Calcaria chlorata  
 „ subphosphorosum . . . . . Calcium hypophospho-  
 rosum  
 Calomelas . . . . . Hydrargyrum chlora-  
 tum  
 „ vapore paratum . . . . . „ vapore  
 paratum  
 Calx chlorata . . . . . Calcaria chlorata  
 „ viva . . . . . „ usta  
 Cambogia, auch Cambogium . . . . . Gutti  
 Cantharidis tinctura P. I. . . . . Tinctura Cantharidum  
 Carbo praeparatus, auch purus,  
 auch vegetabilis . . . . . Carbo Ligni pulveratus  
 „ Tiliæ . . . . .  
 Carboneum iodatum . . . . . Jodoformium  
 Cardamomum minus . . . . . Fructus Cardamomi  
 Carrageen . . . . . Carrageen  
 Caryophylli . . . . . Flores Caryophylli  
 „ aromatici . . . . . Flores Caryophylli  
 Castoröl . . . . . Oleum Ricini  
 Cataplasma ad decubitum . . . . . Unguentum Plumbi  
 tannici  
 Catechu nigrum . . . . . Catechu  
 Causticum lunare . . . . . Argentum nitricum  
 Cebertöl, auch Cereboessenz ober  
 Cebroöl . . . . . Oleum Citri  
 Cera, auch Cera citrina . . . . . Cera flava  
 Cerafalbe . . . . . Unguentum cereum  
 Ceratum cantharidatum . . . . . Cantharidum  
 „ Myristicae . . . . . Ceratum Nucistae  
 „ Saturni . . . . . Unguentum Plumbi  
 Chamaeleon mineralis . . . . . Kalium permanganic-  
 um  
 Charta antiasthmatica . . . . . Charta nitrata  
 „ nitrosa . . . . .  
 Chiffelsteiner, gereinigter . . . . . Natrium nitricum  
 Chinabalsam . . . . . Balsamum peruvianum  
 „ öl . . . . .  
 „ rinde, braune . . . . . Cortex Chinae fuscus  
 „ rote . . . . . „ ruber  
 „ tintur einfache . . . . . Tinctura Chinae  
 Chinesische Rinde . . . . . Cortex Chinae  
 Chinin-Eisen, zitronensaures . . . . . Chininum ferro-citri-  
 cum  
 „ , gerbstäures . . . . . Chininum tannicum  
 „ sulfat, basisches, auch neu-  
 trales . . . . . „ sulfuricum  
 Chininum citricum ferratum,  
 auch citricum martiatum . . . . . „ ferro-citricum  
 „ et Ferrum citricum . . . . . „  
 „ hydrochloratum . . . . . „ hydrochloricum  
 „ muriaticum . . . . . „  
 „ sulfuricum basicum . . . . . „ sulfuricum  
 „ neutrale . . . . . „  
 Chinium f. Chininum . . . . .  
 Chloral . . . . . Chloralium hydratum  
 Chloralum hydratum cristalli-  
 satum . . . . . „ hydratum  
 Chlorammonium . . . . . Ammonium chlora-  
 ratum  
 „ ätherl . . . . . Aether chloratus  
 „ quecksilber, äsenbes . . . . . Hydrargyrum bichlo-  
 ratum  
 „ „ misches, auch ver-  
 färbtes . . . . . „ chloratum  
 Chlorum solutum . . . . . Aqua chlorata  
 Chrituspalmenöl . . . . . Oleum Ricini  
 Chymensaureanhydrid . . . . . Acidum chromicum

Chrysarobina . . . . . Chrysarobinum  
 Chrysothanasäure, rothe . . . . . „  
 Cineres clavellati . . . . . Kalium carbonicum  
 crudum  
 Cininum . . . . . Santoninum  
 Cinnabaris . . . . . Hydrargyrum sul-  
 furatum rubrum  
 Cinnamomum acutum . . . . . Cortex Cinnamomi  
 Citronenmelissenblätter . . . . . Folia Melissa  
 „ öl . . . . . Acidum citricum  
 Clavi aromati . . . . . Caryophylli  
 Clavus secalinus . . . . . Secale cornutum  
 Cocainum muriaticum . . . . . Cocainum hydrochlori-  
 cum  
 Coffeino-Natrium salicylicum . . . . . Coffeinum-Natrium  
 salicylicum  
 Colchici semen P. I. . . . . Semen Colchici  
 „ tinctura P. I. . . . . Tinctura „  
 Colla animalis . . . . . Gelatina alba  
 Collodium flexile, auch tenax . . . . . „ elasticum  
 Colocynthis . . . . . Fructus Colocynthis  
 Condurango de Loja . . . . . Cortex Condurango  
 Confectiones . . . . . Electuaria  
 Cortex antifebrilis . . . . . Cortex Chinae  
 „ Aurantii Fructus . . . . . Pericarpium Aurantii  
 „ „ Pomorum . . . . . „  
 „ Aurantiorum . . . . . „  
 „ Avorni . . . . . „ Frangulae  
 „ Cinchonae . . . . . „ Chinae  
 „ Citri Fructus . . . . . Pericarpium Citri  
 „ Fructuum Aurantii . . . . . Pericarpium Aurantii  
 „ Granati Radicis . . . . . Cortex Granati  
 „ Limonis . . . . . Pericarpium Citri  
 „ Pomorum Aurantii . . . . . Aurantii  
 „ Punicae Granati Radicis . . . . . Cortex Granati  
 „ Quillajae Chilensis . . . . . Quillajae  
 „ Radicis Granati . . . . . „ Granati  
 „ Rhamni Frangulae . . . . . Frangulae  
 Cremor Tartari . . . . . Tartarus depuratus  
 Crystalli (pulverati) . . . . . „  
 Crocus orientalis . . . . . Crocus  
 Cubebae . . . . . Fructus Cubebae  
 Cupriulfat, reines . . . . . Cuprum sulfuricum  
 „ rothes . . . . . „ crudum  
 Cuprum sulfuricum purum . . . . . „  
 „ vitriolatum crudum . . . . . „  
 Cyanquecksilber . . . . . Hydrargyrum cyana-  
 tum  
**Dänische Königstropfen** . . . . . Ellixir e Succo Liqui-  
 ritiae  
 Dammarharz, auch ostindisches . . . . . Dammar  
 Dampfsalomet . . . . . Hydrargyrum chlora-  
 tum vapore paratum  
 Daturinum . . . . . Atropinum  
 Decoetum Salep . . . . . Mucilago Salep  
 Deutojoduretum Hydrargyri . . . . . Hydrargyrum bijo-  
 datum  
 Dextrose . . . . . Saccharum amylaceum  
 Diäthylonpflaster . . . . . Emplastrum Lithar-  
 gyri  
 „ gelbes, auch zusammenge-  
 setztes . . . . . „ Lithargyri com-  
 positum  
 „ weißes . . . . .  
 Diäthylonöl . . . . . Unguentum diäthylon  
 Diäthyläther . . . . . Aether  
 Diäthylmalonyltharnstoff . . . . . Acidum diäthylbar-  
 bituricum  
 Diäthylaminoazotoluol . . . . . Pellidol  
 Digestionsöl, einfache . . . . . Unguentum Terebin-  
 thinae  
 Digitalis folium P. I. . . . . Folia Digitalis  
 „ tinctura P. I. . . . . Tinctura „  
 Dihydroxycodeinonum hydro-  
 chloricum . . . . . Eukodal  
 Difalziumposphat . . . . . Calcium phosphoricum  
 Dimethylarinsäures Natrium . . . . . Natrium kakodylicum  
 Dimethyläthylfarbinol . . . . . Amylenum hydratum  
 Dimethylglycinin . . . . . Phenylmethylpyra-  
 zolum  
 Dinatriumorthophosphat . . . . . Natrium phosphoricum  
 Dionin . . . . . Aethylmorphinum  
 „ hydrochloricum  
 Diorthobernsteinsäure . . . . . Acidum tartaricum  
 Diorthophenyläthanolmethylamin . . . . . Suprarenin  
 Distel, gefegnete, auch Disteltraut . . . . . Herba Cardui benedicti  
 Distelblätter . . . . . Oleum Jecoris Aselli  
 Dreifalt . . . . . Folia Trifolii fibrini

Dreiblättertraft . . . . . Extractum Trifolii fibrini  
 Dreifachchlorwasser . . . . . Acidum trichloraceticum  
 Dreifaltigkeitskraut . . . . . Herba Violae tricoloris  
 Drupae Cubebae . . . . . Cubebae  
 „ Juniperi . . . . . Fructus Juniperi  
 Duplifatalk . . . . . Kalium sulfuricum  
 Durchschlagalbe . . . . . Unguentum Plumbi tannici  
 Durchwachöl . . . . . Oleum Hyoscyami  
 Eibischkraut . . . . . Folia Althaeae  
 Eispulver . . . . . Lycopodium  
 Eisen, dialysirtes . . . . . Liquor Ferri oxychlorati dialysati  
 „ durch Wasserstoff reburizirtes . . . . . Ferrum reductum  
 „ hydrogenirtes . . . . . „  
 Eisenchlim, zitronensaures . . . . . Chininum ferro-citricum  
 „ extract . . . . . Extract. Ferri pomati  
 „ feile, reine . . . . . Ferrum pulveratum  
 „ flüssigkeit, eiweißhaltige . . . . . Liquor Ferri albuminati  
 „ jodür . . . . . Sirupus Ferri iodati  
 „ karbonat, zuckerhaltiges . . . . . Ferrum carbonicum saccharatum  
 „ laßt, auch milchsaures Eisen . . . . . Ferrum lacticum  
 „ oxychlorid, flüssiges . . . . . Liquor Ferri oxychlorati dialysati  
 „ „ flüssigkeit oder -lösung „ „ „  
 „ oxyd, dialysirtes . . . . . „  
 „ -lösung, eiweißhaltige . . . . . „ Ferri albuminati  
 „ „ sacharat, lösliches, auch zuckerhaltiges Eisenoxyd . . . . . Ferrum oxydatum cum Saccharo  
 „ oxybul, kohlensaures, zuckerhaltiges . . . . . „ carbonicum cum Saccharo  
 „ „ milchsaures . . . . . „ lacticum  
 „ „ schwefelhaures, auch reines schwefelhaures . . . . . „ sulfuricum  
 „ „ schwefelhaures, trockenes . . . . . „  
 „ verdüorbilösung . . . . . Liquor Ferri sesquichlorati  
 „ pillen . . . . . Pilulae Ferri carbonici Blaudii  
 „ sacharat, auch konzentriertes . . . . . „ oxydatum cum Saccharo  
 Eisensquidchloridlösung . . . . . Liquor Ferri sesquichlorati  
 „ sulfat . . . . . Ferrum sulfuricum  
 „ entwässertes . . . . . „ siccatum  
 „ bitriol, entwässert, auch trockener . . . . . „  
 „ reiner . . . . . „  
 Eiseffig . . . . . Acidum acetum  
 Eisalbe . . . . . Unguentum Plumbi  
 Electuarium aperiens . . . . . Electuarium Sennae  
 „ eccoproticum . . . . . „  
 „ lenitivum . . . . . „  
 Element, flüchtig . . . . . Linimentum ammoniacum  
 Elenkflauen, gebrannte . . . . . Calcium carbonicum crudum  
 Elenkbein, gebranntes . . . . . „  
 Elixir, schwefelhaftes . . . . . Tinctura Aloes composita  
 „ ad longam vitam . . . . . Tinctura Aloes composita  
 „ amarum Hjaeneri . . . . . Tinctura Aloes composita  
 „ balsamicum Hoffmannii . . . . . Elixir Aurantii compositum  
 „ e Succo, auch Succo Glycyrrhizae . . . . . Elixir e Succo Liquiritiae  
 „ paregoricum . . . . . Tinctura Opil benzoe  
 „ pectoralis, auch Regis Daniae . . . . . Elixir e Succo Liquiritiae  
 „ Ringelmanni . . . . . Elixir e Succo Liquiritiae  
 „ roborans Whyttii . . . . . Tinctura Chinae composita  
 „ sacrum . . . . . „ Aloes composita

Elixir salutis . . . . . Tinctura Rhei vinosa  
 „ simplex . . . . . Elixir Aurantii compositum  
**Elixir stomachicum Hoffmannii** . . . . . **Elixir Aurantii compositum**  
 „ stomachicum Viennense . . . . . „  
 „ „ Whyttii . . . . . Tinctura Chinae composita  
 „ sueticum . . . . . „ Aloes composita  
 „ viscerale Hoffmannii . . . . . **Elixir Aurantii compositum**  
 „ viscerale Kleinii . . . . . „  
 Emplastrum album coctum . . . . . Emplastrum Cerussac  
 „ diachylon auch album . . . . . „  
 „ ober simplex . . . . . „ Lithargyri  
 „ diachylon compositum . . . . . „ compositum  
 „ simplex . . . . . „ Lithargyri  
 „ domesticum . . . . . „ fuscum camphoratum  
 „ Euphorbii . . . . . „ Cantharidum perpetuum  
 „ fuscum . . . . . „ fuscum camphoratum  
 „ Galbani compositum . . . . . „ Lithargyri compositum  
 „ gummosum . . . . . „  
 „ Janini . . . . . „ Cantharidum perpetuum  
 „ Lithargyri simplex . . . . . „ Lithargyri  
 „ Matris fuscum . . . . . „ fuscum camphoratum  
 „ mercuriale . . . . . „ Hydrargyri  
 „ Minii adustum, auch Minii camphoratum . . . . . „ fuscum camphoratum  
 „ nigrum . . . . . „  
 „ noricum . . . . . „  
 „ Plumbi . . . . . „ Lithargyri  
 „ „ adustum . . . . . „ fuscum camphoratum  
 „ „ compositum . . . . . „ Lithargyri compositum  
 „ „ saponatum . . . . . „ saponatum  
 „ „ simplex . . . . . „ Lithargyri  
 „ saponaceum . . . . . „ saponatum  
 „ „ camphoratum . . . . . „  
 „ simplex . . . . . „ Lithargyri  
 „ universale . . . . . „ fuscum camphoratum  
 „ vesicatorium Janini . . . . . „ Cantharidum perpetuum  
 „ „ ordinarium . . . . . „ „ ordinarium  
 „ „ perpetuum . . . . . „ „ perpetuum  
 Engellüb . . . . . Radix Polygodii  
 „ wurzel . . . . . „ Angelicae  
 „ spiritus, zusammengelehter . . . . . Spiritus Angelicae compositum  
 Englische Schwefelsäure . . . . . Acidum sulfuricum crudum  
 Englische Salz . . . . . Magnesium sulfuricum  
 Enzian . . . . . Radix Gentianae  
 Epinephrin . . . . . Suprarenin  
 Eprenan . . . . . „  
 Epsomfalz . . . . . Magnesium sulfuricum  
 Erde, japanische . . . . . Catechu  
 Ergota . . . . . Secale cornutum  
 Ergoti extractum P. I. . . . . Extractum Secalis cornuti  
 „ „ fluidum P. I. . . . . „ Secalis cornuti fluidum  
 Ergotin . . . . . „ Secalis cornuti  
 Ergotina, auch Ergotinum . . . . . „  
 Ergotum secale P. I. . . . . Secale cornutum  
 Eisehufblätter . . . . . Folia Farfarae  
 Eserin, auch in chemischen Verbindungen . . . . . Physostigminum  
 Essentia amara . . . . . Tinctura amara  
 „ Menthae piperitae . . . . . Spiritus Menthae piperitae  
 „ Pepsini . . . . . Vinum Pepsini  
 Eßigester . . . . . Aether aceticus  
 Eßig, konzentriert . . . . . Acidum aceticum dilutum  
 „ naphta . . . . . Aether aceticus  
 „ rabisaler . . . . . Acidum aceticum  
 „ roher . . . . . Actum

Essigsäure, dreifach geklorte . . .	Acidum trichloracetium
" " "Äther, auch Essigsäure"	
" Äthyläther . . . . .	Aether aceticus
" Säurehhbrat, auch konzen-	
trierte Essigsäure . . . . .	Acidum aceticum
Euphorbiumharz . . . . .	Euphorbium
Extractum Calami aromatici . . .	Extractum Calami
" catechu . . . . .	" Catechu
" catholicum . . . . .	" Rheicompositum
" Chinae frigide paratum . . .	" Chinae aquosum
" Ergotae . . . . .	" Secalis cornuti
" " fluidum . . . . .	" " fluidum
" Ergoti P. I. . . . .	" " "
" Ferri . . . . .	" Ferri pomati
" Filicis aethereum . . . . .	" Filicis
" " maris . . . . .	" " "
" fluidum Ergoti P. I. . . . .	" Secalis cornuti fluidum
" Glycyrrhizae crudum . . . . .	Succus Liquiritiae
" " depuratum . . . . .	" " depuratus
" haemostaticum . . . . .	Extractum Secalis cornuti
" Juniperi . . . . .	Succus Juniperi insipissatus
" Liquiritiae crudum . . . . .	" Liquiritiae
" " depuratum . . . . .	" " depuratus
" Malatis Ferri . . . . .	Extractum Ferri pomatum
" Martis pomatum . . . . .	" Ferri pomati
" Meconii . . . . .	" Opii
" Menyanthis . . . . .	" Trifolii fibrini
" Nucis vomicae . . . . .	" Strychni
" Nucum vomicarum spirituosum . . . . .	" Strychni
" Opii aquosum . . . . .	" Opii
" panchymagogum . . . . .	" Rheicompositum
" Plumbi . . . . .	Liquor Plumbi subacetici
" pomi ferratum . . . . .	Extractum Ferri pomati
" Rhamni Frangulae fluidum . . .	" Frangulae fluidum
" Saturni . . . . .	Liquor Plumbi subacetici
" Strychni spirituosum . . . . .	Extractum Strychni thebaicum
" thebaicum . . . . .	" Opii
Faecula . . . . .	Amylum Tritici
Fallkrautblumen . . . . .	Flores Arnicae
Farina Lini . . . . .	Placenta Seminis Lini
Farnkrautwurzeln . . . . .	Rhizoma Filicis
" wurzelgetrafft . . . . .	Extractum "
Faulbaumrinde nflußigetraft . . .	" Frangulae fluidum
Feldhamillen . . . . .	Flores Chamomillae
Feldkümmel . . . . .	Herba Serpylli
Feldblattig . . . . .	Folia Farfarae
" " "polet, auch "sthyman	Herba Serpylli
Felbquendel . . . . .	" "
Fenchelholz . . . . .	Lignum Sassafras
" " "famen . . . . .	Fructus Foeniculi
Ferrialbuminatflüssigkeit . . . .	Liquor Ferri albuminati
" chloridlösung . . . . .	" " sesquichlorati
" jodidi sirupus P. I. . . . .	Sirupus " jodati
" oxyd, bialyfiertes . . . . .	" " oxychlorati dialysati
" " "zuckerhaltiges . . . . .	Ferrum oxydatum cum Saccharo
" " "saccharat . . . . .	" oxydatum cum Saccharo
" " "sirup . . . . .	Sirupus Ferri oxydati
Ferro-Chininum citricum . . . . .	Chininum ferro-citricum
Ferrojobiblösung . . . . .	Liquor Ferri jodati
" " "sirup . . . . .	Sirupus "
" " "sulfat, reines . . . . .	Ferrum sulfuricum
Ferrum alcoholicum . . . . .	" pulveratum
" " carbonicum mellitum . . . . .	" carbonicum cum Saccharo
" " "saccharatum . . . . .	" carbonicum cum Saccharo
" " "dialysatum . . . . .	Liquor Ferri oxychlorati dialysati
" " "Hydrogenio reductum . . . . .	Ferrum reductum
" " "lacticum oxydulatum . . . . .	Ferrum lacticum
" " "malicum . . . . .	Extractum Ferri pomati

Ferrum oxydatum dialysatum . . .	Liquor Ferri oxychlorati dialysati
" " mellitum . . . . .	Ferrum oxydatum cum Saccharo
" " "saccharatum so-	
lubile . . . . .	" oxydatum cum Saccharo
" " "saccharo-natricum . . . . .	" "
" " "sesquichloratum solutum . . .	Liquor "Ferri sesquichlorati
" " "sulfuricum calcinatum, auch exsiccatum . . . . .	Ferrum sulfuricum siccatum
" " "sulfuricum cristallisatum . . .	" sulfuricum
" " "oxydulatum . . . . .	" "
" " "purum . . . . .	" "
" " "venale . . . . .	" crudum
Fichtennabeltee . . . . .	Pix liquida
Fieberbaumblätter . . . . .	Folia Eucalypti
" " "Hee . . . . .	" Trifolii fibrini
" " "traut . . . . .	Herba Centaurii
" " "rinde . . . . .	Cortex Chinae
Fingerhut . . . . .	Folia Digitalis
Fischtran . . . . .	Oleum Jecoris Aselli
Flachsamen . . . . .	Semen Lini
Flavedo Aurantii . . . . .	Pericarpium Aurantii
" " "Citri . . . . .	" Citri
Fliederblüten . . . . .	Flores Sambuci
" " "tee . . . . .	Flores Sambuci
Fliege, spanische . . . . .	Emplastrum Cantharidum ordinarium
" " "immerwährende . . . . .	" perpetuum
Fliegenholz . . . . .	Lignum Quassiae
Flores Benzoes . . . . .	Acidum benzoicum
" " "Brayerae anthelminthicae . . .	Flores Koso
" " "Kosso, auch Kusso . . . . .	Flores Koso
" " "Malvae silvestris, auch M. vulgaris . . . . .	" Malvae
" " "Salis Ammoniaci . . . . .	Ammonium chloratum
" " "Sulfuris . . . . .	Sulfur sublimatum
" " "Sulfuris depurati, auch Sulfuris loti . . . . .	Sulfur depuratum
" " "Zinci . . . . .	Zincum oxydatum crudum
Flußpflaster . . . . .	Emplastrum Cantharidum perpetuum
" " "spiritus . . . . .	Spiritus saponato-camphoratus
Folia Arctostaphyli . . . . .	Folia Uvae Ursi
" " "Bismalvae . . . . .	" Althaeae
" " "Cardui benedicti . . . . .	Herba Cardui benedicti
" " "Daturae . . . . .	Folia Stramonii
" " "Digitalis purpureae . . . . .	" Digitalis
" " "Malvae silvestris, auch M. vulgaris . . . . .	" Malvae
" " "Melissae citratae . . . . .	" Melissa
" " "Menthae . . . . .	" Menthae piperitae
" " "Menyanthis . . . . .	" Trifolii fibrini
" " "Sennae Tinnevelly . . . . .	" Sennae
" " "Trifolii aquatici . . . . .	" Trifolii fibrini
" " "Tussilaginis . . . . .	" Farfarae
Foenum graecum . . . . .	Semen Foenugraeci
Formaldehydum solutum . . . . .	Formaldehyd solutus
Formylchlorid, auch trichlorid . .	Chloroformium
" " "jobib, auch trijobib . . . . .	Jodoformium
Formylum chloratum, auch trichloratum . . . . .	Chloroformium
" " "jodatum, auch trijodatum . . . . .	Jodoformium
Frankenholz . . . . .	Lignum Guajacel
Frischamtraut . . . . .	Herba Violae tricoloris
Froschlaispflaster . . . . .	Emplastrum Cerussae
Froschlaihe . . . . .	Unguentum Plumbi
Fructus Anisi vulgaris . . . . .	Fructus Anisi
" " "Capsici annui . . . . .	" Capsici
" " "Cardamomi minoris . . . . .	" Cardamomi
" " "Cubebae . . . . .	" Cubebae
" " "Tamarindorum . . . . .	Pulpa Tamarindorum cruda
" " "praeparati . . . . .	" depurata
Fuchslungenkraut . . . . .	Sirupus Liquiritiae
Fucus crispus . . . . .	Carrageen
" " "islandicus . . . . .	Lichen Islandicus
Fungus Secalis . . . . .	Secale cornutum
Galbanharz . . . . .	Galbanum
Galgantwurzeln . . . . .	Rhizoma Galangae





Hydrargyrum bijodatum rubrum	Hydrargyrum bijodatum
" chloratum mite . . . . .	" chloratum
" hydrocyanicum . . . . .	" cyanatum
" jodatum rubrum . . . . .	" bijodatum
" muriaticum corrosivum . . . . .	" bichloratum
" " mite . . . . .	" chloratum
" " " vapore paratum . . . . .	" " vapore paratum
" oxydatum flavum . . . . .	" oxydatum via humida paratum
" " rubrum . . . . .	" oxydatum
" perchloratum . . . . .	" bichloratum
" praecipitatum rubrum . . . . .	" oxydatum
Hydras chloralis . . . . .	Chloralhydrat
Gybrafiwürzel . . . . .	Rhizoma Hydrastis
Hyoscinum . . . . .	Scopolaminum
Hyoscyami folium P. I. . . . .	Folia Hyoscyami
Indianischer Tabak . . . . .	Herba Lobeliae
Indischer oder indianischer Balsam . . . . .	Balsamum peruvianum
Infusiones . . . . .	Infusa
Infusum laxativum . . . . .	Infusum Sennae compositum
Jingwertwurzel . . . . .	Rhizoma Zingiberis
Ipecacuanhae radix P. I. . . . .	Radix Ipecacuanhae
" sirupus P. I. . . . .	Sirupus
" tinctura P. I. . . . .	Tinctura
Jwetuanha, graue . . . . .	Radix
Isländisches Moos . . . . .	Lichen islandicus
Jionaphthol . . . . .	Naphtholum
Jalapenharze . . . . .	Sapo Jalapinus
" knollen . . . . .	Tubera Jalapae
Japanampfer . . . . .	Camphora
Jobkali, auch Jobtallium . . . . .	Kalium jodatum
" kaliumsalze . . . . .	Unguentum Kali jodati
" natron auch -natrium . . . . .	Natrium jodatum
" quecksilber, rotes oder zweifach . . . . .	Hydrargyrum bijodatum
Johannisblumen . . . . .	Flores Arnicae
" wurzel . . . . .	Rhizoma Fielicis
Jungfernschwefel . . . . .	Sulfur sublimatum
" wachs . . . . .	Cera alba
Kabbigbeeren . . . . .	Fructus Juniperi
" mus . . . . .	Succus " inspissatus
Kaffein . . . . .	Coffeinum
Kakaofett, auch -öl oder -talg . . . . .	Oleum Cacao
Kali (in chemischen Verbindungen) f. Kalium	
" alaim . . . . .	Alumen
" gebrannter . . . . .	" ustum
<b>Kali, chloraures.</b>	<b>Kalium chloricum</b>
" , dichromaures, zweifach oder rotes chromaures.	" dichromicum
" , doppelt chromaures	<b>Kalium dichromicum</b>
" , doppelt oder zweifach kohlenaures	" bicarbonicum
" , doppelt weinsaures, auch doppelt weinsteinfaures	Tartarus depuratus
" , laustisches	Kali causticum fusum
" , kohlenaures, reines	Kalium carbonicum
" -Natron, weinsaures	Tartarus natronatus
" , laures chromaures	Kalium dichromicum
" " , kohlenaures	" bicarbonicum
" " , weinsaures, auch laures weinsteinfaures	Tartarus depuratus
" , weinsaures, auch weinsteinfaures	Kalium tartaricum
" , zweifach weinsaures, auch zweif. weinsteinfaures	Tartarus depuratus
" flüchtig, auch Kalilösung.	Liquor Kali caustici
" , auch Kalilösung, arseniglaure	" Kali arsenicosi
" " " , essiglaure	" " acetic
" " " , laustische	" " caustici
" " " , kohlenaure	" Kali carbonici
" , schwefelleber, rothe, auch Kalischwefelleber zu Wäbern	Kalium sulfuratum
Kali arsenicosi liquor P. I. . . . .	Liquor Kali arsenicosi
Kalium (auch Kali) aceticum solutum . . . . .	Liquor Kali acetic
" arsenicosum solutum . . . . .	" arsenicosi
" bichromicum . . . . .	<b>Kalium dichromicum</b>
" bitartaricum . . . . .	<b>Tartarus depuratus</b>
" carbonicum acidulum . . . . .	Kalium bicarbonicum

Kalium carbonicum e cineribus clavellatis . . . . .	Kalium carbonicum crudum
" " e Tartaro, auch purum . . . . .	" carbonicum
" " solutum . . . . .	Liquor Kali carbonici
" causticum solutum . . . . .	Liquor Kali caustici
" chlorinicum . . . . .	Kalium chloricum
" chromicum acidulum, auch chromicum rubrum . . . . .	" dichromicum
" hydricum . . . . .	Kali causticum fusum
" " solutum . . . . .	Liquor Kali caustici
" hydrobromicum . . . . .	Kalium bromatum
" hydrojodicum . . . . .	" jodatum
" hypermanganicum . . . . .	" permanganicum
" muriaticum oxygenatum . . . . .	" chloricum
" -Natrium tartaricum . . . . .	Tartarus natronatus
" oxymuriaticum . . . . .	Kalium chloricum
" stibiato-tartaricum . . . . .	Tartarus stibiatus
" sulfuratum crudum, auch sulfuratum pro balneo . . . . .	Kalium sulfuratum
" sulfuricum purum . . . . .	" sulfuricum
" supermanganicum . . . . .	" permanganicum
" tartaricum acidulum . . . . .	Tartarus depuratus
" " stibiatum . . . . .	" stibiatus
Kaliumaluminiumsulfat . . . . .	Alumen
" antimonytartarat . . . . .	Tartarus stibiatus
" arseniklösung . . . . .	Liquor Kali arsenicosi
" bichromat . . . . .	Kalium dichromicum
" bitartrat . . . . .	Tartarus depuratus
" chromat, rotes . . . . .	Kalium dichromicum
" hydrat . . . . .	Kali causticum fusum
" " lösung, auch -hydrat	
" oxygblösung . . . . .	Liquor Kali caustici
" hydrat tartrat . . . . .	Tartarus depuratus
" hypermanganat . . . . .	Kalium permanganicum
" polysulfid, rothes . . . . .	" sulfuratum
" sulfid, rothes, auch Kaliumsulfid zu Wäbern . . . . .	" sulfuratum
" supermanganat . . . . .	" permanganicum
Kalk, auch Kalkerde, gebrannte . . . . .	Calcaria usta
" erde, kohlenaure, gefällte, auch reine kohlenaure . . . . .	Calcium carbonicum praecipitatum
" " , schwefelsaure, gebrannte . . . . .	" sulfuricum ustum
" " , unterchlorigsaure . . . . .	Calcaria chlorata
" " , ungelöslichter . . . . .	" sulfuricum ustum
Kalmuswurzel . . . . .	Rhizoma Calami
Kalomel, vegetabilischer . . . . .	Podophyllum
Kaliumhypochlorit . . . . .	Calcaria chlorata
" karbonat . . . . .	Calcium carbonicum praecipitatum
" kohlenaures, gefälltes . . . . .	" carbonicum praecipitatum
" schwefelsaures, gebranntes . . . . .	" sulfuricum ustum
" unterchlorigsaures . . . . .	Calcaria chlorata
" phosphat, gefälltes . . . . .	Calcium phosphoricum
" sulfat, gebranntes . . . . .	" sulfuricum ustum
Kamillen, römische . . . . .	Flores Chamomillae romanae
Kamppechholz . . . . .	Liquor Campechianum
Kampfer, chineischer, auch japanischer . . . . .	Camphora
" geist . . . . .	Spiritus camphoratus
" salbe, flüchtige . . . . .	Linimentum ammoniato-camphoratum
Kanarienzucker . . . . .	Saccharum
Karbe . . . . .	Fructus Carvi
Karbol . . . . .	Phenolum
" verflüchtigtes . . . . .	" liquefactum
Karbolssäure, kristallisierte . . . . .	"
" wasser . . . . .	Aqua phenolata
Kardamomen, malabarische . . . . .	Fructus Cardamomi
" auch kleine . . . . .	"
Karmeliterpflaster . . . . .	Emplastrum fuscum camphoratum
" wasser . . . . .	Spiritus Melissa compositus
Käsepappelblätter . . . . .	Folia Malvae
" blüten . . . . .	Flores
Kastoröl . . . . .	Oleum Ricini
Katechunuß . . . . .	Semen Arcae
Käbenbaldrian . . . . .	Radix Valerianae
Kinderpulver, süßeländisches, auch süßeländisches . . . . .	Pulvis Magnesiae cum Rheo

**Knorpeltang** . . . . . Carrageen  
**Kochsalz** (reines) . . . . . Natrium chloratum  
**Kohle, gepulverte** . . . . . Carbo Ligni pulveratus  
**Koloquintenapfel** . . . . . Fructus Colocynthis  
    fürbisse  
**Königsdornrinde** . . . . . Cortex Chinae Calisayae  
    " eligier . . . . . Elixir e Succo Liquiritiae  
    " Terzenblumen . . . . . Flores Verbasci  
    " falbe . . . . . Unguentum basilicum  
**Konversionsalpeter** . . . . . Kalium nitricum  
**Koso** . . . . . Flores Koso  
**Kouffobläuten** . . . . .  
**Krähenaugen** . . . . . Semen Strychni  
**Krampftropfen** . . . . . Tinctura Valerianae aetherae  
    " braune . . . . . " Valerianae  
    " weiße . . . . . Spiritus aethereus  
**Krampfwurzel** . . . . . Radix Valerianae  
**Krähenwurz** . . . . . Rhizoma Veratri  
**Kräuter, aromatische** . . . . . Species aromaticae  
    " essig . . . . . Acetum aromaticum  
**Kreibe, spanische** . . . . . Talcum  
**Kreosot, mineralisches** . . . . . Phenolum  
    " vegetabilisches . . . . . Kreosotum  
**Kreosotum faginum** . . . . . "  
**Kressylsäure, rohe** . . . . . Cresolum crudum  
**Kreuzdornbeeren** . . . . . Fructus Rhamni catharticae  
**Kropffalbe** . . . . . Unguentum Kali iodati  
**Kümmelgüder** . . . . . Saccharum amylaceum  
**Kübelwurz** . . . . . Cubebae  
**Kühlsalbe** . . . . . Unguentum Plumbi  
    " wasser . . . . . Aqua Plumbi  
**Kümmelfrüchte, auch Samen** . . . . . Fructus Carvi  
    " römischer . . . . . Fructus Cumini  
**Kupferalaun** . . . . . Cuprum aluminatum  
    " oghb, schwefelsaures, auch  
    reines schwefelsaures . . . . . " sulfuricum  
**Kupferoxyd, weißer** . . . . . Zincum  
    " salmiat . . . . . Cuprum " ammoniatum  
    " vitriol . . . . . " "  
    " wasser . . . . . Ferrum sulfuricum crudum  
**Kurellas Brustpulver** . . . . . Pulvis Liquiritiae compositus  
**Kusso** . . . . . Flores Koso  
**Lac sulfuris** . . . . . Sulfur praecipitatum  
**Lactige, auch Lactigenaft** . . . . . Succus Liquiritiae  
**Lactigenholz** . . . . . Radix  
**Lactophenin** . . . . . Lactylphenetidinum  
**Lana gossypina** . . . . . Gossypium depuratum  
    " philosophica . . . . . Zincum oxydatum  
**Lanolinum anhydricum** . . . . . Adeps Lanae anhydricus  
**Lapis causticus chirurgorum** . . . . . Kali causticum fusum  
    " divinus . . . . . Cuprum aluminatum  
    " infernalis . . . . . Argentum nitricum  
    " dilutus, auch inf.  
    " mitigatus ober nitratus . . . . . " nitricum cum Kalo nitrico  
    " ophthalmicus . . . . . Cuprum aluminatum  
**Särchenterpentin** . . . . . Terebinthina larinica  
**Satwerge, eröffnende** . . . . . Electuarium Sennae  
**Laudanum** . . . . . Opium  
    " liquidum . . . . . Tinctura Opi simplex  
    " Sydenhami P. I. . . . . " "  
    " liquidum Sydenhami . . . . . "  
**Saugenfalz, ägenbes** . . . . . Kali causticum fusum  
    " flüchtiges . . . . . Ammonium carbonicum  
    " geschwefeltes . . . . . Kalium sulfuratum  
**Saurzungenkämpfer** . . . . . Camphora  
**Saurineenkämpfer** . . . . . "  
**Säureessig** . . . . . Acetum Sabadillae  
    " falbe . . . . . Unguentum Hydrargyri cinereum mite  
**Sagiermus** . . . . . Electuarium Sennae  
    " falz, englisches . . . . . Magnesium sulfuricum  
    " tee . . . . . Species laxantes  
    " tranf. . . . . Infusum Sennae compositum  
**Lebensbalsam** . . . . . Mixtura oleosa balsamica

**Lebenseligier, (schwedisches, auch schwedisches Lebensessenz)** . . . . . Tinctura Aloes composita  
**Lebensöl** . . . . . Mixtura oleosa balsamica  
    " tintur . . . . . Tinctura Aloes composita  
**Seinfäden** . . . . . Placenta Seminis Lini  
**Leinmehl** . . . . . Placenta Seminis Lini  
**Lichen irlandicus** . . . . . Carrageen  
**Leibstengel** . . . . . Radix Levistici  
**Lignum benedictum** . . . . . Lignum Guajaci  
    " Pavanum . . . . . " Sassafras  
    " Quassiae surinamensis . . . . . " Quassiae  
    " sanctum . . . . . " Guajaci  
**Silienöl, weißes** . . . . . Oleum Olivarum album  
**Limatura Ferri** . . . . . Ferrum pulveratum  
    " Martis praeparatae . . . . . "  
**Simonstühle** . . . . . Pericarpium Citri  
**Sinbenstöhle** . . . . . Carbo Ligni pulveratus  
**Linimentum ammoniacale** . . . . . Linimentum ammoniatum  
    " camphoratum . . . . . " ammoniato-camphoratum  
    " contra Combustiones . . . . . " Calcariae  
    " saponato-camphoratum liquidum . . . . . Spiritus saponato-camphoratus  
    " volatile . . . . . Linimentum ammoniatum  
    " " camphoratum . . . . . " ammoniatum camphoratum  
**Liquor** . . . . . Spiritus aethereus  
**Liquor Aluminae aceticae** . . . . . Liquor Aluminii acetii  
    " subaceticae . . . . . "  
    " andynur martiatus . . . . . Tinctura Ferri chlorati aetherea  
    " " mineralis Hoffmanni . . . . . "  
    " manni . . . . . Spiritus aethereus  
    " Chlori . . . . . Aqua chlorata  
    " de Lamotte . . . . . Tinctura Ferri chlorati aetherea  
    " digestivus . . . . . Liquor Kali acetici  
    " eisenhaltiger . . . . . Tinctura Ferri chlorati aetherea  
    " Ferri muriatici, auch F. m. oxydati . . . . . " Ferri sesquichlorati  
    " " oxychlorati . . . . . " " oxychlorati dialysati  
    " " oxydati dialysati . . . . . " " oxychlorati dialysati  
    " Ferri perchlorati . . . . . Liquor Ferri sesquichlorati  
    " Ferri peroxychlorati, auch subchloridati . . . . . " Ferri oxychlorati dialysati  
    " Kali hydrici . . . . . " Kali caustici  
    " Kali arsenicosi Fowleri . . . . . " Kali arsenicosi  
    " Labarraque . . . . . " Natrii hypochlorosi  
    " Natri hydrici . . . . . " Natri caustici  
    " oleoso-balsamicus . . . . . Mixtura oleosa balsamica  
    " Plumbi acetici, auch hydroacetici . . . . . Liquor Plumbi subacetici  
    " stypticus Loofii . . . . . " Ferri sesquichlorati  
    " Terrae foliatae Tartari . . . . . " Kali acetici  
**Sitphon, kohlensaures** . . . . . Lithium carbonicum  
**Lixivium causticum** . . . . . Liquor Kali caustici  
**Lobeliae tinctura P. I.** . . . . . Tinctura Lobeliae  
**Söffelkraut** . . . . . Herba Cochleariae  
    " spiritus . . . . . Spiritus Cochleariae  
**Sorbeeren** . . . . . Fructus Lauri  
**Wagenbalsam** . . . . . Ceratum Nucistae  
    " eligier, Hoffmanns . . . . . Elixir Auranti compositum  
    " tropfen, bittere . . . . . Tinctura amara  
**Magisterium Bismuti** . . . . . Bismutum subnitricum  
    " Jalapae . . . . . Resina Jalapae  
**Magnesia, basische kohlensaure, auch kohlensaure** . . . . . Magnesium carbonicum

Magnesia, Schwefelsäure . . . . . Magnesia sulfuricum  
 „ „ weiße . . . . . „ carbonicum  
 „ „ Zitronensäure, braufende . . . . . „ citricum efferves-  
 scens  
**Magnesia alba** . . . . .  
 „ calcinata . . . . . Magnesia usta  
 „ carbonica, auch hydrico-  
 carbonica, auch sub-  
 carbonica . . . . . Magnesium carbonicum  
 „ citrica effervescens . . . . . „ citricum efferve-  
 scens  
 „ pura . . . . . Magnesia usta  
 „ sulfurica . . . . . Magnesium sulfuricum  
 „ „ diplasa, auch sicca . . . . . „ „ siccatum  
**Magnesium carbonicum hydro-**  
**oxydatum** . . . . . „ carbonicum  
 „ hydrico-carbonicum . . . . .  
 oxydatum usta . . . . . Magnesia usta  
**Magnesiumcarbonat** . . . . . Magnesium carbonicum  
 „ Subcarbonat . . . . . „ carbonicum  
 „ Sulfat, entwässertes . . . . . „ sulfuricum sic-  
 catum  
 „ Zitat, brausenbes . . . . . „ citricum efferve-  
 scens  
**Malven, kleine** . . . . . Flores Malvae vulgaris  
 „ „ Traut . . . . . Folia Malvae  
 „ „ schwarze . . . . . Flores „ arboreae  
**Manbalmöl** . . . . . Emulsio Amygdalarum  
**Manna cannellata** . . . . . Manna  
**Mazisöl** . . . . . Oleum Macidis  
**Meconium** . . . . . Opium  
**Mel despumatum** . . . . . Mel depuratum  
 „ Rosarum . . . . . „ rosatum  
**Melissegeist, auch „spiritus, zu-**  
**sammengesetzter** . . . . . Spiritus Melissaecom-  
 positus  
 „ Traut . . . . . Folia Melissaecom-  
 positus  
**Mentholampfer** . . . . . Mentholum  
**Mercurius corrosivus** . . . . . Hydrargyrum bichlo-  
 ratum  
 „ „ dulcis . . . . . „ chloratum  
 „ „ jodatus ruber . . . . . „ bijodatum  
 „ „ oxydatus flavus, auch praeci-  
 pitatus flavus . . . . . „ oxydatum via hu-  
 mida paratum  
 „ „ oxydatus praecipitatus ru-  
 ber . . . . . „ oxydatum  
 „ „ praecipitatus albus . . . . . „ praecipitatum al-  
 bum  
 „ „ sublimatus corrosivus . . . . . „ bichloratum  
 „ „ vivus . . . . . „  
**Mercurialplaster** . . . . . **Emplastrum Hydrar-**  
**gyri**  
 „ „ falbe, graue . . . . . **Unguentum Hydrar-**  
**gyri cinereum**  
 „ „ weiße . . . . . „ Hydrargyri album  
**Mercurianmontiumchlorid** . . . . . Hydrargyrum praeci-  
 pitatum album  
 „ „ chlorid, auch äßendes . . . . . „ bichloratum  
 „ „ jodid . . . . . „ bijodatum  
 „ „ oxyd . . . . . „ oxydatum  
 „ „ „ gefälltes, auch gelbes . . . . . „ „ via humi-  
 da paratum  
 „ „ „ rotes . . . . . „ oxydatum  
 „ „ „ „ cyanatum  
 „ „ „ „ chloratum  
**Mercuriochlorid, auch milbes** . . . . . Resorcium  
**Methyloxybenzol** . . . . . Methylum salicylicum  
**Methylsalicylat** . . . . . Chloramin  
**Miantin** . . . . . Spiritus Formicarum  
**Mierenspiritus** . . . . . Gummi arabicum  
**Mimosengummi** . . . . . Liquor Kalii arsenicosi  
 „ „ salina Riveri . . . . . Potio Riveri  
**Mohnamen, weißer** . . . . . Semen Papaveris  
**Momonomathan** . . . . . Aether bromatus  
 „ „ chlorathan . . . . . „ chloratus  
**Morphium** . . . . . Morphinum  
 „ „ Narcotinmefonat . . . . . Narcophin  
**Mucilago Gummi Mimosae** . . . . . Mucilago Gummi ara-  
 bici  
**Muscae hispanicae** . . . . . Cantharides  
**Muscus catharticus** . . . . . Lichen islandicus  
**Muskatblütenöl** . . . . . Oleum Macidis  
 „ „ butter . . . . . „ Nucistae  
 „ „ nußbaum . . . . . Ceratum  
 „ „ nußöl, ätherisches . . . . . Oleum Macidis  
 „ „ samen . . . . . Semen Myristicae  
**Mutterharz** . . . . . Galbanum

**Mutterblütenkrampf** oder **Mutter-**  
**tropfen, ätherische, auch**  
**gelbe** . . . . . Tinctura Valerianae  
 aetherea  
 „ „ Krampf- oder Muttertrop-  
 fen, braune . . . . . „ Valerianae  
 „ „ Krampf- oder Muttertrop-  
 fen, weiße . . . . . Spiritus aethereus  
 „ „ Plaster, braunes . . . . . Emplastrum fuscum  
 „ „ „ weißes . . . . . „ Lithargyri  
**Myrrhen, auch rote M., auch**  
**gummi** . . . . . Myrrha  
**Nägelein** . . . . . Flores Caryophylli  
**Naphtha** . . . . . Aether  
**Naphthalen, auch Naphthalin** . . . . . Naphthalinum  
**Naphthylalcohol** . . . . . Naphtholum  
**Natrium biboracium** . . . . . Borax  
 „ „ biboricum . . . . . Natrium salicylicum  
 „ „ bisalicylicum . . . . . Natrium salicylicum  
 „ „ boracium . . . . . Borax  
 „ „ carbonicum acidulum . . . . . Natrium bicarbonicum  
 „ „ „ dimethylarsinsaures . . . . . „ kakodylicum  
 „ „ ferrisaccharatum . . . . . Ferrum oxydatum cum  
 Saccharo  
 „ „ hydrobromicum . . . . . Natrium bromatum  
 „ „ hydrojodicum . . . . . „ jodatum  
 „ „ hyposulfurosum . . . . . „ thiosulfuricum  
 „ „ muriaticum, auch m. pur-  
 rum . . . . . „ chloratum  
 „ „ orthophosphoricum . . . . . „ phosphoricum  
 „ „ salicylicum theobroma-  
 tum . . . . . Theobromino-natrium  
 salicylicum  
 „ „ silicicum solutum . . . . . Liquor Natrii silicii  
 „ „ spiricum . . . . . Natrium salicylicum  
 „ „ subsulfurosum . . . . . „ thiosulfuricum  
 „ „ tartaricum cum Kalko tar-  
 tarico . . . . . Tartarus natronatus  
 „ „ tetraboricum . . . . . Borax  
**Natriumborax** . . . . . „  
 „ „ borat . . . . . „  
 „ „ ferrisaccharat . . . . . Ferrum oxydatum cum  
 Saccharo  
 „ „ hydratlösung, auch -hydr-  
 oxyblösung . . . . . Liquor Natrii caustici  
 „ „ hypofulfit . . . . . Natrium thiosulfuri-  
 cum  
 „ „ neutrales Kohlenäures . . . . . Natrium carbonicum  
 „ „ orthophosphat, auch neu-  
 trales M.-phosphat . . . . . „ phosphoricum  
 „ „ sitatlösung . . . . . Liquor Natrii silicii  
 „ „ subfulfit . . . . . Natrium thiosulfuri-  
 cum  
**Natro-Kali tartaricum** . . . . . Tartarus natronatus  
**Natron** . . . . . Natrium bicarbonicum  
 „ „ bithionigäures . . . . . „ thiosulfuricum  
 „ „ doppelt oder zweifach bor-  
 säures . . . . . Borax  
 „ „ doppelt oder zweifach Koh-  
 lenäures . . . . . Natrium bicarbonicum  
 „ „ effigäures . . . . . „ aceticum  
 „ „ Kohlenäures . . . . . „ carbonicum  
 „ „ „ entwässertes . . . . . „ „ siccum  
 „ „ „ trisäures . . . . . „  
 „ „ auch reines . . . . . „  
 „ „ „ säures . . . . . „ bicarbonicum  
 „ „ phosphoräures . . . . . „ phosphoricum  
 „ „ salicyläures . . . . . „ salicylicum  
 „ „ salpeteräures . . . . . „ nitricum  
 „ „ salzäures . . . . . „ chloratum  
 „ „ Schwefeläures . . . . . „ sulfuricum  
 „ „ „ entwässertes, . . . . .  
 auch trodenes . . . . . „ siccatum  
 „ „ thiochloridäures . . . . . „ thiosulfuricum  
 „ „ unterchloridäures . . . . .  
 flüßigkeit, kieseläure . . . . . Liquor Natrii silicii  
 „ „ hydratlösung . . . . . Natriicaustici  
 „ „ weinstein . . . . . Tartarus natronatus  
**Natrium (in chem. Verbindungen)**  
 f. Natrium  
 „ „ causticum solutum . . . . . Liquor Natrii caustici  
 „ „ hydricum solutum . . . . .  
**Nellen** . . . . . Flores Caryophylli  
**Nervenöl** . . . . . **Unguentum Rosmarini**  
**compositum**  
 „ „ tintur, Bestufschefische . . . . . Tinctura Ferri chlorati  
 aetherea

Nichts, weißes . . . . . Zincum oxydatum crudum  
 " saße, weiße . . . . . Unguentum Zinci  
 Nieswurzel, schwarz . . . . . Radix Hellobori  
 " " weiße . . . . . Rhizoma Veratri  
 " " tintur . . . . . Tinctura  
 Nihilum album . . . . . Zincum oxydatum crudum  
 Nitrum cubicum . . . . . Natrium nitricum  
 " depuratum, auch prismaticum . . . . . Kalium nitricum  
 " rhomboidale . . . . . Natrium  
 Nucis vomicae extractum P. I. . . . . Extractum Strychni  
 " tinctura P. I. . . . . Tinctura  
 Nuclei Amygdali . . . . . Amygdalae  
 Nürnberger Pflaster . . . . . Emplastrum fuscum camphoratum  
 Nux Areca . . . . . Semen Arecae  
 " moschata . . . . . " Myristicae  
 " vomica . . . . . " Strychni  
 Oleum Amygdalarum amararum sine Acido hydrocyanico artificiale . . . . . Benzaldehyd  
 " Amygdalarum expressum auch A. frigide paratum ober A. pingue  
 " Anthos . . . . . Oleum Amygdalarum  
 " cadinum . . . . . " Rosmarini  
 " Calami aromatici . . . . . Pix Juniperi  
 " Caryophyllorum . . . . . " Calami  
 " Castoris . . . . . " Caryophylli  
 " Corticis Citri . . . . . " Ricini  
 " Crotonis Tiglii . . . . . Citri  
 " de Cedro . . . . . Crotonis  
 " Hyoscyami coctum, auch H. infusum . . . . . Citri  
 " Jecoris Gadi . . . . . " Hyoscyami  
 " Juniperi Baccarum, auch J. Fructus . . . . . " Jecoris Aselli  
 " " empyreumaticum . . . . . Pix Juniperi  
 " Lauri expressum . . . . . Oleum Lauri  
 " laurinum . . . . . " Lauri  
 " Limonis . . . . . " Citri  
 " Macidis . . . . . " Myristicae aetherium  
 " Martis . . . . . Liquor Ferri sesquichlorati  
 " Melissae indicum . . . . . " Citronellae  
 " Menthae piperitae chinense, auch M. p. cristallatum ober M. p. japonicum . . . . . Mentholum  
 " Morrhuae . . . . . Oleum Jecoris Aselli  
 " Myristicae, auch M. expressum . . . . . " Nucistae  
 " Nucis moschatae, auch Nucistae expressum . . . . . " Nucistae  
 " Olivarum provinciale . . . . . " Olivarum  
 " Palmae Christi . . . . . " Ricini  
 " provinciale . . . . . " Olivarum  
 " Rosmarini . . . . . " Rosmarini  
 " Rusci . . . . . Pix betulina  
 " Sinapis aetherium . . . . . Oleum Sinapis  
 " Tiglii . . . . . " Crotonis  
 " Vitrioli . . . . . Acidum sulfuricum crudum  
 Ölflüß . . . . . Glycerium  
 Opil et Ipecacuanhae pulvis compositus P. I. . . . . Pulvis Ipecacuanhae opiatius  
 " extractum P. I. . . . . Extractum Opil  
 " pulvis P. I. . . . . Opium pulveratum  
 " tinctura P. I. . . . . Tinctura Opil simplex  
 " " benzolica P. I. . . . . " benzolica  
 " " crocata P. I. . . . . " crocata  
 Oranger, unreife . . . . . Fructus Aurantii immaturi  
 Orangerthale . . . . . Pericarpium Aurantii  
 Orthoophbenzoesäure . . . . . Acidum salicylicum  
 " phosphorsäure . . . . . Acid. phosphoricum  
 Panamarinde, auch spane . . . . . Cortex Quillalae  
 Pappelblüten, weiße . . . . . Flores Malvae  
 Paraaminobenzoesäureäthylester . . . . . Anaesthesin  
 Paraaminobenzolbiäthylaminoäthanol . . . . . Novocain  
 Paraazethenidin . . . . . Phenacetinum  
 Paraffin, festes . . . . . Paraffinum solidum  
 Paraldehydum . . . . . Paraldehyd

Paranephrin . . . . . Suprarenin  
 Paraphenyldiamid . . . . . Dulcin  
 Paratoluolsulfonchloramidnatrium . . . . . Chloramin  
 Pasta salicylica Lassar . . . . . Pasta Zinci salicylata  
 Pechpflaster . . . . . Ceratum Resinae Pini  
 Pegu-Katechu . . . . . Catechu  
 Pepsinlösung . . . . . Vinum Pepsini  
 Percha chartacea, foliacea, auch lamellata . . . . . Gutta Percha  
 " cruda . . . . . " cruda  
 Perlsäure . . . . . Kalium carbonicum  
 " moos . . . . . Carrageen  
 " salz . . . . . Natrium phosphoricum  
 " tang . . . . . Carrageen  
 Petroleobenzinum . . . . . Benzinum Petrolei  
 Pfeffer, indischer, auch türkscher oder spanischer . . . . . Fructus Capsici  
 Pfefferminzampfer . . . . . Mentholum  
 " " öl, chinesisches, auch japanisches . . . . . " öl  
 " " tropfen . . . . . Spiritus Menthae piperitae  
 " schoten . . . . . Fructus Capsici  
 Pflaster, Gamburget . . . . . Emplastrum fuscum camphoratum  
 " läser . . . . . Cantharides  
 Phenylaldehyd, auch -säure . . . . . Phenolum  
 " äthylmalonylsäurestoff . . . . . Acidum phenylacetylbarbituricum  
 " acetamid . . . . . Acetanilidum  
 Phosphor, gelber . . . . . Phosphorus  
 " weißer . . . . . " Phosphorus  
 Pili Gossypii . . . . . Gossypium depuratum  
 Pillen, italienische . . . . . Pilulae aloeticae ferratae  
 Pilulae Blandii . . . . . " Ferri carbonici Blandii  
 " italicae nigrae . . . . . " aloeticae ferratae  
 " laxantes, auch purgantes . . . . . " Jalapae  
 Pimpinellenwurzel . . . . . Radix Pimpinellae  
 Pinanarut . . . . . Semen Arecae  
 Piper caudatum . . . . . Fructus Cubebae  
 " hispanicum . . . . . " Capsici  
 " indicum . . . . . " Capsici  
 " nigrum . . . . . " Piperis nigri  
 " turcicum . . . . . " Capsici  
 Pix Graeca . . . . . Colophonium  
 Plumbum carbonicum, auch hydrocarbonicum, auch subcarbonicum . . . . . Cerussa  
 " hydrocarbonicum solutum . . . . . Liquor Plumbi subacetici  
 " hyperoxydatum, auch oxydato-hyperoxydatum, auch oxydatum rubrum . . . . . Minium  
 " oxydatum . . . . . Lithargyrum  
 Podagol . . . . . Lignum Guajaci  
 Podophyllin . . . . . Podophyllinum  
 Polychrestsalz . . . . . Tartarus natronatus  
 Poma Aurantii immatura . . . . . Fructus Aurantii immaturi  
 " Colocynthidis . . . . . " Colocynthidis  
 Pomeranzengeliger, zusammengesetztes . . . . . Elixir Aurantii compositum  
 " schalentinctur . . . . . Tinctura Aurantii  
 Potio laxativa, auch Viennensis . . . . . Infusum Sennae compositum  
 Pottasche, reine . . . . . Kalium carbonicum  
 Potus Riverii . . . . . Potio Riverii  
 " Viennensis . . . . . Infusum Sennae compositum  
 Präcipitat, roter . . . . . Hydrargyrum oxydatum  
 " weißer . . . . . " praecipitatum album  
 " -saße, rote . . . . . Unguentum Hydrargyri rubrum  
 " weißer . . . . . " Hydrargyri album  
 Brobenzöl . . . . . Oleum Olivarum  
 Pulverholzrinde . . . . . Cortex Frangulae  
 Pulver, Sulfurisches . . . . . Pulvis Liquiritiae compositus  
 Pulvis aërophorus cum Magnesia citrica . . . . . Magnesium citricum effervescent

Pulvis aerophorus Seidlitzensis	Pulvis aerophorus laxans	<b>Radix Polygalae virginianae</b>	<b>Radix Senegae</b>
" antacidus . . . . .	" Magnesiae cum Rheo	" Restae bovis . . . . .	" Ononidis
" Bahia . . . . .	Chrysarobinum	" Rhabarbari . . . . .	Rhizoma Rhei
" Diatragacanthae . . . . .	Pulvis gummosus	" Rhei . . . . .	" Tubera Salep
" Doveri . . . . .	" Ipecacuanhae opiatum	" Salep . . . . .	" Tubera Salep
" effervescens . . . . .	" aerophorus mixtus	" Salsaparillae, auch Sarsae ober Sassaaparillae . . . . .	<b>Radix Sarsaparillae</b>
" emolliens . . . . .	Species emollientes	" Saponariae rubra . . . . .	" Saponariae
" Ferri alcoholisatus . . . . .	Ferrum pulveratum	" Sassafras . . . . .	Lignum Sassafras
" Glycyrrhizae compositus . . . . .	Pulvis Liquiritiae compositus	" Scillae, auch Squillae . . . . .	Bulbus Scillae
" Goa . . . . .	Chrysarobinum	" Smilacis . . . . .	<b>Radix Sarsaparillae</b>
" infantum . . . . .	<b>Pulvis Magnesiae cum Rheo</b>	" Veratri albi . . . . .	Rhizoma Veratri
" pectoralis Kurellae . . . . .	" <b>Liquiritiae compositus</b>	" Zedoariae . . . . .	" Zedoariae
" pro infantibus . . . . .	" Magnesiae cum Rheo	" Zingiberis . . . . .	" Zingiberis
" inspensorius salicylicus . . . . .	" salicylicus cum Talco	<b>Ratanhia</b> . . . . .	<b>Radix Ratanhia</b>
" Ipecacuanhae compositus . . . . .	" Ipecacuanhae opiatum	<b>Ratanhia, Baita-</b> . . . . .	" "
" Magnesiae compositus . . . . .	" Magnesia cum Rheo	" peruanische . . . . .	" "
" puerorum . . . . .	" Magnesiae cum Rheo	" rote . . . . .	" "
Рибјадуре . . . . .	Acidum sulfuricum crudum dilutum	<b>Reisjalbe</b> . . . . .	Unguentum Cantharidum
" wasser . . . . .	" sulfuricum crudum dilutum	<b>Resina Benzoes</b> . . . . .	Benzoe
<b>Pyrazolonum dimethylamino-</b>	<b>Dimethylaminophenyl-</b>	" Colophonii . . . . .	Colophonium
<b>phenyldimethylcum</b> . . . . .	<b>dimethylpyrazolonum</b>	" Dammar . . . . .	Dammar
" phenyldimethylcum . . . . .	<b>Phenyldimethylpyrazolonum</b>	" elastica . . . . .	Cautschuc
" salicylicum . . . . .	" salicylicum	" empyreumatica liquida . . . . .	Pix liquida
<b>Pyrogallusäure</b> . . . . .	<b>Pyrogallolum</b>	" Euphorbii . . . . .	Euphorbium
Quecksilberchlorid . . . . .	Hydrargyrum bichloratum	" Guttii . . . . .	Gutti
" blaues . . . . .	" cyanatum	" Jalapae saponata . . . . .	Sapo jalapinus
" chloramb . . . . .	" praecipitatum album	" Mastix . . . . .	Mastix
" chlorid, ähenbes . . . . .	" bichloratum chloratum	" Podophylli . . . . .	Podophyllum
" chlorür, milbes . . . . .	" bijodatum	" tolutana . . . . .	Balsamum tolutatum
" jobid, rotes . . . . .	" oxydatum via humida paratum	<b>Rhabarber, chineische, auch ostindische ober russische</b> . . . . .	<b>Rhizoma Rhei</b>
" orob, gefälltes, auch präcipitiertes . . . . .	" oxydatum via humida paratum	" wein . . . . .	Tinctura Rhei vinosa
" präcipitat, gelber . . . . .	" oxydatum	" wurzel . . . . .	Rhizoma "
" rote . . . . .	Unguentum Hydrargyri cinereum	<b>Rhizoma f. Radix</b> . . . . .	Ammonium carbonicum
" saibe, graue . . . . .	" Hydrargyri rubrum	<b>Riedjalz</b> . . . . .	Cortex Chinae
" " . . . . .	" album	<b>Rinde, peruanische</b> . . . . .	Potio Riverii
" salizylat . . . . .	Hydrargyrum salicylicum	<b>Riverischer Traut</b> . . . . .	Tartarus natronatus
" sublimat, auch ähenbes . . . . .	" bichloratum chloratum	<b>Rohhelejalz</b> . . . . .	Tinctura Foeniculi composita
" verflühtes . . . . .	" chloratum	<b>Romerhäuserns Augeneffenz</b> . . . . .	<b>Roob Juniperi inspissatus</b>
<b>Quenbel</b> . . . . .	Herba Serpylli	" " . . . . .	Succus Juniperi inspissatus
" römischer . . . . .	Thymi	<b>Rosmarinbutter</b> . . . . .	Unguentum Rosmarini compositum
<b>Quintenäpfel</b> . . . . .	Fructus Colocynthis	<b>Rosshußblätter</b> . . . . .	Folia Farfarae
<b>Radix Aconiti</b> . . . . .	Tubera Aconiti	<b>Rosshußel</b> . . . . .	Fructus Phellandrii
" Aconiti Calami . . . . .	Rhizoma Calami	<b>Ruhepulver</b> . . . . .	Pulvis Magnesiae cum Rheo
" Archangelicae . . . . .	Radix Angelicae	<b>Rutspulver</b> . . . . .	Talcum
" Calami aromatici . . . . .	Rhizoma Calami	<b>Saccharum album</b> . . . . .	Saccharum
" Calumbae, auch Calumbo . . . . .	Radix Colombo	" Saturni . . . . .	Plumbum aceticum
" Filicis Maris, auch F. M. mundata . . . . .	Rhizoma Filicis	<b>Saint-Germaintee</b> . . . . .	Species laxantes
" Galangae minoris . . . . .	Galangae	<b>Sal amarum</b> . . . . .	Magnesium sulfuricum
" Gentianae rubrae . . . . .	Radix Gentianae	" Ammoniaci depuratum . . . . .	Ammonium chloratum
" Glycyrrhizae mundata, auch G. russica . . . . .	" Liquiritiae	" anglicum . . . . .	Magnesium sulfuricum
" Hellebori albi . . . . .	Rhizoma Veratri	" Carolinum artificiale . . . . .	Sal Carolinum factitium
" Hydrastis . . . . .	" Hydrastis	" commune depuratum, auch culinare depuratum . . . . .	Natrium chloratum
" Ireos, auch Iridis florentinae . . . . .	Iridis	" de duobus . . . . .	Kalium sulfuricum
" Jalapae . . . . .	Tubera Jalapae	" essentielle Tartari . . . . .	Acidum tartaricum
" Kalumbae . . . . .	Radix Colombo	" Glauberi, auch mirabile Glauberi . . . . .	Natrium sulfuricum
" Krameriae . . . . .	Ratanhia	" latharticum . . . . .	Magnesium sulfuricum
" Ligustici . . . . .	Levisticum	" mirabile Glauberi dilapsium, . . . . .	Natrium sulfuricum siccatum
" Liquiritiae, auch L. russica . . . . .	Liquiritiae	" mirabile perlatum . . . . .	" phosphoricum
" Pimpinellae albae, auch P. minoris . . . . .	Pimpinellae	" narcoticum Hombergii . . . . .	Acidum boricum
		" Nitri . . . . .	Kalium nitricum
		" polychrestum . . . . .	Tartarus natronatus
		" sedativum Hombergii . . . . .	Acidum boricum
		" Seidlitzense . . . . .	Magnesium sulfuricum
		" Seignetti . . . . .	Tartarus natronatus
		" Sodae . . . . .	Natrium carbonicum
		" Tartari . . . . .	Kalium "
		" cristallisatum . . . . .	" bicarbonicum
		" Thermarum Carolinensium factitium . . . . .	Sal Carolinum factitium
		" volatile anglicum . . . . .	Ammonium carbonicum
		" volatile siccum . . . . .	Unguentum cereum
		<b>Salbe, einfache</b> . . . . .	Linimentum ammoniatum
		" flüchtige . . . . .	

Salbe, graue, auch neapolitanische Unguentum Hydrargyri cinereum  
 „ , Gebrauche . . . . . „ diachylon  
 „ , scharfe . . . . . „ Cantharidum  
 „ , zum tierärztlichen Gebrauch . . . . . „ „ pro usu veterinario  
 Salepfnollen, auch -wurzel . . . . . Tubera Salep  
**Salmiat** . . . . . Ammonium chloratum  
 „ geist, auch spiritus . . . . . Liquor Ammonii caustici  
 „ zum Waschen . . . . . Ammonium carbonicum  
 „ „ Bäden . . . . . „ chloratum  
 Salpeter, auch prismatischer oder rhombischer . . . . . Kallium nitricum  
 „ kubiſcher . . . . . Natrium „  
 Salpeterätherweingeist, auch Salpeterminnaphtha oder verflüchtigte Salpetersäure . . . Spiritus Aetheris nitrosi  
 Salpétrigläure-Amylätber . . . . . Amylum nitrosum  
 Salbey, auch schmale Salbey . . . . . Folia Salviae  
 Salz, Berliner, auch Bullrich'sches Natrium bicarbonicum  
 „ Braunſchweiger . . . . . „ sulfuricum  
 „ Eger, auch englische . . . . . Magnesium sulfuricum  
 „ ſüchtiges, englische . . . . . Ammonium carbonicum  
 „ Rocheller . . . . . Tartarus natronatus  
 „ ſäure, oxydierte . . . . . Aqua chlorata  
 „ Seibiſcher . . . . . Magnesium sulfuricum  
 Santonina . . . . . Santonium  
 Santon-, auch Santoninſäure „  
 Sapo medicinalis, auch natricoleostis . . . . . Sapo medicatus  
 „ niger, auch viridis . . . . . „ kalinus venalis  
 Saſaparillawurzel . . . . . Radix Saſaparillae  
 Saturatio citrica . . . . . Potio Riverii  
 Scheibewasser . . . . . Acidum nitricum crudum  
 Schlammkreide . . . . . Calcium carbonicum  
 Schmalz . . . . . Adeps sullus  
 Schokoladenpflaster . . . . . Emplastrum fuscum camphoratum  
 Schotenpfeffer . . . . . Fructus Capsici  
 Schottenzucker . . . . . Saccharum Lactis  
 Schwarzer Spießglas ober Spießglas . . . . . Stibium sulfuratum nigrum  
 Schwefel . . . . . Sulfur sublimatum  
 „ antimon, graues, auch schwarzes . . . . . Stibium sulfuratum nigrum  
 „ „ rotes . . . . . „ „ aurantiacum  
 „ äther . . . . . Aether  
 „ weingeist . . . . . Spiritus aethereus  
 „ blumen . . . . . Sulfur sublimatum  
 „ gereinigte, auch gewaſchene . . . . . „ depuratum  
 „ blüte . . . . . „ sublimatum  
 „ gewaſchener . . . . . „ depuratum  
 „ fall . . . . . Kallium sulfuratum  
 „ fallum, auch rothe Schwefelleber, auch Schwefelfallium uſw. zu Bädern . . . . . „  
 „ mehl . . . . . Sulfur sublimatum  
 „ milch . . . . . „ praecipitatum  
 „ präcipitierter . . . . . „ praecipitatum  
 „ ſäure, englische . . . . . Acidum sulfuricum crudum  
 „ ſpießglas . . . . . Stibium sulfuratum nigrum  
 Schwertelwurzel . . . . . Rhizoma Iridis  
 Sebum ovillum . . . . . Sebum ovile  
 Secalis cornuti extractum P. I. Extractum Secalis cornuti  
 „ „ „ fluidum P. I. „ Secalis cornuti fluidum  
 Sebatiſal . . . . . Acidum boricum  
 Seemoos . . . . . Carrageen  
**Seidlihpulver** . . . . . Pulvis aerophorus laxans  
 Seife, grüne, auch schwarze . . . . . Sapo kalinus venalis  
 Seifenſaſam . . . . . Linimentum saponato-camphoratum  
 „ geist . . . . . Spiritus saponatus

Seifenrinde . . . . . Cortex Quillajae  
 „ wurzel, rote . . . . . Radix Saponariae  
**Seignetteſalz** . . . . . Tartarus natronatus  
 Semen Amygdali . . . . . Amygdalae  
 „ Anisi, auch A. vulgaris . . . . . Fructus Anisi  
 „ Cardamomi, auch C. minoris . . . . . Cardamomi  
 „ Carvi . . . . . „ Carvi  
 „ Cinae . . . . . Flores Cinae  
 „ contra vermes . . . . . Flores Cinae  
 „ Foeniculi . . . . . Fructus Foeniculi  
 „ Foeni graeci . . . . . Semen Foenugraeci  
 „ Lycopodii . . . . . Lycopodium  
 „ Nucistae . . . . . Semen Myristicae  
 „ Papaveris album . . . . . Papaveris  
 „ sanctum, auch santonium . . . . . Flores Cinae  
 „ Sinapis nigrae, auch Sinapeos . . . . . Semen Sinapis  
 „ Trigonellae . . . . . „ Foenugraeci  
 Senegalgummi . . . . . Gummi arabicum  
 Senfgeist . . . . . Spiritus Sinapis  
 Senf, grüner . . . . . Semen „  
 „ öl, ätherisches . . . . . Oleum „  
 „ pflaster . . . . . Charta sinapisata  
 „ ſame . . . . . Semen Sinapis  
 „ „ , schwarzer . . . . . „  
 „ „ , weißer . . . . . „ Erucae  
 Sennaauß, zusammengeſetzter Infusum Sennae compositum  
 Sennesblätterlatwerge, auch -muß Electuarium Sennae  
 Sevum . . . . . Sebum  
 Silberfäsig . . . . . Liquor Plumbi subacetici  
 „ glätte . . . . . Lithargyrum  
 Silber, löſliches . . . . . Argentum colloidalenitricum  
 „ nitrat, geſchmolzenes . . . . . „ nitricum  
 „ oxyd, ſalpeterſaures . . . . . „ „  
 „ ſalpeterſaures . . . . . „ „  
 „ ſchaum . . . . . „  
 Sirup, einfacher . . . . . Sirupus simplex  
 „ weißer . . . . . „ „  
 Sirupus albus . . . . . „ „  
 „ Aurantii Corticis . . . . . Aurantii  
 „ Cerasorum . . . . . Cerasi  
 „ Corfleum . . . . . Aurantii  
 „ Corticum Aurantium . . . . . Aurantii  
 „ domesticus . . . . . „ Rhamni catharticae  
 „ ferratus . . . . . „ Ferri oxydati  
 „ Glycyrrhizae . . . . . „ Liquiritiae  
 „ jodeti ferrosi P. I. . . . . „ Ferri jodati  
 „ mannatus . . . . . „ Mannae  
 „ Menthae . . . . . „ Menthae piperitae  
 „ Sacchari . . . . . „ simplex  
 „ Spinae cervinae . . . . . „ Rhamni catharticae  
 Soda depurata . . . . . Natrium carbonicum tartarisata  
 Soda, getrocknete . . . . . Natrium carbonicum siccatum  
 „ löſung, kauftische . . . . . Liquor Natri caustici  
 Solutio Ammoniaci . . . . . Ammonii caustici  
 „ Calcis . . . . . Aqua Calcariae  
 „ Chlori . . . . . „ chlorata  
 „ Fowleri, auch arsenicalis ober mineralis F. . . . . Liquor Kali arsenicosi  
 „ Guttaperchae . . . . . Traumaticinum  
 Spanische Fliege, immerwährende Emplastrum Cantharidum perpetuum  
 Spanische Fliegenpflaster . . . . . Emplastrum Cantharidum  
 Spanischer Pfeffer . . . . . Fructus Capsici  
**Späthſalbe** . . . . . Unguentum Cantharidum pro usu veterinario  
 Species ad cataplasma . . . . . Species emollientes  
 „ ad decoctum lignorum . . . . . „ Lignorum  
 „ ad infusum pectorale, auch Althaeae compositae . . . . . „ pectorales  
 „ cephalicae . . . . . „ aromaticae  
 „ Guajaci compositae . . . . . „ Lignorum  
 „ laxantes St. Germain . . . . . „ laxantes  
 „ laxativae . . . . . „ laxantes  
 „ pro cucupha . . . . . „ aromaticae  
 „ purgativae . . . . . „ laxantes  
 „ purificantes, auch sudorificae . . . . . „ Lignorum

<b>Speckstein</b> . . . . .	<b>Talcum</b>
<b>Sperma Ceti</b> . . . . .	<b>Cetaceum</b>
<b>Epide</b> . . . . .	Flores Lavendulae
<b>Epide glanz, pomeranzenfarbiger</b>	Stibium sulfuratum aurantiacum
" roher . . . . .	" nigrum
" schwefel, grauer . . . . .	" "
" weinfein . . . . .	Tartarus stibiatus
<b>Spiritus Aetheris</b> . . . . .	Spiritus aethereus
" ferratus, auch Ferri chlorati aethereus . . . . .	Tinctura Ferri chlorati aetherea
" Carmelitorum . . . . .	" Melissa compositus
" Menthae piperitae anglicus . . . . .	" Menthae piperitae saponato-camphoratus
" nervinus camphoratus . . . . .	" "
" Nitri . . . . .	Acidum nitricum
" " dulcis . . . . .	Spiritus Aetheris nitrosi
" " fumans . . . . .	Acidum nitricum fumans
" nitrico-aethereus, auch nitroso-aethereus . . . . .	Spiritus Aetheris nitrosi
" rubefaciens . . . . .	Spiritus Sinapis
" Salis Ammoniaci anisatus . . . . .	Liquor Ammonii anisatus
" " causticus . . . . .	" Ammonii caustici
" Saponis sulfurico-aethereus . . . . .	Spiritus saponatus aethereus
" Terebinthinae . . . . .	Oleum Terebinthinae
" theriacalis . . . . .	Spiritus Angelicae compositus
" Vinl . . . . .	" dilutus
" " rectificatus . . . . .	" "
" " rectificatissimus . . . . .	" "
<b>Epirothsäure, auch Epirsäure</b>	Acidum salicylicum
<b>Epibubenessig</b> . . . . .	Acetum aromaticum
<b>Stahltröpfchen, apfelsaure</b>	Tinctura Ferri pomati
" schwarz	" "
<b>Stärkezucker</b> . . . . .	Saccharum amylaceum
<b>Steinbölentampfer</b> . . . . .	Naphthalinum
" salz, gereinigtes . . . . .	Natrium chloratum
<b>Stibio-Kali tartaricum</b> . . . . .	Tartarus stibiatus
<b>Stibium persulfuratum</b> . . . . .	Stibium sulfuratum aurantiacum
<b>Stiefmütterchen</b> . . . . .	Flores Violae tricoloris
<b>Stigmata Croci</b> . . . . .	Herba " "
<b>Stinkasant</b> . . . . .	Crocus " "
<b>Stodum (Stoughton)</b> . . . . .	Asa foetida
" schlebertran . . . . .	Tinctura amara
" rosen . . . . .	Oleum Jecoris Aselli
<b>Storax</b> . . . . .	Flores Malvae arboreae
" balsam, auch flüssiger Storax	Styrax
<b>Streupulver</b> . . . . .	Styrax crudus
<b>Strophanthi tinctura P. I.</b> . . . . .	Lycopodium
<b>Strychni Extractum P. I.</b> . . . . .	Tinctura Strophanthi
" semen P. I. . . . .	Extractum Strychni
" tinctura P. I. . . . .	Semen Strychni
<b>Strychnium f. Strychninum</b>	Tinctura "
<b>Strychnosamen</b> . . . . .	Semen "
" extrakt, auch weingelbtes	Extractum "
<b>Sturmhuttnollen</b> . . . . .	Extractum Aconiti
" tintur . . . . .	Tinctura "
<b>Styrax liquidus</b> . . . . .	Tubera Aconiti
<b>Sublimat, äsenbes</b> . . . . .	Tinctura "
" bichloratum	" "
<b>Sublimatum corrosivum</b> . . . . .	" bichloratum
<b>Succus Aloes inspissatus</b> . . . . .	Aloe
" catechu . . . . .	Catechu
" Glycyrrhizae crudus . . . . .	Succus Liquiritiae
<b>Sulfauratum Antimonii</b> . . . . .	Stibium sulfuratum aurantiacum
<b>Sulfur auratum</b> . . . . .	" sulfuratum aurantiacum
" " Antimonii . . . . .	" "
" " diaphoreticum . . . . .	" "
" lotum . . . . .	Sulfur depuratum
" stibiatum aurantiacum . . . . .	Stibium sulfuratum aurantiacum
<b>Summitates Absinthii</b> . . . . .	Herba Absinthii
<b>Sumpfwort</b> . . . . .	Herba Ledii palustris
<b>Süß, Schweißes</b> . . . . .	Glycerinum
" holz, gelbliches, auch ruffisches	Radix Liquiritiae
" " wurzel . . . . .	" "

<b>Süßmanböl</b> . . . . .	Oleum Amygdalarum
<b>Syrupi</b> . . . . .	Syrupi
<b>Zabaï, indischer oder indianischer</b>	Herba Lobeliae
<b>Talcum venetum</b> . . . . .	Talcum
<b>Zalg</b> . . . . .	Sebum ovile
" feïn, gepulverter . . . . .	Talcum
<b>Zamarinben</b> . . . . .	Pulpa Tamarindorum cruda
" gereinigte . . . . .	" " depurata
<b>Zamarinbl präparati</b> . . . . .	" "
<b>Zammenzapfenöl</b> . . . . .	Oleum Terebinthinae
<b>Zammenbleifalbe</b> . . . . .	Unguentum Plumbi tannici
<b>Tartarus antimoniatus, auch emeticus</b> . . . . .	Tartarus stibiatus
" tartarisatus . . . . .	Kalium tartaricum
" vitriolatus depuratus . . . . .	" sulfuricum
<b>Zausenbgülentraut</b> . . . . .	Herba Centaurii
<b>Zeer</b> . . . . .	Pix liquida
<b>Terebinthina communis</b> . . . . .	Terebinthina
<b>Zerpen tin, bider</b> . . . . .	" "
" geist . . . . .	Oleum Terebinthinae
" gemeiner . . . . .	Terebinthina
" pflaster . . . . .	" "
" spiritus . . . . .	Oleum Terebinthinae
" weiser . . . . .	Terebinthinae
<b>Terra argillacea alba</b> . . . . .	Bolus alba
" Catechu . . . . .	Catechu
" foliata Tartari cristallisata	Natrium aceticum
" japonica . . . . .	Catechu
<b>Tetramethylthioninchlorid</b> . . . . .	Methylenum caeruleum
<b>Zeußelsbred</b> . . . . .	Asa foetida
" Haue . . . . .	Rhizoma Filicis
<b>Zhein</b> . . . . .	Coffeinum
<b>Theobromino-Natrium cum Natrio salicylico</b> . . . . .	Theobromino-natrium salicylicum
<b>Theobrominum natrio-salicylicum</b> . . . . .	" "
<b>Zheriat</b> . . . . .	Electuarium theriacale
" geist . . . . .	Spiritus Angelicae compositus
<b>Zhymanampfer</b> . . . . .	Thymolum
<b>Zhyman, wiber</b> . . . . .	Herba Seryylli
<b>Tinctura Aconiti tuberis</b> . . . . .	Tinctura Aconiti
" Arnicae florum . . . . .	" Arnicae
" Aurantii Corticis . . . . .	" Aurantii
" Camphorae . . . . .	Spiritus camphoratus
" Capsici annul . . . . .	Tinctura Capsici
" Chinae simplex . . . . .	" Chinae
" Cinnamomi composita . . . . .	" aromatica
" Colchici Seminis . . . . .	" Colchici
" Ferri murati aetherea . . . . .	" Ferri chlorati aetherea
" Gentianae composita . . . . .	" amara
" Hellebori albi . . . . .	" Veratri
" Malatis ferri . . . . .	" Ferri pomati
" Martis pomata . . . . .	" "
" Meconii . . . . .	" Opii simplex
" " benzolca . . . . .	" " benzolca
" " crocata . . . . .	" " crocata
" Nuclis vomicae . . . . .	" Strychni
" Opii . . . . .	" Opii simplex
" " camphorata . . . . .	" " benzolca
" Piperis hispanici . . . . .	" Capsici
" Pomorum ferrata . . . . .	" Ferri pomati
" Ratanhae . . . . .	" Ratanhae
" regia . . . . .	" aromatica
" Rhei . . . . .	" Rhei aquosa
" " Darelii . . . . .	" " vinosa
" roborans . . . . .	" Chinae composita
" Saponis . . . . .	Spiritus saponatus
" Seminis Colchici . . . . .	Tinctura Colchici
" thebalca . . . . .	" Opii simplex
" tonico-nervina Bestuscheffii . . . . .	" Ferri chlorati aetherea
" Veratri albi . . . . .	" Veratri
<b>Zinfa, gereinigter</b> . . . . .	Borax
<b>Zinttur, schwedische</b> . . . . .	Tinctura Aloes composita
<b>Zollfirzgentraut, auch Zolltraut</b>	Folia Belladonnae
" wurzel . . . . .	Radix "
<b>Zonerbe, essigsaure, gelöste</b>	Liquor Aluminiumi acetici
" essigweinisaure, gelöste . . . . .	" " aceticotartarici
" schwefelisaure . . . . .	Aluminium sulfuricum



Zonerlösung, essigsaure . . . . .	Liquor Aluminii acetic
Zitronenmethan . . . . .	Bromofonium
Trichloraldehydhydrat . . . . .	Chloralum hydratum
Zitronenmethan . . . . .	Chloroform
Trochisci f. Pastilli	
" contra vermes . . . . .	Pastilli Santonini
Tropfen, Hoffmannsche . . . . .	Spiritus aethereus
" Schwedische . . . . .	Tinctura Aloes composita
Umgebannt . . . . .	Unguentum
" blaues . . . . .	" Hydrargyricinerum mite
Umschlägkräuter . . . . .	Species emollientes
Unband . . . . .	Unguentum
Unguentum acre . . . . .	" Cantharidum
" acre pro uso veterinario . . . . .	" " pro uso veterinario
" ad decubitum . . . . .	" Plumbi tannici
" " fonticulos . . . . .	" Cantharidum
" Adipis lanae . . . . .	Lanolinum
" album . . . . .	Cerussae
" " camphoratum . . . . .	" camphoratum
" " simplex . . . . .	" "
" Cetacei, auch Cetacei rosatum . . . . .	" "
" de Nihilo . . . . .	" leniens
" diachylon Hebrae . . . . .	Unguentum diachylon
" digestivum . . . . .	" Terebinthinae
" emollens . . . . .	" leniens
" Hebrae . . . . .	" diachylon
" Hydrargyri amidato-bichlorati . . . . .	" Hydrargyri album
" irritans . . . . .	" Cantharidum
" Kali hydrojodici . . . . .	" Kali jodati
" mercuriale album . . . . .	" Hydrargyri album
" " cinereum . . . . .	" Hydrargyri cinereum
" neapolitanum . . . . .	" Hydrargyri cinereum
" nervinum . . . . .	" Rosmarini compositum
" nutritum . . . . .	" Plumbi
" Plumbi hydrocarbonici, auch P. subcarbonici . . . . .	" Cerussae
" plumbicum . . . . .	" Plumbi
" plumbotannicum . . . . .	" " tannici
" Praecipitati albi . . . . .	" Hydrargyri album
" refrigerans . . . . .	" leniens
" resinae . . . . .	" basilicum
" Rosmarini compositum . . . . .	" Rosmarini compositum
" saturninum . . . . .	" Plumbi
" simplex . . . . .	" cereum
" stibiatum, auch U. Stibio-Kali tartarici . . . . .	" Tartari stibiat
" Terebinthinae resinosa . . . . .	" basilicum
Unverfaltpflaster . . . . .	Emplastrum fuscum camphoratum
Unschlitt . . . . .	Sebum ovile
Urea diäthylmalonylica . . . . .	Acidum diaethylbarbituricum
" phenyläthylmalonylica . . . . .	" phenyläthylbarbituricum
Vaselina alba . . . . .	Vaselinum album
" flava . . . . .	" flavum
Weidenkraut . . . . .	Herba Viola tricoloris
" wurzel, Florentiner . . . . .	Rhizoma Iridis
Weißtupfpflaster . . . . .	Emplastrum Cantharidum ordinarium
Vinum amarum, auch Aurantium compositum . . . . .	Elixir Aurantii compositum
" Opii compositum, auch paeoniorum . . . . .	Tinctura Opii crocata
" pepticum . . . . .	Vinum Pepsini
" Rhei . . . . .	Tinctura Rhei vinosa
Stolonenwurzel . . . . .	Rhizoma Iridis
Stäzeralciger . . . . .	Elixir Aurantii compositum
Stirol, blaues, auch äppricher . . . . .	Cuprum sulfuricum crudum
" grüner . . . . .	Ferrum " "

Stirolöl . . . . .	Acidum sulfuricum crudum
" weißer, reiner . . . . .	Zincum sulfuricum
" äppricher . . . . .	Cuprum sulfuricum crudum
Vitriolum caeruleum . . . . .	Cuprum
" " camphoratum . . . . .	" aluminatum "
" Cupri . . . . .	" sulfuricum "
" Martis . . . . .	Ferrum " "
" " purum . . . . .	" " purum
" viride . . . . .	" " "
" Zinci purum . . . . .	Zincum " "
Wacholderbeerenöl . . . . .	Oleum Juniperi
" holz . . . . .	Lignum
" saft . . . . .	Succus " inspissatus
Waldnachtschattenblätter . . . . .	Folia Belladonnae
Walratzsalbe . . . . .	Unguentum leniens
Wasserglas . . . . .	Liquor Natrli siliceol
" fleck . . . . .	Folia Trifolii fibrini
" " extrakt . . . . .	Extractum Trifolii fibrini
" krautwurzel, kanabische . . . . .	Rhizoma Hydrastis
" " extrakt . . . . .	Extractum " fluidum
" stoffperoxyd . . . . .	Wasserstoffsperoxyd
Weinbranntwein . . . . .	Spiritus e Vino
" essig . . . . .	Acetum
" stein, tartarifizierter . . . . .	Kalium tartaricum
" " salz . . . . .	" carbonicum
" " säure . . . . .	Acidum tartaricum
Wiener Tränkschen . . . . .	Infusum Sennae compositum
Wiesenfummel . . . . .	Fructus Carvi
Wintergreenöl, künstliches . . . . .	Methylum salicylicum
Wismutnitrat, präzipitirtes . . . . .	Bismutum subnitricum
" oxyd, basisch salzsaures, auch salzsaures . . . . .	" subsalicylicum
" oxyd, basisch salpetersaures, auch salpetersaures . . . . .	" subnitricum
" subnitrat, auch Wismutoxyd . . . . .	" "
Wohlfurchelblüten . . . . .	Flores Arnicae
Wohlfuchstumme . . . . .	Flores Arnicae
" mildgummi . . . . .	Euphorbium
Wollblumen . . . . .	Flores Verbasci
" salz, Glauberz . . . . .	Natrium sulfuricum
Wundstein . . . . .	Cuprum aluminatum
Wurfelsalpeter . . . . .	Natrium nitricum
Wurmfarnextrakt . . . . .	Extractum Filicis
" farnwurzel . . . . .	Rhizoma Filicis
" farnen . . . . .	Flores Cinae
" farnenöl . . . . .	Oleum Chenopodii anthelmintici
Wurzel, Florentiner . . . . .	Rhizoma Iridis
Zahnplaster . . . . .	Emplastrum Cantharidum perpetuum
Zederatöl . . . . .	Oleum Citri
Zedroessenz . . . . .	" "
" öl . . . . .	" "
Zeltchen . . . . .	Pastilli
Zieratfalte . . . . .	Unguentum Plumbi
Zimtstasie . . . . .	Cortex Cinnamomi Casiae
" wasser, weingeistiges . . . . .	Aqua Cinnamomi
Zincum muriaticum . . . . .	Zincum chloratum
" oxydatum venale . . . . .	" oxydatum crudum
" " via humida paratum . . . . .	" "
Zineol . . . . .	Eucalyptolum
Zinnsblumen . . . . .	Zincum oxydatum crudum
" butter . . . . .	" chloratum
" oxyd, essigsaures . . . . .	" aceticum
" " schwefelsaures . . . . .	" sulfuricum
" vitriol, reiner . . . . .	" "
" weiß . . . . .	" oxydatum crudum
Zinnober . . . . .	Hydrargyrum sulfuratum rubrum
Zitronenmelissenblätter . . . . .	Folia Melissa
" salz . . . . .	Acidum citricum
Zitronenfarnen . . . . .	Flores Cinae
Zottenblumenblätter . . . . .	Folia Trifolii fibrini
Zugpflaster . . . . .	Emplastrum Cantharidum perpetuum
" " braunes . . . . .	" fuscum
" " zusammengefestetes . . . . .	" Lithargyri compositum

## Nachträge zum 1. Bande.

### Agar-Agar (Bd. I, S. 210).

Zu der vom Arzneibuche vorgeschriebenen Identitätsprüfung mit Jodlösung ist zu bemerken, daß der Ausfall dieser Reaktion weitgehend von den äußeren Umständen abhängig ist. Die Färbungen, die beobachtet werden können, sind verschieden, je nach den herrschenden Konzentrationen-, sowie Temperaturverhältnissen, sie sind aber auch von der Zeit abhängig, die zwischen der Herstellung des Agarschleims und dem Jodzusatze verstreicht. Dabei ist zu beachten, daß Agarschleim, der infolge zu langen Stehens die Farbreaktion nicht mehr gibt, durch erneutes Aufkochen und folgendes rasches Abkühlen wieder zur Farbreaktion fähig gemacht werden kann. Rosenthaler, der diese Verhältnisse untersucht hat (Pharm. Ztg. 1928), schlägt folgende Ausführungsform der Farbreaktion mit Jod vor:

„Man erhitze in einem 100 ccm-Kölbchen 0,1 g zerschnittenes Agar mit 50 ccm Wasser und lasse 5 Minuten sieden. 10 ccm dieses Schleimes kühle man rasch (innerhalb höchstens 3 Minuten) auf 15° ab, lasse auf einmal 1 ccm  $\frac{1}{20}$ -Normal-Jodlösung hinzulaufen und schüttele sofort um: Es tritt eine blauviolette Färbung auf. Den Rest des Schleims kühle man ebenfalls auf 15° ab. Versetzt man dann nach einer Stunde oder später 10 ccm des Schleims mit 1 ccm  $\frac{1}{20}$ -Normal-Jodlösung, so darf keine blaue Färbung eintreten (fremde Stärke).“

### Balsamum peruvianum (Bd. I, S. 300).

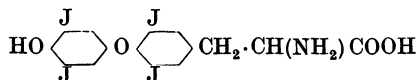
Wie Peyer in dem Jahresbericht für 1927 der Firma Caesar & Loretz in Halle berichtet, kann die Storch-Morawskische Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nicht als einwandfrei betrachtet werden. Nach dem Ausfall dieser Reaktion bei einer Reihe von Balsamen hätten diese als verfälscht bezeichnet werden müssen, obwohl sonst Grund vorhanden war, sie nach dem Ausfall sämtlicher anderer Proben als echt und unverfälscht anzusehen.

### Bulbus Scillae (Bd. I, S. 341).

Über die wirksame Substanz der Meerzwiebel berichtet A. Stoll (Schweiz. med. Wochenschr. 1927, Nr. 49), daß es sich um ein Glykosidgemisch handle. Es ist ihm gelungen, dieses Gemisch in einen einheitlichen, schwer löslichen, gut kristallisierenden Anteil, das Scillaren A und einen leichter löslichen, das Scillaren B, zu zerlegen, das bisher noch nicht kristallisiert erhalten werden konnte und auch nicht einheitlich sein dürfte. Scillaren A hat die Bruttoformel  $C_{38}H_{53}O_{13}$ . Es zerfällt bei der Hydrolyse sehr leicht. Schon Wasser von 70—80° bewirkt die Spaltung, bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien zerfällt das Glykosid bereits in der Kälte. Das entstehende Aglykon, das Scillaridin A,  $C_{24}H_{30}O_3$ , ist physiologisch fast unwirksam. Außer dem Aglykon bilden sich über ein noch unbekanntes Disaccharid noch je 1 Mol. Rhamnose und Glykose. Aus diesen Feststellungen wird es auch erklärlich, warum schon bei der Trocknung der Bulbus Scillae, wenn sie nicht ganz vorsichtig vorgenommen wird, die Hauptmenge der wirksamen Stoffe zerstört wird. Aus dem Scillaren B genannten Glykosidanteil konnte bei der etwas schwerer durchzuführenden Hydrolyse ein Aglykon  $C_{35}H_{48}O_3$ , das Scillaridin B, erhalten werden, die Zuckerkomponente ist noch nicht identifiziert. Bezüglich der pharmakologischen Wirksamkeit übertrifft das Scillaren B, von dem 1 mg 1600 Froschdosen entspricht, das Scillaren A, das je mg 1000 Froschdosen entfaltet. Die Scillaglykoside sind also viel heftigere Herzgifte als die Digitalisglykoside, von denen das stärkste, das Digitoxin, einen Froschdosenwert von 270 je mg Substanz aufweist, während des g-Strophanthin mit 2000 Froschdosen je mg an der Spitze steht.

### Glandulae Thyroideae siccatae (Bd. I, S. 734).

Die Untersuchungen über das von Kendall isolierte und als wirksamer Inhaltstoff der Schilddrüsen angesehene Thyroxin haben zur Klärung seiner Konstitution geführt. Barger und Harington gelang es, die Synthese des Thyroxins, das sie als den Dijodoxyphenyläther des Dijodthyrosins erkannten, durchzuführen und damit seine Konstitution als  $\beta$ -[3,5-Dijod-4-(3', 5'-Dijod-4'-Oxyphenyl)-phenyl]- $\alpha$ -Aminopropionsäure der Formel



sicherzustellen.

## Abkürzungen

der Bezeichnungen von Fachblättern, die im Texte des Kommentars erwähnt worden sind.

Ann.	Liebigs Annalen der Chemie.
Ap. Ztg.	Apotheker-Zeitung.
Arch. exper. Path. u. Pharm.	Naunyn-Schmiedebergs Archiv der experimentellen Pathologie und Pharmakologie.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmazie.
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Ber. Dtsch. Pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft.
Biochem. Zeitschr.	Biochemische Zeitschrift.
Ch. Z.	Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung.
J. f. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
Jour. Am. Pharm. Ass.	Journal of the American Pharmaceutical Association.
Med. Kl.	Medizinische Klinik.
Pharm. act. Helv.	Pharmaceutica acta Helvetiae (Beilage der Schweizer. Apothekerzeitung).
Pharm. Post	Pharmazeutische Post und Pharmazeutische Monatshefte.
Pharm. Z. H.	Pharmazeutische Zentralhalle.
Pharm. Ztg.	Pharmazeutische Zeitung.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.

## Zusammenstellung von Gesetzen,

gesetzlichen Bestimmungen und internationalen Vereinbarungen, die im Texte dieses Kommentars erwähnt worden sind.

**Arzneibuch**, Bekanntmachung betr. das Deutsche — 6. Ausgabe 1.

—, Einführungsbestimmungen bei Inkrafttreten der 6. Ausgabe 2.

—, Übergangsbestimmungen beim Inkrafttreten der 6. Ausgabe 2.

—, Verordnungen der Länder betr. Einführung der 6. Ausgabe 2 bis 9.

**Arzneimittel, starkwirkende.** Übereinkommen, internationales (erstes) betr. die einheitliche Gestaltung der Vorschriften über stark wirkende Arzneimittel 15 ff.

— Übereinkommen, internationales (zweites) betr. die einheitliche Gestaltung usw. 20.

**Essigsäure**, Verordnung betr. den Verkehr mit — 79.

**Fingerhutblätter**, Bekanntmachung betr. — als Arzneimittel 648.

—, Preuß. Min. Erlaß betr. — 648.

—, Vorschriften über die amtliche Prüfung der — 645.

**Hammeltalg** siehe Schweineschmalz.

**Nomenklatur** (s. a. Arzneimittel, starkwirkende).

Botaniker-Kongreß, internationaler, Beschluß betr. Schreibweise der Pflanzenbezeichnungen 23.

**Salvarsanpräparate.**

Schutz- und Heilmittel, Vorschriften über — — —, die einer staatlichen Prüfung unterliegen II 414.

Salvarsanpräparate, Anhaltische Min.-Bekanntmachung betr. Aufbewahrung der — II 411.

—, Preuß. Min.-Erlaß betr. Aufbewahrung der — II 410.

—, sächsische Bekanntmachung betr. Aufbewahrung der — II 410.

Salvarsan, Vorschriften über die staatliche Prüfung des —s II 415.

Neosalvarsan, Vorschriften über die staatliche Prüfung des —s II 419.

Silbersalvarsan, Vorschriften über die staatliche Prüfung des —s II 421.

Neosilbersalvarsan, Vorschriften über die staatliche Prüfung des —s II 424.

Salvarsannatrium, Vorschriften über die staatliche Prüfung des —s II 427.

Sulfoxylsalvarsan, Vorschriften über die staatliche Prüfung des —s II 430.

**Schweineschmalz** (und Hammeltalg).

Anweisung zur Untersuchung von Fetten und Käse 180.

Gesetz, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau 180.

—, betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzstoffen 180.

Min.-Erlaß über den Nachweis von Rindertalg in Schweineschmalz 180.

Verfügungen betr. Untersuchung von ausländischem Fleisch 180.

**Süßstoff-gesetz** 514.

—, Verordnung über den Verkehr mit — 515.

**Warenzeichen.**

Gesetz zum Schutze der Warenbezeichnungen 13, 14, 15.

**Wein und Weinbrand.**

Weingesetz II 668.

Wein, Anweisung zur chemischen Untersuchung des —es II 705, 706.

Weingesetz, Ausführungsbestimmungen zum — II 519, 673.

—, Bekanntmachung des Reichsmin. des Innern über den Vollzug II 704.

Wein, Vorschriften über die Mitwirkung der Zollbehörden bei der Untersuchung von — usw. II 687.

Weinzollordnung II 687.

## Druckfehlerberichtigungen.

Bd. I, S. 4. Bei Württemberg ist nachzutragen, daß die Extrakte, falls sie nicht selbst hergestellt werden, aus einer andern Apotheke bezogen werden können, nicht müssen, wie sich aus II 3 auf S. 2 ergeben würde.

Bd. I, S. 326 Zeile 8 muß es „Barytwasser“ statt „Ammoniak“ heißen. In Zeile 9 ist die Klammer „(Salmiaknebel)“ zu streichen.

Bd. I, S. 381 Zeile 1 muß es „Katechin“, nicht „Katechins“ heißen.

Bd. I, S. 413, Zeile 13 von unten muß es „0,5 g Chloramin“, nicht „5 g Chloramin“ heißen.

# Sachverzeichnis.

Bearbeitet von Dr. Richard Brieger-Berlin.

Die Seitenzahlen ohne Bandangabe gelten für den ersten Band, die fettgedruckten Seitenzahlen für die Hauptbezeichnungen der Arzneibuchartikel.

ae = ä = a, oe = ö = o, ue = ü = u.

C siehe auch unter K bzw. Z.

Bei der Benutzung des Sachverzeichnisses ist zu beachten, daß die einzelnen Stichworte der Nomenklatur des angezogenen Zitates entsprechen, und daß von Verweisungen im allgemeinen abgesehen worden ist, da durch sie ein Register erfahrungsgemäß an Übersichtlichkeit einbüßt und da bei den Benutzern die verschiedenen Bezeichnungen für einen Stoff im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden können. Es empfiehlt sich also, wenn man z. B. über  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nachzulesen wünscht, sowohl unter „Natrium carbonicum“, als unter „Natriumkarbonat“, wie auch schließlich unter „Natrium, kohlensaures“, unter „Soda“ und endlich unter „Ammoniaksoda“ nachzuschlagen.

- |  |                                 |  |
|--|---------------------------------|--|
| Abführender Tee II 508.  | Acetum, pyrolignosum crudum 70. | Acidum, lacticum 119.                    |
| Abgabe starkwirkender Arzneimittel auf Rezepte ausländischer Ärzte 20. | — — rectificatum 73.            | — mercurisalicilicum 795.                |
| Abies alba II 220, 577.  | — radiatum 75.                  | — mimotannicum 161.                      |
| — balsamea II 577.   | — Sabadillae 74.                | — morintannicum 161.                     |
| — sibirica II 220.   | — Saturni II 56.                | — muriaticum 113.                        |
| Abietinsäure 449, II 577, 578.   | — Scillae 342.                  | — dilutum 119.                           |
| — — -anhydrid 449.   | Achroodextrin 505, II 403.      | — nitri 126.                             |
| Abkochungen 502.   | Acidum aceticum 75.             | — nitricum 125.                          |
| Abraumsalze, Staßfurter 339.   | — — concentratum 75.            | — — crudum 131.                          |
| Absinthiin 755.  | — — dilutum 81.                 | — — fumans 132.                          |
| Absinthin 553.   | — acetylosalicilicum 82.        | — — purum 125.                           |
| Absinthol 755.   | — agaricinicum 12, 84.          | — nitroso-nitricum 132.                  |
| Absüßbottich 251.  | — arsenicosum 85, II 293.       | — oleinicum II 16, 35.                   |
| Acacia angico 749.   | — azotique 126.                 | — phenicum II 267.                       |
| — catechu 379.   | — benzoicum 90.                 | — phenyläethylbarbituricum 11, 133.      |
| — catechunoides 379.   | — — sublimatum 90.              | — phenylechinolincarbonicum 11, 136.     |
| — dealbata 749.  | — boracicum 93.                 | — — s. a. Atophan.                       |
| — decurrens 749.   | — boricum 93.                   | — phenylicum II 267.                     |
| — Gummi 747.   | — carbolicum II 267.            | — phosphoricum 140.                      |
| — gummifera 748.   | — — cristallisatum II 267.      | — — ex Ossibus 140.                      |
| — homalophylla 749.  | — — liquefactum II 273.         | — pinitannicum 161.                      |
| — horrida 747, 749.  | — chlorhydricum 113.            | — pyrogallicum II 310.                   |
| — mollissima 749.  | — chromicum 96.                 | — quercitannicum 161.                    |
| — nilotica 161.  | — chrysophanicum 420.           | — salicylicum 144.                       |
| — pycnantha 749.   | — citricum 98, II 445, 446.     | — scytodepicum 160.                      |
| — senegal 747, II 98.  | — coccotannicum 161.            | — scytodepsicum 160.                     |
| — stenocarpa 747, 748.   | — diaethylbarbituricum 103.     | — spiricum 144.                          |
| — suma 379.  | — filicitannicum 161.           | — sulfuricum 150.                        |
| — verec 747.   | — Formicarum 108.               | — — crudum 157.                          |
| Açafras 495.   | — formicicum 108.               | — — dilutum 159.                         |
| Acanthopeltis japonica 211.  | — fumant d'Allemagne 158.       | — — fumans 158.                          |
| Acetanilidum 59.   | — — de Saxe 158.                | — — Nordhusianum 158.                    |
| Acetonum 11, 61.   | — gallicum 111.                 | — — purum 150.                           |
| Acetum 64, II 445, 446.  | — gallotannicum 160.            | — tannicum 160, 730.                     |
| — concentratum 81.   | — hydrochloricum 113.           | — — levissimum 162.                      |
| — crudum 64.   | — — crudum 118.                 | — tartaricum 166, II 367, 368, 445, 446. |
| — glaciale 75.   | — — dilutum 119.                | — thymicum II 588.                       |
| — Plumbi II 56.  | — — fumans 118.                 |  |
|  | — hydrocyanicum dilutum 17      |  |

- Acidum trichloroaceticum 173.  
 Acitrin 137.  
 Ackerprozeß II 53.  
 Acocanthera Oubaia II 534.  
 Aconitum Napellus L. 16.  
 Acorus calamus II 182, 359.  
 Adalin II, 175.  
 Adeps benzoatus 176, 319.  
 — Lanae anhydricus 176, II 2.  
 — — cum Aqua II 2.  
 — suillus 24, 178.  
 Adler-Vitriol 501.  
 Adrenalin II 560.  
 Adrenalon II 562.  
 Adsorption 37.  
 Afrikanische Nelken 608.  
 Agar-Agar 210, II 864.  
 Agaricinum 84.  
 Agaricus albus 84.  
 — ruber 85.  
 Agarikusharz II 357.  
 Agarizinsäure 84.  
 Agarythrin 85.  
 Agathis australis 502.  
 Agglutinine II 487.  
 Agmatin II 457, 458.  
 Aegopodium podagraria 706.  
 Agrumenöle II 173.  
 Ailanthus glandulosa 635, 675.  
 Airol 323.  
 Ajowanöl II 224, 589.  
 Akarna 756.  
 Akonitsäure 101.  
 Akorin II 362.  
 Akrolein 110, 267, 741, 742,  
 II 149, 170, 402.  
 $\alpha$ -Akrosazon II 402.  
 $\alpha$ -Akrose 688, II 402.  
 $\alpha$ -Akrosone II 402.  
 Aktivierungsmittel für Kohle  
 373.  
 Aktivin 413.  
 Alabaster 360.  
 Alanin 120.  
 Alaun 221, 498, 503, 504, II  
 20, 276.  
 —, entwässert 224.  
 —, gebrannt 224.  
 —-geist 222.  
 —, konzentrierter 226.  
 —, kubischer 223.  
 —-kuchen 226.  
 —, neutraler 223.  
 —, römischer 221, 223.  
 —-schiefer 221, 603.  
 —-stein 221.  
 —-stifte 292.  
 —, unverträgliche Mischungen  
 223.  
 Alban 751.  
 Albargin 212.  
 —-flecken, Entfernung 212.  
 Albaspidin 565, II 366.  
 Albedo II 259.  
 Album Ceti 392.  
 — Graecum 358.  
 Albumin 533.  
 Albumose 279.  
 — -freies Tuberkulin II 641.  
 — -silber 278.  
 — -silberflecken, Entfernung  
 280.  
 Alkali volatile II 25.  
 — — salis ammoniaci II 26.  
 Alcohol absolutus 213.  
 Aldehyd 809.  
 Aldehyde 63, 419.  
 Aldehydharz II 515.  
 Aldehyd in Essigsäure 81.  
 Aleppoföhre II 219.  
 Aleppogallen 162, 729.  
 Algaroth II 573.  
 Alicante-Mandeln 241.  
 Alkali, mineralisches II 117.  
 —, vegetabilisches II 117.  
 Alkaloidbestimmungen 57, 58.  
 Alkogel 269.  
 Alkohol s. a. Weingeist.  
 — 809, II 175, 509.  
 —, absoluter 213, II 605, 772.  
 — 96 Volumprozent II 772.  
 — 90 — II 772.  
 — 70 — II 772.  
 Alkoholate II 515.  
 Alkoholometer II 515.  
 Alkohol-stärken 19.  
 —-zahl 55, II 592.  
 Alkosol 269.  
 Allgemeine Bestimmungen 25.  
 — fachtechnische Erläuterun-  
 gen 25.  
 Alliaria officinalis II 215.  
 Allium Macleani II 639.  
 Allophansäureester 104.  
 Allo-Yohimboasäure II 760,  
 761.  
 Allylalkohol 71, 110, II 215.  
 Allylamin II 216.  
 —-sulfat II 216.  
 Allylbrenzkatechinmethylen-  
 äther II 660.  
 Allylbromid 739, II 215.  
 Allylisothiozyanat II 214.  
 Allyljodid II 215.  
 Allylmonothiokarbaminsäure-  
 äthylester II 216.  
 Allylmonothiourethan II 216.  
 Allyl-oxythiokarbaminsäure-  
 äthylester II 530.  
 p-Allylphenolmethyläther II  
 181.  
 Allylschwefelharnstoff II 216.  
 Allylschwefelsäure II 215.  
 Allylsenföl 394, II 474, 477,  
 529.  
 — synthetisches II 214.  
 Allylsulfoharnstoff II 216.  
 Allylsulfokarbamid II 216.  
 Allylthioharnstoff II 216, 478.  
 Allylzyanid II 216.  
 Alnus glutinosa 474.  
 — nigra baccifera 471.
- Aloe 215, 554, II 295, 595, 596.  
 — africana 216.  
 — arborescens 216.  
 — Barberae 217.  
 — -blatt, Querschnitt 216.  
 — chinensis 218.  
 — -Emodin 219, 473, 554.  
 — -extrakt 554, 569.  
 — —, wässriges 216.  
 — ferox 215, 217.  
 —, glänzende 217.  
 — -harz 554, II 357.  
 — hepatica 217.  
 — -holz 216.  
 — lucida 217.  
 — Marlothii 217.  
 —, matte 215, 217.  
 —, ostafrikanische 217.  
 —, ostindische 218.  
 — Perryi 217.  
 — -pillen, eisenhaltige II 295.  
 — plicatilis 216.  
 — spicata 216.  
 — striatula 218.  
 — succotrina 216, 217.  
 —, südafrikanische 217.  
 — -tinktur II 295, 595.  
 — —, zusammengesetzte II  
 596.  
 — vera 216.  
 — vulgaris 216.  
 —, westindische 218.  
 Aloin 217, 218, 219, 221, 554.  
 Aloresinotannol-Parakumar-  
 säureester 219.  
 Alpinia cardamomum 700.  
 — galanga II 370.  
 — officinarum II 367.  
 Alpinin II 370.  
 Alsol II 24.  
 Althaea narbonnensis II 314.  
 — officinalis 628, II 312.  
 — rosea II 314.  
 — silvestris 659.  
 — vulgaris 658.  
 Althaein II 314.  
 Alt-Tuberkulin II 641.  
 Aludeln 773.  
 Alum cakes 226.  
 Alumen 221.  
 — concentratum 223.  
 — cubicum 223.  
 — cupricum 498.  
 — de rocca 221.  
 — kalicum 221.  
 — plumosum 223.  
 — ustum 224.  
 Aluminalaun 226.  
 Aluminium acetico-tartaricum  
 II 24, 25.  
 — -azetat, basisches II 19, 21.  
 — — -lösung II 19, 23.  
 — —, neutrales II 21.  
 — -azetotartrat II 24.  
 — — -lösung II 23.  
 — -hydroxyd II 20.

- Aluminium-Kaliumsilikat 261.  
 — -silikat 334, 335.  
 — -sulfat 225, II 19, 21.  
 — —, wasserfreies 226.  
 — sulfuricum 225.  
 Alun de roche 221.  
 Alunit 226, 227.  
 Alyn 227, 228.  
 — hydrochloricum 227.  
 — hydrochlorid 227.  
 — -lösungen, sterile, Herstellung 228.  
 — -nitrat 228.  
 — nitricum 228.  
 Amalgame 774.  
 Amalinsäure 435, II 588.  
 Amandalarii 241.  
 Amboina-Nelken 608.  
 Ambra alba 392.  
 Ambratinktur II 89.  
 Ameisen 108.  
 Ameisensäure 71, 108, 408, 606, 686, 721, II 78, 156, 159, 207, 221, 337, 400, 504, 523, 526.  
 — Äthylester II 526.  
 —, Darstellung nach Berthelot 109.  
 — -ester 109.  
 — glyzerinester 109.  
 — in Essigsäure 79.  
 — -nitril 109.  
 —, Prüfung auf Essigsäure 111.  
 —, Synthese 108.  
 —, wasserfreie 110.  
 Ameisenspirit 111, II 526.  
 Amerikanische Nelken 609.  
 Amiant 223, II 66.  
 Amidoantipyrin 508.  
 Amidoäthylglyoxalin II 458.  
 Amidoazobenzol II 256.  
 p-Amidobenzoessäureäthylester II 145.  
 Amidodimethylanilin II 84.  
 p-Amidodimethylanilin II 84.  
 Amidoessigsäure 91.  
 p-Amidophenetol II 264.  
 Amidophenol II 1.  
 p-Amidophenylarsensäure II 109.  
 Amidopropionsäure 120.  
 Amino-azetoveratron II 241.  
 — -azotoluol-azo- $\beta$ -Naphthol II 256.  
 p-Aminobenzoessäure II 145.  
 — äthylester 253.  
 — -chloräthylester II 145.  
 p-Aminobenzoyl-diäthylamino-äthanol-chlorhydrat II 144.  
 — — — — -nitrat II 147.  
 p-Aminodimethylanilin II 661.  
 Ammoniacum 229, 521, 727, II 357.  
 — electum 229.  
 — in amygdalis 229.  
 — — granis 229.  
 — — lacrimis 229.  
 Ammoniacum in massis 230.  
 — — placentis 230.  
 —, Lump- 230.  
 Ammoniak 769, II 25, 118, 276.  
 — -alaun 222.  
 — -flüssigkeit 331, 396, 406, 518, 793, II 14, 15, 17, 25, 40, 227, 333, 501, 505, 528, 551, 650, 773.  
 — —, anisöhlhaltige II 25.  
 — -gewinnung nach Haber-Bosch II 27.  
 — -gummi 229, 530.  
 — —, afrikanisches 229.  
 — -salze 71.  
 — -soda II 53.  
 — — -prozeß II 118.  
 — — — nach Solvay II 111, 117.  
 — -wasser 239, II 27.  
 Ammonium-bikarbonat 235ff., II 118.  
 — -bitartrat 171.  
 — -bromat 233.  
 — bromatum 232.  
 — -bromid 232, II 505.  
 — carbonicum 235, II 445, 446.  
 — — pyroleosum 235.  
 — chloratum 238.  
 — — cristallisatum 239.  
 — — sublimatum 239.  
 — -chlorid 238, II 26, 41, 773.  
 — — in Ammoniumbromid 234.  
 — — -lösung II 773.  
 — -glyzyrrhizinat II 501.  
 — -hydroxyd II 28.  
 — -karbaminat 235ff., II 30.  
 — -karbonat 235, 819, II 26, 27, 30, 773.  
 — — -lösung II 773.  
 — —, neutrales 236.  
 — -Magnesium-Phosphat 140, 143.  
 — -molybdat II 773.  
 — — -lösung II 773.  
 — -Natriumphosphat II 133.  
 — -nitrat II 26, 773,  
 — -nitrit II 26.  
 — -oxalat, neutrales II 774.  
 — — -lösung II 774.  
 —,  $\alpha$ -oxypropionsaures 122.  
 — -persulfat II 311.  
 — -phosphormolybdat 143.  
 — -rhodanid 775.  
 — — -lösung  $\frac{1}{10}$ -Normal-II 807.  
 — -sulfat II 27.  
 — -tartrat, neutrales 172.  
 — —, saures 172.  
 — -thiosulfat 238.  
 — -zinkchlorid II 764.  
 — -ziträt 359.  
 — -zyanid 259.  
 Ammoresinol 230.  
 Amomis 700.  
 Amomum 700.  
 — cardamomum 704.  
 — melegueta 704.  
 — subulatum 704.  
 — verum 704.  
 — xanthioides 704.  
 Amradgummi 749.  
 Amygdalae II 383.  
 — dulces 240.  
 Amygdalin 310, 312, II 498.  
 Amygdalus communis 241.  
 Amylalkohol II 203, 206, 514, 631, 774, 826.  
 —, tertiärer 242ff.  
 Amylalkohole 243.  
 Amylamin II 159.  
 Amylase 586.  
 Amylen 243.  
 — -hydrat 242.  
 Amylenum hydratum 242.  
 Amylium nitrosum 244.  
 Amylkapseln 370.  
 Amylnitrit 244.  
 Amylodextrin 505.  
 Amylodextrine II 403.  
 Amylogen 505.  
 Amylschwefelsäure 197, 243.  
 Amylum Oryzae 247.  
 — Tritici 248.  
 Amylverbindungen, gechlorte 418.  
 Amyrilen II 154.  
 Anabinsin II 755.  
 Anacamptis pyramidalis II 637.  
 Anacardium occidentale 749.  
 Analysator 33ff.  
 Anaesthesin 253.  
 Andira araroba 420.  
 Andromeda Leschenaulti 145.  
 Anethol 518, 693, 718, II 25, 173, 180, 200.  
 Anethum foeniculum 715.  
 Angelica archangelica II 315.  
 — -krautöl II 179.  
 — levisticum II 330.  
 — officinalis II 315.  
 — -öl II 178, 525.  
 — -samenöl II 179.  
 — -säure 71, 666, II 316, 331, 474, 666.  
 — -spiritus, zusammengesetzter II 525.  
 — -wurzel II 314.  
 — — -öl II 178, 179.  
 Angelino amargoso 420.  
 Angelizin II 316.  
 Angioneurosin II 143.  
 Angosturabalsam 293.  
 Anguillula aceti 68.  
 Anguseh 281.  
 — i Lari 282.  
 Anhydrit 151, 308, 360, II 122.  
 Anhydro-ekgonin 424, 426.  
 — -hydroxymerkurisalzylsäure 795.

- Anhydro-sulfamin-benzoesäure II 395.  
 Anilin 59, 129, 311, 417, II 275.  
 —, arsensaures II 109.  
 —, salzsaures II 256.  
 —-wasser-Gentianaviolett-lösung II 832.  
 Anis 503, 504, 690, II 179, 508, 509.  
 — -aldehyd II 181, 200.  
 — -keton II 181, 200.  
 Anisol 431, II 180, 269.  
 Anis-öl 518, II 25, 179, 616.  
 — -säure II 181, 200.  
 Anlagen zum D. A. B. 6 s. d. Sonderverzeichnis auf S. II 771.  
 Anogeissus latifolia 749.  
 Anserus-Traganth II 627.  
 Anthemis arvensis 612.  
 — cotula 612.  
 — tinctoria 606.  
 Antherenus muscorum 369.  
 Anthoxanthin 626.  
 Anthoxanthum odoratum 90.  
 Anthrachinondisulfosäure 510.  
 Anthrachinone 669.  
 Anthrachinon -  $\beta$  - monosulfosäure II 61.  
 Anthranilsäuremethylester II 173, 192.  
 Anthrarobin 422.  
 Anthrophore 291.  
 Antichlor II 141, 142.  
 Antidotum Arsenici 89.  
 Antifebrin 59, II 276.  
 Antiformin II 831.  
 Antikörper II 487, 488.  
 —, antitoxische II 488.  
 —, komplementbindende II 488.  
 Antillen-Guano 140.  
 — -Nelken 609.  
 Antimon 775, II 533.  
 — -chlorid 783.  
 — -glanz II 533.  
 — -Kaliumtartrat II 574.  
 — -oxychlorid II 573.  
 — -oxyd II 531, 532, 533.  
 — —, antimonsaures II 532.  
 — -pentasulfid II 530, 532.  
 — -säure 775, II 533.  
 — -sulfat II 533.  
 — -sulfid II 533.  
 —, -schwarzes 783.  
 — -trichlorid II 533.  
 — -trioxyd II 572.  
 — -trisulfid II 531, 533, 572.  
 — —, rotes II 532.  
 Antimonyl-Kalium-tartrat 172, II 574.  
 — —, weinsaures 171, II 574.  
 Antipyrin 508, II 274, 278.  
 Antitoxine II 487.  
 Antiweinsäure 169.  
 Antophylli 608, 609.  
 Apatit 140.  
 Äpfel 652.  
 Äpfel-extrakt, eisenhaltiges 562, II 606.  
 — -säure 541, 563, 695, 721, II 305, 498, 512, 536, 607.  
 Apfelsinenschalenextrakt II 261.  
 Aphis chinensis 161.  
 Apicra 216.  
 Apis mellifica 388, II 77.  
 Apoatropin 285, 287, 289, 290 II 451.  
 — -goldchlorid 289.  
 Apochinin 403.  
 Apokodein 431.  
 Apomorphin 431, II 89, 93.  
 — bei Arsenvergiftung 89.  
 — -dimethyläther 256.  
 — -hydrochlorid 254.  
 — -lösungen, haltbare 258.  
 Apomorphinum hydrochloricum 254.  
 Apophyllensäure 486.  
 Apothekenbetriebsordnung, preußische, Änderungen bezügl. Einführung des D. A. B. 6 2.  
 — thüringische, Änderungen bezügl. Einführung des D. A. B. 6 4.  
 Apozynazeen 383.  
 Aprikosenkernöl II 167.  
 Aqua Amygdalae amarae 17.  
 — Amygdalarum amararum 258, 313.  
 — aromaticae 264.  
 — bromata 340.  
 — Calcariae 260.  
 — Calcis 260.  
 — — Rulandi 260.  
 — carbolisata 263.  
 — Carmelitarum II 527.  
 — caustica 113.  
 — cephalica Caroli 265.  
 — Cinnamomi 265.  
 — — Contra pestem 265.  
 — — spirituosa 265.  
 — cordialis Augustanorum 265.  
 — cresolica 261.  
 — destillata 262.  
 — Foeniculi 265.  
 — fortis 131.  
 — Goulardi 264.  
 — Laurocerasi 17, 259.  
 — laxativa viennensis 808.  
 — Melissae 661.  
 — Menthae piperitae 265.  
 — phenolata 17, 263.  
 — Plumbi 264.  
 — Rosae 266.  
 — Rosarum 266.  
 — Saturni 264.  
 Aqueae aromaticae 23, 264.  
 — destillatae 23.  
 Aquilaria agallocha 216.  
 Arabin 747, II 628.  
 — -säure 211, 533, 752.  
 Arabisches Gummi 747, II 98.  
 Arachin 389.  
 — -säure 530, II 16, 152, 154.  
 — — glyzerid II 166, 169.  
 Arachis hypogaea II 152.  
 — -säure II 152.  
 Aragonit 349.  
 Aralia nudicaulis II 348.  
 Arariba 420.  
 Araroba 420.  
 — depurata 421.  
 Ararobinöl 421.  
 Araucaria brasiliana 502.  
 Arbutin 683, 684.  
 Arbutus unedo 683, 685.  
 uva ursi 683.  
 Arcanum duplicatum 848.  
 Archangelica officinalis II 178, 314.  
 — sativa II 315.  
 Arctostaphylos alpina 683, 684.  
 — officinalis 683.  
 — uva ursi 682.  
 Areca catechu II 460.  
 Arecolinum hydrobromicum 266.  
 Arekaidin 266, II 463.  
 Arekain 266, II 463.  
 Areka-nuß II 460.  
 — -nüsse 266.  
 — -palme 380.  
 — -samen II 460.  
 Arekolin II 460, 463.  
 — -hydrobromid 266.  
 Argentum colloidal 268.  
 — foliatum 273.  
 — hydragogum Boylii 275.  
 — nitricum 274.  
 — — cum Kalio nitrico 277.  
 — — fusum 274.  
 — — mitigatum 277.  
 — proteincum 278.  
 Argilla 334.  
 Aricin 460.  
 Aristol II 589.  
 Aristolochia serpentaria II 351, 373.  
 Arnica angustifolia 607.  
 — Chamissonis 607.  
 — foliosa 607.  
 — medicinalis 607.  
 — montana 497, 604, 606, II 355.  
 Arnika-blüten 604, II 596.  
 — -tinktur II 596.  
 Arnizin 606.  
 Aromatische Tinktur II 36, 500, 597, 758.  
 — Wasser 264.  
 Arpophyllum spicatum II 639.  
 Arrhenal II 127.  
 Arsanilsäure II 109, 412.  
 Arsazetin II 108.  
 Arsen II 281.



- Arsenas sodii 17.  
 Arsenhexoxyd 86.  
 Arseniate 87.  
 Arsenicum album 85, 86.  
 — — totum 87.  
 — sublimatum 81.  
 Arsenige Säure 85, 417, II 51, 295.  
 — —, Verfälschungen 87.  
 Arsenik 86, II 51.  
 — -blumen 86.  
 — -esser 89.  
 — -pillen II 295.  
 — -vergiftung 89.  
 —, weißer 85.  
 Arsenikon 86.  
 Arsenkies 86.  
 Arsenobenzol II 412.  
 p-Arsenophenyl - dimethylamino - pyrazolonmethylen-sulfoxylsaures Natrium II 410.  
 Arsen-säure 536, II 52.  
 — -trioxyd 85.  
 — —, amorphes 87.  
 — —, kristallinisches 87.  
 — -trisulfid II 52.  
 — -vergiftungen 89.  
 — -wasserstoff II 51.  
 Artemisia absinthium 753.  
 — cina 612ff., II 433.  
 — maritima 536, 755.  
 — — var. pauciflora 614.  
 — — var. Stechmanniana 614.  
 — pontica 754, 755.  
 — ramosa 616.  
 — vulgaris 755.  
 Artemisin II 433, 436.  
 Arthomia anastomosans 476.  
 — astroidea 476.  
 — punctiformis 476.  
 Athropyrenia atomaria 476.  
 Artosin 138.  
 Arve II 577.  
 Arzneibuch, Änderungen der Überschriften der einzelnen Artikel 12.  
 —, Befugnis zum Erlaß 1.  
 —, Deutsches, Zeitpunkte des Inkrafttretens der einzelnen Ausgaben 9.  
 —, Einführungsbestimmungen bei Erlaß (s. a. Einführungsbestimmungen) 2ff.  
 —, Einführungs- und Übergangsbestimmungen s. a. Einführungsbestimmungen.  
 —, in Fortfall gekommene Artikel 11.  
 —, Klassifikation der allgemeinen und Einzelartikel 12.  
 —, neu aufgenommene Artikel 11.  
 —, Übergangsbestimmungen beim Erlaß 1.  
 —, Umfang 12.  
 Arzneiliche Papiere 394.
- Arzneimittel mit wortgeschützter Bezeichnung und Ersatzpräparate 13.  
 —, starkwirkende, Abgabe auf Rezepte ausländischer Ärzte 20.  
 — — in Arzneiweinen 17.  
 — — internationales Übereinkommen betr. einheitliche Gestaltung 15.  
 —, wortgeschützte 13.  
 — — Reichsgerichtsentscheidung betr. Bezeichnung von Standgefäßchen 13, 14.  
 Arzneistäbchen 291.  
 Arzneiweine aus starkwirkenden Arzneimitteln 17.  
 Asa 281.  
 — dulcis 280, 316.  
 — foetida 280, 727, II 357, 660.  
 — — amygdaloides 282.  
 — — in granis 282.  
 — — — lacrimis 282.  
 — — — massis 282.  
 — — petraea 282.  
 Asagraea officinalis II 473.  
 Asant 229, 231, 280.  
 Asaresinotannol 283.  
 Asaron II 182.  
 Asarylaldehyd II 183.  
 Asbest 23, II 66.  
 —, platinierter 154.  
 Ascharit 94.  
 Asellin II 159.  
 — -säure II 159.  
 Askaridol II 187, 188.  
 — -glykol II 188.  
 Asklepiadazeen 383.  
 Asklepiaswurzeln II 329.  
 Asparagin II 314.  
 Aspergillus gallomyces 112.  
 — niger 112.  
 Asperula odorata 90, 99, 380.  
 Asphalt 313, 520.  
 Aspidin 284.  
 Aspidinol 284, II 366.  
 Aspidinolfilicinum oleo solutum 283.  
 Aspidinolfilizin 283, 284, II 366.  
 Aspidinolfilizinöl 283.  
 Aspidium filix mas II 363.  
 Aspirin 82.  
 Asthmakraut 680.  
 Astragalus II 626.  
 — heratensis II 627.  
 — strobiliferus II 627.  
 Astrakanit II 72.  
 Aesylalkohol 381.  
 Äther 192, 444, 446, 564, II 233, 283, 522, 528, 605, 774.  
 — aceticus 201.  
 — bromatus 204.  
 — — aus Phosphortribromid 205.  
 — chloratus 207.
- Äther, einfache 197.  
 —, gemischte 197.  
 — hydrobromicus 204.  
 — hydrochloricus 207.  
 Ätherische Öle II 172.  
 — —, Bestimmung in Drogen 44.  
 — — in Drogen, kryoskopische Bestimmung 45.  
 Äther Petrolei 313.  
 Äther-probierrohr 203.  
 — sulfuricus 192.  
 — -weingeist II 522, 590, 625, 774.  
 Aetherosperma moschatum II 13.  
 Aethiops 774.  
 5-Äthoxy-1,3-dimethylindol II 286.  
 5-Äthoxy-2-karboxyl-1-methylindolelessigsäure II 286.  
 Äthoxyphenylmethylhydrazin II 286.  
 Aethusa cynapium 661.  
 Äthylalkohol II 198, 246, 511ff., 658.  
 — -amin II 537.  
 — -amyläther 197.  
 — -amylketon II 203.  
 — -äther 192.  
 — -azetat 201.  
 — -bromid 204.  
 — -chlorid 207, 410.  
 — — aus Phosphortrichlorid 208.  
 — -dioxyazobenzol II 264.  
 Äthylen 70, 193, II 92, 514, 537.  
 — -bromid 45, 206.  
 — -chlorhydrin II 144.  
 — -chlorid 416.  
 — -milchsäure 120.  
 Äthylformiat II 526.  
 Äthylidenchlorid 410.  
 — -milchsäure 120.  
 Äthylindol II 760.  
 Äthyl-jodid 196.  
 — -merkaptan II 87, 550.  
 — -methyläther 197.  
 — -morphinhydrochlorid 208.  
 — -morphin, Unterscheidung von Kodein 209.  
 — -morphinum hydrochloricum 208.  
 — -nitrat II 523.  
 — -nitrit 246, II 523.  
 — -oxyd 196.  
 — -oxydhydrat 196.  
 — -peroxyd 197.  
 o-Äthylphenolmethyläther 230.  
 Äthylphenyläther II 269.  
 β-Äthylpyridin 400.  
 Äthylschwefelsäure 196, 202, 206, II 514.  
 m-Äthyltoluol 230.  
 Äthyl-trikarballylsäure II 289.  
 — -urethan II 658.

- Äthyl-vanillin II 661.  
 — -cyanid II 524.  
 Athyrium filix femina II 365, 373.  
 Atochinol 137.  
 Atomgewichte 20.  
 Atophan 136.  
 Atophanyl 137.  
 Atoxyl II 109, 411.  
 Atractylis gummifera II 547.  
 Atraktylis 756.  
 Atrolaktinsäure-Tropinester 770.  
 Atropa Belladonna 16, 285, 631, 633, 642, 678.  
 — mandragora II 447.  
 Atropamin 289.  
 Atropasäure 285, 287, II 451.  
 Atropin 424, 633, 635, 679, 770, II 97, 631.  
 — goldchlorid 289.  
 — hydrobromid 771.  
 — sulfat 285.  
 Atropinum sulfuricum 285.  
 Ätzammoniak II 25.  
 Ätzkali 815, 824.  
 — im Kalk 261.  
 Ätzkalk 261, 347, 830.  
 Ätznatron II 53.  
 Ätzstifte 291.  
 Ätzsublimat 776.  
 Aufgüsse 807.  
 Aufschriften auf Gefäßen für Reagenzien 2.  
 — — Standgefäßen usw. 2.  
 Aufschwemmungen 269.  
 Aurantiamarin 695, II 262.  
 — säure II 262.  
 Aurin, roter 758.  
 Aurum oxydatum 495.  
 Ausflockung 269.  
 Austernschalen 349.  
 Australöl 314.  
 Autoklaven 38, 39.  
 Autolyse 559ff.  
 Autooxydationstheorie, Tschirchsche, der Ölsäure II 150.  
 Avellanae graecae 241.  
 Avornin 473.  
 — säure 473.  
 Avornusrinde 471.  
 Axungia Porci 178.  
 Azeta 82.  
 Azetalamin 801.  
 Azetaldehyd 67, 76, 122, 197, 357, 415, 830, II 206, 246, 512, 517, 659.  
 — in Essigsäure 81.  
 — zyanhydrin 312.  
 Azetanilid 59, II 2, 82.  
 —, Nachweis im Harn 61.  
 Azetate 78.  
 Azetatamerkuriguajakolsulfosäure 843.  
 Azetessigester II 274.  
 Azeteugenol II 186.  
 Azetisoeugenol II 660.  
 Azetjodanilid 61.  
 Azetogen 65.  
 Azeton 55, 56, 61, 71, 214, 337, 416, 809, II 107, 516, 590, 592, 598, 775.  
 — -dikarbonestersäure 425.  
 — -dikarbonsäure 101, 102, 425.  
 — -ersatz 64.  
 — in Essigsäure 80.  
 — -nachweis nach Legal 215.  
 — -Natriumbisulfid 62.  
 — öle 62.  
 — phenylhydrazon 63.  
 — zyanhydrin 63.  
 Azetophenon 138, II 60, 62.  
 Azetoveratron II 241.  
 Azetoxim 63.  
 Azetphenetidin II 264.  
 Azetsalizylsäure 82.  
 Azetvanillin II 660.  
 Azetylarsanilsäure II 109.  
 Azetylchlorid 59, 82, 506, 507.  
 Azetylcholin II 457, 458.  
 Azetyl-Dimethyloxäthylamin II 91.  
 Azetylen 70, II 514.  
 — -essigsäure 76, II 299.  
 Azetyleneugenol II 185, 186.  
 Azetylierungskölbchen 37.  
 Azetylin 87.  
 Azetyl-Methoxyphenanthren II 91.  
 β-Azetyl-Propionsäure II 460.  
 Azetylsalizylsäure 82, 150.  
 Azetyltannin II 567.  
 Azobenzoesäure II 145.  
 p-Azobenzoesäurediäthylaminoäthanolester II 145.  
 Azofrancillo de Mexiko 495.  
 Azulen 611, 612, 728, 755.  
 Bablah-Hülsen 161.  
 Baccae Cubebae 710.  
 — Juniperi 718.  
 — Lauri 721.  
 Bacilli 291.  
 Bacillus acidi laevolactici 121.  
 — bulgaricus 123.  
 — Delbrücki 123.  
 — lactis acidi 123.  
 Backpulver 237.  
 Bacterium aceticum 67.  
 Badeschwamm 813.  
 Bahia-Kautschuk 383.  
 Bahiapulver 420.  
 Balanites Roxburghii 709.  
 Baldrian II 352, 509, 624, 625.  
 —, japanischer II 354, 624.  
 — öl II 224, 525, II 354.  
 — säure 71, II 173, 316, 351.  
 — tinktur II 624.  
 — —, ätherische II 625.  
 Balsamemulsionen 535.  
 Balsamo de cascara 301.  
 — — Concolito 305.  
 — — contrapique 301.  
 — — panal 301.  
 — — trapo 301.  
 — del Peru 302.  
 — negro 301.  
 Balsamum americanum resinosum 305.  
 — Copaivae 292, II 293.  
 — indicum nigrum 300.  
 — Mentholi compositum 299.  
 — peruvianum 300, II 864.  
 — toltanum 304.  
 — Vitae Hoffmanni II 88.  
 Banjani 316.  
 Bankesia abyssinica 617.  
 Banksia serrata 381.  
 Barbados Aloe 218, 219.  
 Barbaloin 219, 554.  
 Barbitursäurederivate, Schmelzpunkte 135.  
 Bärentraubenblätter 682.  
 Barilla-Soda II 117.  
 Barium-azetat II 21.  
 — chlorat 306.  
 — -chlorid 306, II 775.  
 — -hydroxyd II 311, 775.  
 — -karbonat 307, 590.  
 — -nitrat II 775.  
 — — lösung II 775.  
 — -perkarbonat 804.  
 — -peroxyd 803, II 70.  
 — -sulfat 308.  
 — -sulfid 308, 309.  
 — sulfuratum 309.  
 — sulfuricum 308.  
 — superoxyd 803, II 311, 769.  
 — -tartrat 171.  
 Bärlapp-samen II 63.  
 — -sporen II 63, 292.  
 Barometerstand 50.  
 Baroskammer 363.  
 Barsalsche Stifte 277.  
 Baryt 307, 308.  
 — -wasser 564, II 775.  
 Baryum s. Barium.  
 Basilikumöl II 578.  
 Basisches Wismutgallat 326.  
 — Wismutkarbonat 325.  
 — Wismutnitrat 328.  
 — Wismutsalizylat 331.  
 Bassorin 229, II 628.  
 Bastard-Kardamomen 704.  
 Baumöl II 165.  
 Baumwolle 444.  
 —, gereinigte 743.  
 Baumwollsamensöl II 150, 152, 171.  
 — in Schweineschmalz 190.  
 Bauxit 222, 226.  
 Bayöl II 186.  
 Bdelium 749.  
 Behensäure II 168, 477.  
 — — glyzerid II 169.

- Bekanntmachung betr. das  
 D. A. B. 6 1.  
 — — Fingerhutblätter als Arz-  
 neimittel 648.  
 — en betr. Aufbewahrung von  
 Salvarsanpräparaten in Apo-  
 theken II 410, 411.  
 Belladonna-Alkaloide 634.  
 — -extrakt 555.  
 — lutea 286.  
 Belladonnin 289, 290, 635, II  
 451.  
 Bellatropin 289.  
 Bellostopillen 772.  
 Benguellagummi 748.  
 Benjui 316.  
 Benzalchlorid 90, 310.  
 Benzaldehyd 90, 91, 92, 136,  
 303, 310, 535, II 190.  
 — -bisulfittkalkium 770.  
 — -cyanhydrin 258, 259, 310,  
 311, II 498.  
 Benzidin 418, II 776, 829.  
 Benzin 313 ff.  
 Benzinum Petrolei 313, II 664.  
 Benzoate 92.  
 Benzoe 90, 316, 521, II 267,  
 598, 660.  
 — amygdaloides 317.  
 — -blumen 90.  
 — -harz 90, 316.  
 — in lacrimis seu granis 317.  
 — — massis 317.  
 — -säure 90, 112, 305, 310,  
 316, 317, 318, 427, II 110,  
 412, 504, 616, 630, 631.  
 — — -äthylester 227, 228.  
 — — -benzylester 302, 305.  
 — — , chlorfreie 91.  
 — — -ester II 176.  
 — — -methylester 425, II 186.  
 — — -Peruresitannolester  
 302.  
 o-Benzoesäuresulfimid 412,  
 512.  
 — — -natrium II 395.  
 Benzoessäure, synthetische 90 ff.  
 —, zimtsäurehaltige 91.  
 Benzoe-schmalz 176, II 647, 657.  
 — -tinktur II 598.  
 —, zimtsäurehaltige 316 ff.  
 Benzol 70, 71, II 268, 318, 776.  
 Benzoldisulfosäure II 357.  
 Benzolsulfonsäureäthylester  
 209.  
 Benzolsulfosäure II 268.  
 — -methylester 430.  
 Benzolum cristallisatum II 776.  
 Benzoresinol 318.  
 Benzoresinolsäure 318.  
 Benzotrichlorid 90.  
 Benzoyl-amidoessigsäure 91.  
 — -äthyl-tetramethyl-diamino-  
 isopropanol-hydrochlorid  
 227.  
 — — — — -nitrat 228.  
 Benzoyl-chlorid 227.  
 — -ekgonin 423, 424.  
 — -eugenol II 186.  
 — -glykose 91.  
 N-Benzoylcolchid 440.  
 N-Benzoylcolchizinsäureanhy-  
 drid 440.  
 Benzoyl-kotarnin 486.  
 — -methylekgonin 424.  
 — -pseudotropin 423.  
 N-Benzoyltrimethylcolchizin-  
 säure 440.  
 Benzoylvanillin II 661.  
 Benzui 316.  
 Benzyl-alkohol 92, 310, II 185,  
 213.  
 — -benzoat 302, II 176, 204,  
 213.  
 — -chlorid 310.  
 — -dihydroberberin 801.  
 — -karbinol 266.  
 Berbergummi 748.  
 Berberin 801, II 319, 370, 372.  
 Berberis vulgaris 478.  
 Bergamottöl II 178.  
 Berlinerblau 786.  
 Bernstein 521.  
 — -säure 168, 563, 635, 736,  
 II 512.  
 — — -ester II 176.  
 Beruhigender Tee II 509.  
 Besenkiefer II 576.  
 Betachinin 460.  
 Betain 616, II 457.  
 Betanaphthol II 173.  
 Betelnuß 266/7, II 460.  
 Betonica officinalis II 355.  
 Betula lenta 145.  
 — pubescens II 297.  
 — verucosa II 297.  
 Bewegung, Brownsche 271.  
 Bialsche Lösung II 825.  
 Biberklee 681.  
 Bibernell-tinktur II 619.  
 — -wurzel II 337, II 619.  
 Bichromat 829.  
 Biebricher Scharlachrot II 256.  
 Bienenhonig, Ameisensäurege-  
 halt 108.  
 — — s. a. Honig.  
 — -wachs 387.  
 Bierhefe 558 ff.  
 —, obergärige 585.  
 —, untergärige 585.  
 Bierkahn 68.  
 Digitaligenin 641.  
 Digitalin 640, 641.  
 Digitalinum cristallisatum 641.  
 Biloptin 138.  
 Bilsenkraut II 447.  
 — -blätter 566, 651, II 227.  
 — -extrakt 566.  
 — -öl II 227.  
 Birken-holztee II 298.  
 — -rinde II 86.  
 — -tee II 297, 649.  
 Birotation II 404.  
 Bisabolen II 173, 192, 220.  
 Bisabol-Myrrhe II 100.  
 Bismutit 325.  
 Bismutum 321.  
 — bitannicum 319.  
 — nitricum 320.  
 — oxyjodogallicum 323.  
 — subcarbonicum 325.  
 — subgallicum 326.  
 — subnitricum 328.  
 — subsalicylicum 331.  
 — tribromphenylicum 333.  
 Bittere Tinktur II 596.  
 Bitter-erde II 65.  
 — -holz II 8.  
 — -klee 571, 680, II 509.  
 — — -extrakt 517, 571.  
 Bittermandelöl 310.  
 — —, ätherisches 312.  
 — —, blausäurefreies 310.  
 — —, künstliches 310.  
 Bittermandelwasser 258, II 498.  
 Bitter-salz II 72.  
 — -wasser II 72.  
 Biuret 104.  
 — -reaktion 279, 732.  
 Blanc fixe 153, 308.  
 Blanquette-Soda II 117.  
 Blasen-käfer 367.  
 — -pflaster 524.  
 Blätterraganth II 627.  
 Blatt-gold 273.  
 — -honig II 77.  
 — -silber 273.  
 — -zinn 274.  
 Blandsche Pillen II 296.  
 Blausäure 316, II 173, 498.  
 Blei, ameisensaures 110.  
 — -azetat II 20, 56, 301, 776.  
 — —, basisches 391, II 57.  
 — — -lösung II 776, 828.  
 — —, weingeistige II 776.  
 — -baum II 302.  
 —, benzoesaures 92.  
 — -chlorid II 88.  
 — -dioxid II 88, 769.  
 — -essig 264, II 56, 656, 776.  
 — -glätte 528, II 56, 57, 649.  
 — —, deutsche II 58.  
 — —, englische II 58.  
 — -hydroxyd 391.  
 — -kalk 396.  
 — -kammern 150 ff.  
 — -kammer-prozeß 151 ff.  
 — —, Theorie 153.  
 — -karbonat 391, II 58.  
 — —, basisches 264, 390.  
 — -nitrat II 58, 88.  
 — -nitrit II 58.  
 — -oxyd 520 ff., 528, 791, II 57,  
 162, 301.  
 — —, gelbes II 88.  
 — —, rotes II 87.  
 — -pflaster 524, 526, 527, 528,  
 530, 531, II 649.

- Blei-pflaster-salbe II 649.  
 — -salbe II 656.  
 — —, Hebrasche II 649.  
 — -salze, Unverträglichkeit mit Alaun 223.  
 — -stearinat 530.  
 — -subazetat 264.  
 — -suboxyd 527.  
 — -sulfat II 88, 769.  
 — -superoxyd II 70.  
 — -tannatsalbe II 656.  
 — -tartarat 171.  
 — -wasser 264.  
 — -weiß 390, 526, II 88, 648, 767.  
 — —, deutsches Herstellungsverfahren 391.  
 — —, französisches Herstellungsverfahren 391.  
 — —, holländisches Herstellungsverfahren 391.  
 — — -pflaster 526.  
 — — -salbe II 648.  
 — — —, kampferhaltige II 648.  
 — -zucker II 301.  
 Bletia campanulata II 639.  
 coccinea II 639.  
 Block-Benzoe 317.  
 — -schwefel II 555.  
 Blumea balsamifera 363.  
 — -Kampfer 363.  
 Blütenhonig II 77.  
 Blut-kohle 373.  
 — -laugensalze 598.  
 — -reinigungstee II 509.  
 — -serum II 506.  
 Bockshornsamensamen II 466.  
 Boletus laricis 84.  
 Boli II 292.  
 Bologneser Leuchtstein 307.  
 Bolus alba 334.  
 —, sterilisierter 335.  
 —, weißer 334.  
 Bombay-Aloe 218.  
 Bombeygallen 729.  
 Bombola 362.  
 Bombonnes 144.  
 Borax 94, 335, II 620, 655, 777.  
 — -kalk 94.  
 — -Methylenblaulösung II 831.  
 —, oktaedrischer 336.  
 — -perle 336.  
 —, prismatischer 336.  
 —, venetianischer 336.  
 II 831.  
 Borazit 94, 336.  
 Bor-glyzerin 96.  
 — — -lanolin 96.  
 — -kalk 336.  
 Borneo-kampfer 361, 365.  
 — -kautschuk 384.  
 Borneol 363, 364, 366, II 173, 211, 220, 223.  
 d-Borneol II 203, 207.  
 l-Borneol II 196, 225.  
 l-Borneol-Ameisensäureester II 354.  
 — -Baldriansäureester II 354.  
 — -Buttersäureester II 354.  
 — -Essigsäureester II 354.  
 Bornylazetat 363, 366, II 173, 220.  
 l-Bornylazetat II 220.  
 Bornyl-chlorid 366.  
 — -ester 767.  
 — -isovalerianat 364.  
 Bornyval 364.  
 Borokalzit 94, 336.  
 Boronatrokalzit 94, 336.  
 Bor-salbe 96, II 646.  
 — -säure 93, 336, II 22, 646, 777.  
 — — -anhydrid 94.  
 — — in Schweineschmalz 181.  
 — — in Verbandstoffen 96.  
 — —, Verhalten gegen Kukurkumafarbstoff 95.  
 Borstenhirse 693.  
 Botanybayharz II 267.  
 Botrialit 94.  
 Bougies 291.  
 Bourbonal II 662.  
 Bourbon-Nelken 608.  
 Bovo-Tuberkulin Koch II 641.  
 Brandharze 71.  
 Branntweinmonopolgesetz 80.  
 Brasilholzextrakt II 357.  
 Brassica juncea II 215, 478.  
 — -napus II 168, 478.  
 — -nigra II 215, 474.  
 — -oleracea II 478.  
 — -rapa II 478.  
 Brauereihefe 585.  
 Braun-kalk 76.  
 — -kohlen II 299.  
 — — -teer 313, II 299.  
 — — — -paraffin II 243.  
 — -stein 776, 837, II 777.  
 Brause-magnesia II 68.  
 — -pulver II 307.  
 — —, abführendes II 307.  
 — —, gemischtes II 308.  
 Brayera anthelminthica 617.  
 Brech-nuß 570, II 482, 622.  
 — -nüsse II 536.  
 — -nuß-extrakt 570.  
 — — -tinktur II 622.  
 — -weinstein 171, 572, 657.  
 — — -salbe II 657.  
 — —, saurer II 575.  
 — —, Unverträglichkeit mit Alaun 223.  
 — -wurzel II 309, 323, 607.  
 — — -sirup II 501.  
 — — -tinktur II 501, 607.  
 Brenne 132.  
 Brennereihefe 586.  
 Brennessel 108.  
 Brennöl II 165.  
 Brenzkatechin 71, 161, 381, 746, II 270, 299, 357, 562.  
 Brenzkatechin-monomethyläther 746, 856, II 660.  
 Brenztraubensäure 136, 107, II 511 ff.  
 Brezweinsäure 170, 501.  
 Brochantit 501.  
 Brom 338.  
 Bromalhydrat 337.  
 Brom-ammonium 232.  
 — -äthyl 204.  
 p-Bromazetanilid II 265.  
 Bromdiäthyl-azetylkarbamid 175.  
 — -essigsäure 175.  
 Brom-eisen 821, II 114.  
 — -hydrat 339.  
 Bromierungsflüchtigkeit 443.  
 Bromismus 235.  
 α-Brom-isovalerianylbromid 341.  
 — — -isovalerylharnstoff 340.  
 Bromkalium 820.  
 α-Bromkampfer II 82.  
 Brom-kautschuk 443.  
 — -kohlenstoff 337, 339.  
 Bromo-form 339.  
 — -formium 337.  
 — -morphid II 90.  
 Bromphenol II 357.  
 p-Bromphenylhydrazin II 662.  
 Bromphosphor 205.  
 α-Brompropionsäure 121.  
 Brom-salizylsäure 147.  
 — -stickstoff 233.  
 — -theophyllin II 587.  
 — -tropan 288.  
 — — -methylammoniumbromid 287.  
 Bromum 338.  
 Bromural 340.  
 Brom-wasser 233, 340, 357, II 777.  
 — — -stoff II 215.  
 Broom-Pine II 576.  
 Brownsche Bewegung 271.  
 Brüsseler Übereinkommen 15.  
 Brust-elixier 518.  
 — -pulver II 309.  
 — —, Kurellasches II 309.  
 — -tee II 509.  
 Bruzin 129, 405, 436, 570, II 482, 485, 536, 622, 623.  
 Buchenholz-späne 65 ff.  
 — -teer 489, 853, II 298.  
 — — -kresot II 311.  
 Bufagin II 561.  
 Bufo aqua II 561.  
 Bulbus Scillae 341, II 864.  
 Büretten 42.  
 —, Füllen 43.  
 Burning oil 314.  
 Butadien 386.  
 Butter-säure 71, 124, 740, 752, II 159, 173, 188, 203, 207, 366, 485.  
 — -seife II 18.

- Butyl-aldehyd II 198.  
 — -alkohol 419.  
 — -amin II 159.  
 Butylen 70.  
 n-Butylkarbinol 243.  
 Butyralfilizinsäure II 366.  
 Butyrum Cacao II 153.  
 Buxus sempervirens 478, 683, 885.  
  
**Calcureibabalsam** 302.  
 Cachets 371.  
 Cacho 379.  
 Cachou 379.  
 Cadetsche Flüssigkeit II 127.  
 Cadmia II 767.  
 Cake-Camboge 752.  
 Calcaria carbonica praecipitata 348.  
 — chlorata 344.  
 — muriatica II 31.  
 — oxymuriatica 343.  
 — saccharata 348, II 401.  
 — soluta 260.  
 — sulfurica usta 360.  
 — usta 347.  
 — — e marmoreo 260, 261, 348.  
 Calcitrapa lanuginosa 756.  
 Calcium carbonicum praecipitatum 348.  
 — — — pro usu externo 351.  
 — chloratum II 31.  
 — — fusum erudum II 31.  
 — — siccum II 32.  
 — glycerino-phosphoricum 351.  
 — hypochlorosum 344.  
 — hypophosphorosum 353.  
 — lacticum 355.  
 — phosphoricum 357, II 280.  
 — sulfuricum ustum 360.  
 Calendula officinalis 145, 495, 497, 606.  
 Caliche 837, II 128.  
 Calinüsse II 285.  
 Calisaya-Chinarinde 454.  
 Callicocca ipecacuanha II 324.  
 Calx chlorata 344.  
 — viva 347.  
 Cambogia 751.  
 Camphora 361.  
 — Europae Menthae piperitidis II 80.  
 — monobromata 363.  
 — officinarum 361.  
 — synthetica 365.  
 — trita 364.  
 Camphresinsäure 230.  
 Cantharides 367.  
 Cantharis vesicatoria 368.  
 Caphura 361.  
 Capsicum annuum 695.  
 — fastigiatum 698.  
 — frutescens 698.  
 — longum 676.  
 Capsulae 370.  
 Capsulae amyloaceae 371.  
 — operculatae 371.  
 Caput mortuum 159, 602, II 88.  
 Caracas-Sarsaparille II 348.  
 Carbenia benedicta 756.  
 Carbo animalis 373.  
 — Ligni pulveratus 372.  
 — medicinalis 373.  
 — ossium 373.  
 — Populi 372.  
 — praeparatus 372.  
 — sanguinis 373.  
 — Tiliae 372.  
 — vegetabilis 372.  
 Cardamomum excorticatum 704.  
 — majus 704.  
 — racemosum 704.  
 — verum seu rotundum 704.  
 Carduus benedictus 756.  
 Carpinus betulus 636.  
 Carpodinus 384.  
 Carrageen 376, 733.  
 — -schleim 377.  
 — -Moos 376.  
 Carthamus tinctorius 495, 497, 852.  
 Carum carvi 704, II 183, 339.  
 Caryophylli 607.  
 — aromatici 607.  
 —, Gehalt an ätherischem Öl 46.  
 Caryophyllus aromaticus 608.  
 Caesalpinia coriaria 161.  
 Cascara sagrada 471.  
 Cascarrillos bobos 452.  
 — finos 451.  
 Casia s. a. Cassia.  
 — fistula 463.  
 — fistularis 463.  
 Cassia s. a. Casia.  
 — acutifolia 668 ff.  
 — — var. Bischoffiana 670.  
 — — — obtusifolia 671.  
 — angustifolia 668 ff.  
 — — var.  $\gamma$ -Ehrenbergii 672.  
 — — —  $\alpha$ -genuina 671, 672.  
 — — — Royleana 670.  
 — auriculata 669, 675.  
 — brevipes 672.  
 — fistula 463, 465.  
 — holosericea 672.  
 — lanceolata 670.  
 — lenitiva 670.  
 — — var. acutifolia 670.  
 — lignea 463, 465.  
 — marylandica 672.  
 — obovata 669 ff.  
 — — var. genuina 671.  
 — — — obtusata 671.  
 — pubescens 672.  
 — senna 670.  
 — vera 463, 465.  
 Castillea elastica 383.  
 Castoreum 90.  
 Castoröl II 169.  
 Cataplasma ad decubitus II 656.  
 Cate 379.  
 Catechu 379.  
 — nigrum 379.  
 Causticum lunare 274.  
 — Potentillae 816.  
 Cautschuc 382.  
 Ceara Kautschuk 383.  
 — -Ratianhia II 342.  
 — Scraps 383.  
 Cedrium 70.  
 Celloidin 446.  
 Centaurea benedicta 756.  
 — centaurium 759.  
 Centaurium majus 759.  
 — minus 759.  
 Cephaleis Ipecacuanha 519, II 324.  
 — tomentosa II 328.  
 Cera 520.  
 — alba 386.  
 — flava 387, II 292.  
 Ceramium rubrum 378.  
 Cerata 390.  
 Ceratum nucistae 390.  
 Cereoli 291.  
 Cerussa 390.  
 Cetaceum 392, 520.  
 — saccharatum 393.  
 Cetraria islandica 167, II 3.  
 — — crispa II 4.  
 — — subtubulosa II 4.  
 — nivalis II 5.  
 Ceylon-Kardamomen 700, 703.  
 — -Zimt 462, 464, 503, 517, II 490, 597, 602, 603, 616.  
 — -Zimtöl II 174, 190.  
 — -Zimtpulver II 296.  
 — -Zitronenöl II 196.  
 Chalcantit 501.  
 Chamaeleon-lösung 838.  
 —, mineralisches 837.  
 Chamaesenna 670.  
 Chamomilla officinalis 611.  
 Charbon Belloc 372.  
 Charpie 744.  
 Chartae 394.  
 Charta nitrata 394, 837.  
 — sinapisata 394.  
 Chasmantherin II 319.  
 Chavikol II 173.  
 Chelbanah 727.  
 Chelidonium majus 167.  
 Chelidonsäure II 387.  
 Chenopodium ambrosioides var. anthelminthicum II 187.  
 — hybridum 679.  
 Chilesalpeter 126, 339, 813, 835, II 125, 128.  
 China s. a. Cortex Chinae.  
 — Calisaya 455.  
 — — cum epiderme tecta 455.  
 — — fibrosa 456.  
 — — morada 456.

- China cuprea 400, 459.  
 — -extrakt, weingeistiges 557.  
 — flava dura 456.  
 — -Fluidextrakt 572, 578, II 758.  
 — -gerbsäure 161, 300, 460, 558.  
 Chinaibol II 101.  
 China, Königs- 455, 456.  
 — pitaya 456.  
 — regia 455.  
 — — sine epiderme 456.  
 Chinamidin 400.  
 Chinamin 400, 460.  
 Chinarinde 400, 449, 557, 578, II 600, 602.  
 —, Apothekerrinde 453.  
 —, bedeckte Rinde 454.  
 —, braune 456.  
 —, Drogistenrinde 453.  
 —, Fabrikrinde 453.  
 —, falsche 459.  
 —, gelbe 455.  
 —, graue 456.  
 —, Produktion 453.  
 —, rote 457.  
 —, unbedeckte Rinde 454.  
 Chinarinden-abkochung, Unverträglichkeit mit Alaun 224.  
 —, Alkaloidgehalt 461.  
 —, braune 453, 456.  
 —, falsche 459.  
 —, gelbe 453, 455.  
 —, graue 456.  
 —, rote 453, 457.  
 Chinarot 460.  
 Chinasäure 400, 459, 558, II 267.  
 Chinatinktur II 600.  
 —, zusammengesetzte II 602.  
 China Trugillo 459.  
 Chinawein II 758.  
 Chinesischer Zimt 464.  
 Chinicin 460.  
 Chinidin 400, 460.  
 — -sulfat 405.  
 Chinin 399ff., 449, 460, 557, II 600, 602.  
 — -bisulfat 400.  
 —, gerbsaures 406.  
 — -hydrat 396.  
 — -hydrochlorid 397.  
 —, Konstitutionsformel 403.  
 Chininon 402, 403.  
 Chinin-säure 401.  
 —, saure Salze 404.  
 — -sulfat 396, 399, 406.  
 — -tannat 406.  
 —, übersaure Salze 404.  
 Chininum citricum martiatum 396.  
 — ferro-citricum 101, 396.  
 — hydrochloricum 397, II 293.  
 — muriaticum 397.  
 — sulfuricum 399, II 293.  
 Chininum tannicum 406.  
 Chinizin 400, II 274.  
 Chinolin 137, 400ff., II 537.  
 $\alpha$ -Chinolinkarbonsäure 137, 400.  
 Chinon II 271.  
 Chinotin 460.  
 Chinotoxin 402.  
 Chinova-bitter 460.  
 — -gerbsäure 460.  
 — -rot 460.  
 — -säure 400, 460.  
 — -zucker 460.  
 Chinovin 459, 460.  
 Chinuclidin 402.  
 Chios-Terpentin II 576, 577.  
 Chitenin 403.  
 Chitenol 403.  
 Chlor 339, 340, II 763.  
 —, wirksames 345.  
 Chloral 109, 173, 408ff.  
 — -alkoholat 408ff., II 270.  
 — -ammoniak 409.  
 — -chloroform 415, 419.  
 — -dimenthol II 82.  
 — -formamid 411.  
 — -hydrat 174, 407, II 270, 276, 778.  
 — — -lösung II 778.  
 — —, Verwechslungen bei Rezepten 411.  
 Chloralid 408.  
 Choralismus 411.  
 Chloral-monomenthol II 82.  
 — -cyanhydrat 409.  
 Chloralum formamidatum 409.  
 — hydratum 407.  
 Chloramin 233, 344, 411.  
 — -lösung II 778.  
 Chlorammonium 238, 794.  
 Chloranil 147.  
 Chlorate 827, II 129.  
 Chlor-äthyl 207, II 550.  
 — -äthyl-dimethylamin II 92.  
 — -azetobrenzkatechin II 562.  
 — -benzalchlorid 310.  
 — -benzaldehyd 310.  
 — -bromoform 339.  
 — -dioxyd 828.  
 — — -eisentinktur, ätherische II 605.  
 — -essigsäure 173.  
 — -gewinnung durch Elektrolyse 345.  
 Chloride 827.  
 —, basische 117.  
 Chlor-kalium 849.  
 — -kalk 344, II 32, 778.  
 — —, explosible Mischungen 346.  
 — — -lösungen 346, 778.  
 — — -lösung, halbgesättigte II 827.  
 — -kalzium 307.  
 — -koffein 434.  
 $\gamma$ -Chlorkoffein II 586.  
 Chlor-kohlenoxyd 410, 856, II 658.  
 — -kohlen-säure II 658.  
 — -kohlen-säure-äthylester II 658.  
 — -magnesium II 66.  
 — -natrium II 121.  
 Chlorocodon Whitei II 351.  
 Chloroform 109, 414, II 175, 176, 226, 233, 629, 661, 778, 828.  
 — -Anschütz 419.  
 — -Artemisin II 436.  
 — Pictet 419.  
 Chloroformium 414.  
 — e Chloralo 419.  
 — pro narcosi 414.  
 Chloroform-öl II 226.  
 — -wasser 565.  
 Chlorogensäure II 485.  
 Chlorokodid 431.  
 Chloromorphid 255, II 90.  
 $\beta$ -Chloromorphid 257.  
 Chlorophyllan 721.  
 Chlorpikrin 416.  
 $\beta$ -Chlorpropionylazetal 267.  
 Chlorsalizylsäuren 147.  
 Chlorsäure 828.  
 —, Salze der 827.  
 Chlor-schwefel 385.  
 — -silber 275.  
 — -sulfonsäure II 395.  
 $\gamma$ -Chlortheobromin II 582.  
 Chlortheophyllin 434.  
 $\gamma$ -Chlortheophyllin II 586.  
 Chlor-wasser II 31.  
 — -wasserstoff 113.  
 — -wasserstoffsäure 113.  
 — -zink II 762.  
 — -zinkjod II 763, 764.  
 — -zinkjodlösung II 764, 779.  
 Cholesterin 177, II 159.  
 — -fett 177.  
 Cholin 266, 616, 635, 736, II 327, 362, 457, 463, 468, 477, 535.  
 Chondrin 731.  
 Chondrogen 731.  
 Chondrus canaliculatus 378.  
 — -crispus 376.  
 — -polymorphus 376.  
 Chrom-alau 830.  
 — -chlorid 830.  
 — -eisenstein 830.  
 — -kaliumalau 222.  
 — -leim 732.  
 — -oxyd 97, 830.  
 — -säure 96, II 779.  
 — — -lösung II 779.  
 — —, Abwägen 98.  
 — — -anhydrid 97, 830.  
 — — -element 97.  
 — — -hydrat 97.  
 — -trioxyd 97.  
 Chromyl-bromid 340.  
 — -chlorid 340.

- Chromyl-jodid 340.  
 Chrysanthemum chamomilla 611.  
 — leucanthemum 612.  
 Chrysarobin 420.  
 Chrysotropasäure 635.  
 Chrysophanol 473.  
 Chrysophansäure 420, 421, 473, 569, II 382.  
 — anthron 421.  
 Chrysotoxin II 458.  
 Chuca II 128.  
 Chymase 586.  
 Cicuta virosa II 330.  
 Cina barbarica 616.  
 — indica 616.  
 Cinchamidin 460.  
 Cinchocerotin 459.  
 Cincholoipon 401.  
 — säure 401.  
 Cinchomeronsäure 401, 486, II 240.  
 Cinchona-Arten 450ff.  
 — anglica 455.  
 — boliviana 456.  
 — calisaya 454.  
 — — Ledgeriana 455, 458.  
 — carabayensis 456.  
 —, chahuarguera 456.  
 — colorata 457.  
 — condaminea 456.  
 — — var. pitayensis 456, 458.  
 — conglomerata 456.  
 — cordifolia 456, 458.  
 — glandulifera 456.  
 — hasskarliana 455, 458.  
 — heterophylla 456.  
 — Howardiana 457.  
 — josephiana 455, 458.  
 — lanceolata 457.  
 — lancifolia 452, 456, 458.  
 — Ledgeriana 452.  
 — lutea 456.  
 — Mac Ivoriana 455.  
 — macrocalyx 456.  
 — magnifolia 457.  
 — micrantha 456.  
 — nitida 456.  
 — oblongifolia 457.  
 — officinalis 456, 457, 458.  
 — palton 457.  
 — Pahudiana 458.  
 — Pavoniana 458.  
 — pubescens 455, 456, 457, 458.  
 — — var. pelletieriana 456.  
 — purpurea 456.  
 — scrobiculata 455, 456.  
 — stippea 456.  
 — subcordata 456.  
 — suberosa 456.  
 — succirubra 449ff.  
 — tucajensis 456.  
 — umbellifera 456.  
 — uritinga 456.  
 Cinchona viridiflora 457.  
 Cinchonin 460.  
 Cinchonidin 400, 460.  
 — -sulfat 405.  
 Cinchonin 399ff., 449, 460, 557, II 600, 602.  
 — -säure 137, 400.  
 — -sulfat 405.  
 —, weinsaures 169, 170.  
 Cinchoninon 403.  
 Cinchotin 400, 460.  
 Cinchotoxin 402.  
 Cineres clavellati 825.  
 — — crudi 823.  
 Cinis bufonum 823.  
 Cinnamomum acutum 462.  
 — aromaticum 466.  
 — Burmanni 464.  
 — camphora 361.  
 — cassia 465, 466.  
 — ceylanicum 462, II 189.  
 — culilawan 464.  
 — iners 464.  
 — Loureirii 464.  
 — obtusifolium 464.  
 — pauciflorum 464.  
 — sintoc 464.  
 — tamala 464, 465.  
 Cirsium oleraceum 757.  
 Citromyces glaber 100.  
 — pfefferianus 100.  
 Citrullus colocynthis 707.  
 Citrus aurantium subsp. amara. 694, II 259.  
 — limonum II 262.  
 — medica II 191, 262.  
 Cladonia II 5.  
 Claviceps purpurea II 453.  
 Clitandra 384.  
 Cnicus benedictus 756.  
 Cnizin 757.  
 Coarse myrrha II 100.  
 Cocainum hydrochloricum 17, 422.  
 — nitricum 428.  
 Cocculus palmatus II 317.  
 Coccus ceriferus 389.  
 Cochlearia amoracia II 215.  
 Codeinum phosphoricum 429.  
 Coffeinum 432.  
 — natriuj benzoicum 436.  
 — — salicylicum 437.  
 Cognac II 519.  
 Colchicinum 438.  
 Colchicum autumnale 16, 439, II 464, 639.  
 Colcothar Vitrioli 602.  
 Cold Cream II 655.  
 Coelestin 151.  
 Collemplastra 441.  
 Collemplastrum adhaesivum 442.  
 — Zinci 443.  
 Collinsonia canadensis II 373.  
 Collodium 444.  
 — cantharidatum 446.  
 Collodium duplex 446.  
 — elasticum 448.  
 — flexile 448.  
 — vesicans 446.  
 Colophonium 448.  
 — album 449.  
 — citrinum 449.  
 — fuscum 449.  
 — rubrum 449.  
 Colutea arborescens 675.  
 — cruenta 675.  
 Commiphora abyssinica II 100.  
 — erythraea II 101.  
 — Hildebrandtii II 100.  
 — molmol II 100.  
 — Playfairii II 100.  
 — Schimperii II 100.  
 — serulata II 100.  
 Conchinamin 460.  
 Conchinin 460.  
 Concusconin 460.  
 Condurangin 470.  
 Confectiones 516.  
 Congelo II 128.  
 Conium maculatum 691, 693.  
 Convallamarin 644.  
 Convallaria 99.  
 Convolvulus purga II 633.  
 — scammonia II 636.  
 Conyza squarrosa 642.  
 Copaifera 292ff.  
 — bijuga 293.  
 — confertiflora 293.  
 — cordifolia 293.  
 — coriacea 292ff.  
 — guyanensis 292ff.  
 — Jacquinii 292ff.  
 — Langsdorffii 292ff.  
 — multijuga 293.  
 — nitida 293.  
 — oblongifolia 293.  
 — officinalis 293.  
 — rigida 293.  
 Copei 293.  
 Copernicia cerifera 389.  
 Coriaria mystifolia 675.  
 Cornu Cervi ustum 358.  
 Coronilla emerus 675.  
 Cortex Aurantii Fructus II 259.  
 — Avorni 470.  
 — caryophylloides ruber 464.  
 — Cassiae 466.  
 — Chinae 400, 449.  
 — — calisayae 454ff.  
 — — fibrosae 456.  
 — — moradae 456.  
 — — planus 456.  
 — — flavus seu aurantiacus 455.  
 — — durus 456.  
 — — fuscus 456.  
 — — griseus 456.  
 — — Maracaibo 456.  
 — — novae 460.  
 — — Pitayae 456.  
 — — Portocabello 456.

- Cortex Chinae regius 455.  
 — — — convolutus 455.  
 — — — planus 456.  
 — — — ruber 457.  
 — — — surinamensis 460.  
 — Cinnamomi 462.  
 — — chinensis 466.  
 — — ceylanici 462.  
 — —, Gehalt an ätherischem Öl 46.  
 — Citri Fructus II 262.  
 — Condurango 467.  
 — Frangulae 470.  
 — Granati 474.  
 — Limonis II 262.  
 — Malicorium 475.  
 — Psidii 475.  
 — Quercus 478, II 656.  
 — Quillariae 481.  
 — Rhamni Purshianae 581.  
 Coerulein 611.  
 Coerulignon 855.  
 Coryanthe Yohimbe II 760.  
 Coryanthin II 761.  
 Corylus avellana-Pollen II 64.  
 Coscinium fenestratum II 319.  
 Costa del Balsamo 301.  
 Costra II 128.  
 Cotarnin 802.  
 Cotarninium chloratum 485.  
 Cranium humanum 358.  
 Cremestärke 251.  
 Cremor Tartari II 568.  
 Creosotal 856.  
 Cresolum crudum 488.  
 Creta alba II 649.  
 Crocin 494.  
 Crocetin 495.  
 Crocose 495.  
 Crocus 491.  
 — antimonii 495.  
 — Carthwrightianus 493.  
 — indicus 495.  
 — Martis 495.  
 — metallorum 495, II 572.  
 — orientalis 491.  
 — Orsinii 493.  
 — Salis 495.  
 — sativus 491 ff.  
 — Saturni 495.  
 — speciosus 497.  
 — Thomasii 493.  
 — vernus 497.  
 Crotalaria erythrocarpa 853.  
 Croton philippinense 851.  
 — tiglium II 155.  
 Cuban pine II 218.  
 Cubebae 710.  
 Cubeba officinalis 710.  
 Cucumis colocythis 707.  
 — Hardwickii 709.  
 — trigonus 709.  
 Culilawanrinde 464.  
 Cuminum cyminum 705, 706.  
 Cunila 765.  
 Cupayba 293.  
 Cuprum aluminatum 498.  
 — sulfuricum 499.  
 — — crudum 501.  
 — — purum 499.  
 Curacaloin 219.  
 Curacao-Aloe 218, 219.  
 Curcuma Zedoaria II 388.  
 Curral 135.  
 Currus triumphalis Antimonii 150.  
 Curtidor 459.  
 Cuscamin 460.  
 Cuscamin 460.  
 Cusconidin 460.  
 Cusconin 460.  
 Cuscorinde 460.  
 Cyathium 540, 541.  
 Cymbopogon Nardus II 194.  
 — Winterianus II 194.  
 Cymogen 314.  
 Cynanchum arghel 674.  
 Cynara cardunculus 498.  
 Cynips Gallae tinctoriae 729.  
 — Kollari 729.  
 — Querus 161.  
 — tinctoria 161, 728.  
 Cyripedilum parviflorum II 351.  
 — pubescens II 351, 373.  
 Cystococcus humicola II 5.  
**Dakinsche Lösung** 347, 412.  
 Dammar 442, 443, 501, 520, 524.  
 Dammara australis 502.  
 Dammarharz, amerikanisches 502.  
 —, australisches 502.  
 —, neuseeländisches 502.  
 Dammarolsäure 502.  
 Dammar-Resen 502.  
 Dampf-bad 33.  
 — -kalomel 782, 785.  
 Danforth's oil 314.  
 Daphne mezereum 713.  
 Daphnidium cubeba 713.  
 Datolith 94.  
 Dattel, indische II 305.  
 Datura alba II 447.  
 — arborea II 447.  
 — fastuosa II 447.  
 — metel 677, II 447.  
 — Stramonium 285, 633, 642, 676, II 447.  
 Daturin 285, 679.  
 Deacon-Verfahren 344.  
 Deckelkapseln 370.  
 Decocta 502.  
 Decoctum Althaeae 503.  
 — Condurango 503.  
 — radice Althaeae II 97.  
 — Salep II 99.  
 — Sarsaparillae compositum 503.  
 — Seminis Lini 503.  
 — Zittmanni 504.  
 Dehydromodinanthranolmonomethyläther 421.  
 Dekokte, konzentrierte 503.  
 Dekoktorium 39.  
 Delphinidin 768.  
 Depotheke 585.  
 Dermatol 323, 326.  
 Desinfektion 38.  
 — mit Schwefelsäure 160.  
 Desmotroposantonin II 434.  
 Desoxykodein II 93.  
 Desoxystrychnin II 540.  
 Dessertwein II 667.  
 Destilliertes Wasser 262.  
 Dextrin 23, 250, 555, 566, 750, II 78, 97.  
 Dextrine II 511.  
 Dextrinum 504.  
 Dextrolichenin II 5.  
 Dextrose II 401, 470, 639.  
 $\alpha$ -Dezyl- $\beta$ -Isopropylakrylsäure II 65.  
 Dhauragummi 749.  
 Diacetylmorphinum hydrochloricum 506.  
 Diachylonsalbe II 649.  
 Dial 135.  
 Diallylbarbitursäure 135.  
 Dialysatoren II 41.  
 p-Diamidodiphenylarsinsäure II 109.  
 m-Diamino-p-dioxyarsenobenzoldichlorhydrat II 408.  
 m-Diamino-p-dioxyarsenobenzolmethylsulfoxylsäure II 408.  
 Diapurin 138.  
 Diastase 505, II 399, 511.  
 Diäthyl-amin II 144.  
 — -aminoäthanol II 144.  
 — -äther 192.  
 — -azetylarnstoff 104.  
 — -barbitursäure 103, 135, II 124.  
 — —, mikrochem. Nachweis 107.  
 — —, Nachweis mit Chlorzinkjodlösung 107.  
 — —, Synthesen 104 ff.  
 — -dioxyazobenzol II 264.  
 — -essigsäure 104, 107, 135.  
 — -idendiperoxyd 198.  
 — -iminobarbitursäure 104.  
 — -karbinol 240.  
 — -malonamid 105.  
 — -malonaminsäure 104.  
 — -maloniminsäure 105.  
 — -malonitril 104.  
 — -malonsäure 104.  
 — -malonsäurediamid 104.  
 — -malonylchlorid 104.  
 — -malonyldiurethan 104.  
 — -malonylarnstoff 103.  
 — -sulfat 209.  
 — -sulfondimethylmethan II 550.



- Diäthyl-sulfonmethylläthylmethan II 87.  
 — -trioxypyrimidinkarbonsäureester 105.  
 — -zyanessigester 104, 105.  
 Diazetylaminoazotoluol II 255.  
 Diazetylmorphinhydrochlorid 506.  
 Diazetyltannin II 566.  
 Diazo-aminobenzol II 256.  
 — -benzol II 275.  
 — —, salzsaures II 256.  
 — -phenetolchlorid II 264.  
 — -reagens 846.  
 — -resorzin II 358.  
 Dibromazetanilid II 109.  
 Dibrombernsteinsäure 168.  
 Dibrompropyldiäthylbarbitursäure 135.  
 Dichlor- $\beta$ -äthylisopropylalkohol 217.  
 Dichlorazeton 100, 227.  
 Dichlorazetonzyanhydrin 100.  
 Dichlorbruzin II 541.  
 Dichloressigsäure 175.  
 Dichlorhydrin 100.  
 3,8-Dichlorkoffein II 586.  
 7,8-Dichlorkoffein II 586.  
 Dichromsäure 97, 830.  
 Dichte 22.  
 —, Bestimmung 27 ff.  
 — des Perubalsams, Bestimmung 29.  
 — von Fetten, Harzen und Wachsen, Bestimmung 29.  
 — zur Bestimmung mit der Mohrschen Waage erforderliche Gewichte 2.  
 Dicksaft II 398.  
 Dieruzin II 169.  
 Differentialhebelpresse 560.  
 Diffusion 272.  
 Digalen 642.  
 Digallussäure II 568.  
 Digestion 544, II 590.  
 Digipuratum 642.  
 Digitalein 640.  
 Digitalin 640.  
 Digitaline 644.  
 Digitalinum germanicum 642.  
 — Homolle 642.  
 — Nativelle 642.  
 Digitalis ambigua 642.  
 — -blätter II 293.  
 — -glykoside 573.  
 — lutea 642.  
 — parviflora 642.  
 — purpurea 16, 637 ff.  
 Digitonin 640.  
 — zum Phytosterinnachweis 190.  
 Digitonine 644.  
 Digitoxigenin 640.  
 Digitoxin 640.  
 Digitoxose 640, 641.
- Digotin 642.  
 Dihydro-arekaidin 267.  
 — -chinin 403.  
 — -chinotoxin 404.  
 — -a-gurjunen 612.  
 — -karveol II 184.  
 — -karvol II 184.  
 — -kumarin 764.  
 — -lutidin II 159.  
 — -oxycodionum hydrochloricum 537.  
 — -oxykodeinon 537.  
 — -oxythebainon 539.  
 — -papaverin II 241.  
 — -strychnin II 540.  
 — -strychninonsäure II 540.  
 — -strychnolin II 540.  
 — -yohimbin II 760.  
 — -zimtsäure 302.  
 Dijodatophan s. Biloptin.  
 $\beta$ -[3,5-Dijod-4-(3',5'-Dijod-4'-Oxyphenyl)-phenyl]- $\alpha$ -Aminopropionsäure II 864.  
 Dijoddithymol II 589.  
 Dijodthyrosin-dijodoxyphe-nyläther II 864.  
 Dikalzium-orthophosphat 359.  
 — -phosphat 357.  
 Dikodein 431.  
 Dimenthylphthalat II 81.  
 Dimenthylsukzinat II 81.  
 Dimerkuriammoniumchlorid 794.  
 Dimethoxybenzoylpyridinkarbonsäure II 241.  
 Dimethoxyisochinolin II 239.  
 Dimethoxyphenanthrenkarbonsäure 256, 257.  
 Di-p-methoxystilben II 181.  
 Dimethoxy-vinylphenanthren 256, 257.  
 Dimethylalloxan 434.  
 Dimethylamidobenzaldehyd 289.  
 p-Dimethylamidobenzaldehyd 431.  
 Dimethylaminoäthyläther II 92, 93.  
 Dimethylaminoazobenzol 418, II 779, 829.  
 1,3-Dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin II 587.  
 Dimethyl-amino-phenyldimethylpyrazolonum 508.  
 — -apomorphimetin 256, 257.  
 — — -jodmethylat 256, 257.  
 — -apomorphiniummethyljodid 256, 257.  
 — -äthylkarbinol 242, 243.  
 — -äthyloxyd II 188.  
 — -barbitursäure II 586.  
 — -butadien 386.  
 — -chinolin II 760.  
 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin II 587.
- 3,7-Dimethyl-2,6-dioxypurin II 582.  
 1,3-Dimethyl-2,6-dioxypurin II 586.  
 Dimethyl-furfurolo II 186.  
 — -glyoxalin II 290.  
 Dimethyl-harnsäure 434.  
 3,7-Dimethylharnsäure II 582.  
 1,3-Dimethylharnsäure II 586.  
 Dimethylharnstoff II 586.  
 s-Dimethylharnstoff II 587.  
 Dimethyl-homobrenzkatechin II 239.  
 — -indol II 760.  
 — -keton 62.  
 — -oxäthylamin II 91.  
 1,3-Dimethyl-5-oxyindol II 286.  
 Dimethyl-p-phenylendiamin II 84.  
 — -phenylpyrazolon 508.  
 — -pseudoharnsäure II 586.  
 — -strychnin II 538.  
 — -sulfid II 206.  
 — -sulfat 430, II 660.  
 — -uramil II 586.  
 — -violursäure II 586.  
 3—7-Dimethylxanthin II 582.  
 1,3-Dimethylxanthin II 586.  
 Dimilchsäure 122.  
 $\beta$ -Dinaphthol II 104.  
 Dinatrium-orthophosphat II 133.  
 — -phenolat 146.  
 — -phosphat 143, II 133.  
 — -salizylat 146.  
 Dinitro-guajakol 842.  
 — -kresolkalium 498.  
 — -salizylsäure 147.  
 — -strychninsäure II 539.  
 — -strychnol II 539.  
 Diogenal 135.  
 Dionin 208, II 90.  
 Dioxy-anthrachinonum 509.  
 — -anthrol 422.  
 — -äthylperoxyd 198.  
 — -benzol II 357.  
 o-Dioxybenzolmonomethylester 841.  
 Dioxy-bernsteinsäure 166, 168.  
 — -flavonol II 370.  
 — -methoxyflavonol II 370.  
 — -methylanthrachinon 473, II 382.  
 o-Dioxyphenyläthanolmethylamin II 560.  
 Dioxy-phthalsäure 801.  
 — -purin 434.  
 — -santonin II 435.  
 — -stearinsäureglyzerid II 170.  
 — -zimtsäure II 485.  
 Dipenten 712, III 73, 181, 194, 196, 200, 207, 211, 220, 225.  
 — -chlorhydrat II 579.  
 Di-p-phenetylkarbamid 511, 512.  
 Diphenole II 270.

- Diphenylamin 129, 326, II 779.  
 — -schwefelsäure 326, II 779.  
 Diphenylkarbonat 105, 146.  
 Diphenylphthalid II 266.  
 Diphtherie-Serum II 489.  
 Diplolepis *Gallaetinctoriae* 729.  
 Dipropylbarbitursäure 135.  
 Dipterocarpus *tuberculatus* 379.  
 Dismutation II 511.  
 Dithioäthyl dimethylmethan 550.  
 Diuretin II 580.  
 Dividivi 161.  
 Divinyläther 197.  
 Dizitronelloxyd II 194.  
 Dizyandiamid 104.  
 Dizyandiamidin 106.  
 D-Linie des Spektrums 33.  
 Doleum *galea* 151.  
 Dolomit 251, II 66, 67.  
 Doppelspat, isländisches 349.  
 Doppelvitriol 501.  
 Dorema *ammoniacum* 229, 230.  
 — *Aucheri* 229.  
 — *aureum* 229.  
 Dornstein II 122.  
*Doronicum pardalianches* 606.  
 Dorsch II 157.  
 Dorsteniawurzel II 329.  
*Doryphora sassafras* II 13.  
 Dostenöl II 223.  
 Dotriakontan II 245.  
 Doversches Pulver II 309.  
 Drachenblut 90.  
*Dracocephalum moldavicum* 663.  
 Dragee II 250.  
 Dragendorffs Reagens 435.  
 Dragieren II 565.  
 — von Pillen II 294.  
 Dreheisigbildner 67.  
 Drehung, optische 33.  
 —, spezifische 33.  
 Dreifaltigkeitskraut 767.  
 Dreschlein II 469.  
 Drogen, Nomenklatur 23.  
 —, Singularform in der Benennung 19.  
 —, Untersuchung 44 ff.  
 —, Veraschung 51.  
 —, Zerkleinerung 36.  
 Druck, osmotischer 272.  
*Dryobalanops Camphora* 363.  
*Dryopteris cristata* II 365.  
 — *filix mas* 283, II 362.  
 — *oreopteris* II 365.  
 — *rigida* II 365.  
 — *spinulosa* II 365.  
*Dschaffarabad-Aloe* 218.  
*Duboisia myoperoides* II 447.  
 Dulcin 510.  
 Dulzin 510.  
 Dulzit 513, II 406.  
 Dünndarmkapseln 371.  
 Dünnsaft II 398.  
 Duotal 746.
- Eau de Labarraque* 412.  
 — *phéniquée* 263.  
 Ebonit 385.  
*Ebur philosophice ustum* 358.  
*Edeltanne* II 220, 577.  
 —, sibirische II 220.  
*Edeltannen-nadelöl* II 220.  
 — -terpentinöl II 219.  
 — -zapfenöl II 220.  
 Egreniermaschine 744.  
 Ehrlichsche Lösung II 827.  
 Eibisch II 313.  
 — -blätter II 508, 628.  
 — -schleim II 97.  
 — -sirup II 497.  
 — -wurzel II 312, 497, 509.  
 — — -pulver II 292.  
*Eichen-gerbsäure* 481.  
 — -phlobaphen 481.  
 — -rinde 161, 478.  
 — -rindengerbsäure 161.  
 — -rot 481.  
 Eichung 42.  
 — auf Ausguß 42.  
 — — Trockenfüllung 42.  
 Eiereiweiß II 36.  
 Eigelb 532 ff.  
 Einführungsbestimmungen zum Erlaß des Arzneibuches 2.  
 —, besondere in Anhalt 7.  
 —, — — Baden 4.  
 —, — — Bayern 3.  
 —, — — Braunschweig 6.  
 —, — — Bremen 7.  
 —, — — Hamburg 5.  
 —, — — Hessen 5.  
 —, — — Lippe 7.  
 —, — — Lübeck 8.  
 —, — — Mecklenburg-Schwerin 5.  
 —, — — Mecklenburg-Strelitz 8.  
 —, — — Oldenburg 6.  
 —, — — Preußen 2.  
 —, — — Sachsen 3.  
 —, — — Schaumburg-Lippe 9.  
 —, — — Thüringen 4.  
 —, — — Waldeck 8.  
 —, — — Württemberg 4.  
 Einschlußthermometer 30.  
*Eisalaun* 221.  
 Eisen 562, 600.  
 — -albuminatlösung II 36.  
 — -Ammoniumalaun 222.  
 —, benzoesaures 92.  
 —, bernsteinsaures 563.  
 — -bromid 821.  
 — -bromürbromid 339, 821, II 114.  
 — -chininzitrat 396.  
 — -chlorid 598, II 276.  
 — —, basisches II 40.  
 — — -lösung 593, II 40, 43, 500, 605, 779, 826, 829.
- Eisen-chromit* 830.  
 —, gepulvertes 595, II 499, 780.  
 —, gerbsaures 563.  
 — -hydroxyd 593 ff., 599, II 40.  
 — -jodür II 499.  
 — -kies 603.  
 — -Lithiumphosphat 140.  
 —, metallisches 598.  
 — -oxychlorid, kolloides II 40.  
 — -oxychloridlösung, dialysierte II 36, 40.  
 — -oxyd 599, 786.  
 — —, rotes 596.  
 — -oxydhydrat 598.  
 — -oxydsaccharat 593.  
 — -oxyduloxyd 598, 786, 821, 832.  
 — -pulver 396, 595, II 780.  
 —, pyrophorisches 599.  
 —, reduziertes 598.  
 — -saccharat 593.  
 — -tartrate 171.  
 — -therapie 597, 598.  
 — -tinktur, apfelsaure II 606.  
 — -tropon 598.  
 — -vitriol 221, 501, 602.  
 — —, reines 600.  
 — -zucker 593, 598.  
 — — -sirup II 500.  
 Eisessig 60, 75.  
 Eispunkt 32.  
 — des Wassers 32.  
 Eiweiß II 759.  
 — -lösung II 780.  
*Ekbolin* II 457.  
*Ekgonin* 423 ff.  
 — -ester 425.  
 — -methylester 424.  
*Elaidinprobe* II 150.  
*Elaeosacchara* 38, 516.  
*Elaeosaccharum Aurantii corticis* 516.  
 — *Citri corticis* 516.  
 — *Vanillae* 516.  
*Elastisches Kolloidum* 448.  
*Electuaria* 516.  
*Electuarium lenitivum* 517.  
 — *Sennae* 517, 676, II 306.  
 Elektrolyte, amphotere 226.  
 Elemi 520.  
*Elettaria cardamomum* 699.  
 — major 700.  
 Elfenbein, gebranntes 358, 373.  
 Elixir II 590.  
 — *ad longam vitam* II 596.  
 — *ammoniato-opiatum* 518.  
 — *Aurantii compositum* 517.  
 — *balsamicum Hoffmanni* 517.  
 — *paregoricum* II 616.  
 — *pectorale* 518.  
 — *regis Daniae* 518.  
 — *Ringelmannii* 518.  
 — *roborans Whyttii* II 602.  
 — *e Succo Liquiritiae* 518.  
 — *Succicum* II 596.  
 — *viscerale Hoffmanni* 517.

- Ellagsäure 162, 481, 658, 730, II 385.  
 Emanationstheorie von Mendelejeff 314.  
 Embelia ribes 713.  
 Emetin II 323, 327, 607.  
 — hydrochlorid 518.  
 Emetinum hydrochloricum 518.  
 Emodin 220, 421, 510, 674, II 382, 502.  
 —, Aloe- 219.  
 — -anthrachinonmonomethyläther 421.  
 Emodine 219.  
 Emodinmonomethyläther 421.  
 Emplastra 520.  
 Emplastrum adhaesivum 524.  
 — album coctum 526.  
 — Cantharidum ordinarium 524.  
 — — perpetuum 525.  
 — — pro usu veterinario 525, 542.  
 — Cerussae 526.  
 — diachylon compositum 530.  
 — — simplex 528.  
 — fuscum camphoratum 526.  
 — Hydrargyri 527.  
 — Lithargyri 528.  
 — — compositum 530.  
 — Matris fuscum 526.  
 — mercuriale 527.  
 — Minii adustum 526.  
 — nigrum 526.  
 — Plumbi compositum 530.  
 — — simplex 520, 528.  
 — saponatum 531.  
 — — camphoratum 531.  
 — — salicylatum 532.  
 — — universale 526.  
 — vesicatorium ordinarium 524.  
 Emulgendum 532.  
 Emulgens 533.  
 Emulsin 310, 312, 586, II 215, 498.  
 Emulsio amygdalarum 242.  
 — Lycopodii II 65.  
 — Olei Jecoris Aselli 535.  
 — — — composita 535.  
 — oleosa 532.  
 Emulsionen 269.  
 Emulsionen 532.  
 Emulsionsmörser 533.  
 Endotryptase 586.  
 Enfleurage II 173.  
 Engel-süßwurz II 314.  
 — -wurz II 179.  
 — -wurz II 314.  
 Englischsalz II 72.  
 Enolxanthin II 586.  
 Enolzitronellalacetat II 195.  
 Enzian 638.  
 — -bitter II 322.  
 — -extrakt 517, 565.  
 Enzian, gelber II 320.  
 — -tinktur II 607.  
 — -wurzel 565, II 319, 596, 602, 607.  
 Enzym 560.  
 Eosin-Methylenblaulösung, Jennersche II 830.  
 Epidendrum pastoris II 639.  
 Epilohydraldehyd II 150.  
 Epilobium angustifolium 760.  
 Epinephrin II 560.  
 Epirenan II 560.  
 Epsom Salz II 67, 72.  
 Erd-galle 759.  
 — -nußöl 524, 526, 528, 531, II 14, 15, 150, 152, 226, 227, 647, 648.  
 — -öl 313.  
 — -wachs II 245.  
 Ereptase 586.  
 Ergochrysin II 458.  
 Ergosterin II 457.  
 Ergosterol II 457.  
 Ergotamin 583, II 457, 458.  
 Ergotaminin II 458.  
 Ergothionein II 458.  
 Ergothionin II 458.  
 Ergotin II 457.  
 Ergotinin II 457.  
 —, amorphes II 458.  
 —, kristallisiertes II 458.  
 Ergotoxin 583, II 457, 458.  
 Ergotum secale 17.  
 Ergoxanthin II 457.  
 Ersatzpräparate 13.  
 Erstarrungspunkt, Bestimmung 48.  
 Erukasäure 54, II 168, 477.  
 Erweichende Kräuter II 508.  
 Erytaurin 760.  
 Erythraea centaurium 758.  
 — litoralis 760.  
 — pulchella 760.  
 Erythrodextrin 505, II 403.  
 Erythroxyton Coca 423.  
 Erythrozentaurin 759.  
 Esbachsche Lösung II 822.  
 Eschenmanna II 74.  
 Escobedia scabrifolia 495.  
 Esels-distel 757.  
 — -fenchel 718.  
 Eseramin II 285, 287.  
 Eseridin II 285, 287.  
 Eserinum salicylicum II 285.  
 — sulfuricum II 288.  
 Eserolin II 286.  
 Essence de petit grain 695.  
 Essentia Pepsini II 759.  
 Essig 64.  
 — -älchen 68.  
 — -äther 201, II 500, 780,  
 — -bildner 65, 66.  
 — -essenz 79.  
 — -ester 201.  
 — -fliege 68.  
 — -gärung 67, 75.  
 Essig-gärung nach Michaelis 67.  
 — — — Orleans 65.  
 — — — Pasteur 65.  
 — — — Schützenbach 65.  
 — -gut 65.  
 — -mücke 68.  
 — -mutter 66, 67.  
 — -pilz 65, 67.  
 —, Prüfung 68.  
 — -säure 71, 75, 721, II 23, 173, 186, 206, 207, 221, 301, 316, 512, 523, 780, 822.  
 — —, aldehydhaltige 81.  
 — — -anhydrid 59, 78, 506, II 567, 780.  
 — — -äthylester 60, 201, II 523.  
 — —, azetonhaltige 81.  
 — — -bakterien 65.  
 — — -bildung 67.  
 — — -ferment 65.  
 — — -glyzerinester 739.  
 — — -lösung II 830.  
 — — -ordnung 80.  
 — —, salzsäurehaltige 77.  
 — —, synthetische 76.  
 — —, Tabelle der spezifischen Gewichte 78.  
 — —, verdünnte 81, 331, II 19, 50, 780, 822.  
 — —, Verordnung betr. den Verkehr mit 79.  
 — —, zu Genußzwecken geeignete 80.  
 — -saure Tonerdelösung II 19.  
 — -weinsaure Tonerdelösung II 23.  
 — -stube 66.  
 Ester, künstliche II 176.  
 — -zahl 51, 52.  
 Estragol II 181.  
 Eucalyptolum 535.  
 Eucalyptus amygdalina II 199.  
 — — var. australiana II 199.  
 — citriodora II 199.  
 — dives II 81, 199.  
 — dumosa II 197.  
 — globulus 536.  
 — globulus II 197.  
 — occidentalis 161.  
 — oleosa II 197.  
 — polytractea II 197.  
 — rostrata var. borealis II 197.  
 — Smithii II 197.  
 Eucerinum anhydricum II 651.  
 Eucomis punctata 343.  
 Eudesmol II 198.  
 Eugenia aromatica 608.  
 — caryophyllata 608.  
 — Smithii 381.  
 Eugenol 37, 464, II 13, 173, 183, 185, 186, 190, 194, 207, 209, 660.  
 — -kalium II 176.  
 — -methyläther II 173.  
 — -natrium II 186.

- Eukalyptol 535, II 161, 173.  
 181, 189, 197ff., 203, 206,  
 Eukalyptus-gummi 749.  
 — öl II 197.  
 Eukodal 537.  
 Eulophia campestris II 637.  
 — herbacea II 637.  
 Eupatorium cannabinum 651,  
 II 355.  
 Euphorbia canariensis 540.  
 — resinifera 540, 541.  
 Euphorbiaceen 383.  
 Euphorbium 525, 540, II 647.  
 Euphorbon 541.  
 Europhen II 276.  
 Euskopol II 450.  
 Evodia rutaecarpa 713.  
 Evonymus europaeus 90.  
 Exogonium purga II 632.  
 Explosible Mischungen 346.  
 Extinctio Hydragryi 774.  
 Extracta 542.  
 — fluida 571.  
 — — s. a. Fluidextrakte.  
 Extractum Absinthii 553, 754.  
 — Aloes 543, 554.  
 — Aurantii fluidum 577.  
 — Belladonnae 16, 543, 555.  
 — Calami 556.  
 — Cardui benedicti 543, 556,  
 757.  
 — Cascarae sagradae 581.  
 — Catechu 379.  
 — catholicum 569.  
 — fluidum 578.  
 — — spirituosum 557.  
 — Chinae 543.  
 — Colocynthis 543, 558.  
 — Condurango fluidum 579.  
 — Cubebae 542.  
 — Faecis 543, 558, II 293.  
 — Ferri pomati 543, 562, II 606.  
 — Filicis 284, 543, 564, II 367.  
 — fluidum secalis cornuti 17.  
 — Frangula fluidum 580.  
 — Gentianae 543, 565, II 293.  
 — Glycyrrhizae II 542.  
 — Hydrastis fluidum 581.  
 — Hyoscyami 16, 543, 566.  
 — Malatis Ferri 562.  
 — Martis pomatum 562.  
 — nucis vomicae 570.  
 — — — s. a. Extractum  
 Strychni.  
 — Opii 17, 543, 567.  
 — —, Bezug 2.  
 — panchymagogum 569.  
 — Rhei 543, 569.  
 — — compositum 543, 569.  
 — Saturni II 56.  
 — Secalis cornuti 17.  
 — — fluidum 17, 583.  
 — siccum 543.  
 — spissum 543.  
 — Strychni 16, 570.  
 — tenue 543.  
 Extractum Thebaicum 567.  
 — Thymi fluidum 584, 766,  
 767.  
 — Trifolii 682.  
 — — fibrini 543, 571.  
 — Valerianae II 293.  
 Extraits II 173.  
 Extrakte 542.  
 —, ätherische 542.  
 —, äther-weingeistige 542.  
 —, Bezug aus einer anderen  
 Apotheke 2.  
 —, dicke 542ff.  
 —, dünne 542ff.  
 —, gerbstoffhaltige 161.  
 —, Herstellung 2, 23.  
 —, narkotische 23.  
 — —, Wassergehalt 20.  
 —, trockne 542ff.  
 —, wässrige 542.  
 —, weingeistige 542.  
 Fabiana imbricata 495.  
 Fabriköl II 165.  
 Fahlerz 772.  
 Faktor F 42  
 Fallkrautblüten 604.  
 Farinzucker II 399.  
 Farnesol 305, II 194, 209.  
 Farn-extrakt 564.  
 — -wurzel 564, II 362.  
 Fascoy 229.  
 Faulbaum 471.  
 — -fluidextrakt 580.  
 — -rinde 470, 580.  
 Faex medicinalis 584, II 293.  
 Féculometer 252.  
 Federalaun 223.  
 Fehlingsche Lösung 500, II 400,  
 823.  
 Fein-bürette 43.  
 — -salz II 122.  
 Feld-kamillen 610.  
 — -kümmel 764.  
 — -spat 261, 334, 825.  
 Fel terrae 759.  
 Feminell 492, 497.  
 Fenchel 503, 504, 714, II 309,  
 505, 508.  
 —, bitterer 718.  
 —, deutscher 717.  
 —, Florentiner 717.  
 —, galizischer 718.  
 — -holz II 11.  
 —, indischer 718.  
 —, kretischer 717.  
 —, mazedonischer 718.  
 — -öl 265, 518, II 181, 200.  
 — — -zucker II 310.  
 —, Puglieser 718.  
 —, römischer II 201.  
 —, süßer 717.  
 — -tee 714.  
 — -wasser 265.  
 Fenchen II 173, 200.  
 Fenchylalkohol II 200.  
 Ferbion 540.  
 Fer de Quevenne 599.  
 Fermente 560.  
 Feronia Elephantum 749.  
 Ferreirea spectabilis II 342.  
 Ferriammoniumsulfat II 808.  
 — -lösung II 808.  
 Ferrichlorid II 46, 47.  
 Ferridweinsäure 598.  
 Ferri-sulfat 602, II 276.  
 — — -zitrat 396.  
 — -hydroxyd 587.  
 — -karbonat 587, 594.  
 — -laktat 591.  
 — -malat 563.  
 — -saccharat 593.  
 — -sulfat 602, II 276.  
 — — basisches 601, 602, II  
 769.  
 — -tartrat 171.  
 — -thiosulfat II 142.  
 — -zitrat 396.  
 Ferrochlorid II 46.  
 — -ferrijodid 832.  
 — -hydrokarbonat 598.  
 — -jodid 831.  
 — -karbonat 823.  
 — — zuckerhaltiges 587.  
 — -laktat 589.  
 — -malat 563.  
 — -sukzinat II 606.  
 — -sulfat 587, 600, II 276,  
 769, 780.  
 — — getrocknetes 603, II 295,  
 296.  
 — — -lösung II 780.  
 — -tartrat 171.  
 — -tetrathionat II 47, 142.  
 — -thiosulfat II 47, 142.  
 — -zitrat 396.  
 Ferrum carbonicum cum Sac-  
 charo 587, 598.  
 — — saccharatum 587.  
 — — citricum cum Ammonio ci-  
 trico 101.  
 — — dialysatum II 40.  
 — — hydrogenio reductum 598.  
 — — lacticum 589, 598.  
 — — oxydulatum 589.  
 — — oxydatum cum Saccharo  
 593.  
 — — dialysatum II 40.  
 — — saccharatum 593.  
 — — — solubile 593.  
 — — pulveratum 588, 595.  
 — — reductum 588, 598, II 293.  
 — — zyankaliumhaltiges 600.  
 — — sulfuricum 600, II 296.  
 — — crudum 602.  
 — — siccatum 603.  
 — — siccum 603.  
 Ferula alliacea 281.  
 — assa foetida 280, 281.  
 — communis var. gummifera  
 229.  
 — erubescens 727.

- Ferula foetida* 280, 281.  
 — *galbaniflua* 726.  
 — *narthex* 280, 281.  
 — *persica* 281.  
 — *rubricaulis* 727.  
 — *-säure* 282, 283.  
 — *schair* 727.  
 — *scorodosma* 281.  
 — *tingitana* 229.  
*Festucaae Caryophyllorum* 609.  
*Fettsäureglyzerinester* 530, 739.  
*Fettsäuren* 530.  
*Fettspaltung durch Fermente* 741.  
 — *enzymatische* 740.  
*Fichten-harz* 389.  
 — *-holztee* 489.  
 — *-nadelöl, sibirisches* II 220.  
 — *-rindengerbsäure* 161.  
 — *-tee* II 298.  
*Ficus elastica* 384.  
 — *Vogelii* 383.  
*Fiebrerkelextrakt* 571.  
*Filix-extrakt* 284.  
 — *-gerbsäure* 161, II 366.  
 — *-nigrine* 284.  
 — *-rot* II 366.  
 — *-säure* 283, 284, 565, 852, II 366.  
*Filizin* 565, II 366.  
 — *-säurebutanon* II 366.  
*Filmaron* 284, II 366.  
 — *-öl* 283.  
*Filterpresse* 560.  
*Fingerhutblätter* 637, II 605.  
 — *-tinktur* II 605.  
*Firmis* II 162.  
*Fixiersalz* II 142.  
*Fixpunkte* 31.  
 — *des Thermometers* 32.  
*Flachssamen* II 468.  
*Flavapsidsäure* 283, 284, 565, II 366.  
*Flavido* II 259.  
*Flechtenstärke* II 5.  
*Fleischmilchsäure* 120.  
*Fleischsaft* 561.  
*Flemingia congesta* 853.  
 — *rhodocarpa* 853.  
*Flieder-blüten* 623.  
 — *-tee* 623.  
*Fliegenholz* II 8.  
*Fließen* 179.  
*Flockung* 269.  
*Flockungswert* 272.  
*Flohmen* 179.  
*Floraspin* 565.  
*Florenz-Mandeln* 241.  
*Flores Antimonii* II 572.  
 — *Arnicae* 604.  
 — *Benzoes* 90.  
 — *Brayerae* 616.  
 — *Caryophylli* 607.  
 — *Chamomillae* 610.  
 — *Cinae* 612, II 433.  
 — *Koso* 616.  
*Flores Lavandulae* 620.  
 — *Malvae* 622.  
 — *Sambuci* 623.  
 — *Sulfuris* II 555.  
 — *Tiliae* 624.  
 — *Verbasci* 626.  
 — *Zinci* II 764.  
*Florideen* 210, 211.  
*Fluavil* 751.  
*Fluidextrakte* 571.  
 — *aus starkwirkenden Arzneimitteln* 17.  
 — *s. a. Extracta fluida.*  
*Fluoran* II 266.  
*Fluorwasserstoff* 805.  
 — *im Schweineschmalz* 184.  
*Fluß-mittel* 337.  
 — *-säure* II 504.  
*Föhre* II 576.  
*Folia Althaeae* 628, 660.  
 — *Belladonnae* 631.  
 — *Digitalis* 22, 637.  
 — *— Gültigkeit der Vorschriften des D.A.B. 5. 2.*  
 — *— normata* 637.  
 — *— titrata* 637.  
 — *Farfaeae* 649.  
 — *Hyoscyami* 651.  
 — *Juglandis* 655.  
 — *Malvae* 658.  
 — *Melissae* 661.  
 — *Menthae piperitae* 663.  
 — *— — Gehalt an ätherischem Öl* 46.  
 — *Salviae* 666.  
 — *Sennae* 668.  
 — *— deresinata* 676.  
 — *— Spiritu extracta* 676.  
 — *Stramonii* 655, 676.  
 — *— nitrata* 680.  
 — *Trifolii fibrini* 680.  
 — *Uvae Ursi* 682.  
*Folium Belladonnae* 16, 631.  
 — *Digitalis* 16.  
 — *Hyoscyami* 16.  
*Foeniculum capillaceum* 715.  
 — *dulce* 718.  
 — *panmorium* 718.  
 — *piperitum* 718.  
 — *vulgare* 714, II 200.  
*Formaldehyd* 685ff., 769, II 517, 567, 660.  
 — *im Schweineschmalz* 182.  
 — *-leim* 732.  
 — *-lösung* 685, II 781.  
 — *-schwefelsäure* 431, II 781.  
 — *-solutus* 685.  
*Formalin* 685.  
*Formeln, chemische* 20.  
 — *Richtlinien für die Schreibweise* 25.  
*Formica rufa* 108.  
*Formonetin* II 337.  
*Formosakampfer* 362.  
*Formose* 688.  
*Formoxim* 688.  
*Formylmethylhomopiperonylamin* 801.  
*Formylum chloratum* 414.  
*Fowlersche Lösung* 89, II 51.  
*Frangula-Emodin* 473.  
 — *-extrakt* 569.  
 — *-Fluidextrakt* 572.  
*Frangulin* 473.  
*Franzosenholz* II 5.  
*Fraxin* II 75.  
*Fraxinus chinensis* 389.  
 — *ornus* II 74.  
 — *rotundifolia* II 74.  
*Freisamkraut* 767.  
*Fröhdes Reagens* 431, 502.  
*Froschlaichpflaster* 526.  
*Fruchtzucker* 513, II 78, 322, 402.  
*Fructus Anisi* 690.  
 — *Aurantii immaturi* 694.  
 — *Capsici* 695.  
 — *Cardamomi* 699.  
 — *— minoris* 699.  
 — *Carvi* 704.  
 — *— Gehalt an ätherischem Öl* 46.  
 — *Colocythidis* 707.  
 — *Cubebae* 710.  
 — *Foeniculi* 714.  
 — *— Gehalt an ätherischem Öl* 46.  
 — *Juniperi* 718.  
 — *Lauri* 721.  
 — *Piperis nigri* 724.  
 — *Rhamni catharticae* II 502.  
 — *Tamarindorum* II 304.  
*Fruktose* 513, II 399.  
*Fuchsin* II 781.  
 — *-probe* II 175.  
 — *-schweflige Säure* 310.  
*Fucus* 813.  
 — *crispus* 376.  
*Fukosklerotinsäure* II 457.  
*Fumarolen* 94.  
*Fumar-prototzetrarsäure* II 5.  
 — *-säure* II, 5 512.  
*Fundamentalpunkte des Thermometers* 29.  
*Fungisterol* II 457.  
*Fungus secalis* II 453.  
*Furcellaria fastigiata* 378.  
*Furfuralkohol* II 185.  
*Furfurol* 71, II 186, 190, 203, 400, 781.  
 — *-lösung, weingeistige* II 781.  
*Fuselöle* 213, 214, 243, II 513.  
*Fußschweißpulver* II 310.  
*Gabunkautschuk* 385.  
*Gadus aeglefinus* II 157.  
 — *callarias* II 157.  
 — *carbonarius* II 159.  
 — *morrhua* II 157.  
*Galaktose* II 402.  
*d-Galaktose* II 406.

- Galangin II 370.  
Galbanoresinotannol 727.  
Galbanum 229, 231, 280, 282, 521, 530, 726, II 357.  
— in granis 727.  
— — massis 727.  
— öl 727.  
Galenische Präparate, Darstellungsvorschriften 20.  
Galgant II 597, 367.  
— wurzel, große II 370.  
Galitzenstein, blauer 501.  
Gallae 728.  
— halepenses 728.  
— levanticae 728.  
— turcicae 728.  
Galläpfel 161, 695, 728, II 607.  
—, Aleppo 162.  
—, chinesische 162.  
—, japanische 162.  
— tinktur II 607.  
Gallen 161.  
Gallerten 733.  
Gallus-gerbsäure 160, 161, 478.  
— säure 111, 326, 440, 486, 658, 684, 730, II 310, 311, 465, 382.  
Galmei II 762.  
Gambir 282, 380.  
Garbe 704.  
Garcinia Hanburyi 751.  
— heterandra 752.  
— morella 752.  
— pictoria 752.  
— Roxburghii 752.  
Gartenthymian 765.  
Gärungs-amylalkohol 243, II 774.  
— milchsäure 119, 120, 356.  
Garzinolsäure 752.  
Gasäther 314.  
Gasolene 314.  
Gasoline 314.  
Gasteria 216.  
Gátinais-Safran 495.  
Gaultheria leucocarpa 145.  
— procumbens 145, 683, 684, II 86.  
— punctata 145.  
Gaultherin II 86.  
Gay-Lussac-Turm 152.  
Geddahgummi 748.  
Geflügelcholeraserum II 493.  
—, Ausnahmebestimmung betr. Prüfungsvorschrift 2.  
—, in Verkehr bringen von 2.  
Gefrierpunkterniedrigung bei kolloiden Lösungen 272.  
Gegenstromprinzip 114.  
Gehaltsbestimmungen, internationale Regel 20.  
Geigenharz 448.  
Geladinase 586.  
Gelatina alba 730.  
— sterilisata 733.  
— Zinci 733, 734.  
Gelatinae 733.  
Gelatine 291, 730, II 294, 507.  
— -kapseln 370.  
— —, elastische 371.  
— -leim 731.  
Gelatosesilber 212.  
Gelbholzgerbsäure 161.  
Gelbschoten, chinesische 495.  
Gelidiaceae 211.  
Gelidium Amansii 210.  
— elegans 211.  
— polycladium 211.  
Gelose 211.  
Gemüsedistel 757.  
Geneserin II 285, 286, 287.  
Genickstarreserum II 490.  
Gentiamarin II 322.  
Gentiana asclepiadea II 323.  
— lutea II 319.  
— pannonica II 319.  
— punctata II 319.  
— purpurea II 319.  
— säure II 322.  
Gentianin II 322.  
Gentianose 566, II 322.  
Gentiin II 322.  
Gentiobiose II 322.  
Gentiogenin II 322.  
Gentiopikrin II 322.  
Gentisin II 322.  
Geraniol 37, II 94, 173, 192, 194, 195, 199, 203, 207, 209.  
—, saures phthalsäures II 196.  
Geraniumöl II 210.  
Geranylazetat II 173, 192, 196.  
Geranylbutyrat II 194.  
Gerbersumach 161.  
Gerbsäure 160, 161, 406, 480, 481, 684, 729, II 79, 276, 566, 567, 656, 781.  
— -bleisalbe II 656.  
— -lösung II 781.  
Gerbstoff -bestimmung nach Loewenthal-von Schroeder 164, 165.  
— -blasen 161.  
Gerbstoffe 160, 161.  
—, Vorkommen in den Pflanzen 161.  
Gerbstoff, Farbreaktionen 163, 164.  
— -körner 161.  
Gerbung 161.  
Gerste II 454.  
Gersten-malz II 511.  
— -zucker II 399.  
Gesetz, betr. den Verkehr mit Butter, Schmalz und deren Ersatzmitteln 185.  
— — Schlachtvieh- u. Fleischbeschau 180.  
—, Süßstoff- 514.  
—, Wein- II 668.  
— e siehe auch die Zusammenstellung von Gesetzen usw. am Schluß dieses Registers.  
Getah Borneo 384.  
— Guret 384.  
Geum urbanum II 355.  
Gewebe, leimgebende 731.  
Gewürz-hafte Kräuter II 507.  
— -nelken 607, II 507, 597, 616.  
— — -Sorten 608.  
Gezirehgummi 748.  
Ghattigummi 749.  
Gichtpapier 394.  
Giemsa-Lösung II 830.  
Giftmehl 86.  
Gigartina acicularis 378.  
— mamillosa 376.  
— pistillata 378.  
Gingerol II 394.  
Gips 151, 251, 360.  
—, gebrannter 360.  
—, totgebrannter 360.  
Gitaligenin 641.  
Gitalin (Cloetta) 640, 641.  
— Kraft 640.  
Gitalinum cristallisatum 641.  
Gitapurin 642.  
Gizi 463.  
Glandulae Thyreoideae siccatae 734, II 864.  
Glanz-rinde 480.  
— -stärke 251.  
Gläser, Prüfung 57.  
Glätte II 57.  
Glauberit II 137.  
Glaubersalz 251, 496, II 136.  
Glauzinsynthese nach Gadamer 257.  
Globulosöl II 197.  
Globularia alypum 675.  
Globuli II 558.  
Globulol II 198.  
Glonoin II 143.  
Gloverturm 151.  
Glukonsäure II 402, 407.  
Glukosamin 674.  
Glukose s. a. Glykose.  
— 162, 310, 768, II 262, 322, 337, 399, 401, 457, 499, 635, 659.  
d-Glukose II 406.  
Glukose-anhydrid II 403.  
Glukovanillin II 660.  
Glukuronsäure II 334.  
Glutin 731/32.  
Glyceria fluitans II 454.  
Glycerinum 738.  
Glycerolatum simplex II 650.  
Glycyrrhiza echinata II 332.  
— glabra II 331, 542.  
— — var. glandulifera II 332.  
— — — pallida II 332.  
— — — typica II 332.  
— — — violacea II 332.  
— glandulifera II 331.  
Glycyrrhizinum ammoniacale II 334.

- Glykol 513.  
 — -säure 175.  
 Glykosan II 404.  
 Glykose s. a. Glukose.  
 — 505, 513, II 401.  
 Glykosidase 586.  
 Glykoside II 399.  
 Glyoxal 168.  
 Glyoxalin II 290.  
 Glycerin 109, 352, 513, 521,  
 530, 535, 578, 584, 734, 738,  
 II 2, 149, 215, 292, 295, 296,  
 402, 437, 442, 512, 528, 650,  
 759, 781.  
 — -aldehyd II 512.  
 — -azetat II 177, 204, 213.  
 —, destilliertes 739.  
 — -essigsäureester II 177.  
 — -gelatine II 558.  
 — -Jodlösung II 782.  
 —, kristallisiertes 739.  
 — -monoformiat 109.  
 — -nitrat II 143.  
 — -phosphorsäure 352.  
 — -präparat 44.  
 —, raffiniertes 739.  
 — -salbe II 296, 650.  
 — -seife, flüssige II 437.  
 — -trinitrat 742.  
 — -wasser 740.  
 Glyzeral 269.  
 Glyzium 512.  
 Glyzyrrhetin II 334, 545ff.  
 — -säure II 334.  
 Glyzyrrhizin II 334, 337, 501,  
 II 545ff.  
 — -bitter II 334.  
 — -harz II 334.  
 — -säure II 334, 545ff.  
 Gnoskopin II 230.  
 Goapulver 420.  
 Goemin 377.  
 Gold-glätte II 58.  
 — -schlägerei 273.  
 — -schlägerhäutchen 273.  
 — -schwefel 385, 783, II  
 530.  
 Gomme friable 748.  
 Gossypium arboreum 743.  
 — -barbadense 743.  
 — -depuratum 743.  
 — -herbaceum 743.  
 — -religiosum 743.  
 Goulards Wasser 264.  
 Gracilaria 211.  
 — -lichenoides 210.  
 Gradierfaß 65, 66.  
 Gradieren II 122.  
 Gradierwerke II 122.  
 Granat-äpfel 475.  
 — -gerbsäure 477.  
 Granatin 478.  
 Granatonin 477.  
 Granatrinde 474.  
 Granula 745.  
 Graphit 596.  
 Grau-kalk 62, 76.  
 — -spieglanz II 533.  
 Grénétine 732.  
 Grieben 179.  
 Grobsalz II 122.  
 Größenbestimmungen, mikro-  
 skopische 35.  
 Grünbleierz 140.  
 Grundwolle 744.  
 Grünöl 489.  
 Guajacolum carbonicum 746.  
 Guajacum officinale II 5.  
 — -sanctum II 5.  
 Guajak-gelb II 8.  
 — -harz II 7, 357.  
 — — -lösung II 829.  
 — — -säure II 8.  
 — — -tinktur 805, II 8, 504.  
 — -holz II 5, 509.  
 — — -öl II 210.  
 — — -tinktur II 498, 504.  
 Guajakol 56, 71, 746, 840ff.,  
 853, 856, II 660, 782.  
 — -kalium 746, 855.  
 — -karbonat 856, 746.  
 —, kristallisiertes II 782.  
 — -natrium 746.  
 — -schwefelsäure 214, 846,  
 II 517.  
 — -sulfosäure 214, 840.  
 — — -Dikaliumsalze 842.  
 Guajakonsäure II 8.  
 Guajak-saponin II 8.  
 — — -säure II 8.  
 — -säure II 8.  
 Guajazen II 8.  
 Guajazinsäure II 8.  
 Guanidin 104.  
 Guanin II 457.  
 Guanuco-China 456.  
 Guanylharnstoff 106.  
 Guarana 433.  
 Guararin 432.  
 Guatemala-Sarsaparille II 347.  
 Guayaquil-China 456.  
 — -Ratanhia II 342.  
 Guayulekautschuk 383.  
 Gummasen II 98.  
 Gummi arabicum 291, 747,  
 II 507, 628.  
 —, arabisches 532ff., 535, 747,  
 II 309.  
 — -elasticum 382.  
 — -gutt 751.  
 — — -gelb 752.  
 — -Mimosae 747.  
 — -pflaster 530.  
 — -pulver, zusammengesetztes  
 II 309.  
 — -resina Ammoniacum 229.  
 — — Asa foetida 280.  
 — — Euphorbium 540.  
 — — Galbanum 726.  
 — — Gutti 751.  
 — -schleim 532, II 98, 758.  
 — -Tragacantha II 626.  
 Günzburgsche Lösung II 829.  
 Gurjunbalsam 292ff., 300ff.  
 — -öl 295, II 176, 210, 213.  
 Gurjuresinol 295.  
 Gutta 751.  
 Guttan 751.  
 Guttapercha 750, II 629.  
 — in bacillis 750.  
 — lamellata 750.  
 — -lösung II 629.  
 Gutti 751.  
 Guvazin 266, II 463.  
 Gymnadenia conopea II 637.  
 Gypsum ustum 360.  
 Gysophila paniculata II 345.  
 — struthium II 345.  
 Haarsalz 226, II 72.  
 Habenaria pectinata II 637.  
 Habokhadi II 100.  
 Hafer II 454.  
 Hagenia abyssinica 616ff.  
 Hageniasäure 620.  
 Hainesche Lösung II 823.  
 Haitran II 159.  
 Halbschatten 34.  
 — -apparate 33.  
 Hallenser Stärke 251.  
 Halogenbestimmung nach Ca-  
 riuus 133.  
 $\alpha$ -Halogenkampfersulfosäure II  
 562.  
 Halotrichon II 72.  
 Hämatin 598.  
 Hamburger Pflaster 526  
 Hammeltalg 525, II 451, 452,  
 647, 651, 657.  
 Hammerschlag 599.  
 Hämoglobin 597, 598.  
 Hämolyse II 506.  
 Hancornia speciosa 383.  
 Hanfsamen 533.  
 Hardwickiabalsam 294.  
 Hardwickia Mannii 294.  
 Harn II 280.  
 — -analyse 34.  
 — -benzoesäure 90ff.  
 —, Salizylsäurebestimmung  
 148.  
 — -säure 433, II 59, 60.  
 — -stoff 104, 511, II 28, 658.  
 — — -nitrat II 658.  
 Harntreibender Tee II 508.  
 Harnzucker II 401.  
 Härte des Wassers 350.  
 — — —, bleibende 350.  
 — — —, vorübergehende 350.  
 Härtegrade, deutsche 350.  
 —, französische 350.  
 Hart-gummi 385.  
 — -paraffin II 245.  
 Harzbenzoesäure 90ff.  
 Harze II 176.  
 — -essenz 449, II 221, 222.  
 — -öl 449, II 162, 578.  
 — -säuren 442.

- Harz-seifen 449, II 440, 441.  
 Hasencleversche Zylinderap-  
 parate zur Chlorkalkdar-  
 stellung 345.  
 Hauhechelwurzel II 335, 508,  
 509.  
 Haus-lauch 108.  
 — -seife II 18.  
 Haut-pulver 164, 165.  
 — -leim 731.  
 Haworthia 216.  
 Hayemsche Lösung II 830  
 Heavy Magnesia II 66.  
 Hebrasalbe II 649.  
 Heerabol-Myrrhe II 100  
 Heerabo-Myrrhol II 100.  
 — -Myrrholol II 100.  
 Heeraboresen II 100.  
 Hefe II 511.  
 —, entbitterte 585.  
 —, entbittern 559, 560.  
 — -extrakt 558, II 292, 293,  
 295, 296.  
 — -gummi 562.  
 —, medizinische 559, 584.  
 —, obergärige 559.  
 — -pulver II 293.  
 —, untergärige 559.  
 Heftpflaster 524.  
 Hehner-Zahl 189.  
 Heilsera 22, II 487.  
 Helianthus tuberosus 167.  
 Heliotropin II 660.  
 Helleborus, Gemisch mit  
 Schwefelarsen 86.  
 — niger II 387.  
 — viridis II 387.  
 Helonias officinale II 473.  
 Hemidesmus indicus II 348.  
 m-Hemipinimid II 240.  
 m-Hemipinsäure 519, II 240.  
 Henry-Magnesia II 66.  
 Hentriakontan 388, II 245.  
 Hepar sulfuris 846.  
 Heptakosan 388.  
 Heptantetrakarbonsäure II  
 435.  
 Heracleum sphondylium II 339.  
 Herapathit 400.  
 — -probe 404.  
 Herba Absinthii 753.  
 — Althaeae 628.  
 — Belladonnae 986.  
 — Cardui benedicti 756.  
 — Centaurii 758.  
 — Hyoscyami 655.  
 — Jaceae 767.  
 — Lobeliae 761.  
 — — inflatae 761.  
 — Malvae 658.  
 — Meliloti 763.  
 — Serpylli 764.  
 — Thymi 765.  
 — Violae tricoloris 767.  
 Herbstzeitlose 439.  
 Heroinhydrochlorid 506.  
 Hesperetin 695, II 262.  
 Hesperidin 628, II 260, 262,  
 263.  
 Hesperinsäure II 262.  
 Hetol 304.  
 Hevea brasiliensis 382.  
 — guyanensis 383.  
 Heveen 385.  
 Hexahydro-benzol 658.  
 — -cinchomeronsäure 401.  
 — -tetraoxybenzoesäure 459.  
 — -zymol II 81.  
 Hexamethylentetramin 688,  
 769.  
 Hexan 314.  
 Hexaoxydiphenyl II 311.  
 Hexenmehl II 63.  
 Hexenol II 206.  
 Hexophan 138.  
 Hexosen II 516.  
 Hexylamin II 159.  
 Hidschodzigummi 748.  
 Hill colocynth 709.  
 Hilit 281.  
 Himbeeren II 503.  
 Himbeer-saft II 503.  
 — -sirup II 503.  
 Hingra 282.  
 Hippursäure 90, 91.  
 Hirschhorn, gebranntes 358.  
 — -salz 235, 237.  
 Histamin 583, II 457, 458.  
 Hoffmannscher Lebensbalsam  
 II 88.  
 Hoffmannsches Magenelixir  
 517.  
 Hoffmannstropfen 201, II 522.  
 Höllenöl II 165.  
 Höllenstein 274, 275.  
 — -salbe 302.  
 — -stifte 277.  
 Holunder-blüten 623, II 508.  
 — -mark 36.  
 Holzäsche 825.  
 Holzdestillationsprodukte 70,  
 71.  
 Holzessig II 107, 299.  
 — Bestandteile 70, 71.  
 —, gereinigter 73.  
 —, roher 70.  
 — -säure II 299.  
 — -saurer Kalk 62.  
 Holzgeist 72.  
 —, roher 56, 62.  
 Holzkohle 71.  
 —, gepulverte 372, II 782.  
 Holz-mehl 699.  
 — -spiritus 72.  
 — -tee II 509.  
 — -teer 70, 71, 489, II 298.  
 — -terpentinöl II 219, 222.  
 — -verkohlung 71.  
 — — in Retorten 72.  
 — -wollwatte 744.  
 — -zimt 464.  
 Homatropinhydrobromid 770.  
 Homatropinum hydrobromi-  
 cum 770.  
 Homobrenzkatechin II 239,  
 240.  
 — -monomethylester 856.  
 Homocincholoipon 403.  
 Homocinchonidin 460.  
 Homonataloin 219.  
 Homonikotinsäure 401.  
 Homoparakopaivasäure 295.  
 Homopilomalsäure II 290.  
 Homopilopsäure II 289.  
 Homopiperonylamin 801.  
 Homopiperonylsäure 801.  
 Homorotlerin 852.  
 Homovanillin II 662.  
 Homoveratroylaminoazeto-  
 veratron II 241.  
 Homoveratroylechlorid II 241.  
 Homoveratroyl-oxy-homover-  
 atrylamin II 242.  
 Honduras-Sarsaparille II 345  
 bis 347.  
 Honig 516, II 77, 79, 401.  
 — —, Blatt- II 77.  
 —, Blüten- II 77.  
 —, gereinigter II 79.  
 —, Jungfern- II 78.  
 —, Scheiben- II 78.  
 —, Schleuder- II 78.  
 —, Seim- II 78.  
 —, Tannen- II 77.  
 —, Tropf- II 78.  
 Hopfen 585.  
 — -harze 560.  
 Hoplia farinosa 369.  
 Huamalties-China 456.  
 Huanuco-China 456.  
 Huflattichblätter 649, II 509.  
 Hühneriweiß II 566.  
 Humulen II 173.  
 Hundskamille 612.  
 Hydragogum Boylii 275.  
 Hydrargyrum 772.  
 — amidato-bichloratum 793.  
 — bichloratum 775.  
 — — ammoniatum 793.  
 — — corrosivum 775.  
 — bijodatatum 779.  
 — chloratum 504, 780.  
 — — mite laevigatum 780.  
 — — praecipitatum 781.  
 — — präparatum seu laeviga-  
 tum 781.  
 — — vapore paratum 781,  
 785.  
 — — via humida paratum 781.  
 — cyanatum 786.  
 — depuratum 773.  
 — jodatatum rubrum 779.  
 — oxycyanatum 787.  
 — — cum Hydrargyro cya-  
 nato 787.  
 — — verum 787.  
 — oxydatum 789.  
 — — flavum 791.



- Hydrargyrum oxydatum rubrum 789.  
 — — via humida paratrum 791.  
 — praecipitatum album 798, II 650.  
 — salicylicum 795.  
 — sulfuratum rubrum 798.  
 Hydras chloralis 407.  
 Hydrastal 801.  
 Hydrastin 582, 800, II 370, 372.  
 Hydrastinin 582.  
 — -hydrochlorid 799.  
 Hydrastininium chloratum 799.  
 Hydrastininjodid 801.  
 — -säure 800.  
 Hydrastininum hydrochloricum 799.  
 Hydrastis canadensis II 351, 370.  
 Hydrastisfluidextrakt 572, 581.  
 Hydrastisrhizom 581, II 370.  
 Hydrastsäure 801.  
 Hydrazona 63.  
 Kohlenzoin 311.  
 Hydrochinon 683, 684, II 357.  
 Hydrochinonäthyläther II 181.  
 Hydrochinidin 400.  
 — -sulfat 405.  
 Hydrochinin 400.  
 Hydrocinchonidin 460.  
 Hydrocinchonin 802.  
 Hydroergotin II 458.  
 Hydrogel 269.  
 Hydrogenium peroxydatum solutum 803.  
 — — — concentratum 806.  
 Hydrohydrastinin 800.  
 Hydroipekanin II 327.  
 $\alpha$ -Hydrojuglon 658.  
 Hydrokarotin II 316.  
 Hydrokotarnin 486, II 230.  
 Hydromagnesit II 67.  
 Hydrophysostigmolmethyläther II 286.  
 Hydroskopolin II 448, 449.  
 — -bromidbromhydrat II 449.  
 Hydrosol 269.  
 Hydroxykodeinon 537.  
 Hydroxykoffein 435.  
 Hydroxymerkurisalizylsäure 797.  
 Hydro-zimtaldehyd II 190.  
 — -schwefligsaures Natrium II 190.  
 Hygrin 423, II 630.  
 Hyoscinum hydrobromicum II 446.  
 Hyoscyamus 642.  
 — albus 653.  
 — muticus 285.  
 — niger 16, 633, 651, II 447.  
 — — var. *agrestis* 653.  
 — — var. *pallidus* 653.  
 Hyoszerin 654.  
 Hyoszin 635, 654, II 447.  
 Hyoszipikrin 654.  
 Hyoszyamin 281, 288, 290, 566, 631, 635, 651ff., 654, 679, 771, II 447, 631.  
 — -hydrobromid 771.  
 Hyoszyresin 654.  
 Hypochlorite 827.  
 Hypochoeris 606.  
 Hypogaeasäure II 152.  
 Hypophosphite 354.  
 Hypoxanthin 736.  
 Ichthyol II 2.  
 Identitätsreaktionen 21.  
 Idrialit 798.  
 Igasursäure II 485, 536.  
 Ignatiusbohne II 536.  
 Illicium verum 694, II 179.  
 Illurin-balsam 294, 297.  
 — -balsamöl 295.  
 — -säure 295.  
 $\beta$ -Imidazoläthylamin II 458.  
 Iminooxythiokohlensäure II 477.  
 Immunisierung, aktive II 488.  
 —, passive II 488.  
 Indigo-disulfosäure 55.  
 — -karmin 53, 54, 113, II 808.  
 — -lösung 164, 805, II 808.  
 — -sulfosaures Natrium II 808.  
 Indikatoren s. a. Reagenzien.  
 —, Theorie II 816.  
 —, Verzeichnis II 807.  
 Indol II 537.  
 Indophenol 61.  
 — -reaktion 60, II 265.  
 Inflatin 762.  
 Infusa 807.  
 Infuse, konzentrierte 808.  
 Infusum laxativum 808.  
 — Sennae compositum 676, 808.  
 Ingwer 725, II 391, 597, 625.  
 — -tinktur II 625.  
 Inosit 626, 658.  
 — -dimethyläther 385.  
 — -monomethyläther 385.  
 Inula britannica 606.  
 — conyza 642.  
 Inulin II 328.  
 Invertase 586.  
 Invertin II 399.  
 Invertzucker II 78, 399.  
 Ipecacuanha alba II 328.  
 Ipekakuanha-säure II 327.  
 — -wurzel 519.  
 Ipekamin II 327.  
 Ipomea bona nox 383.  
 — operculata II 636.  
 — orizabensis II 357, 636.  
 — simulans II 636.  
 — turpethum II 357, 636.  
 Ipurganok II 635.  
 Iretol II 376.  
 Iridin II 376.  
 Iridin-säure II 376.  
 Iridol II 376.  
 Irigenin II 376.  
 Iriphan 137.  
 Iris florentina II 374.  
 — germanica II 374.  
 — pallida II 374.  
 — pseudacorus II 362.  
 Irländisches Moos 376.  
 Iron II 376.  
 Isatin 138.  
 — -säure 138.  
 Isatophan 138.  
 Isländisches Moos II 3.  
 Island Rubber 383.  
 Isoamylalkohol 243, 419, II 198.  
 Isoamylamin II 457.  
 Isoartemisin II 435.  
 Isobarbaloin 219.  
 Isoborneol 363, 366.  
 Isobornylazetat 366.  
 Isobuttersäure 606.  
 — -Phorylester 606.  
 Isobutylkarbinol 243.  
 Isochinolin II 240.  
 Isodulzit 695, II 262, 535.  
 Isoemodin 473.  
 Isoeugenol II 207, 660.  
 Isoferulasäure II 262.  
 Isohesperidin II 262.  
 Isolinolensäure II 162.  
 Isomaltose 505.  
 Isomannose II 639.  
 Isonandra gutta 750.  
 Isonitrilgeruch 59, 60, 338.  
 — -reaktion 417, II 265.  
 Isonitrosophenyldimethylpyrazolon II 276.  
 Isopelletierin 477.  
 Isopersulfozyansäure II 216.  
 Isophotosantonsäure II 435.  
 Isophysostigmin II 285, 287.  
 Isopilokarpin II 289, 291.  
 — -hydrochlorid II 291.  
 Isopren 385, 386.  
 Isopropylalkohol II 518, 592.  
 Isopropylbrompropenylbarbitursäure 135.  
 Isopulegol II 195.  
 Isopuleglyazetat II 195.  
 Isopunizin 477.  
 Isosafrol II 660.  
 Isostrychnin II 578.  
 — -säure II 538.  
 Isothiozyanallyläther II 478.  
 Isothiozyansäure II 214.  
 Isotropanylkokain 423.  
 Isouvitinsäure 752.  
 Isovaleraldehyd II 206, 213.  
 Isovaleriansäure II 156, 206.  
 Isotroperianylechlorid 341.  
 Isovanillin II 661.  
 Isoyohimbäthylin II 761.  
 Isoyohimbin II 760, 761.  
 Isoyohimboasäure II 760.

- Isoyohimboanhydrid II 761.  
 Isozyanphenyl 60, 417.  
 Istizin 509.  
 Itakonsäureanhydrid 101.
- Jaborandiblätter** II 288.  
 —, unechte II 289.  
 Jaboridin II 289.  
 Jaborin II 289.  
 Jaen-China 457.  
 Jaffarabad-Aloe 217, 218, 220.  
 Jalape, brasilianische II 636.  
 Jalapen-harz 569, II 355, 438.  
 — -pillen II 296.  
 — -seife II 296, 438.  
 — -stengel II 357.  
 — -wurzel II 296, 355, 632.  
 Jalape, stenglige II 357.  
 Jalapin II 635.  
 Jamaica-Aloe 218.  
 — -Bitterholz II 10.  
 — -Sarsaparille II 348.  
 Jambosa caryophyllus 607, 608, II 185.  
 Japan-kampfer 361, 362.  
 — -tran II 159.  
 — -wachs 389.  
 Japoninsäure 381.  
 Jatrorrhiza calumba II 317.  
 — palmata II 817.  
 Jatrorrhizin II 319.  
 — -methyläther II 319.  
 Javanin 460.  
 Java-Zitronellöl II 194.  
 Jeffersonia diphylla II 373.  
 Jekorinsäure II 159.  
 Jennersche Eosin-Methylen-  
 blaulösung II 830.  
 Jerli 729.  
 Jervasäure II 387.  
 Jervin II 387.  
 Jod 340, 783, 794, 795, 809,  
 812, II 499, 608, 782.  
 Jodal 810.  
 Jod-äthyl 196.  
 — -benzin II 782.  
 — -bromzahl 53, 54.  
 — -chinin 400.  
 —, chlorfreies 813.  
 — -eisensirup II 276, 499.  
 — -gallussäure 112.  
 — -guajakolsulfosäure 843.  
 Jodipin 834.  
 Jodismus 834.  
 Jodjodkaliumlösung II 826.  
 Jod-p-Jodphenylchinolinkar-  
 bonsäure 138.  
 — -kalium 831.  
 — -lösung II 782.  
 — —,  $\frac{1}{10}$ -Normal- II 809.  
 — — weingeistige II 827.  
 — -methyl 197, II 275.  
 — -natrium II 124.  
 Jodoform II 515.  
 Jodoformium 809.  
 — farinosum 812.
- Jodoform-reaktion (Lieben) 63,  
 II 175.  
 — -verbandstoffe 812.  
 Jodol 536.  
 Jodothyryn 736, 813.  
 o-Jodsalizylsäure 797.  
 Jod-schnupfen 814, 834.  
 — -stickstoff 514, 795.  
 — -thyreoglobulin 736.  
 — -tinktur II 276, 608, 782,  
 826.  
 — -trichlorid 813, 814.  
 — -Zinkstärkelösung II 782.  
 Jodum 812.  
 — anglicum 813.  
 — resublimatum 813.  
 Jod-wasserstoff II 215.  
 — -wasserstoffsäure 832.  
 — -zahl 53.  
 — -zyan 787, 813.  
 Johanniswurzel II 362.  
 Johore-Ipekakuanha II 325.  
 Jonidium ipecacuanha II 328,  
 329, 351.  
 Jordan-Mandeln 241.  
 Juglans cinerea 658.  
 — regia 655.  
 Juglon 658.  
 Jungfern-honig II 78.  
 — -milch 90.  
 — -öl II 165.  
 — -wachs 388.  
 Juniperin 721.  
 Juniperus communis 718, II  
 201.  
 — oxycedrus II 297.  
 — macrocarpa 719.  
 Jute 744.
- Kabliu** II 157.  
 Kaddig-beeren 718.  
 — -mus II 541.  
 Kadinen 712, 727, 755, II 173,  
 192, 201, 205, 220.  
 l-Kadinen 295.  
 Kaffee 433.  
 — -gerbsäure 161, 459, 620,  
 II 485, 536.  
 —, koffeinarmer 433.  
 —, koffeinfreier 433.  
 — -säure II 485.  
 Kaffein 432.  
 Kahlhaut 67.  
 Kainit 849, II 66, 72.  
 Kairin II 274.  
 Kaiserlingsche Flüssigkeiten  
 II 833.  
 Kajeputöl 536.  
 Kajugummi 749.  
 Kakao-blätter II 581.  
 — -bohnen II 581.  
 — -butter II 153, 558, 564.  
 — —, extrahierte II 154.  
 — —, gepreßte II 154.  
 — -masse II 581.  
 — -öl 291.
- Kakaorin II 581.  
 Kakaorot II 581.  
 Kakodyl II 127.  
 — -oxyd 78, II 127.  
 — -säure II 127.  
 Kalabarbohne II 285.  
 Kalamen II 182.  
 Kalameon II 182.  
 Kalamin II 362.  
 Kali-alaun 221, 222.  
 — causticum II 529.  
 — — alcohole depuratum 816,  
 II 48.  
 — — fusum 815, 816, 817,  
 II 437.  
 — — siccum 817.  
 — -laue II 48, 438, 528, 529,  
 783.  
 — —, alkoholische 817.  
 — —, Normal- II 809.  
 — —,  $\frac{1}{10}$ -Normal- II 810, 829.  
 — —, weingeistige II 783.  
 — —, —  $\frac{1}{2}$ -Normal- II 810.  
 — -salpeter 835.  
 — -seife II 437, 438, 442, 529,  
 649.  
 — -seifenspiritus II 529.  
 —, übermangansaures 837.  
 — -wasserglas II 55.  
 Kalium-allylsulfat II 215.  
 — -amalgam 816.  
 —, ameisensaures 811.  
 — -Ammoniumtartrat 171.  
 —, antimonsaures II 533.  
 — -azetat II 50.  
 — — -lösung II 50, 523, 783.  
 — bicarbonicum 818, 829, II  
 445, 446.  
 — -bikarbonat 818, 823, II 50,  
 51, 783.  
 — —, besonders gereinigtes  
 II 811.  
 — -bisulfat 742, 849, II 477,  
 783.  
 — -bitartrat 172, 817, 824,  
 II 569.  
 — bitartaricum 171.  
 — -bromat 821, II 811.  
 — — -lösung,  $\frac{1}{10}$ -Normal-  
 II 811.  
 — bromatum 820.  
 — — trublatur 821.  
 — -bromid 205, 206, 820, 833,  
 II 505, 783.  
 —, bromsaures 821.  
 — carbonicum 819, 823, II 296,  
 445, 446.  
 — — crudum 823, 825.  
 — — depuratum 823.  
 — — e Tartaro 823.  
 — -chlorat 680, 827, 837,  
 II 783.  
 — chloricum 827.  
 — -chlorid 816, 822, 827, 828,  
 833, 835.  
 —, chlorsaures 827.

- Kalium-chromat** 828, 830, II 811.  
 — — -lösung II 811.  
 — chromicum rubrum 829.  
 — dichromat 96, 97, 829, II 784.  
 — —, besonders gereinigtes II 811.  
 — — -lösung II 784.  
 — dichromicum 829.  
 — ferrizyanid II 784.  
 — — -lösung II 784.  
 — ferrozyanid II 784.  
 — — -lösung II 784, 822.  
 —, guajakolsulfosaures 840, II 501.  
 — hydricum fusum 815.  
 — — solutum II 48.  
 — hydrobromicum 820.  
 — hydrojodicum 831.  
 — hydroxyd 815, II 33, 48, 785.  
 — — in Stangen 816.  
 — hypermanganicum 837.  
 — hypochlorit 816.  
 — jodat 832, 833, II 785.  
 — — -stärkepapier II 785.  
 — jodatum 831.  
 — jodid 779, 791, 831, II 608, 654, 785.  
 — — -lösung II 785.  
 — — -salbe 834, II 654.  
 — — mit freiem Jod II 654.  
 — karbonat 517, 680, 817, 821, 823, 832, 833, II 50, 117, 296, 304, 503, 620, 786.  
 — —, rohes 825.  
 — magnesiumhydrokarbonat II 68.  
 — — -sulfat 849.  
 — manganat 837.  
 — metarsenit II 51, 52.  
 — —, saures II 51.  
 — myronat II 477.  
 —, myronsaures II 215.  
 — natriumkarbonat II 119.  
 — — tartrat 171, 808, II 307, 570.  
 — nitrat 227, 498, 680, 833, 835, II 786.  
 — nitricum 835.  
 — nitrit 836.  
 — orthoarsenit II 52.  
 — pentasulfid 847.  
 — perchlorat 828, 837.  
 — permanganat 837, II 786.  
 — — -lösung II 786.  
 — — —  $\frac{1}{10}$ -Normal- II 812.  
 — permanganicum 837.  
 —, phenyläthylmalonsaures 134.  
 — phthalat II 518.  
 —, pyroschwefelsaures 155.  
 — quecksilberjodid 779.  
 —, salizylsaures 145.  
 — sesquikarbonat 819.
- Kalium-silikate** 825.  
 — -sulfat 833, 847, 848, II 309, 407, 786.  
 — -sulfantimoniat II 531.  
 — sulfogujacolicum 840.  
 — sulfogujakolat, leichtlösliches II 501.  
 — sulfuratum 846.  
 — — pro balneo 846.  
 — sulfuricum 848.  
 — tartaricum 849.  
 — tartrat 167, 171, 849, II 500, 508, 524.  
 — —, saures 171.  
 — thiosulfat 833, 847.  
 — trisulfid 847.  
 —, weinsaures 167.  
 — — saures II 568.  
 — zyanid 824, 833.  
**Kalk** 816.  
 — -brennen 347.  
 —, gebrannter 347, II 531, 786.  
 —, gelöschter 347.  
 —, kohlenaurer 347.  
 — liniment II 17.  
 — ofen 347.  
 — saccharat 348.  
 — seife 262.  
 — spat 349.  
 — stein 347, 349.  
 —, totgebrannter 348.  
 — trockenvorrichtung in preuß. Apotheken 2.  
 — tuff 349.  
**Kalkutta-Benzoe** 317.  
**Kalkwasser** 260, II 17, 218, 786.  
**Kalmus** 556, II 539, 598.  
 — -extrakt 556.  
 — -kampfer II 182.  
 — öl II 182.  
 — —, japanisches II 182, 183.  
 — tinktur II 598.  
**Kalomel** 776, 777, 780ff.  
**Kalzium, apfelsaures** 541.  
 —, arabinsaures 533.  
 — -azetat 62, 416, II 107.  
 — bikarbonat 350.  
 — bisulfid II 141, 554.  
 — chlorat 345, 827.  
 — chlorid II 31, 762.  
 — — ammoniak II 29.  
 — —, entwässertes II 786.  
 — — -lösung II 31, 827.  
 — — —, verdünnte II 787.  
 — chromat 830.  
 — formiat 416.  
 —, glyzerinphosphorsaures 351.  
 — hydroxyd 260, 261, 347, 348, II 787.  
 — hypochlorit 345, 346.  
 — hypophosphit 353, 535.  
 — —, explosible Mischungen 355.  
 — karbonat 261, 348, 731, II 19.
- Kalzium-karbonat, erdiges** 349.  
 — —, gefälltes 348, 357.  
 — —, — für den äußeren Gebrauch 351, II 308, 309.  
 — — im Tierreich 349.  
 — —, präzipitiertes 349.  
 — -laktat 355.  
 — —, saures 357.  
 — -laktophosphat 357.  
 — — -Sirup 357.  
 — -metaphosphat II 280.  
 —, milchsaures 355.  
 — -nitrat 835.  
 — -oxyd 261, II 118.  
 — -pentasulfid II 553, 554.  
 — -phosphat 357, 373, 731, II 280.  
 — —, primäres 359, II 133.  
 — —, sekundäres 357, 359.  
 — —, tertiäres 358, 359, II 133.  
 — -pyrophosphat 353, 360.  
 — -saccharat II 398.  
 —, salpetersaures 126.  
 —, santoninsaures II 434.  
 — -silikat 348.  
 — -sulfat 360, II 31, 554.  
 — — -lösung II 787.  
 — -sulfid II 118, 141.  
 — —, saures II 118.  
 — -sulfit II 554.  
 — tartrat 167, 850, II 569.  
 — —, neutrales 171.  
 — —, saures 171.  
 — thiosulfat II 141, 553, 554.  
 —, weinsaures 167, 172.  
**Kamala** 851.  
**Kamaon-Katechu** 380.  
**Kambogiasäure** 752.  
**Kamillen** 610, II 508.  
 — öl, ätherisches 611.  
 — tee 610.  
**Kammer-kristalle** 154.  
 — säure 114, 152.  
**Kampfer** 361, 498, 521, 526, 531, 532, II 14, 17, 173, 203, 211, 226, 270, 525, 526, 528, 589, 616, 648, 758.  
**d-Kampfer** II 188.  
**Kampfer-blumen** 362.  
 — -brote 362.  
 — -dibromid 363.  
 — -formel nach Bredt 362.  
 — -liniment, flüchtiges II 14.  
 —, malaischer 363.  
 — öl 362, II 176, 212, 660.  
 — —, leichtes II 222.  
 — —, starkes II 226.  
 — -oxim 362.  
 —, raffiniertes 362.  
 — säure 363.  
 — -semikarbazon 362.  
 — -spiritus II 526, 528.  
 —, synthetischer 361, 365.  
 —, Verflüssigung von Gemischen mit anderen Stoffen 364.

- Kampfer-wein II 758.  
 Kämpferid II 370.  
 Kämpferol 674.  
 Kampher 363, 366, II 173, 182,  
 197, 200, 201, 211.  
 d-Kamphen II 207, 394.  
 l-Kamphen II 192, 220, 225,  
 354.  
 Kampholid II 435.  
 Kanadabalsam II 577, 832.  
 Kanadin II 373.  
 Kanadol 314.  
 Kandahari-Hing 232.  
 Kaneel 463.  
 Kanokosso II 354.  
 Kantén 210.  
 Kantharidenpflaster 370.  
 Kantharidin 367 ff., 369, II 598,  
 648.  
 — -säure 369.  
 Kanton-Rhabarber II 382.  
 Kaolin 222.  
 Kap-Aloe 215, 217, 219.  
 Kapaloin 219.  
 Kapgummi 749.  
 Kaprinsäure II 159, 485.  
 Kapron-aldehyd II 198.  
 — -säure 71, II 203, 485.  
 Kap-Safran 495.  
 Kapseln 370.  
 Kapsikumpulver 497.  
 Karamel II 399.  
 Karbaminsäure 236, II 658.  
 Karbauwbeeren 713.  
 Karbazol II 537.  
 Karbidessigsäure 76.  
 Karbocinchomeronsäure II 240.  
 Karbolfuchsinlösung, ver-  
 dünnte II 831, 832.  
 —, Ziehl-Neelsensche II 831.  
 Karbol-Gentianaviolettlösung  
 II 832.  
 Karbolsäure 71, 489, II 267.  
 — s. a. Phenol.  
 — -Xylol II 833.  
 Karboxylnatriumphenolat 146.  
 Karbylaminreaktion 417.  
 Kardamomen 699.  
 —, bengalische 704.  
 —, lange 703.  
 — -öl II 579.  
 —, wilde 704.  
 Kardobenedikten-extrakt 556.  
 — -kraut 556, 756.  
 Karen II 173, 219, 220.  
 Karlsbader Salz, künstliches  
 849, II 407.  
 — Sprudel II 408.  
 Karmelitergeist 663, II 527.  
 Karnallit 339, 826, 849, II 66.  
 Karraubawachs 389.  
 Karrageen 813, II 70, 97.  
 Karthagena-Ipekakuanha II  
 324, 327, 328.  
 — -Kautschuk 383.  
 Kartoffeln II 513.  
 Kartoffel-sprit II 513.  
 — -stärke 251, 252, 505.  
 Karvakrol 363, 765, 767, II 173,  
 223, 224, 589.  
 Karven II 184.  
 Karvol II 184, 589.  
 Karvon 37, II 173, 183, 184.  
 Karvoxim II 184.  
 Karyophyllen 295, II 173, 185,  
 190, 203, 726.  
 — -hydrat II 186.  
 Kasease 586.  
 Kasein 533.  
 Käsepappel-blätter 658.  
 — -blüten 622.  
 Kasia 463.  
 Kaskarilleextrakt 517.  
 Kassia-kölbchen 37.  
 — -öl 37, II 174.  
 Kastanienrot II 341.  
 Katalase 736.  
 Katechin 379 ff., II 463.  
 Katechu 161, 379, II 463, 600.  
 —, Bengalen- 380.  
 —, Bombay- 379.  
 — -gerbsäure 161, 381.  
 —, Pegu- 379.  
 — -retin 381.  
 — — -hydrat 381.  
 — -säure 380.  
 — -tinktur II 600.  
 Katira-Traganth II 627.  
 Katto 380.  
 Kaufglätte II 58.  
 Kaugummi II 76.  
 Kauri-Kopal 502.  
 Kautschin 385.  
 Kautschuk 382, 442, 443.  
 —, gewaschener 385.  
 — -heftpflaster 442.  
 — -öl 385.  
 — -pflaster 441.  
 —, synthetischer 386.  
 Kayennepfeffer 698.  
 Keboe-Kubeen 713.  
 Kefir II 407.  
 Kélène 207.  
 Kelp II 117.  
 Keramohalit 226.  
 Keratin 371, II 294.  
 Kermes 783.  
 — minerale II 532.  
 Kernseife II 442.  
 Keroselen 314.  
 Kerosen 314.  
 Kerosin 314.  
 Kesselstein 350.  
 Kesso II 354.  
 — kanokoso II 224.  
 — -wurzelöl II 224.  
 Kessylalkohol II 225.  
 Kessylazetat II 225, 354.  
 $\alpha$ -Ketoglutarsäure II 286.  
 Ketone, gemischte 62.  
 Ketoxanthin II 586.  
 Keziah 463.  
 Khaisar 379.  
 Kheisal 379.  
 Khisitholz 463.  
 Kickxia africana II 482.  
 — elastica 384.  
 Kiefer II 576.  
 Kiefernadelöl II 220.  
 Kiefernharz 448.  
 Kienöl II 219, 221, 222.  
 Kieselsäure II 55.  
 Kieserit 151, II 66, 72.  
 Kilianis Reagens 641.  
 Kinderpulver II 310.  
 Kingiodendron pinnatum 294.  
 Kinnah 727.  
 Kino 161, 380.  
 Kinogersäure 161.  
 Kirschen, saure II 498.  
 Kirsch-saft II 498, 504.  
 — -sirup II 498.  
 Kisten-kampfer 362.  
 — -zucker II 403.  
 Klärsel II 398.  
 Klaudetit 87.  
 Klavin II 458.  
 Klavizepsin II 457.  
 Kloven II 173.  
 Klumpenmanna II 75.  
 Knackmandeln 241.  
 Knochen-asche 358, II 133, 280.  
 — -kohle 373.  
 — -leim 731.  
 — -phosphorsäure 140.  
 Knorpelleim 731.  
 Knogulation 269.  
 Kobaltaluminat 335.  
 Kobaltizyankalium 786.  
 Kochsalz II 117, 121.  
 — -lösung, physiologische II  
 506.  
 Kodamin II 230.  
 Kodein 209, 429 ff., 538, II 90 ff.  
 230, 235.  
 — -chlorhydrat II 90.  
 Kodeiniummethyljodid II 91.  
 Kodeinon 538, II 91, 92.  
 Kodeinphosphat 429.  
 Koffein 432, 436, 437, II 581,  
 583, 585, 588.  
 — -Natriumbenzoat 436.  
 — — -salizylat 437.  
 Kognak II 519.  
 Kohle, Adsorptionsvermögen  
 374, 375.  
 —, Blut- 373.  
 — -brennen 372.  
 —, Holz- 372.  
 —, Knochen- 373.  
 —, Lindenholz- 372.  
 —, medizinische 373, II 791.  
 Kohlen-dioxyd II 511 ff.  
 — -oxyd 70, 108.  
 — -säure 70, 109.  
 — — -amid II 658.  
 — -stoffoxychlorid 146, 417,  
 746.

- Kohlenstoffoxychlorid s. a.  
   Phosgen.  
   — -teer II 298.  
 Kohle-pulver 372, II 55.  
   — -schwelen 372.  
   —, Tier- 373.  
 Koka-basen 423 ff.  
   — -blätter 423.  
 Kokain 228, II 563.  
   — -chromat 427.  
   — -hydrochlorid 422.  
 Kokainismus 428.  
 Kokain, Konstitutionsformel 426.  
   — -nitrat 428.  
   — -permanganat 427.  
 Kokosfett II 558.  
 Koks II 27, 299.  
 Kola 433.  
   — -nuß 433, II 581.  
 Kolchinolmethyläther 440.  
 Kolchizein 439.  
 Kolchizin 438, II 464, 465, 603.  
   —, amorphes 441.  
   —, kristallisiertes 441.  
   —, Konstitutionsformel 441.  
 Kollagen 731.  
 Kollargol 268.  
 $\beta$ -Kollidin 401.  
 Kolloidium 444, 446, 448, II 787.  
   —, elastisches 448.  
   — -wolle 444.  
   — —, Mannsche 446.  
 Kolloidalisator 594.  
 Kolloide 269.  
   —, pharmakologische Wirksamkeit 270.  
   —, irreversible 269.  
   —, reversible 269.  
   —, Schutz- 271.  
 Kolloides Silber 268.  
 Kolombowurzel II 317.  
   —, amerikanische II 319.  
 Kolonialzucker II 397.  
 Kolophonium 295, 297, 298, 300 ff., 306, 442, 443, 448, 502, 520, 524, 525, II 76, 175, 176, 218, 219, 440, 578, 647.  
   — -blitz 449.  
 Koloquinthen 558, 707, II 604.  
   —, ägyptische 709.  
   — -extrakt 558.  
   —, persische 709.  
   —, syrische 709.  
   — -tinktur II 604.  
   —, zyprische 709.  
 Kolozynthin 558.  
 Kolumbamin II 319.  
 Kolumbiakautschuk 383.  
 Kolumbin II 319.  
 Kolombosäure II 319.  
 Kondurangin 470, 580.  
 Kondurango-Fluidextrakt 572, 579, II 758.  
   — -rinde 467, 579.
- Kondurango-wein II 758.  
 Konduransterin 470.  
 Kongo-papier II 787, 829.  
   — -rot II 787.  
 Koniferin II 659, 660.  
 Koniferyl-alkohol II 659.  
   — -benzoat 318.  
 Königs-china 455.  
   — -kerzenblumen 626.  
   — -salbe II 647.  
   — -salep II 639.  
   — -wasser II 788.  
 Koniin 691, 694.  
 Konizin II 537.  
 Konsumwachs 387.  
 Konversionssalpeter 835.  
 Konvolvulin II 635.  
 Konvolvulinol II 635.  
 Konvolvulinsäure II 635.  
 Kopaivabalsam 292, 714.  
   — -öl 295, II 176, 213.  
   —, ostindischer 294.  
   — -Pillen 290.  
   — -Sorten 293, 294.  
   —, westafrikanischer 294.  
 Kopaivasäure 295.  
 Kopale 294.  
 Koproolithen 140.  
 Korallenerz 772, 798.  
 Kordofangummi 748.  
 Körner 745.  
 Körnersche Agarizinsäureprobe 85.  
 Kornsprit II 513.  
 Kornutin 583, II 457.  
 Kosein 620.  
 Kosidin 620.  
 Kosin 620, 852.  
 $\alpha$ -Kosin 620.  
 $\beta$ -Kosin 620.  
 Kosinum 620.  
 Kosmeline 314.  
 Koso-blüten 616.  
   —, brauner 619.  
   —, roter 619.  
 Kosoin 620.  
 Kosotoxin 620.  
 Kossala 619.  
 Kosso 616.  
 Kotarnin 485 ff.  
   — -chlorid 485.  
   —, Konstitutionsformel 486.  
   — -zyanid 487.  
 Kotarnmethinjodmethylat 486.  
 Kotarnon 486.  
 Kotarnsäure 486.  
 Kottonöl II 171.  
 Köttstorfer Zahl 189.  
 Koussin 620.  
 Kraftmehl 249.  
 Krähenauge II 482, 536.  
 Krameria argentea II 342.  
   — ixina var. granatensis II 342.  
   — secundiflora II 342.  
   — triandra II 341.
- Kramkümmel 706.  
 Krätze-liniment II 14, 17.  
   — -salbe II 649.  
 Krätzwurzel II 385.  
 Krauseminzöl II 184.  
 Kräutersalz 823.  
 Krebsdistel 757.  
 Kreide 349.  
 Krempelmaschine 744.  
 Kreosol 71, 853, 856.  
   — -kalium 855.  
 Kreosot 490, 746, 853, II 293, 296.  
   — -karbonat 856.  
   — -öl 854, II 268.  
   — -pillen II 296.  
 Kreosotum 853.  
   — anglicum 854.  
   — carbonicum 856.  
   — faginum 853, 854.  
 Kresol 71, 853.  
   — -kalium II 35.  
   — -natrium 491.  
   —, rohes 488, II 33.  
   — -seifenlösung 261, 262, II 33.  
   — -sulfosäuren 490.  
   — -wasser 261.  
 Kresole II 270.  
   —, isomere 489.  
 o-Kresol 146.  
 p-Kresoloxalsäureester 490.  
 Kresotinsäure II 135.  
 Kresylschwefelsäure 489.  
 Kreuzdornbeeren II 502.  
   — -saft II 502.  
   — -sirup II 502.  
 Kristalloide 269.  
 Kristallose II 396.  
 Kristall-saccharin II 397.  
   — -soda II 118.  
   — -stärke 251.  
   — -tannin 163.  
   — -zucker II 399, 495.  
 Krokose 495.  
 Kronchina 456.  
 Krongallen 729.  
 Kron-Rhabarber II 378.  
 Kropfsalbe II 654.  
 Krotonharz II 156, 157.  
 Krotonol II 156.  
   — -säure II 156.  
 Kroton-öl II 155.  
   — -säure 71.  
 Krozetin 495.  
 Krozin 494, 495.  
   — -reaktion 494.  
 Krummholzöl II 220.  
 Krümmelzucker II 401.  
 Kryolith 222, 226.  
 Kryptopin II 230, 242.  
 Kubeben 710, 725, II 507.  
   — -harz 712.  
   — -kampfer 712.  
   — -öl 710, 712.  
   — -pfeffer 710.  
   — -säure 713.

- Kubebin 710, 712.  
 — -reaktion 710.  
 Kügelchen 745.  
 Kühl-salbe II 644, 655.  
 — -wasser 264.  
 Kuhmilch, Zitronensäuregehalt 99.  
 Kumarin 301, 764, II 173, 203.  
 Kumarsäure 764.  
 Kumin-aldehyd II 190.  
 — -alkohol II 589.  
 Kümmel, 704, 765.  
 — -öl II 183.  
 —, römischer 706.  
 Kumys II 407.  
 Kundurango s. Kondurango.  
 Kunsthonig II 78.  
 Künstliches Karlsbader Salz II 407.  
 Kupfer II 788.  
 — -azetat II 788.  
 — — -lösung 788.  
 — -alaun 498.  
 — -ammoniakkomplex 500.  
 — — -hydroxyd 500.  
 — -antimonglanz II 533.  
 — -hammerschlag 499.  
 — -hydrid 354.  
 — -jodür 832.  
 — -kies 501.  
 — -sulfat 498, 499, 848, II 276, 498.  
 — —, basisches 500.  
 — — -lösung II 788, 823.  
 — —, rohes 501.  
 — — -stifte 500.  
 — -tartrat 171.  
 — — -lösung, alkalische II 788.  
 — -vitriol 499, 501.  
 — — -stifte 292.  
 — -wasser 602.  
 Kuprein 400, 403.  
 Kupri-nitrat 275.  
 — -sulfat 499.  
 Kuprojodid 813.  
 Kurellasches Brustpulver II 309.  
 Kurkuma 497, 699, 752, II 383.  
 — -farbstoff 95.  
 — -papier 335, 337, II 789.  
 — -tinktur II 789.  
 — -wurzel II 789.  
 Kurkumin 181.  
 — -papier 181.  
 Kuskhygrin 423.  
 Kussin 620.  
 Kusso 616.  
  
 Labradortran II 159.  
 Lackmuslösung, wässrige II 790.  
 — -papier II 789.  
 Lac sulfuris II 553.  
 Lactylphenetidinum II 1.  
 Lac virginale 318.  
 Ladenbergia-Arten 450.  
 Ladenbergia magnifolia 459.  
 Ladenburgscher Kolben II 174.  
 Lakmoid II 358.  
 Lakritz II 331.  
 Lakritzen II 543.  
 — -saft II 542.  
 Laktate 356.  
 Laktid 122.  
 Lakto-bionsäure II 407.  
 — -karamel II 406.  
 — -phenin II 1.  
 Laktose 513.  
 Laktylmilchsäure 122, 125.  
 Laktyl-p-phenetidin II 1.  
 Lana Gossypii 743.  
 — philosophica II 764, 767.  
 Landolphia gummifera 384.  
 — Kirkii 384.  
 — owariensis 384.  
 Lanolin 177, II 2, 655.  
 Lanolinum II 2.  
 — anhydricum 176.  
 Lanthopin II 230.  
 Lapis causticus chirurgorum 815.  
 — divinus 498.  
 — infernalis 274, 275.  
 — — alcalinus 816.  
 — ophthalmicus 498.  
 — Prunellae 816.  
 Lappa officinalis 651.  
 — tomentosa 651.  
 Lappenbalsam 301.  
 Lärche II 577.  
 Lärchen-schwamm 84, II 596.  
 — -harze 85.  
 — -terpentin II 576.  
 — — -öl II 219.  
 Lardum 179.  
 Larix decidua II 219, 577.  
 — sibirica II 298.  
 Larizin 84.  
 Laser 281.  
 Latsche II 577.  
 Latschenkiefernöl II 220.  
 Latwergen 516.  
 Laudanidin II 230.  
 Laudanin II 230.  
 Laudanosin II 230.  
 Laudanum II 227, 618.  
 — liquidum Sydenhami II 616.  
 — Sydenhami 17.  
 Laugensalz, flüchtiges 235.  
 Lauran II 161.  
 Laurazeenkampfer 361.  
 Laurencia pinnatifida 378.  
 Laurinaldehyd II 220.  
 Laurineenkampfer 361.  
 Laurinsäure 724, II 154, 156, 159, 443, 463.  
 — -ester II 177.  
 — -glyzerid II 161.  
 Laurostearin 724, II 161.  
 Laurozerasin 310.  
 Laurus camphora 361.  
 — nobilis 721, II 160.  
 Laurus sassafras II 12.  
 Läuseessig 74.  
 Lauthsches Violett II 84.  
 Lavandula angustifolia 621.  
 — officinalis 621, II 202.  
 — spica 620, II 202.  
 — stoechas 620.  
 — vulgaris 621.  
 Lavatera theuringiaca 630.  
 Lavendel-blüten 620, II 507.  
 — -öl II 88, 178, 202, 437, 527, 649.  
 — —, spanisches II 203.  
 — -spiritus II 51, 89, 522, 527.  
 Lävodesmotroposantonin II 434.  
 Lävulinsäure II 400.  
 Lävulosan II 399.  
 Lävulose II 399.  
 Lebens-balsam, Hoffmannscher II 88.  
 — -elixir II 596.  
 Lebertran 535, 813, II 157.  
 — -emulsion, zusammengesetzte 535.  
 Leblanc-Prozeß 307.  
 Lecanora esculenta II 74.  
 Leder 161.  
 — -leim 731.  
 Ledum palustre 99.  
 Leichtöl 489.  
 Leim-binden 733.  
 — -kapseln 370, 371.  
 — -pepton 732.  
 —, weißer 535, 730, 734, II 757, 790.  
 Lein-kuchen II 300.  
 — -mehl II 471.  
 — -öl II 17, 33, 161, 300, 438, 529, 649.  
 — — -firnis II 162.  
 — —, geblasenes II 162.  
 — —, gekochtes II 162.  
 — —, oxydiertes II 162.  
 — — -säure II 162.  
 — — -seifenspiritus II 529.  
 — -samen II 161, 300, 468, 508.  
 — — -mehl II 300.  
 Leicome 505.  
 Leitfähigkeit kolloider Lösungen 272.  
 Lenabatu-Gras II 194.  
 Lendenfett 179.  
 Leontice thalictroides II 373.  
 Lepidin 400, 401.  
 Lepidolith II 59.  
 Leptodera oxophila 68.  
 Leuchtgas-fabrikation II 299.  
 — -gewinnung II 26.  
 Leuchtöl 313, 314.  
 Leuchtstein, Bologneser 307.  
 Leukatropasäure 635.  
 Leuko-Dioxybenzoyldioxykumaran 381.  
 Leuzin 736.  
 Levisticum officinale II 392.

- Lezithin 352, II 468.  
 Lichenin II 5.  
 Lichen islandicus II 3.  
 — -stärke II 97.  
 Lichesterinsäure II 3, 5.  
 Lichtfilter 34.  
 Licht, polarisiertes 33.  
 Liebstöckelwurzel II 329, 508.  
 Liesen 179.  
 Lignit-Benzin 314.  
 Lignozerinsäure II 152.  
 Lignum Agallochi 216.  
 — Aoles 216.  
 — Guajaci II 5.  
 — pavanum II 11.  
 — Quassiae II 8.  
 — — jamaicense II 9.  
 — — surinamense II 9.  
 — sanctum II 5.  
 — Sassafras II 11.  
 Lignoine 314.  
 Ligusticum levisticum II 330.  
 Limatura Ferri 595.  
 — Martis praeparata 595.  
 Limone II 262.  
 Limonen II 173, 203.  
 $\alpha$ -Limonen II 184.  
 d-Limonen II 192.  
 l-Limonen II 181, 188, 194,  
 196, 205, 206, 220.  
 Limonen-chlorhydrat II 579.  
 — -nitrochlorid II 184.  
 — -öl II 192.  
 Linalool II 94, 173, 223, 579.  
 d-Linalool II 207.  
 l-Linalool II 180, 203, 209.  
 Linalylacetat II 173, 192, 202,  
 203.  
 Linalylisobutyrat II 190.  
 Linamarin II 470.  
 Linden-blüten 624.  
 — -holzkohle 372.  
 Linksweinsäure 167, 169.  
 Linimenta II 13.  
 Linimente II 13.  
 —, Lebensdauer II 16.  
 Liniment, flüchtiges II 15.  
 Linimentum ammoniato-cam-  
 phoratum II 14.  
 — ammoniatum II 15.  
 — Calcariae 261, II 17.  
 — contra Scabiem II 17.  
 — saponato-ammoniatum II  
 14, 17.  
 — — -camphoratum II 17.  
 — — — liquidum II 528.  
 — — volatile II 15.  
 Linolensäure 54, II 162.  
 Linolsäure 54, II 152, 154, 162,  
 437.  
 — -glyzerid II 166, 171.  
 Lignum usitatissimum II 468.  
 — — crepitans II 469.  
 — — vulgare II 469.  
 Lipase 586, 736.  
 Lipochrome II 159.  
 Liquitalis 642.  
 Liquor Alsoli II 24.  
 — Aluminae aceticae Burowii  
 II 20.  
 — aluminii acetici II 19.  
 — — acetico-tartarici II 23.  
 — Ammonii acetici 238.  
 — — anisatus II 25.  
 — — caustici II 25.  
 — anodynus Hoffmanni II 522.  
 — arsenicalis Fowleri 17, II 51.  
 — Calcii chlorati II 31.  
 — Carbonis detergens 484,  
 II 33.  
 — — — anglicus II 33.  
 — Cresoli saponatum II 33.  
 — Ferri albuminati 598, II 36,  
 41.  
 — — — Drees II 37.  
 — — oxochlorati II 40.  
 — — — dialysati 594, 598,  
 II 40.  
 — — sesquichlorati II 43.  
 — Kali caustici II 48, 53.  
 — Kalii acetici II 50.  
 — — arsenicosi 17, 89, 745,  
 II 51.  
 — — carboni 825, II 445, 446.  
 — Natri caustici II 52.  
 — — silicii II 54.  
 — Plumbi subacetici II 56.  
 — silicium II 55.  
 — Stibii chlorati II 532.  
 Lissabon-Sarsaparille II 348.  
 Lithargyrum II 57.  
 — anglicum II 58.  
 — germanicum II 58.  
 Lithionglimmer II 59.  
 Lithium carbonicum II 59,  
 445, 446.  
 — -karbonat II 59.  
 Lithopone 309.  
 Lixivium causticum II 48.  
 Lobaria islandica II 3.  
 Lobelakrin 762.  
 Lobelamin II 62.  
 Lobelan II 62.  
 Lobelanidin II 62.  
 Lobelia inflata 761, II 61.  
 Lobelidin 762, II 62.  
 Lobelien-kraut 7761, II 615.  
 — -tinktur II 615.  
 Lobelin 762, II 97.  
 $\alpha$ -Lobelin II 61, 62.  
 $\beta$ -Lobelin II 61, 62.  
 $\gamma$ -Lobelin II 61, 62.  
 $\alpha$ -Lobelin, anthrachinon- $\beta$ -  
 monosulfosaures II 61.  
 Lobelinhydrochlorid II 60.  
 Lobelinum hydrochloricum II  
 60.  
 Loblothy Pine II 576.  
 Locklösung II 506.  
 Löfflers Methylenblaulösung  
 II 831.  
 Loganin 571, II 485, 486, 623.  
 Lohe 480.  
 Loiponsäure 401.  
 Loja-China 456.  
 Lokalanästhesie II 563.  
 Lokalanästhetika 228.  
 Loliumpf Früchte II 300.  
 Lolium temulentum II 471.  
 Lomatophyllum 216.  
 Longleaf pine II 218.  
 Lonzenge II 251.  
 Lorbeeren 721.  
 Lorbeeröl 536, II 160.  
 Löslichkeit, Angaben über 25.  
 —, Bestimmung der 26.  
 Lösungen 25.  
 —, kolloide 269.  
 —, kristalloide 269.  
 —, volumetrische 42.  
 Loxa-China 456.  
 Loza II 128.  
 Luban djawi 316.  
 Lubrikatinöl 314.  
 Luffa drastica 709.  
 — purgans 709.  
 Luft, alkalische II 26.  
 — -stickstoff, Überführung in  
 Salpetersäure 127.  
 — -trockenschrank 38, 39.  
 Lugolsche Lösung 815.  
 — —, verdünnte II 832.  
 Luminal s. a. Phenyläthylbarbi-  
 tursäure.  
 Luminal 107, 133.  
 —, mikrochemischer Nachweis  
 136.  
 — -Natrium II 131.  
 —, Unterscheidung von Ve-  
 ronal und Propional 135.  
 Lump-Ammoniacum 230.  
 Lupe 35.  
 $\beta$ -Lutidin II 537.  
 Lycopodium II 63.  
 — alpinum II 64.  
 — annotinum II 64.  
 — clavatum II 63.  
 — complanatum 167, II 64.  
 — inundatum II 64.  
 Lycopodin II 65.  
 Lycopodiumemulsion 534.  
 Lyperia crocea 495.  
 Lysalbinsäure 271.  
 Lysine II 487.  
 Lytta vesicatoria 367.  
 Madagaskar Aloe 218.  
 — -Nelke 608.  
 Magensaft, künstlicher II 257.  
 Magisterium Benzoes 90.  
 — Bismuti 328.  
 — Opii II 89.  
 Magnesia alba II 67.  
 — boro-citrica 101.  
 —, gebrannte II 65, 296, 524,  
 790.  
 —, leichte II 66.  
 — -mixture 143, II 790.

- Magnesia ponderosa** II 66.  
 —, schwere II 66, 68.  
 — -seife 262.  
 — usta 534, II 65, 292, 307.  
 — -Verfahren zur Pottasche-  
 Gewinnung 826.  
**Magnesit** 251, II 66, 67.  
**Magnesium** II 65.  
 —, ameisensaures 110.  
 — -ammoniumphosphat II 68.  
 — -äthylbromid 227.  
 — -bikarbonat II 67.  
 — -bromid 639.  
 — carbonicum II 67, 445, 446.  
 — -chlorid II 70.  
 — citricum effervescens II 68.  
 — -karbonat 826, II 72.  
 —, basisches II 66, 67, 68,  
 310.  
 — -oleat 315.  
 — -oxychlorid 114.  
 — -oxyd 826, II 65, 70.  
 — -peroxyd II 70.  
 — peroxydatum II 69.  
 — -phosphat II 68.  
 — -pyrophosphat 143.  
 — -silikat II 565.  
 — subcarbonicum II 67.  
 — -sulfat 849, II 70, 72, 137.  
 — als Verfälschung von  
 Menthol II 83.  
 —, getrocknetes II 73.  
 — — -lösung II 790.  
 — sulfuricum II 72.  
 — — siccum II 73.  
 — — siccum II 73.  
 — -superoxyd II 69.  
 — -tartrat 171.  
 — -zitrat, saures II 69.  
**Magneteseisenstein** 599.  
**Magnium** II 65.  
**Magsamen** II 471.  
**Mahagoniholz** 380.  
**Maha Pengiri-Gras** II 194.  
**Maische** II 513.  
**Malabar-Kardamomen** 503,  
 699, II 597, 620.  
 — -Zimt 464.  
**Malaga-Mandeln** 241.  
**Malaxieren** 521.  
**Malettotannin** 161.  
**Mallotoxin** 852.  
**Mallotus phillippinensis** 851.  
**Malogranatum** 475.  
**Malonsäure** II 586.  
**Maltase** 586.  
**Maltodextrin** 505.  
**Maltose** 505.  
**Malum punicum** 475.  
**Malva lithoralis** 659.  
 — neglecta 622, 658.  
 — rotundifolia 658.  
 — silvestris 622, 658.  
 — vulgaris 659.  
**Malvenblätter** 658, II 508.  
 — -blüten 622.
- Malzdiastase** II 510.  
**Mandel-kleie** 699.  
 — -milch 242.  
**Mandeln** 533.  
 —, chinesische 241.  
 —, süße 240.  
**Mandelöl** II 147, 167, 284, 655.  
 —, französisches II 148.  
**Mandelsäure** 312, 770.  
 — — -nitril 258, 259, 311,  
 770.  
**Mangabeira-Kautschuk** 383.  
**Mangan** II 65.  
 — -dioxyd 837.  
 — -dioxydhydrat 838.  
**Manganesium** II 65.  
**Manganioxyd** 838.  
**Manganooxyd** 838.  
**Mangan-oxyd** II 162.  
 — -säure 837.  
 — -superoxydhydrat II 162.  
 — -tetrachlorid 344.  
**Mangostin** 752.  
**Manihot Glazovii** 383.  
**Manna** 808, II 74, 502.  
 — calabrina II 75.  
 — cannellata II 75.  
 — communis II 75.  
 — depurata II 75.  
 — di Puglia II 75.  
 — electa II 75.  
 — -esche II 74.  
 —, gemeine II 75.  
 — Geraci II 75.  
 — in fragmentis II 75.  
 — — lacrimis II 75.  
 —, Klumpen II 75.  
 — pinguis II 75.  
 —, Röhren- II 75.  
 — rottame II 75.  
 — Siciliana vel Geracea II 75.  
 — -sirup II 502.  
 — sordida II 75.  
 —, stenglige II 75.  
**Mannan** II 457.  
**Mannit** 123, 477, 513, II 74,  
 75, 402, 406, 457.  
**Mannonsäure** II 402.  
**Mannose** II 402.  
 d-Mannose II 535.  
**Marakaibobalsam** 293 ff., 294.  
**Maranhambalsam** 294 ff.  
**Marathron** 715.  
**Maremmen** 94.  
**Marmor** 347, 349, 357.  
**Marquis Reagens** 431.  
**Marsdenia cundurango** 467,  
 469.  
**Martinsgelb** 498.  
**Mascarenhasia elastica** 384.  
**Massikot** II 58, 88.  
**Mastikogna** II 547.  
**Mastikolsäure** II 76.  
 **$\alpha$ -Mastikonsäure** II 76.  
 **$\beta$ -Mastikonsäure** II 76.  
 **$\alpha$ -Mastikoresen** II 76.
- $\beta$ -Mastikoresen** II 76.  
**Mastix** 521, II 75.  
 — -distel II 547.  
 — -kauen II 76.  
 **$\alpha$ -Mastizinsäure** II 76.  
 **$\beta$ -Mastizinsäure** II 76.  
**Mastrocarpus mamillosus** 376.  
**Mate** 433, II 660.  
**Matricaria chamomilla** 610, 611  
**Maturinbalsam** 293 ff.  
**Mauersalpeter** 126.  
**Maximaldosen, internationale**  
 20.  
**Mayers Reagens** 544, II 791.  
**Mazeration** 544, II 590.  
**Mazis** II 207.  
 — -öl II 163.  
**Meconium** II 227.  
**Medinal** 107, II 123.  
**Medizinische Kohle** 373, II 791.  
 — Seife II 309.  
 — Weine II 757.  
**Meer-schaum** II 66.  
 — -zwiebel 167, 341.  
 — — -tinktur II 620.  
**Meetiga** II 101.  
**Meiler** 71.  
 — -kohle 372.  
 — -öfen 72.  
 — -verkohlung 372.  
**Mekonidin** II 230.  
**Mekonin-Dimethoxyphthalid**  
 II 231.  
**Mekonoisin** II 231.  
**Mekonsäure** II 90, 106, 228.  
**Mel** II 77.  
 — depuratum II 79.  
**Melangallussäure** 163.  
**Melasse** 826, II 399.  
 — -spiritus 213, 214, II 515.  
 — -sprit II 513.  
**Melde** 679.  
**Meliantin** 682.  
**Meliatin** 682.  
**Melilotin** 764.  
**Melilotot** 764.  
**Melilotsäure** 764.  
**Melilotus albus** 764.  
 — altissimus 763.  
 — dentatus 764.  
 — officinalis 763.  
 — vulgaris 764.  
**Melis** II 399.  
**Melissa officinalis** 661.  
 — — var. hirsuta 663.  
**Melissen-blätter** 661.  
 — -öl, ostindisches II 194.  
**Melissinsäure** 388.  
**Melissylalkohol** II 161.  
**Meloe vesicatoria** 368.  
**Mengenangaben in Herstel-**  
**lungs- und Prüfungsvor-**  
**schriften** 25.  
**Meningococcus intracellularis**  
 II 491.  
**Meningokokken-Serum** II 490.



- Menispermum palmatum** II 317.  
**Mennige** 526, II 87.  
**Menschenschädel** 358.  
**Mentha aquatica** 663, II 204.  
 — *arvensis* var. *glabrata* 664.  
 — — — *hiparascens* 664.  
 — *canadensis* 664.  
 — — var. *glabrata* II 205.  
 — — — *piperascens* 664, II 205.  
 — *gentilis* 665.  
 — *hirsuta* 664.  
 — *piperita* 663, II 204.  
 — *pulegium* II 81.  
 — *silvestris* 664.  
 — *viridis* 663, II 204.  
 **$\Delta$ -p-Menthadien** II 188.  
**Menthen** II 81, 206.  
**Menthenon** II 81, 199, 206.  
**Menthol** 37, 299, 665, II 80, 173, 204 ff., 270.  
 $\alpha$ -Menthol II 82.  
 $\beta$ -Menthol II 82.  
 $\gamma$ -Menthol II 82.  
 $\delta$ -Menthol II 82.  
 l-Menthol II 206.  
**Menthol-balsam** 299.  
**Menthol, künstliches** II 81, 199.  
 — -stifte II 83.  
**Mentholum** II 80.  
**Menthon** II 81, 173.  
 — -oxim II 81.  
**Menthyl-benzoat** II 81.  
 — -isovalerianat II 81.  
 — -phenylurethan II 81.  
**Menyanthes trifoliata** 681.  
**Mercurius cinereus** Saunderi 784.  
 — *corrosivus* 775.  
 — *praecipitatus albus* 793.  
 — — *per se* 789.  
 — — *ruber* 789.  
 — *vivus* 772.  
**MerkaptoI** II 87, 550.  
**Merkuri-ammoniumchlorid** 788, 793 ff.  
 — — basisches 794.  
 — -arseniat 778.  
 — -azetat 843.  
 — -chlorid 774, 819, II 762.  
 — -diammoniumchlorid 794.  
 — -formiat 111.  
 — -hydroxyd 792.  
 — -jodid 783, 791.  
 — -nitrat 774, 796.  
 — —, basisches 790.  
 — -oxyd 790.  
 — -salizylat 796.  
 — -salizylsäure 796.  
 — -sulfat 774, 776, 782, 786.  
 — -sulfid 774.  
 — -tartrat 171.  
 — -zyanid 783, 786.  
**Merkuro-amid** 784.  
 — -ammoniumchlorid 784.  
 — -azetat 844.  
**Merkuro -jodid** 783.  
 — -nitrat 773, 774, 781.  
 — —, basisches 783, 790.  
 — -oxyd 783, 791.  
 — -sulfat 774.  
 — -tartrat 171.  
**Merochinen** 401.  
**Mesoweinsäure** 170.  
**Mesoyohimbin** II 760, 761.  
**Mesoyohimboasäure** II 760.  
**Mespilodaphne sassafras** II 13.  
**Meßgefäße, amtlich geprüfte und beglaubigte** 1, 43.  
 —, Eichung 42.  
 —, nach Mohrschem System geeichte 1.  
 —, Reinigung 42.  
 —, Verwendung nicht amtlich geprüfter und beglaubigter 1.  
**Meßkolben** 42.  
**Meta-borsäure** 94, 336.  
 — -dioxybenzol II 357.  
 — -kieselsäure II 55.  
 — -kopaivasäure 295.  
 — -kresol 488 ff., 489.  
**Metaldehyd** II 247.  
**Metallsol** 270.  
**Meta-phosphorsäure** 143, 352.  
 — -weinsäure 170.  
 — -zinnabarit 798.  
**Methan** 70.  
**p-Methoxychinolin** 400.  
**p-Methoxychinolin- $\gamma$ -karbonsäure** 400.  
**Methoxydimethoxyphenyl-äthylamin** II 242.  
**Methoxydioxyphenanthren** II 93.  
**p-Methoxylepidin** 400.  
**Methoxymethylendioxyzimtsäure** 487.  
**Methoxyoxyphenanthren** II 91.  
**p-Methoxyphenylazeton** II 181  
**Methoxyphenylchinolinkarbonsäure** 138.  
**4-Methoxy-Phenylhydrazin** II 286.  
**p-Methoxyphenylkrotonsäure** II 181.  
**Methoxyphenylmethylhydrazin** II 286.  
**Methoxy-o-phthalsäure** 440.  
**3-Methoxysalizylaldehyd** II 661  
**Methyl-alkohol** 55, 56, 63, 71, 72, 214, 685, II 86, 185, 275, 513, 516, 535, 592, 760.  
 — -amin II 91, 286, 290, 457, 562.  
**3-Methyl-4-amino-2,6-dioxy-pyrimidin** II 583.  
**Methyl-aminoazetobrenzkatechin** II 562.  
 — -n-amylkarbinol II 185.  
 — -amylketon II 190.  
**Methyl-anilin** 59.  
 — -arbutin 683, 684.  
**Methyl-äskuletin** II 635.  
 **$\beta$ -Methyl-äskutin** 635.  
 — -äthyllessigsäure II 179, 635.  
 — Äthyl-Karbin-Karbinol 243.  
 — -äthylketon 62, II 87.  
 — -azetat 71.  
 — -benzoat II 173.  
 — -chavikol II 180/3, 200.  
**Methylchlorid** 416.  
 **$\gamma$ -Methylchinolin** 400.  
**3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxy-pyrimidin** II 582.  
**Methyl-dihydrooxykodeinon** 539.  
 — -dihydrooxythebainon 539.  
 — -dioxykumarin II 192.  
**Methylen -bisfilizinsäurebutanon** II 366.  
 — -blau 334, 375, 742, II 83, 79.  
 — — -lösung II 791.  
 — — —, Löfflers II 831.  
 — -blautiter 375.  
 — -chlorid 416.  
 — -dioxyisochinolin 801.  
 — -dioxy-n-methyltetrahydroisochinolin 801.  
 — -glykol 688.  
**Methylenum caeruleum** II 83.  
**Methyleugenol** II 194, 196.  
 **$\alpha$ -MethylfurfuroI** II 186.  
**Methyl-glykosid** II 400.  
 — -glyoxal II 510 ff.  
 — -glyoxalin II 290.  
**3-Methylharnsäure** II 582.  
**Methyl-heptenon** II 192, 196.  
 — -n-heptylkarbinol II 185.  
 — -n-heptylketon II 186.  
 — -hexahydronikotinsäure 267, 268.  
**N-Methyl-homopiperonylamin** 801.  
 — -homopiperonylsäurethi-amid 801.  
**Methyl-hydrochinon** 683, 684.  
 — -imidodipropionazetal 267.  
 — -indol II 286.  
 — -isopropylkarbinol 243.  
 — -isopropylphenol II 589.  
 — -isozyanat II 286.  
**Methylum phenylchinolincarbonicum** II 85.  
 — *salicylicum* II 86.  
**Methylkodeiniumhydroxyd** II 91.  
**8-Methylkoffein** 434.  
**Methyl-kreosol** 854.  
 — -krotonsäure III 156, 474, 635.  
 — -methoxyindol II 286.  
 — -methylengallussäure 486.  
 **$\alpha$ -Methylmorphimethin** II 91.  
 **$\beta$ -Methyl-morphimethin** II 92.  
 — -Morphimethinmethylhydroxyd II 92.

- Methyl-morphol II 91, 92.  
 — -orange II 812.  
 — — -lösung II 812.  
 — -oxychinizin II 276.  
 3-Methyl-2-oxy-8-chlorpurin II 582.  
 Methyl-pelletierin 477.  
 — -phenanthren 440.  
 — -phenyläther II 269.  
 — -phenylchinolinkarbonsäure 138.  
 — — -äthylester 138.  
 — -phenylharnstoff 105.  
 — -phlorogluzin II 366.  
 $\gamma$ -Methylpiperidin 401.  
 N-Methyl- $\alpha$ - $\alpha_1$ -Piperidinkarbonsäure II 448, 449.  
 Methyl-n-propylkarbinol 243.  
 — protokatechualdehyd II 659.  
 — -punizin 477.  
 N-Methyl - pyrroldiessigsäure-äthylester 425.  
 — -pyrrolidindiessigsäure-äthylester 425.  
 Methyl-rot 58, II 812.  
 — — -lösung II 812.  
 — -salizylat 299, II 86, 173, 188.  
 — -salizylsäure II 351.  
 — -strychnin II 538.  
 — -strychninhydroxyd II 538.  
 — -strychninsäure II 538.  
 — -sulfonal II 551.  
 — -sulfonalum II 87.  
 n-Methyltetrahydronikotinsäure 267.  
 Methyl-tetrahydropyridinaldehyd 267.  
 — -trioxanthrachinon 510.  
 — -tropan 287.  
 $\alpha$ -Methyltropidin 287.  
 Methyl-urethan II 286.  
 — -vanillin II 661.  
 Methylxanthin II 585.  
 $\gamma$ -Methylxanthin 433, II 582.  
 Methyl-yohimboasäure II 761.  
 Mezquitgummi 749.  
 Mianin 411.  
 Micranda minor 383.  
 — -siphonoides 383.  
 Mikania guaco 470.  
 Mikrodestillation 44.  
 Mikroskop 35, 36.  
 —, Größenbestimmungen 35.  
 Mikroskopische Präparate 44.  
 — —, Herstellung, 36.  
 Mikrosublimation 44.  
 Milchsäure 119, 356, 563, 590, 736, 809, II 1, 407, 510, 513.  
 l-Milchsäure 120.  
 r-Milchsäure 120.  
 Milchsäure-anhydrid 122, II 1.  
 —, Anhydride 123.  
 — -äthylester II 2.  
 Milchsäure-bakterien 122.  
 —, Buttersäuregehalt 124.  
 —, Darstellung durch Gärung 123.  
 — -gärung 122.  
 — -nitril 122.  
 —, Salze 123.  
 Milchzucker 496, 513, 567, 570, 587, II 257, 309, 402, 405, 564, 629.  
 Millons Reagens II 269.  
 Mimosa catechu 379.  
 — -senegal 747.  
 — -suma 379.  
 Mimosin 381.  
 Mineral-öl II 176, 221.  
 — -wachs 389.  
 Minium 495, II 87.  
 Minze, schwarze II 205.  
 —, weiße II 205.  
 Mirabilit II 137.  
 Mischwachs 387.  
 Misrisalep II 637.  
 Mittel-öl 314, II 268.  
 — -salz II 122.  
 Mixture oleoso-balsamica II 88.  
 Mocca-Aloe 218.  
 Mogadorgummi 748.  
 Mohn-öl II 15.  
 — -samen 533, II 471.  
 — -säure II 228.  
 Möhringsöl 314.  
 Mohrsche Waage, neue Gewichte dazu 2.  
 Mohr-Westphalsche Waage 28.  
 Molekulargewichte 20.  
 Molinia coerulea II 454.  
 Molukken-Nelke 608.  
 Molybdänschwefelsäure 431.  
 Monardaöl II 589.  
 Monarda punctata II 589.  
 Mondgas II 27.  
 Mono-azetylaminoazotoluol II 255, 256.  
 — -azetylmorphin 507.  
 — -bromäthan 204.  
 — -bromazetanilid II 109.  
 — -bromkampfer 363.  
 — -bromphenylsalizylat II 279.  
 — -chloräthan 207.  
 — -chloroessigsäure 175, II 562.  
 — -chlorstrychnin II 541.  
 — -menthylphthalat II 81.  
 — -methylharnstoff 434, II 290, 583.  
 — -natriumphosphat 143, II 133.  
 — -nitroluminal 135.  
 — -oxysantonin II 435.  
 — -tropa hypopitis 145.  
 Montanwachs II 245.  
 Moos, isländisch 733.  
 — -pappe 744.  
 Morazeen 383.  
 Mordant 89.  
 Morea-gallen 729.  
 — -Traganth II 627.  
 Morellen II 498.  
 Morphenol II 92.  
 — -methyläther II 92.  
 Morphin 129, 290, 398, 405, 427, 430, 431, 436, 506, 507, 537, 538, 567, 568, II 106, 227ff., 230, 235, 237, 616.  
 — -hydrochlorid II 89.  
 — -monomethyläther 431.  
 — -Narkotin-mekonat II 105.  
 — -natrium 209, 430.  
 — -probe nach Husemann II 96.  
 — -Schwefelsäure 214.  
 Morphinum aceticum II 89.  
 — hydrochloricum II 89.  
 Morrhuua vulgaris II 157.  
 Morrhua II 159.  
 Mörtel 347.  
 Mortificatio Hydrargyri 774.  
 Morus nigra 478.  
 Moschus II 179.  
 — -tinktur II 89.  
 Mosillus cellaria 68.  
 Mossulgallen 729.  
 Mucilagines II 97.  
 Mucilago Gummi arabici 750.  
 II 97, 98, 292.  
 — -Salep II 99.  
 Mull 744.  
 Murexid 435.  
 — -Reaktion 435, II 588.  
 Muria 113.  
 Muride 339.  
 Musca cellaria 68.  
 Muschelkalk 347.  
 Mucus catharticus II 3.  
 — clavatus II 63.  
 — terrestris II 63.  
 Muskat-blüte II 207.  
 — -butter II 163.  
 — -nußöl II 163, 657.  
 — —, ätherisches II 88, 207, 527.  
 Musselinstärke 251.  
 Musumbra-Aloe 218.  
 Mutter-fässer 65.  
 — -harz 726.  
 — -korn 583, II 453.  
 — -kornfluidextrakt 583.  
 — -kümmel 706.  
 — -nelken 607, 608.  
 — -pflaster 526.  
 Mykoderma aceti 67, 75.  
 — cerevisiae 68.  
 — vini 68.  
 Mykose II 457.  
 Mylabris Cichorii 368.  
 Myosalvarsan II 413.  
 Myristica fragrans II 207.  
 Myristikal II 207.  
 Myristin II 164.  
 — -säure II 65, 156, 159, 164, 376, 463.

- Myristin-säureester II 176.  
 — säureglycerid II 161, 164.  
 Myristizin 487, II 207, 208.  
 — säure II 207.  
 Myrizin 388.  
 Myrizylalkohol 389, II 161.  
 Myrobalanen 161.  
 Myrocarpus frondosus 302.  
 Myronsäure II 215.  
 Myrosin II 215, 477.  
 Myrospermum Pereirae 300.  
 Myroxylon balsamum 300ff.  
 — — var. genuinum 301, 304.  
 — — var. Pereirae 300.  
 — — — physiologica perui-  
 fera 300.  
 — — — — toluifera 305.  
 — — — —  $\gamma$  punctatum 302.  
 — peruferum 302.  
 — toluifera 305.  
 Myrrha 521, II 100, 357.  
 —, arabische II 101.  
 —, grobe II 101.  
 —, persische II 101.  
 Myrrhe II 100, 615.  
 Myrrhen II 525.  
 — tinktur II 615.  
 Myrrtenöl 536.
- Nachmühlenöl II 165.  
 Nachpresse II 504.  
 Nadelholztee II 298.  
 Nadelnannin 162.  
 Näglein 607.  
 Nannings Chinafluidextrakt  
 579.  
 Naphtha 314.  
 Naphthalin 70/71, 489ff., 855,  
 II 36, 101, 268.  
 $\beta$ -Naphthalinsulfosaure II 103.  
 Naphthalinsulfosaures Kalzium  
 II 103.  
 — Natrium II 103.  
 Naphthalinum II 101.  
 Naphtha Vitrioli 193.  
 Naphthene 313.  
 Naphthol 536.  
 $\alpha$ -Naphthol II 104.  
 $\beta$ -Naphthol 417, II 103, 276,  
 791.  
 $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -azobenzoesäure-  
 äthylester 254.  
 Naphtholum II 103.  
 $\beta$ -Naphthylamin II 103.  
 $\beta$ -Naphthylhydrazin II 662.  
 Nardus stricta II 454.  
 Naregamia allata II 328.  
 Naregammin II 328.  
 Narkose-äther 199.  
 — chloroform 414.  
 Narkophin II 105.  
 Narkotin 430, 431, 485, 568,  
 II 90, 106, 230, 235, 373.  
 Narthex asa foetida 281.  
 Narzein 431, II 230.  
 Nasal-Anthrophore 292.
- Natal-Aloe 217, 219.  
 Nataloin 219.  
 Natrium aceticum II 107.  
 — acetylarsanilicum II 108.  
 — aluminat 222, 226.  
 — amalgam 774.  
 — ammoniumphosphat 140.  
 — amylat II 631.  
 — arsenicum 17.  
 — arsenitlösung,  $1/2$ -Normal-  
 II 812.  
 — —,  $1/10$ -Normal- II 812.  
 — äthylat 196.  
 —, äthylthioschwefelsaures II  
 550.  
 — azetat II 107, 233, 823.  
 — — lösung II 791.  
 — —, saures II 108.  
 — —, wasserfreies II 791.  
 — azetessigester 203.  
 —, azetyl-p-aminophenylar-  
 sinsaures II 108.  
 — benzoat 436, II 110.  
 —, benzoesaures 92, II 110.  
 — benzoicum II 110.  
 —, benzoldisulfosaures II 358.  
 —, benzolsulfosaures 146.  
 — bitoracicum 335.  
 — bicarbonicum II 66, 110,  
 445, 446.  
 — — anglicum II 111.  
 — — germanicum II 111.  
 — bikarbonat 587, II 68, 110,  
 233, 307, 407, 791.  
 — — lösung II 792.  
 — bisulfat II 117.  
 — bisulfatlösung II 792.  
 — bitartaricum 171.  
 — bromat II 114.  
 — bromid II 114, 505.  
 — carbonicum II 116, 445, 446.  
 — — siccatum II 120.  
 — — siccum II 120.  
 — chloratum II 121.  
 — chlorid II 53, 117, 121, 407,  
 442, 506, 792.  
 — —, besonders gereinigtes  
 II, 813.  
 — — lösung II 792.  
 — — —, gesättigte II 792.  
 — — —,  $1/10$ -Normal- II 813.  
 — diäthylbarbituricum II  
 123.  
 —, diäthylbarbitursaures 107,  
 II 123.  
 — dichromat 97, 830.  
 —, dimethylarsinsaures II 126.  
 —, dioxydamidoarsenobenzol-  
 dimethylsulfonsaures II  
 413.  
 — disilikat II 55.  
 —, essigsäures II 567.  
 —, formaldehydschwefligsau-  
 res 689.  
 —, formaldehydsulfoxylsaures  
 II 413.
- Natrium hydricum solum II  
 52.  
 — hydrochloricum II 121.  
 — hydrojodicum II 124.  
 — hydroxyd II 52, 53, 584, 792.  
 — — ex metallo paratum II  
 53.  
 — hypojodid 810.  
 — hypophosphit II 793.  
 — — lösung II 793.  
 — hyposulfurosum II 140.  
 —, indigosulfosaures II 808.  
 — jodat 813, II 125.  
 — jodatium II 124, 293.  
 — jodid 813, 833, II 124.  
 — kakodylat II 126.  
 — kakodylicum II 126.  
 — karbonat 558 ff. 593, 808,  
 II 55, 111, 116, 133, 304,  
 442, 500, 764, 793.  
 — —, getrocknetes II 120, 793.  
 — — lösung II 793, 827.  
 — — — Iprozentige, zur Steri-  
 lisation 38.  
 — kobaltinitrit II 793.  
 — — lösung II 793.  
 —, kohlenensaures II 531.  
 — lampe 34.  
 — licht 33.  
 — metantimoniat II 531.  
 — metantimonigsäures II 532.  
 —, metantimonsaures II 531.  
 — metasilikat II 55.  
 —, monomethylarsinsaures II  
 127.  
 — nitrat 835, II 128, 794.  
 — nitricum II 128.  
 — nitrit 846, II 129, 130, 794.  
 — — lösung II 794, 828.  
 — — —, gesättigte II 794.  
 — nitrosium II 130.  
 — peroxyd 804, II 70.  
 — persulfat 508.  
 — phenolat II 268.  
 — phenyläthylbarbituricum  
 II 131.  
 —, phenyläthylbarbitursaures  
 II 131.  
 —, phenylchinolinkarbonsau-  
 res 137.  
 — phenylkarbonat 146.  
 —, phenylkohlenensaures 146.  
 — phosphat 357, II 133, 794.  
 — — lösung II 794.  
 — —, primäres 143, II 133, 134.  
 — —, sekundäres 143, II 133,  
 134.  
 — —, tertiäres 143, II 133, 134.  
 — phosphoricum II 133.  
 — pyrophosphat II 134.  
 — Quecksilberalbuminat 778.  
 — salicylicum II 135.  
 — salizylat II 135, 584.  
 —, salizylsaures 145, 796.  
 —, saures schwefligsaures 63.  
 — sesquikarbonat II 112.

- Natrium-silikatlösung II 54.  
 — -stearat II 442.  
 — subsulfurosum II 140.  
 — sulfantimoniat II 531.  
 — sulfarseniat II 532.  
 — sulfat II 117, 136, 794.  
 — —, getrocknetes II 139, 233, 407, 794.  
 — sulfid II 140.  
 — —, kristallisiertes II 794.  
 — — lösung II 794.  
 — sulfit II 140, 795.  
 — — lösung II 795.  
 —, sulfosalizylsures, saures II 813.  
 — sulfuricum II 136.  
 — — siccatum II 139.  
 — — siccum II 139.  
 — tartrat, neutrales 171.  
 — —, saures 171.  
 — tetraboricum 335.  
 — tetrasilikat II 54, 55.  
 — tetrathionat II 141.  
 —, tetrathionsaures 814.  
 — thiosulfat II 84, 113, 140, 532, 550, 654, 795.  
 — — lösung,  $\frac{1}{10}$  Normal- II 813.  
 — thiosulfuricum II 140.  
 — trisilikat II 54, 55.  
 —, tropasaures 771.  
 —, tropinonkarbonsaures 424.  
 — zitrat 271, II 304.  
 — zyanid 786, 788.  
 Natron, anderthalbfachkohlen-saures II 111.  
 —, doppeltkohlen-saures II 110.  
 — lauge 593, 791, II 36, 52, 233, 442, 443, 653, 795, 823.  
 — salpeter II 128.  
 — seen II 117.  
 — seife II 437, 440.  
 — wasserglaslösung II 54.  
 Nebennierenauszug II 561.  
 Nelken, afrikanische 608.  
 —, amerikanische 609.  
 — öl II 88, 176, 185, 527.  
 —, ostindische 608.  
 — stiele 607, 609.  
 — stielöl II 187.  
 Nematodes 211.  
 Nematoden 68.  
 Neolin 314.  
 Neomenthol II 206.  
 Neosalvarsan II 408.  
 Neosilbersalvarsan II 409.  
 Nepal-Kardamomen 704.  
 Nepeta cataria var. citriodora 663.  
 Nerol II 196, 209.  
 Nerolidol 302.  
 Nesodaphne obtusifolia II 13.  
 Nebblers Reagens 419, II 795.  
 Ngai-Kampfer 363.  
 Niauliöl 536.  
 Nieswurz tinktur II 625.  
 Nieswurz, weiße II 385, 625.  
 Nigritella suaveolens II 660.  
 Nihilum album II 766, 767.  
 Nikol 33.  
 Nikotinsäure II 468.  
 — -methyläther 267.  
 Nipagin II 497, 560, 620, 650.  
 Nitriersäure II 143.  
 p-Nitrobenzoesäureanhydrid II 145.  
 p-Nitrobenzoesäureäthylester 253.  
 p-Nitrobenzoesäurechloräthyl-ester II 144.  
 Nitrobenzol 310, 311.  
 p-Nitrobenzoylchlorid II 144.  
 p-Nitrobenzoyldiäthylamino-äthanol II 144.  
 Nitro-chloroform 416.  
 — glycerinum solutum II 142.  
 — glyzerin 742, II 142, 143.  
 — — lösung II 142.  
 — -laktyl-p-phenetidin II 2.  
 — -naphthalin II 244.  
 — -phenazetin 61, II 265.  
 — -phenetol II 264.  
 — -phenol II 263, 270.  
 — -phenolnatrium II 264.  
 — -prussidnatrium 56, 57, 63, II 593, 796, 827.  
 — — lösung II 796.  
 Nitrose Gase 151ff.  
 — Säure 151ff.  
 Nitrosinapylsäure II 216.  
 Nitrosisulfonsäure 154.  
 Nitrosoantipyrin 508.  
 p-Nitrosodimethylanilin II 661.  
 Nitrosodimethylphenylpyrazo-  
 lon 508.  
 Nitrosulfonsäure 154.  
 Nitrosylschwefelsäure 152, 154.  
 Nitrozellulose 444, 445.  
 Nitrum 126, 835, II 117.  
 — alcalisatum 823.  
 — fixum 823.  
 Nix alba II 767.  
 Nobels Sprengöl II 143.  
 Noctal 135.  
 Nomenklatur 13.  
 — der Drogen 19, 23.  
 —, internationale 20.  
 Nonakosan II 245.  
 Nonius 35.  
 Nonylaldehyd II 190, 192, 209.  
 Nopinen II 173, 207, 220.  
 Nopinsäure II 221.  
 Norgesalpeter 128.  
 Norhydrastinin 802.  
 Norkotarnin 487.  
 Normacol II 627.  
 Normal-lösungen 42.  
 — -Salzsäure II 233.  
 — -tropfenzähler 18, 20, 37.  
 Nortrzykloeksantalal II 213.  
 Novatophan 137, 138, II 83.  
 Novocain 228, 254, 428.  
 — hydrochloricum II 144.  
 — nitricum II 147.  
 Novokain II 144, 563.  
 — -hydrochlorid II 144.  
 — nitrat II 147.  
 Nucis Arecae II 460.  
 Nuklease 586.  
 Nürnberger Pflaster 526.  
 Nux moschata II 207.  
 — vomica II 482.  
 — — siehe Semen Strychni.  
 Nylandersche Lösung II 823.  
 Oberflächen-wachstum von  
 Kolloiden 270.  
 — -wirkung 271.  
 Oberhefe 585.  
 Obermayersche Lösung II 828.  
 Objektmikrometer 35, 36.  
 Oblatenkapseln 370.  
 Ocker II 88.  
 Oktohydrokolchizin 440.  
 Oktylaldehyd II 192.  
 Oktylalkohol 552, II 206.  
 Oktylen II 192.  
 Oktylsäure II 207.  
 Okularmikrometer 35, 36.  
 Öl, fettes II 176.  
 Olea aetherea 521, II 172.  
 — europaea II 164.  
 — medicata II 225.  
 Öle, arzneiliche II 225.  
 —, fette, Darstellung II 148.  
 —, konkrete II 173.  
 Olefine 313.  
 Olemulsionen 532ff.  
 Oleodipalmitin II 154.  
 Oleodistearin II 154.  
 Oleophin 314.  
 Oleum 158.  
 — Absinthii II 225.  
 — Amygdalarum II 147.  
 — — amararum sine Acido hy-  
 drocyanico artificiale 310.  
 — — aethereum 312.  
 — — expressum II 147.  
 — — gallicum II 148.  
 — — pingue II 148.  
 — Angelicae II 178.  
 — Anisi II 179.  
 — Anthon II 211.  
 — Arachidis II 2, 152.  
 — Arnicae II 225.  
 — Benzoes 316.  
 — Cacao 390, 520, II 153.  
 — — raspatum II 155.  
 — cadinum II 297.  
 — Calami II 182.  
 — calcis II 31.  
 — camphoratum II 225, 226.  
 — — forte II 226.  
 — Carvi 37, 706, II 183.  
 — Caryophylli 37, II 185.  
 — Caryophyllum II 185.  
 — Castoris II 169.

- Oleum Chamomillae II 225.  
 — Chenopodii anthelminthici II 187.  
 — Chloroformii II 225, 226.  
 — Cinnamomi 37, II 189.  
 — Citri II 191, 263.  
 — Citronellae 37, II 194.  
 — Crotonis 516, II 155.  
 — Eucalypti II 197.  
 — Foeniculi II 200.  
 — Hyoscyami 655, II 225, 227.  
 — — infusum seu coctum II 227.  
 — Hyperici II 225.  
 — Jecoris Aselli II 157.  
 — Juniperi II 201.  
 — — empyreumaticum II 297.  
 — lapidis calaminaris II 762.  
 — Lauri 724, II 160.  
 — — aethereum 723.  
 — — expressum II 160.  
 — — unguinosum II 160.  
 — Lavandulae 621, II 202.  
 — ligni sancti II 8.  
 — Limonum II 191.  
 — Lini II 161, 470.  
 — — sulfuratum II 112.  
 — Macidis II 207.  
 — Melissaе indicum II 194.  
 — Menthae piperitae 37, 665, II 204.  
 — Mezerei II 225.  
 — Myristicae II 163.  
 — — aethereum II 207.  
 — Nucistae II 163.  
 — Olivarium II 2, 164.  
 — — provinciale II 164.  
 — Palma Christae II 169.  
 — Papaveris II 472.  
 — Persicarum II 167.  
 — Pini pumilionis II 220.  
 — — silvestris II 220.  
 — Rapae II 168.  
 — Ricini II 169.  
 — Rosae II 208.  
 — Rosmarini II 211.  
 — Rusci II 297.  
 — Sabinae 516.  
 — Santali 37, II 212, 293.  
 — Sesami II 171.  
 — Sinapis 516, II 214.  
 — sulfuris per Campanam 159.  
 — Tartari 824.  
 — templinum II 220.  
 — Terebinthinae II 217, 293.  
 — — rectificatum II 218.  
 — Thymi 37, 767, II 223.  
 — Valerianae II 224.  
 — Vitrioli 157.  
 — — dulce 193.  
 Olibanum 521.  
 Olivenöl II 15, 150, 164, 226, 442, 443, 528, 649, 651, 796.  
 Olivin II 66.  
 Ölkuchen 699.  
 Ölsäure 54, II 25, 149, 152, 164, 376, 443, 457, 463, 485.  
 — -aldehyd II 376.  
 — -glyzerid II 161, 166.  
 — -glyzerinester 179, II 452.  
 Ölschmierseife, glatte II 441.  
 Ölsüß 738.  
 Ölzucker 516.  
 Önanthol II 170.  
 Önanthsäure II 170.  
 Onokol II 336, 337.  
 Onon II 337.  
 Ononetin II 337.  
 Ononid II 337.  
 Ononin II 337.  
 Ononis arvensis II 337.  
 — repens II 337.  
 — spinosa II 335.  
 Onopordon acanthium 757.  
 Onospin II 337.  
 Onozerin II 337.  
 Opaleszenz 41.  
 Opalisierende Trübung 41.  
 Opiansäure 485, 800.  
 Opium 17, 429ff., 521, 567, II 90, 227, 233, 616, 618.  
 — -alkaloide II 230, 472.  
 — — concentratum II 233.  
 — — Aufschub der Inkraftsetzung des Arzneibuch-artikel 2.  
 — -extrakt 567.  
 — -konzentrat II 233.  
 — -pulver II 237, 309.  
 — -pulveratum II 237.  
 — -sorten II 229, 230.  
 — -tinktur, benzoessäurehaltige II 616.  
 — —, einfache II 616, 618.  
 — —, safranhaltige II 616.  
 Opodeldok II 14, 17, 444.  
 —, flüssiger II 528.  
 Opoponax II 660.  
 Oppodeltoch II 18.  
 Opsonine II 488.  
 Orange-Mennige II 88.  
 Orchis coriophora II 637.  
 — latifolia II 637.  
 — laxiflora II 637.  
 — longicruris II 637.  
 — maculata II 637.  
 — mascula II 637.  
 — militaris II 637.  
 — morio II 637.  
 — munbyana II 639.  
 — robertiana II 639.  
 — saccifera II 637.  
 — ustulata II 637.  
 Organosol 269.  
 Orizaba-harz II 357.  
 — -wurzel II 636.  
 Orizabin II 636.  
 Orlean 495.  
 Ornithogallum caudatum 343.  
 Ornus europea II 74.  
 Ortho-bleisäure II 88.  
 — -borsäure 94.  
 — -form 254, II 276.  
 — -kieselsäure II 55.  
 — -kohensäure 110, II 119.  
 — -kresol 489.  
 — -phosphorsäure 140, 143.  
 Oryza sativa 247, 248.  
 Orzin 825.  
 Oscinis cellaria 68.  
 Osmoseschlauch II 41.  
 Osmotischer Druck 272.  
 Ossa Helmontii 237.  
 Ossein 731.  
 Ostindische Nelken 609.  
 Ostwaldsche Regel 143.  
 Ösypus 177.  
 — praeparatus 177.  
 Ottonia Jaborandi II 289.  
 Ouabain II 534.  
 — -säure II 535.  
 Ouabaiobaum II 534.  
 Ouruparia Gambir 381.  
 Oxal-essigsäure II 512.  
 — -säure 51, 109, 491, 505, 536, II 400, 523, 639, 797.  
 — — -lösung II 797.  
 — —, gesättigte II 797.  
 — — -ester II 176.  
 p-Oxäthyldiazobenzol II 264.  
 Oxäthyldimethylamin II 92.  
 Oxime 63.  
 p-Oxyäthylzetanilid II 265.  
 4-Oxy-3-äthoxybenzaldehyd II 662.  
 o-Oxybenzoessäure 144, II 270.  
 m-Oxybenzoessäure II 270.  
 p-Oxybenzoessäure 146.  
 p-Oxybenzoessäuremethylester II 497.  
 Oxy-benzoensäuren 490.  
 — -dasen II 98.  
 — -dimerkuriammoniumjodid 780, II 29.  
 — -dimethylchinizin II 274.  
 — -dimorphin II 230.  
 — -essigsäure 175.  
 — -hydrastinin 800.  
 — -hydrochinon II 311.  
 — -katechurin 381.  
 — -kodeinon 537, 538.  
 — -kolchizin 440.  
 — -leinölsäure II 162.  
 — -mel Scillae 342.  
 — -merkurializylsäure 797.  
 p-Oxy-m-methoxyallylbenzol II 186.  
 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd II 661.  
 3-Oxy-4-methoxybenzaldehyd II 661.  
 4-Oxy-3-methoxybenzaldehyd II 661.  
 4-Oxy-3-methoxyphenylzet-aldehyd II 662.  
 Oxy-methoxyzimtsäure II 262.

- Oxy-methylanthra-chinon 676, II 502.  
 — — -chinone 581.  
 — — -chinonglukoside 674.  
 $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -vinyl-chinuclidin 402.  
 Oxymyristinsäure II 179.  
 $\alpha$ -Oxy-naphtochinon 658.  
 Oxy-narkotin II 230.  
 — -ölsäure 54, II 457.  
 — -pentadezylsäure II 179.  
 p-Oxyphenyläthylamin II 458.  
 Oxyphenylquecksilberchlorid II 270.  
 $\alpha$ -Oxypropionsäure 119, 121.  
 $\beta$ -Oxypropionsäure 120.  
 $\alpha$ -Oxypropionsäure 356.  
 $\alpha$ -Oxypropionsäuren 120.  
 Oxy- $\gamma$ -pyron-dikarbonsäure II 106.  
 $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -pyron- $\alpha$ - $\alpha_1$ -dikarbonsäure II 231.  
 Oxy-santonin II 435.  
 — -säurenitrile 312.  
 — -stigma Mannii 294.  
 — -thiokarbaminsäureäthylester 395, II 530.  
 — -toluyltropein 770.  
 — -trikarballylsäure 100.  
 Ozokerit 389, II 244.  
  
**Padang-Kubeben** 713.  
 Palaquium borneense 750.  
 — gutta 750.  
 — oblongifolium 750.  
 — Supfianum 750.  
 — Treubii 750.  
 Pale Cutch 380.  
 Palembang-Benzoe 317.  
 Palladiumzyanür 786.  
 Palmarosaöl II 209, 210.  
 Palmatin II 319.  
 Palmitinsäure 389, 530, II 164, 463, 485.  
 — glyzerid II 166, 171, 366.  
 — glyzerinester 179, II 452.  
 — Myrizylester 388.  
 — Zetyylester 393.  
 Palmöl 739.  
 Panama-rinde 481.  
 — späne 481.  
 Panax quinquefolium II 351.  
 Pantopan II 235.  
 Papaveraldin II 240.  
 Papaveramin II 230.  
 Papaverin 430, 431.  
 — -hydrochlorid II 238.  
 — -säure II 240.  
 Papaverinum hydrochloricum II 238.  
 Papaverolin II 239.  
 Papaver rhoeas 497.  
 — somniferum II 227, 471.  
 — — var. album II 229.  
 — — —  $\beta$ -nigrum II 229.  
 — — —  $\alpha$ -setigerum II 229.  
  
 Papiere, arzneiliche 394.  
 Paprika 698.  
 Para-amidophenol II 1.  
 — -balsam 294ff.  
 Paradieskörner 704.  
 Para entrefin 383.  
 Paraffin 292, 313, 389, 393, II 82, 558.  
 Paraffine 71.  
 Paraffin, flüssiges II 2, 243, 283, 797.  
 — -öl 314, II 176, 213, 243.  
 — -salbe II 654, 656.  
 Paraffinum liquidum 390, II 243, 293, 655, 664.  
 — solidum 390, II 244, 293.  
 Para fin 383.  
 — -formaldehyd 688, 769.  
 — grossa 383.  
 Paraguaytee 433, II 660.  
 Para-gummi 749.  
 — -kautschuk 382ff., 442.  
 — -kopaivasäure 295.  
 — -kresol 489.  
 Paraldehyd II 246, 523.  
 Para-milchsäure 120.  
 — -nephren II 560.  
 — -oxybenzylsenföf II 216.  
 — -phenetidín II 1.  
 Pararabin 211, 377.  
 Para-Ratanhia II 342.  
 — -Sarsaparille II 348.  
 Paratophan 138.  
 Paraxanthin II 585.  
 Parazetphenetidín II 263.  
 Parazyan 786.  
 Paricein 460.  
 Parillin II 348.  
 Pariser Rot II 88.  
 Parthenium argentatum 383.  
 Pastae II 248.  
 Pasta guarana II 581.  
 — salicylata Lassar II 249.  
 — Zinci II 249.  
 — — salicylata II 249.  
 Pasten II 248.  
 Pastillen II 249.  
 —, Versilbern 274.  
 Pastilli II 249.  
 — Hydrargyri bichlorati II 251  
 — — oxycyanati II 253.  
 — — Santonini II 255.  
 Pastinaca sativa II 339.  
 Patentstärke, blaue 251.  
 —, weiße 251.  
 Pavin II 241.  
 Payena Leerii 750.  
 Payta-Ratanhia II 341.  
 Paytin 460.  
 Pech II 357.  
 — -öl II 299.  
 Pegu Catechu 379.  
 Pektin II 97.  
 Pelargonsäure II 366.  
 Pelletierin 474.  
 Pellidol II 255.  
  
 Pellidol-salbe II 256.  
 — -vaseline II 256.  
 Penang-Benzoe 91, 318.  
 Penicillium glaucum 112.  
 Pentadekanol (15) säure (1) II 179.  
 Pentadigalloylglukose 162.  
 Pentamethylendiamin II 457.  
 Pentan 45, 315, II 797.  
 Pentatriakontan II 245.  
 Pentosan 211.  
 Pepsin II 256, 759, 798.  
 Pepsinogen II 257.  
 Pepsinum II 256.  
 Pepsinwein II 759.  
 Peptidase 586.  
 Peptisation 269.  
 Pepton 279.  
 Perborate II 71.  
 Percha lamellata 750.  
 Perchlorate II 129.  
 Perchloräthylen 173.  
 Perchromsäure 98.  
 Perhydrol 804, 807.  
 Pericarpium Aurantii II 259.  
 — Citri II 262.  
 Perkolation 17, 20, 571ff., II 591.  
 Perkolatoren 571ff.  
 Perlasche 826.  
 Perlen 371.  
 Perl-moos 376.  
 — -salz II 133.  
 — -sucht-Tuberkulin II 641.  
 Permanentweiß 153, 308.  
 Pernambuko-Kautschuk 383.  
 Peroxydase II 98.  
 Peroxyde, organische 197.  
 Persulfate 804, II 71.  
 Perubalsam 90, 300, 521, II 17, 88, 660.  
 — -emulsion 535.  
 —, künstlicher 300ff.  
 —, Mischungen mit Vaselin 302.  
 — -öl 302.  
 —, weißer 301.  
 Peruresitannol 302.  
 Peruviol 302.  
 Pes lupi II 63.  
 Petasites officinalis 651.  
 — tomentosus 651.  
 Petitgrainöl 695.  
 Petroläther 313, 314, II 798.  
 Petroleum 313ff., II 176.  
 — -benzin 313, 442, 443, 570, II 621, 622, 798.  
 Peucedanum galbanifluum 727.  
 — narthex 281.  
 — oreoselinum II 339.  
 — rubricaula 727.  
 — scorodosma 281.  
 Pfannen-säure 152.  
 — -stein II 122.  
 Pfeffer-minz-blätter 663, II 502, 507, 509.

- Pfeffer-minz-öl 265, II 80, 204, 308, 309, 528.  
 — — —, amerikanisches II 205, 206.  
 — — —, chinesisches II 205.  
 — — —, deutsches II 206.  
 — — —, englisches II 205, 206.  
 — — —, französisches II 206.  
 — — —, italienisches II 205/6.  
 — — —, japanisches II 205, 206.  
 — — —, —, flüssiges II 80.  
 — — —sirup II 502.  
 — — —spiritus II 528.  
 — — —tee 663.  
 — — —wasser 265.  
 —, schwarzer 724, II 295.  
 —, spanischer 695, II 599.  
 —, weißer 725.  
 Pfirsich-kerne II 148.  
 — kernöl II 151, 167.  
 Pflanzen-asche 358.  
 — öle, im Schweineschmalz 190.  
 Pflaster 520, 530.  
 — bildung 530.  
 — brett 522.  
 —, gestrichene 522.  
 — käfer 367.  
 — mulle 523.  
 — pressen 522.  
 — stränge 522.  
 — streichmaschine 523.  
 — teilmaschine 522.  
 Phandorm 135.  
 Pharmakopoe-Kommission 10.  
 Phaseolunatin II 470.  
 Phaseolus lunatus II 470.  
 Phaseomannit 658.  
 Phellandren 464, 718, 726, 755, II 13, 173, 181, 197ff., 200, 205, 394.  
 β-Phellandren II 192.  
 l-Phellandren II 190, 199, 220.  
 r-Phellandren II 179.  
 Phenacetinum II 263.  
 Phenanthren II 91.  
 — sulfosäuren 490.  
 Phenäthylzyklohexyldimethylammoniumhydroxyd II 62.  
 Phenazetin 61, 512, II 1, 263, 276.  
 Phenetidin II 1.  
 p-Phenetidin 510, 511, II 264.  
 p-Phenetidinzyanat 511.  
 Phenetol II 269.  
 p-Phenetylkarbamid 510.  
 Phenochinon II 271.  
 Phenokoll 512.  
 Phenol 71, 145, 263, 264, 431, 854, II 233, 263, 266, 267, 273, 276, 279, 488, 798.  
 — s. a. Karbolsäure.  
 Phenol, Bestimmungen in Verbindungstoffen II 271.  
 Phenole 313, 489.  
 —, Erstarrungspunkt 48.  
 Phenol-kalium 146, II 267.  
 — lösung II 798.  
 — natrium II 279.  
 — phthalein II 266.  
 — — anhydrid II 267.  
 — — lösung II 814, 829.  
 — — papier II 798.  
 — phthaleinum II 266.  
 — phthalin II 266.  
 — sulfosäure 160, II 357.  
 o-Phenolsulfosäure II 270.  
 p-Phenolsulfosäure II 270.  
 Phenolum II 267.  
 — liquefactum II 273.  
 Phenol, verflüssigtes II 273, 798.  
 — wasser 263.  
 Phenyl-äthylalkohol 266, II 209.  
 — äthylazetylarnstoff 134, 135, II 132.  
 — äthylbarbitursäure 133, II 132.  
 — — s. a. Luminal.  
 — äthylbarbitursäure Salze 134.  
 — äthylelessigsäure 135.  
 — äthylmalonsäure 134.  
 — äthylmalonylarnstoff 134.  
 — azetamid 59.  
 — chinolindikarbonsäure 138.  
 — chinolin - karbo - o - aminobenzolkarbonsäure 138.  
 — — karbonsäure 136.  
 — — — allylester 137.  
 — — — äthylester 137.  
 — — —, Derivate, Ester und Salze 137, 138.  
 — — Glykolsäureäthylester 137.  
 — — isoamylester 137.  
 — —, Löslichkeitstafel 139.  
 — — methylester 137, II 85.  
 α-Phenylcinchoninsäure 137.  
 Phenyl-dimethylpyrazolon II 274.  
 — dimethylpyrazolonsalizylat II 277.  
 — dimethylpyrazolonum II 274.  
 — dimethylpyrazolonum salicylicum II 277.  
 — essigsäurehexylenester II 206.  
 — glykolsäure 770.  
 — glykosazon I<sub>1</sub> 402.  
 β-Phenylhydrakrylsäure 278.  
 Phenyl-hydrazin II 274.  
 — hydrazinazetessigester II 275.  
 — hydrazinhydrochlorid II 823.  
 — karbylamin 417.  
 Phenyl-kohlensaures Natrium 146.  
 — -methylpyrazolon II 276.  
 — β-naphtho - Cinchoninsäure 138.  
 — -oxydhydrat II 267.  
 — -salizylat II 279.  
 Phenylum salicylicum II 279.  
 Phlobaphene 161.  
 Phlomis lychnitis 668.  
 Phloraspin II 366.  
 Phlorogluzin 381, 620, 752, II 270, 311, 341, 366, 385, 798, 825.  
 — lösung II 798.  
 — salzsäure II 798.  
 — vanillin II 662.  
 Phlorol 855.  
 Phosgen 414, 417, 511, 746, 856, II 658.  
 — s. a. Kohlenstoffoxychlorid.  
 Phosphate, primäre 143.  
 —, sekundäre 143.  
 —, tertiäre 143.  
 Phosphor II 280, 283.  
 —, amorpher II 282.  
 —, Entdeckung 140.  
 —, farbloser II 282.  
 —, gelber II 282.  
 — Hittorfscher II 282.  
 Phosphorige Säure 141, 205, II 281.  
 Phosphorigsäureanhydrid 140, II 281.  
 Phosphorit 140.  
 Phosphor-lebertran II 283.  
 — lösung II 283.  
 —, Modifikationen II 282.  
 — öl II 283.  
 — -oxychlorid II 279.  
 —, Oxydation mit Salpetersäure 141.  
 — -pentoxyd 140.  
 —, roter II 282.  
 — säure 140, 357, 536, II 133, 198, 281, 799.  
 — — anhydrid 140, II 281.  
 — —, Arsengehalt 142.  
 — —, glasige 140.  
 — —, konzentrierte 53, II 799.  
 — —, maßanalytische Bestimmung mit Uranylazetat 143.  
 — —, Tafelder Volumgewichte und des Gehaltes an H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 142.  
 —, schwarzer II 282.  
 — -tribromid 205.  
 — -trichlorid 208, II 284.  
 — -trijodid 141.  
 Phosphorus II 280.  
 — solutus II 283.  
 Phosphor-vergiftungen II 283.  
 — -wasserstoff 142, 354.  
 —, weißer II 282.  
 Photo-anethol II 181.

- Photo-santonsäure II 435.  
 Photoxylin 446.  
 Phragmites II 454.  
 Phthalsäure 486.  
 — -anhydrid II 196, 266.  
 — -diäthylester II 176, 204, 518.  
 — -ester II 176, 213.  
 Phykoerythrin 377.  
 Physcia islandica II 3.  
 Physeter macrocephalus 392.  
 Physiologische Kochsalzlösung II 506.  
 — Lösung nach Ringer II 833.  
 Physostigma cilindrospermum II 285.  
 — venenosum II 285.  
 Physostigmin 268.  
 — -blau II 287.  
 — -salizylat II 285.  
 — -sulfat II 288.  
 Physostigminum salicylicum II 285.  
 — sulfuricum II 288.  
 Physostigmol II 286.  
 — -äthyläther II 286.  
 — -methyläther II 286.  
 Physovenin II 285, 287.  
 $\alpha$ -Phytalbmose II 169.  
 Phytolacca decandra 635.  
 Phytomelan 605.  
 Phytosterin 190, 682, II 161.  
 — -azetatprobe 180.  
 P. J. 15.  
 Picrasma excelsa II 8.  
 Pierre divine St. Joes 498.  
 Pikolin 401.  
 $\beta$ -Pikolin II 537.  
 Pikrasmin II 10.  
 Pikrinsäure 811, II 799.  
 — -lösung II 799.  
 Pikro-krozin 495.  
 — -podophyllin II 303.  
 — — -säure II 303.  
 — -sklerotin II 457.  
 Pili Gossypii 743.  
 Pillen II 292.  
 — -lack II 293.  
 — -Überzüge II 293.  
 —, Versilbern 274, II 294.  
 Pilocarpinum hydrochloricum II 288.  
 Pilocarpus Jaborandi II 289.  
 — microphyllus II 289.  
 — pinnatifolius II 288.  
 — racemosus II 289.  
 — selloanus II 289.  
 Pilokarpidin II 289.  
 — -hydrochlorid II 291.  
 — -nitrat II 289.  
 Pilokarpin-hydrochlorid II 288.  
 — -nitrat II 289.  
 Pilokarpoesäure II 290.  
 Pilopsäure II 289.  
 Pilulae II 292.  
 — aloeticae ferratae II 295.  
 Pilulae asiaticae II 295.  
 — Barbarossae 772.  
 — Blaudii 598.  
 — Ferri carbonici Blaudii II 296.  
 — italicae nigrae II 295.  
 — Jalapae II 296.  
 — Kreosoti II 296.  
 — Plumeri II 533.  
 Pilzellulose II 457.  
 Pimarsäure 449, II 557, 558.  
 Pimenta officinalis 713.  
 Pimentöl II 186.  
 Pimpinella anisum 690, II 179.  
 — magna II 337.  
 — saxifraga II 337.  
 — — var. hircina II 338.  
 — — var. nigra II 338.  
 Pimpinellin II 337, 339.  
 Pinen 283, 365 ff., 723, II 13, 161, 175, 579.  
 $\alpha$ -Pinen II 173, 182, 201, 206, 211, 220.  
 $d$ - $\alpha$ -Pinen II 181, 197, 200, 220.  
 $l$ -Pinen II 354.  
 $l$ - $\alpha$ -Pinen II 190, 192, 203, 206, 220, 223, 225.  
 $\beta$ -Pinen II 173, 207, 220, 221.  
 $l$ - $\beta$ -Pinen II 192.  
 Pinen-chlorhydrat 366.  
 — -Nitrolbenzylamin II 220.  
 — -Nitrol-piperidin II 220.  
 — -nitrochlorid II 220.  
 Pininsäure II 578.  
 Pinit 385.  
 Pinokarveol II 198.  
 Pinolhydrat II 220.  
 Pinolin II 222.  
 Pinonsäure II 220.  
 Pins de place II 577.  
 Pinus australis II 576, 577.  
 — cembra II 577.  
 — echinata II 218.  
 — excelsa II 219.  
 — halepensis II 219.  
 — heterophylla II 218.  
 — Khasya II 219.  
 — laricio II 219, 576.  
 — — austriaca II 576.  
 — longifolia II 219.  
 — maritima II 219, 576.  
 — montana II 220, 577.  
 — palustris II 218, 576.  
 — pinaster II 219, 576.  
 — ponderosa II 218.  
 — pumilio II 220.  
 — sylvestris II 219, 220, 298, 576.  
 — — -Pollen II 64.  
 — taeda II 576.  
 Pipe-Camboge 752.  
 Piper brasilianum 696.  
 — calecuticum 696.  
 — caninum 713.  
 — caudatum 710.  
 — Clusii 713.  
 Piper crassipes 713.  
 — cubeba 710.  
 — guineense 713.  
 — hispanicum 695, 696.  
 Piperin 726.  
 Piper indicum 695, 697.  
 Piperiton II 81, 199.  
 Piper lowong 713.  
 — mollissimum 713.  
 — nigrum 713, 724.  
 Piperonal 801, II 660.  
 — -azetalamin 801.  
 Piperonylsäure 713.  
 Piper reticulatum II 289.  
 — ribesiodes 713.  
 — silvestre 713.  
 — sumatranum 713.  
 Pipetten 42.  
 Pispaz 281.  
 Pistacia lentiscus II 75.  
 — terebinthina II 576, 577.  
 Pitayin 460.  
 Pitch-Pine II 576.  
 Pix betulina II 297.  
 — Graeca 448.  
 — Juniperi II 297.  
 — liquida II 298.  
 — Lithanthracis II 299.  
 — navalis 520.  
 Placenta Seminis Lini II 300.  
 Plagionit II 533.  
 Plantago media 635.  
 Plathantera II 637.  
 Platinasbest 154.  
 Plumbate II 88.  
 Plumbum aceticum II 301.  
 — — album II 301.  
 — — crudum II 301.  
 — oxydatum II 57.  
 — peroxydatum rubrum II 87.  
 Pockholz II 5.  
 Po de Bahia 420.  
 — — Goa 420.  
 Podophyllharz II 303.  
 Podophyllin II 302.  
 Podophyllinsäure II 303.  
 Podophyllum II 302.  
 Podophylloquerzetin II 303.  
 Podophylloxin II 303.  
 Podophyllum peltatum II 303.  
 Polarisationsapparat 33 ff.  
 — nach Lippich II 174.  
 — zur Harnanalyse 34.  
 Polarisorator 33 ff.  
 — nach Laurent 34.  
 — — Lippich 34.  
 Polarisiertes Licht 33.  
 — —, Verhalten von Arzneimitteln gegen — — 21.  
 Poleiöl II 81.  
 Pollenin II 65.  
 Polvo de la Condesa 451.  
 Polvo de los Jesuitos 451.  
 Polychroit 494.  
 Polygala alba II 350.  
 — Beyrichii II 350.



- Polygala-säure II 350.  
 — senega II 348, 373.  
 Polyglyzeride 241.  
 Polyhalit 360, 849, II 31, 72.  
 Polykieselsäuren II 55.  
 Polyoxymethylen 688.  
 Polypodium vulgare II 314.  
 Polyponis officinalis 84.  
 Polysaccharide II 511.  
 Polysalizylid 148.  
 Polystichum lobatum II 365.  
 Polyzonium rosalbum 362.  
 Poma Aurantii immatura 694.  
 Pomaden II 173.  
 Pomeranzen-elixier 517.  
 — fluidextrakt 572, 577, II 501.  
 — schalen 517, 577, II 259, 497, 596, 597, 602, 620.  
 — — -extrakt II 261.  
 — — -fluidextrakt 845.  
 — — -sirup 845, II 497.  
 — -sirup II 497.  
 — -tinktur II 500, 597, 758, 759.  
 —, unreife 694, II 596.  
 Pommade d'Authenrieth II 656.  
 Pompholyx II 767.  
 Potentilla silvestris II 384.  
 — tormentilla II 384.  
 Poterium sanguisorba II 339.  
 Potio Riverii II 304.  
 Pottasche 816, 823, 825, 830, 846.  
 —, mineralische 826.  
 Potwal 392.  
 Präparate, mikroskopische 44.  
 — —, Herstellung 36.  
 Praescriptio Internationalis 15.  
 Präzipitat, rotes 789.  
 — salbe, rote II 654.  
 — —, weiße II 650.  
 — —, weißes 793.  
 — —, schmelzbares 794.  
 — —, unschmelzbares 794.  
 Précipité blanc 785.  
 Preiselbeeren 90.  
 Preßhefe 559, 585.  
 Preßperkolation 574, 575.  
 Probeentnahme 41.  
 Probenstecher 41.  
 Probierrohre 41.  
 4-Propenyl-1-, 2-, 5-trioxybenzol II 182.  
 Propepsin II 257.  
 Propionaldehyd II 286.  
 Propionitril II 523, 524.  
 Propionsäure 71.  
 Propionylphenetidin II 1.  
 Propional 107, 135.  
 Propylalkohol II 518, 592.  
 Propylen 70, II 215.  
 $\alpha$ -Propylenglykol 120, 121.  
 Prosopis dulcis 749.  
 Protata-Anthrope 292.  
 Protalbinsäure 271.  
 Protargol 278.  
 Proteasen 560.  
 Protokatechin-aldehyd II 660.  
 — — -äthyläther II 662.  
 — — -methylläther II 661.  
 Proto-katechusäure 230, 381, 449, 695, II 91, 240, 341, 385, 661.  
 — -kosin 620.  
 Protolverfahren 740.  
 Protopin II 230.  
 Proto-retin 230.  
 — -veratridin II 387.  
 — -veratrin II 387.  
 — -zetrarsäure II 5.  
 Provenceröl II 164, 165.  
 Prozentangaben 25.  
 Prozeptionsraupe 108.  
 Prulaurasin 310.  
 Prunus amygdalus 240.  
 — armeniaca II 167.  
 — cerasus var.  $\beta$ -austera II 498.  
 — Padus 99, 471, 474.  
 — persica II 167.  
 Pseudo-ekgonin 424.  
 — -hyosyamin 654.  
 — -jervin II 387.  
 — -kalabarbohnen II 285.  
 — -kodein 431, II 93.  
 — -kodeinon II 93.  
 — -Loxa-China 456.  
 — -morphin 431, II 91, 230.  
 — -onin II 337.  
 — -papaverin II 230.  
 — -pinelletier 477.  
 — -punizin 477.  
 — -sulfozyan II 216.  
 — -theobromin II 585.  
 — -tropin 288, 424, II 630.  
 — — -benzoessäureester II 630.  
 Psikain 426.  
 Psychotria emetica II 328.  
 — -ipecacuanha II 324.  
 Psychotrin 519, II 327.  
 Ptarmica 605.  
 Pteridium aquilinum II 365.  
 Pterocarpus-Kino 380.  
 Ptychotis ajowan II 589.  
 Puccinia malvacearum 629ff., 659.  
 Puglieser Mandeln 241.  
 Pulegon II 81, 173, 206.  
 Pulpa Colocynthis 709.  
 — -öl II 165.  
 — Prunorum 516.  
 — Tamarindorum 516.  
 — — cruda II 304.  
 — — depurata II 306.  
 Pulveres mixti II 307.  
 Pulver, gemischte II 307.  
 Pulverholzrinde 470.  
 Pulvis aerophorus II 307.  
 — — laxans II 307.  
 — — mixtus II 308.  
 — antihydroticus II 310.  
 — dentifricius 351, II 308.  
 Pulvis dentifricius cum Sa-  
 pone II 309.  
 — Doveri 17, II 309.  
 — effervescens II 308.  
 — ferri alcoholisatus 595.  
 — gummosus II 309.  
 — infantium II 310.  
 — inspersorius II 310.  
 — Ipecacuanha opiatu II 309.  
 — Liquiritiae comp. 676, II 309.  
 — magnesia cum Rheo II 310.  
 — opii 17, II 237.  
 — — et Ipecacuanhae com-  
 positus 17.  
 — patrum 451.  
 — Plumeri II 533.  
 — salicylicus cum Talco II 310.  
 — Strychni sine epiderme II 486.  
 Punica granatum 474ff., 497.  
 — protopunica 475.  
 Punizin 477, 478.  
 Purginsäure II 635.  
 Purin 434, II 586.  
 Purine 433ff.  
 Putzöl 314.  
 Pyknometer 28.  
 — nach Reischauer 28.  
 — — Sprengel-Ostwald 28.  
 Pyramidon 508.  
 Pyrazol II 274, 275.  
 Pyrazolin II 275.  
 Pyrazolon II 274, 275.  
 Pyrazolonum dimethylamino-  
 phenyldimethylicum 508.  
 — phenyldimethylicum II 274.  
 — — salicylicum II 277.  
 Pyridin II 537.  
 — -basen II 27.  
 — trikarbonsäure II 240.  
 Pyrimidin II 583.  
 Pyro-borsäure 94.  
 — -chromsäure 97.  
 — -gallol 112, 161, 163, 536,  
 II 310.  
 — — flecken, Entfernung II  
 311.  
 — — -silber II 312.  
 — -gallolum II 310.  
 — -gallussäure II 310.  
 — -phosphorsäure 143.  
 — -schwefelsäure 151.  
 — -xilin 446.  
 Pyrrol II 275.  
 Quandelpfahl 372.  
 Quarz II 55.  
 Quassia amara II 8.  
 — excelsa II 9.  
 — holz II 8.  
 Quassiin II 9, 10.  
 — säure II 10.  
 Quebrachin II 761.  
 Quebracho blanco II 760.  
 Quecksilber 527, 772, 781, 782,  
 790, 791, II 651.

- Quecksilber-albuminat 778.  
 —, ameisen-saures 111.  
 —-arseniat 780.  
 —-azetat 843.  
 —-chlorid 375, 775, 779, 781, 782, 787, 788, 793, 796, II 251, 276, 650, 653, 799.  
 — — -lösung II 799.  
 — — -zyanid 788.  
 —-chlorür 504, 772, 780, 795, II 799.  
 — —, durch Dampf bereitetes 785.  
 — —, gefälltes 783.  
 —-erze 772, 798.  
 —-filter 773.  
 —-hornerz 772.  
 —-jodid 777, 779.  
 — — -Ammoniak 780.  
 — — -chlorid 779.  
 —-jodür 780.  
 —-monoxchlorid 19.  
 —-oxalat 791, 792.  
 —-oxychlorid 778, 792.  
 —-oxyd 774, 780, 786, 789, 791, II 127, 654, 799.  
 — — -azetat 840, II 585, 799.  
 — —, gelbes 791, II 799.  
 — —, rotes 789.  
 — — -salbe II 654.  
 — — —, gelbe II 653.  
 —-oxy-jodid 780.  
 — — -zyanid 787, II 253.  
 — — — -pastillen II 253.  
 — — —, zyanidhaltiges 787.  
 —-pflaster 527.  
 —-präzipitat, -salbe II 650.  
 — — weißer 778, 793.  
 —-rhodanid 775.  
 —-salbe II 651.  
 —-salze, Unverträglichkeit mit Alaun 223.  
 —, salizylsaures 796.  
 —-sublimat 776.  
 —-sulfat II 514.  
 — — -lösung II 800.  
 —-sulfid 504, 783.  
 — —, rotes 798.  
 — —, schwarzes 799.  
 —-tartrate 171.  
 —, Töten 774.  
 —-zyanid 780, 786, II 253.  
 Quendel 764, II 507.  
 —, römischer 765.  
 Quercus cerris 729.  
 — infectoria 162, 728  
 — lusitanica 729.  
 — — var. tinctoria 161.  
 — pedunculata 161.  
 — robur 478ff.  
 — sessiflora 161, 478ff.  
 Querzetin 381, 768.  
 Querzin 481.  
 Quercit 481.  
 Quillaia saponaria 481ff.
- Quillaia-sapotoxin 484, II 50.  
 — -säure 484, II 351.  
 — -tinktur II 33.  
 Quino-Quinobalsam 302.  
 Quittenschleim II 97.  
 Radix Acori palustris II 362.  
 — — vulgaris II 362.  
 — Althaeae 660, II 312, 362.  
 — Angelicae II 314.  
 — — silvestris II 316.  
 — Belladonnae 286, 635, II 323, 362.  
 — Bryoniae II 323.  
 — Colombo II 317.  
 — Gentianae II 319.  
 — — rubra II 319.  
 — Glycyrrhizae II 331.  
 — Heraclei spondylii II 339.  
 — Ipecacuanhae 16, II 323.  
 — — alba II 328.  
 — — amyloacea II 328.  
 — — farinosa II 328.  
 — — flava II 328.  
 — — lignosa II 328, 329.  
 — — nigra II 328.  
 — —, Pulverbereitung 20.  
 — — striata II 328.  
 — Jalapae II 632.  
 — — fibrosa II 636.  
 — — fusiformis II 636.  
 — — levis II 636.  
 — Levistici II 316, 329.  
 — Liquiritiae II 331, 383.  
 — Mechoacananae II 636.  
 — Ononidis II 335.  
 — peruviana glycyphloea II 328.  
 — Pimpinellae II 337.  
 — — spuriae II 339.  
 — Ratanhiae II 341.  
 — Restae bovis II 335.  
 — Saponariae II 343.  
 — — alba II 345.  
 — — levantica vera II 345.  
 — — rubra II 343.  
 — Sarsaparillae II 345.  
 — Sassafras II 11.  
 — Scillae 341.  
 — Scopoliae 635.  
 — Senegae II 348.  
 — Valerianae II 352.  
 Raffinade II 399, 495.  
 —, flüssige II 505.  
 —, ungeblaute II 399.  
 Raisabol II 100.  
 Ranzidität II 149.  
 Ranzigwerden 180.  
 Raphionacme utilis 384.  
 Rapinsäure II 167.  
 Raps II 168, 478.  
 Raseneisenstein 140.  
 Rasura Ligni Guajaci II 8.  
 Ratanhia, brasilianische II 342.  
 — -gerbsäure II 341.  
 —, kolumbische II 342.
- Ratanhia, Payta- II 341.  
 —, peruanische II 341.  
 —-rot II 341.  
 —, rote II 341.  
 —-tinktur II 619.  
 —-wurzel II 341, 619.  
 Ratanhin II 342.  
 Räucherpapier 394.  
 Razemat 170.  
 Reagens nach Bettendorf 354.  
 — — Fröhde II 96.  
 — — Halphen 289.  
 — — Jorissen 199.  
 — — Legal 200.  
 — — Mayer 255.  
 — — Nessler 419, 780, II 29.  
 — — Picard 231.  
 — — Plugge 231.  
 — — Schiff 64.  
 — — Thümmel 819.  
 — — Twitchell 739.  
 Reagensgläser 41.  
 Reagenzien-gefäße, Aufschriften 2.  
 — in badischen Apotheken 4.  
 — in bayrischen Apotheken 3.  
 — in preussischen Apotheken 3.  
 — in sächsischen Apotheken 3.  
 — in württembergischen Apotheken 4.  
 Reaktion, Indophenol- 60.  
 — nach Bainbridge und Morrow 219.  
 — — Baudouin II 171.  
 — — Bellier II 167, 168.  
 — — Bettendorff 784.  
 — — Bisetti 298.  
 — — Borntträger 219, 676.  
 — — Denigès 99, 102, 107, II 593.  
 — — de Vrij 405.  
 — — Ellram II 593.  
 — — Engelhardt-Dohme 296.  
 — — Fiche II 77, 79.  
 — — Fromme 296.  
 — — Glücksmann 565.  
 — — Grahe 459.  
 — — Guglielmo 289.  
 — — Hager 298.  
 — — Hager-Enz 303.  
 — — Halphen II 222.  
 — — Hilch II 291.  
 — — Hirschsohn 219.  
 — — Husmann 431.  
 — — Keller 641.  
 — — Keller-Fromme 583.  
 — — Kerner-Weller 405.  
 — — Komarowsky 213, 214.  
 — — Kreis II 167, 168.  
 — — Legal 63.  
 — — Lemaire 107.  
 — — Lieben 63.  
 — — Liebermann II 269.  
 — — Mac Lagan 427.

- Reaktion nach Marquis II 96.  
 — — Millon 732.  
 — — Molle 107.  
 — — Pellagri 258, 431.  
 — — Schaefer 289.  
 — — Schiff 62, 312 II 801.  
 — — Stoecker 219.  
 — — Storch-Morawsky 304, II 440.  
 — — Turner 296.  
 — — Utz 296.  
 — — Vitali 289, 556, 636, 772, II 451.  
 — — Wasicky 289.  
 — — Weppen II 667.  
 Rechts-kämpfer II 13.  
 — -lage, betr. Abgabe wortgeschützter und Ersatz-Präparate 13, 14.  
 — —, — Einführung des Arzneibuches I.  
 — —, — Vorschriften des Arzneibuches über Eigenschaften von Arzneimitteln, deren Feststellung und Prüfung dem Apotheker nicht auferlegt ist 22.  
 — -weinsäure 167, 169.  
 Refraktometer 186.  
 Regenturm 339.  
 Réglisse II 331.  
 Reichardt II 72.  
 Reichert-Meißl-Zahl 188.  
 Reichsgesundheitsrat 10.  
 —, Ausschub 9, Arzneiversorgung 10.  
 Reinheitsprüfungen 21.  
 —, Erläuterungen im Text 22.  
 Reischauer Fläschchen 28.  
 Reisstärke 247.  
 Remigia pedunculata 400, 459.  
 — purdieana 459.  
 Reperkolation 572.  
 Resen 449.  
 Resina Benzoe 316.  
 — empyreumatica liquida II 298.  
 — Guajaci II 7.  
 — Jalapae II 355, 635.  
 — Mastix II 75.  
 — Pini 389, 520.  
 — Podophylli II 302.  
 — tolutana 304.  
 Resorcinum II 357.  
 Resorzin 230, 417, 536, 746, II 198, 270, 357, 800.  
 — -kalium II 358.  
 — -salzsäure II 800.  
 Rhabarbarum plebejorum 471.  
 Rhabarber 569, II 310, 377, 503, 596, 620.  
 — -extrakt 569.  
 — —, zusammengesetztes 569.  
 — -sirup II 508.  
 — -sorten II 381, 382.  
 Rhabarber-tinktur, wässrige II 620.  
 — —, weinige II 620.  
 Rhamnetin 473.  
 Rhamnose 473, 768, II 262, 482, 535 864.  
 Rhamnoxanthin 473.  
 — -säure 473.  
 Rhamnus carniolica 473, 474.  
 — cathartica 471, 474.  
 — frangula 470 ff.  
 Rhapontik II 383.  
 Rhein II 382.  
 Rheo-anthraglykoside II 382.  
 — -chrysin II 382.  
 — -nigrin II 382.  
 — -tannoglykoside II 382.  
 Rheum compactum II 379.  
 — emodi II 379.  
 — -Emodin II 382.  
 — -gerbsäure 569.  
 — officinale II 378.  
 — palmatum II 378, 379.  
 — — var. tanguticum II 377.  
 — undulatum II 379.  
 Rhigolen 314.  
 Rhizoma Calami II 359.  
 — Curcumae 495.  
 — Filicis II 362.  
 — Galangae II 367.  
 — — majoris II 370.  
 — Hydrastis II 370.  
 — Iridis II 374.  
 — — pro infantibus II 376.  
 — Rhei II 377.  
 — Tormentillae II 384.  
 — Veratri II 385.  
 — Zedoariae II 388.  
 — — luteum II 391.  
 — Zingiberis II 391.  
 Rhoeadin II 230.  
 Rhodan-allyl II 215.  
 — -kalium II 215.  
 Rhodeoretin II 635.  
 Rhodinol II 209.  
 Rhus coriaria 161.  
 — metopium II 11.  
 — rhodanthema 381.  
 — semialata 161, 162.  
 — succedanea 389.  
 Richardsonia scabra II 328.  
 Richterol 315.  
 Ricinus communis II 169.  
 Riechsalz 235.  
 Rindertalg, Nachweis in Schweineschmalz 191.  
 Ringerlösung II 506, 833.  
 Rio-Ipekakuanha II 324, 325, 327, 328.  
 — Vinagre 151.  
 Rivièrescher Trank II 304, 445.  
 Rizin II 169.  
 Rizinisolin II 170.  
 Rizinolsäureglyzerid II 170.  
 Rizinolein II 170.  
 Rizinolsäureglyzerid II 170.  
 Rizinus-lipase 740.  
 — -öl 448, 565, II 14, 15, 17, 169, 213.  
 — — -emulsion 535.  
 — — -säure II 156.  
 Robbentran II 159.  
 Rochellesalz II 570.  
 Roggen II 454.  
 Roh-filizin 564, II 362 ff.  
 — -glyzerin 740.  
 — -jod 813.  
 — -menthol II 80.  
 Röhrengutti 752.  
 — -manna II 75.  
 Rohweinstein 167.  
 Rohrzucker 512, 513, II 78, 322, 398.  
 Rollbrett 522.  
 Rongalit II 413.  
 Rosa centifolia II 209.  
 — damascena II 209.  
 Rosenöl 266, II 176, 208, 655.  
 —, bulgarisches II 208.  
 — -stearopten II 209.  
 —, türkisches II 209.  
 Rosenwasser 266, II 209.  
 Roseol II 209.  
 Rosmarin II 211.  
 — -öl II 17, 203, 211, 528, 657.  
 — -salbe II 657.  
 Rosmarinus officinalis II 211.  
 Rosolsäure II 829.  
 — -lösung II 829.  
 Roßschwefel II 555.  
 Röst-dextrin 504, 505.  
 — -gummi 505.  
 Roter indischer Balsam 305.  
 Rotsalz 72.  
 Rottlera tinctoria 851.  
 Rottlerin 852.  
 Rouge soluble 497.  
 Rubazonsäure 509.  
 Rübenzucker 512, 513.  
 Rubia tinctorum 167.  
 Rubijervin II 387.  
 Rüböl II 16, 152, 163, 168.  
 Rubreserin II 287.  
 Rübsen II 168, 478.  
 Rückstand, wägbarer 26.  
 Rückstände 26.  
 Ruffigallussäure 112.  
 Rum, Ameisensäuregehalt 108.  
 — -äther, künstlicher 109.  
 Rumex II 323, 383.  
 — acetosa 167.  
 Runkelrübe II 398.  
 Ruscus aculeatus II 351.  
 Sabadilla officinalis II 665.  
 — officinarum II 473.  
 Sabadillessig 74.  
 Sabadillin II 474, 665, 666.  
 Sabadill-samen II 472, 665.  
 — -säure II 474.  
 Sabadin II 474, 665, 666.  
 Sabadinin II 474, 665, 666.

- Sabinen II 173.  
 Saccharate II 400.  
 Saccharin 344, 412, 512, 513, 535, II 395.  
 —, lösliches II 395.  
 — solubile II 395.  
 Saccharomyces cerevisiae 559, 585.  
 Saccharose 513, II 398, 400.  
 Saccharum II 397.  
 — album II 296.  
 — amylaceum II 401.  
 — Lactis II 405.  
 — officinarum II 397.  
 — Saturni II 301.  
 Safety oil 314.  
 Safflor 497.  
 Safran 31, 491, II 525, 596, 616.  
 — Alger 498.  
 — bitter 495.  
 —, chemischer 498.  
 — comtat 495.  
 — d'orange 495.  
 —, französischer 495.  
 —, Gatinais- 495.  
 — öl 495.  
 —, österreichischer 495.  
 —, spanischer 495.  
 — surrogat 498.  
 Safrol 362, 464, II 13, 173, 181, 188, 207, 660.  
 Sajodin 834.  
 Sal Absinthii 755.  
 — Cinnamomi 823.  
 — Genistere 823.  
 — Hirci 823.  
 — Sanguinis 823.  
 — alcali depuratum 823.  
 — ammoniacum 239.  
 — fixum II 31.  
 — anglicum II 72.  
 — Carolinense factitium II 407.  
 — Carolinum factitium II 407.  
 — catharticum II 72.  
 — cornu cervi 235.  
 — culinare II 122.  
 — de duobus 848.  
 — essentielle Tartari 166.  
 — fossile seu montanum II 121.  
 — gemmae II 121.  
 — herbarum 823.  
 — marinum II 121.  
 — microcosmicum 140.  
 — mirabile Glauberi II 136.  
 — narcoticum Hombergii 93.  
 — petrae 126.  
 — polychrestum 848.  
 — Seignetti II 570.  
 — sedativum Hombergii 93.  
 — Tartari 823.  
 — thermarum Carolinense factitium II 407.  
 — urinae fixum II 133.  
 — natricum 140.  
 — vegetabile 850.  
 Sal volatile 235.  
 — — Thymi II 589.  
 Salabreda 748.  
 Salbeiblätter 666.  
 Salbe, flüchtige II 15.  
 Salben II 643.  
 — -grundlagen II 643 ff.  
 — -Mischmaschine II 644.  
 — reibmaschine II 645.  
 — -seife II 437.  
 Salep II 99, 636.  
 —, indischer II 637.  
 —, künstlicher II 639.  
 — -schleim II 97, 99.  
 Salicor-Soda II 117.  
 Salicornia europaea II 117.  
 Salipyrin II 277.  
 Salizin 145, 290, 398, 405, 427, 436, II 436.  
 Salizylaldehyd 145, 214, II 661, 800.  
 Salizylid 148.  
 — -Chloroform 148, 419.  
 Salizylsäure 112, 144, 230, 331, 532, 768, 796, II 86, 135, 188, 249, 278, 279, 310, 452, 497.  
 —, gefärbte 148.  
 — im Schweineschmalz 184.  
 — -methylester 145, II 86, 186.  
 —, Nachweis im Harn 148.  
 —, — in Lebensmitteln 148.  
 —, — — Verbandstoffen 149.  
 — -phenylester 150, II 279.  
 —, Salze 147.  
 —, synthetische Darstellungsmethode 145, 146.  
 Salizyl-seifenpflaster 532.  
 — -streupulver II 310.  
 — -talg II 452.  
 Salizylursäure 150.  
 Salmiak 238 ff., II 762.  
 — -geist II 25.  
 —, kristallisierter 239.  
 — -pastillen II 250.  
 —, sublimierter 239.  
 Salol II 279, 293, 294.  
 Salpeter-geist, versüßter II 523  
 —, kubischer II 128.  
 — -papier 394.  
 — -plantagen 835.  
 —, prismatischer 835.  
 —, raffinierter 836.  
 — -säure 125, 151, 152, 835, II 28, 276, 523, 800, 822.  
 — — als Oxydationsmittel 129.  
 — — -Äthylester II 523.  
 — — Darstellung aus Ammoniak 128.  
 — —, — — Chilesalpeter 126.  
 — —, — — Luft 127.  
 — —, — nach Haber-Bosch 128.  
 — — -glyzerinester II 143.  
 Salpeter-säure-hydrat 129.  
 — —, rauchende 51, 132, II 800.  
 — —, rohe 131, 444, II 800.  
 — —, salpetrige Säure enthaltend II 827.  
 — —, Tafel der Volumgewichte und des Gehaltes 130.  
 Salpetrige Säure 835, II 275, 276.  
 Salpetrigsäure-anhydrid 153.  
 — -Äthylester II 523.  
 — -isoamylester 244.  
 Salsola Soda II 117.  
 Salvarsan II 408.  
 —, Aufbewahrung II 410, 411.  
 — -Natrium II 409.  
 — -präparate 22, II 408.  
 — —, Frist für Abgabe von Packungen, die den Arzneibuchvorschriften noch nicht entsprechen 1.  
 — —, staatliche Prüfung II 414 ff.  
 Salvia officinalis 665.  
 — pratensis 668.  
 — sclarea 668.  
 Salzburger Fiebertropfen 86.  
 Salzgärten II 121.  
 Salzsäure 113, II 257, 759, 801.  
 — -Alkohol II 831.  
 —, arsenfreie, Darstellung 115.  
 —, Darstellung aus Chlormagnesium 114.  
 —, — beim Leblancprozeß 114.  
 —, Ester 117.  
 — -gas 113.  
 —, Normal- II 814.  
 —,  $\frac{1}{2}$ -Normal- II 815.  
 —,  $\frac{1}{10}$ -Normal- II 815, 829.  
 —,  $\frac{1}{100}$ -Normal- 41, II 815.  
 —, rauchende II 801.  
 —, reine, Darstellung 114.  
 —, rohe 118.  
 —, Salze 117.  
 —, Tabelle des spezifischen Gewichts wäßriger Lösungen 118.  
 —, verdünnte 119, 357, 578, II 801.  
 — -vergiftung 118.  
 Salzsölze II 121.  
 Samagkgummi 748.  
 Sambucus ebulus racemosa 624.  
 — nigra 623, 624.  
 Sambunigrin 310.  
 Samenemulsionen 532 ff.  
 Sandaracha minimum II 88.  
 Sandarache 86.  
 Sandarak 521, II 76.  
 Sandelholz, rotes 852.  
 Sandelholz-öl, ostindisches II 213.  
 — —, westindisches II 213.  
 — -pulver 496.

- Sandelöl II 212.  
 Sandzucker II 406.  
 Sansalvin 219.  
 Sansibar-Aloe 218.  
 — Nelken 608.  
 Santalal II 213.  
 Santalen II 173, 213.  
 Santalol 37, II 173, 212, 213.  
 Santalon II 213.  
 Santalsäure II 213.  
 Santalum album II 212.  
 Santen II 213.  
 Santenon II 213.  
 — alkohol II 213.  
 Santonan II 434.  
 — säure II 434.  
 Santonin 612ff., II 255, 433.  
 — pastillen II 255.  
 — säure II 434.  
 Santoninum II 433.  
 Sapium 383.  
 Sapo 521.  
 — domesticus II 18.  
 — e butyro II 18.  
 — glycerinatus liquidus II 437.  
 — jalapinus II 438.  
 — kalinus II 438.  
 — — venalis II 440.  
 — medicatus II 442.  
 — niger II 440.  
 — viridis II 440.  
 Saponaria officinalis II 343.  
 — Sapotoxin II 345.  
 Saponarin II 345.  
 Sapones medicati II 436.  
 Saporubin II 345.  
 — säure II 345.  
 Sareptasen II 215, 478.  
 Sarsaparillabkochung 503.  
 Sarsaparille 503, 504, II 345.  
 Sarsaparill-Saponin II 348.  
 Sarsasaponin II 348.  
 Sassafrasholz II 11, 509.  
 —, australisches II 13.  
 —, brasilianisches II 13.  
 —, neukaledonisches II 13.  
 Sassafras officinale II 11.  
 — öl II 12, 660.  
 Sassafrid II 13.  
 Sassolin 94.  
 Saturatio citrica II 304.  
 Saturationen 70, II 445.  
 Saturaciones II 445.  
 Satureja thymbra II 589.  
 Satz-hefe 585.  
 — mehl 249.  
 Sauer-dattel II 305.  
 — kirschbaum II 498.  
 Säure-grad 51.  
 — zahl 51.  
 — zahl II 177.  
 Savakimgummi 748.  
 Savanilla-Ipekakuanha II 328.  
 — Ratanhia II 342.  
 Schafwolle 177.  
 Schaffnerturm 114.  
 Scheelesches Stüß 738.  
 Schanghai-Rhabarber II 382.  
 Scheibenhonig II 78.  
 Scheidewasser 126, 131.  
 Schellack II 357.  
 Schellfisch II 157.  
 Schensi-Rhabarber II 381.  
 Schieß-baumwolle 444.  
 — pulver 836.  
 Schiffspech II 299.  
 Schiffs Reagens 62, 312, II 801.  
 Schilddrüse 813.  
 —, getrocknete 734.  
 Schinus mollis II 589.  
 Schir 281.  
 Schlafmohn II 471.  
 Schlammkreide 349.  
 Schleime II 97.  
 Schleimsäure 211, II 97, 406, 639.  
 Schlempe II 514.  
 — kohle 826.  
 Schleuderhonig II 78.  
 Schlipfesches Salz II 531.  
 Schmalz 178.  
 —, amerikanisches 179.  
 Schmeer 179.  
 Schmelzpunkt, Bestimmung 46ff.  
 — —, Apparat nach Roth 47.  
 — —, Badflüssigkeiten 48.  
 — von Fetten, Bestimmung 47ff.  
 Schmelzröhrchen 46ff.  
 —, Befestigung am Thermometer 47.  
 — halter nach Lenz 48.  
 Schmieröl 314.  
 Schmierseife II 440, 442.  
 Schnellseigfabrikation 65.  
 Schokoladenpflaster 526.  
 Schollengutti 752.  
 Schoenit 849.  
 Schönit II 72.  
 Schoenocaulon officinale II 472, 665.  
 Schuppentannin 162.  
 Schutzkolloide 269.  
 Schutz- und Heilsera 22, II 487.  
 Schwarzer Senf II 474.  
 Schwarz-kiefer II 219, 576.  
 — salbe 277.  
 — vitriol 603.  
 Schwefel 846, II 140, 531, 801.  
 — ammonium II 27.  
 —, amorpher II 557.  
 — antimon 799.  
 — —, schwarzes II 531, 533.  
 — arsen 799, II 557.  
 — äther 192.  
 — barium 307.  
 — blüte II 555.  
 — eisen 603.  
 —, gefällter II 553.  
 —, gereinigter II 309, 551.  
 — kalium 385.  
 Schwefel-kies 603.  
 — -Kohlenstoff II 801.  
 — leber 846.  
 — milch II 553.  
 —, monokliner II 556.  
 — natrium II 531.  
 —, plastischer II 557.  
 — quecksilber 798.  
 —, rhombischer II 556.  
 — säure 150, 600, II 768, 802.  
 — — 80prozentige II 802.  
 — — 70prozentige II 802.  
 — — anhydrid 151.  
 — —, englische 157.  
 — —, Hygroskopizität 155.  
 — —, Kontaktverfahren zur Herstellung 151ff.  
 — —, Mischungen mit Terpentinöl oder anderen ätherischen Ölen 158.  
 — —, Nordhäuser 150.  
 — —, rauchende 158.  
 — —, rohe 157, 444.  
 — —, Salze 154.  
 — —, Tafel der spezifischen Gewichte usw. 156.  
 — —, verdünnte 159, 396, 406, II 802, 828.  
 — — zur Desinfektion 160.  
 — selen II 557.  
 —, sublimierter II 551, 555, 649.  
 — wasserstoff-gas II 802.  
 — — karvon II 184.  
 Schweflige Säure 499, 731, II 803.  
 — — im Schweineschmalz 183.  
 Schweine-bohne 653.  
 — fett 178.  
 — rotlauf-Serum II 493.  
 — —, Ausnahmebestimmung betr. Prüfungsvorschrift 2.  
 — —, in Verkehr bringen von 2.  
 — schmalz 178, 528, II 442, 443, 649, 651, 654, 656, 657.  
 — —, Alkali- und Erdalkali-Hydroxyd- und Karbonat-Nachweis in 182.  
 — —, Baumwollsamennachweis in 190.  
 — —, Borsäurenachweis in 181.  
 — —, Brechungsvermögen 186.  
 — —, Farbstoffnachweis in 194.  
 — —, Fluorwasserstoffnachweis in 184.  
 — —, Formaldehydnachweis in 182.  
 — —, Mineralbestandteile, Bestimmung der — in 185.  
 — —, Pflanzenölnachweis in 190.

- Schweine-schmalz, Phytosterin-  
 ringehalt 190.  
 — —, Rindertalg nachweis in  
 191.  
 — —, Salizylsäurenachweis  
 in 184.  
 — —, Schweflige Säurenach-  
 weis in 183.  
 — —, Sesamölnachweis in  
 189.  
 — —, Untersuchung 181ff.  
 — —, Wassergehaltsbestim-  
 mung in 185.  
 Schweinfurter Grün 89.  
 Schwer-öl 489, II 101.  
 — -spat 151, 251, 307, 308.  
 Scillain 343.  
 Scillaren A II 864.  
 — B II 864.  
 Scillaridin A II 864.  
 — B II 864.  
 Scillidiuretin 343.  
 Scillin 343.  
 Scillipikrin 343.  
 Scillitin 343.  
 Scillitoxin 343.  
 Sclerotium clavicipitis purpu-  
 reae 17.  
 — clavus II 454.  
 Scolymus hispanicus 497.  
 Scopolaminum hydrobromicum  
 II 446.  
 Scopolia atropoides II 447.  
 — japonica II 447.  
 Scorodosma foetidum 281.  
 Scorzonera 606.  
 Scutellaria 762.  
 Sebum 520.  
 — ovile 24, II 451.  
 — salicylatum II 452.  
 Secale cornutum 17, II 453.  
 See-salz II 121.  
 — -sand II 233.  
 — -strandkiefer II 219, 576.  
 — -tang 813.  
 Seidlitzpulver II 307.  
 Seife, medizinische 531, 569,  
 II 14, 15, 17, 309, 438, 442.  
 —, spanische II 529.  
 —, venetianische 529.  
 Seifen 530.  
 —, alkalische II 437.  
 —, arzneiliche II 436.  
 — -leim II 443.  
 — -liniment, flüssiges II 17.  
 —, neutrale II 437.  
 — -pflaster 531, 532.  
 — -rinde 481, II 33.  
 — — von Maracaibo 485.  
 — -rindentinktur II 33.  
 — -spiritus II 17, 292, 295,  
 528.  
 —, überfettete II 437.  
 — -wurzel II 343.  
 — — -rot II 343.  
 — -Zahnputzpulver II 309.  
 Seignettesalz II 570.  
 Seimhonig II 78.  
 Sejtran II 159.  
 Sekalefluidextrakt 572.  
 Sekalin II 458.  
 — -toxin II 458.  
 Sekalonsäure II 457.  
 Selbstabbau 560.  
 Selbstverdauung der Hefe  
 559ff.  
 Selen II 552.  
 —, Nachweis in Schwefelsäure  
 432.  
 Semen Anisi vulgaris 690.  
 — Arecae II 460.  
 — Carvi 704.  
 — Cinae 614.  
 — Colchici 16, II 464.  
 — contra vermes 614.  
 — Cydoniae II 97.  
 — Foeniculi 714.  
 — Foenugraeci II 97, 466.  
 — Lini II 97, 468.  
 — Lycopodii II 63.  
 — Papaveris II 471.  
 — Psyllii II 97.  
 — Sabadillae II 472.  
 — sanctum 614.  
 — Santonici 614.  
 — Sinapis II 474.  
 — — nigrum II 474.  
 — Strophanthi II 478.  
 — —, Gültigkeit der Vor-  
 schrift des D. A. B. 5 2.  
 — Strychni 16, II 482.  
 — Zedoariae 614.  
 Sementina 614.  
 Seminose II 485.  
 Sempervivum tectorum 158.  
 Senegalgummi 747, 748.  
 Senega-sirup II 504.  
 — -wurzel II 348, 504.  
 Senegin II 350.  
 Senf, grüner II 474.  
 — -öl II 163, 173, 214, 529.  
 — -papier 394.  
 —, schwarzer 394, 474.  
 — -spiritus II 529.  
 —, weißer II 216.  
 Sennaargummi 748.  
 Senna-latwerge 517.  
 — -nigrin 674.  
 —, Palthé 675.  
 — -rhamnetin 674.  
 — -sirup II 505.  
 — — mit Manna II 505.  
 Sennesblätter 503, 504, 517,  
 668, 808, II 309, 505, 508.  
 —, ägyptische 669.  
 —, Aleppo- 672.  
 —, alexandrinische 669.  
 —, amerikanische 672.  
 —, arabische 672.  
 —, Bombay- 670.  
 —, Cap- 672.  
 —, feine von Panama 672.  
 Sennesblätter, indische 670.  
 —, italienische 672.  
 —, Madras- 670.  
 —, Mekka- 672.  
 —, Palt- 670.  
 —, sudanische 671.  
 —, Tinnevely 669, 670.  
 —, tripolitanische 671.  
 Sera 22 II 487.  
 Seronen 731.  
 Serrone 452, 453.  
 Serum lactis chalybeatum 590.  
 Sesamin II 171.  
 Sesamöl II 150, 152, 171, 213.  
 —, afrikanisches II 171.  
 —, brasilianisches II 171.  
 —, indisches II 171.  
 — in Schweineschmalz 189.  
 Sesamum indicum II 171.  
 — radiatum II 171.  
 Sesquiterpene II 173.  
 Sesquizitronellen II 194.  
 Setaria glauca 693.  
 Sherry II 667.  
 Sherwoodoil 314.  
 Shorea Wiesneri 502.  
 Shortleaf yellow pine II 218.  
 Siam-Benzoe 91, 317.  
 — -Kardamomen 704.  
 Siarasinotannol 318.  
 Sicherheitsröhre, Weltersche  
 114.  
 Siebbütte 66.  
 Siebe 36.  
 Siedepunkt, Bestimmung 48ff.,  
 49ff.  
 — -bestimmung, Apparat zur  
 — nach Frerichs 198.  
 — des Wassers 32.  
 — — — bei verschiedenen  
 Barometerständen 32.  
 Siedesalz II 122.  
 Sikkativ II 162.  
 Silber-amalgam 772.  
 —, barbitursaures 104.  
 —, benzoesaures 92.  
 — -m-diamino-p-dioxyarseno-  
 benzol II 409.  
 — -flecken, Entfernung 276.  
 — -glätte II 57.  
 —, kolloides 268, II 647.  
 — —, Fleckenentfernung 273.  
 — -linde 625.  
 — -lösung, ammoniakalische  
 II 804.  
 — -metaphosphat 143.  
 — -natriumthiosulfat II 142.  
 — -nitrat 274.  
 — — -lösung II 804.  
 — — -lösung,  $\frac{1}{10}$ -Normal- 41,  
 II 815.  
 — — -Pillen 277.  
 — —, salpeterhaltiges 277.  
 — -orthophosphat 143.  
 — -phosphat II 134.  
 — -pyrophosphat II 134, 143.

- Silber-rückstände 275.  
 — -salbe II 647.  
 — -salvarsan II 409.  
 — -schaum 274.  
 — -tartrat 171.  
 — -thiosulfat 834.  
 — -zyanid 259.  
 — — -Ammoniumzyanid 259.  
 Silene armeria 760.  
 Siliziumdioxid II 55.  
 Silphion 281.  
 Silybum marianum 758.  
 Simaruba excelsa II 9.  
 Sinalbin II 216.  
 Sinapin II 477.  
 — -säure II 477.  
 Sinapis arvensis II 478.  
 — juncea II 215.  
 — nigra II 215.  
 Singularform in der Benennung  
 der Drogen 19.  
 Sinigrin II 215, 474.  
 Sinistrin 343.  
 Sirolin 845.  
 Sirup, weißer II 505.  
 Sirupe II 494.  
 Sirupi II 494.  
 Sirupus Althaeae II 497.  
 — Aurantii II 497.  
 — — Corticis II 497.  
 — Cerasi II 498.  
 — Cerasorum II 498.  
 — Cinnamomi II 490.  
 — ferri jodati 17, 598, II 499.  
 — — oxydati II 500.  
 — Ipecacuanhae 16, II 501.  
 — jodeti ferrosi 17.  
 — Kalii sulfogujacolicis 578,  
 II 501.  
 — Liquiritiae II 501.  
 — Mannae II 502.  
 — Menthae piperitae 665, II  
 502.  
 — Rhamni catharticae II 502.  
 — Rhei II 503.  
 — Rubi Idaeii II 503.  
 — Senegae II 504.  
 — Sennae 676, II 505.  
 — simplex II 505.  
 — Thymi compositus II 505.  
 Sium latifolium II 352, 355.  
 Skammoniwurzel II 636.  
 Skammoniumharz II 635.  
 Skatol II 537.  
 Sklererythrin II 457.  
 Sklero-jodin II 457.  
 — -kristallin II 457.  
 — -muzin II 457.  
 — -xanthin II 457.  
 Skopin II 449.  
 Skopolamin 290, 635, 654.  
 — -goldchlorid 289.  
 — -hydrobromid II 446.  
 Skopoletin 635.  
 Skopolia-blätter 635.  
 — -carniolica 635.  
 Skopolin II 447, 448, 449.  
 — -bromhydrat II 449.  
 Slash pine II 218.  
 Smilasaponin II 348.  
 Smilax medica II 348.  
 — officinalis II 348.  
 — ornata II 348.  
 — saluberrima II 346.  
 — utilis II 345.  
 Smilazin II 348.  
 Smyrnagallen 729.  
 Soapstock II 149.  
 Soap Stock II 441.  
 Sobrerol II 220.  
 Soda II 107, 117.  
 — -fabrikation nach Leblanc  
 114.  
 —, kalzinierte II 118.  
 — -prozeß nach Leblanc 826,  
 II 117, 137, 141.  
 Sodii arsenas 17.  
 Sokaloin 219.  
 Sokotra-Aloe 217.  
 Sol 270.  
 Solanum nigrum 635, 679.  
 Sole II 122.  
 Solenostemma arghel 671 ff.  
 Solsalz II 122.  
 Solutio arsenicalis Fowleri II  
 51.  
 — Fowleri II 51.  
 — Guttapercha II 629.  
 — Natrii chlorati physiologica  
 II 506.  
 Sombrerit 140.  
 Sommer-eiche 479, 480.  
 — -linde 625.  
 Summitates Absinthii 753.  
 Sonnenblumenöl II 150.  
 Sorbit 513.  
 Sorbus Aucuparia 563.  
 — eucuparia 167.  
 Soriangallen 729.  
 Soufre en bloc II 555.  
 Southern pitch pine II 218.  
 Spaltnuß II 285.  
 Spanische Fliegen 367, 446,  
 524, 525, II 598, 647.  
 Spanischfliegen-Kollodium  
 446.  
 — -pflaster 524.  
 — — für tierärztlichen Ge-  
 brauch 525.  
 — —, immerwährendes 525.  
 — -salbe für tierärztlichen Ge-  
 brauch II 647.  
 — -tinktur II 598.  
 Spanisch-Hopfenöl II 223.  
 Spanischer Pfeffer II 528.  
 Spanischpfeffertinktur II 599.  
 Spathum ponderosum 308.  
 Spätlinde 625.  
 Species II 507.  
 — ad Cataplasma II 508.  
 — aromaticae 621, 765, 767,  
 II 507.  
 Species diureticae II 508.  
 — emollientes II 508.  
 — laxantes 676, II 508.  
 — Lignorum II 8, 13, 509.  
 — nervinae II 509.  
 — pectorales II 509.  
 — St. Germain II 508.  
 Specificum purgans Paracelsi  
 848.  
 Speck 179.  
 — -stein II 565.  
 Spektrum 33.  
 Sperma Ceti 392.  
 Sphaecelia segetum II 454.  
 Sphaerococcus crispus 376.  
 — mamillosus 376.  
 Sphazelinensäure II 457.  
 Sphazelotoxin II 457, 458.  
 Spiegelrinde 480.  
 Spießglanz II 533.  
 Spiköl II 203.  
 Spinell II 66.  
 Spiraea ulmaria 145, II 660.  
 Spirituosa medicata 23, II 521.  
 Spirituosen, arzneiliche II 521.  
 Spiritus II 437, 509.  
 — Angelicae compositus II  
 525.  
 — aethereus 201, II 522.  
 — aetheris nitrosi II 523.  
 — camphoratus II 526.  
 — dilutus II 518.  
 — Dzondii II 31.  
 — e vino 24, II 518.  
 — Formicarum II 526.  
 — Guajaci II 8.  
 — Juniperi II 527.  
 — Lavandulae II 527.  
 — Melissa compositus 663,  
 II 527.  
 — Menthae piperitae II 528.  
 — russicus II 528.  
 —, russischer II 528.  
 — Salis Ammoniaci II 25.  
 — — — anisatus II 25.  
 — — — fumans Glauberi 113.  
 — saponato-camphoratus II  
 528.  
 — saponatus II 528.  
 — Saponis kalini II 529.  
 — Sinapis II 529.  
 — theriacalis II 525.  
 — urinae 235.  
 — Vini rectificatissimus II 509.  
 — — rectificatus II 518.  
 — Vitri dulcis II 523.  
 — — fumans Glauberi 126.  
 Spodium 373.  
 Springlein II 469.  
 Sprit II 513.  
 Stabthermometer 30.  
 Standardoil 314.  
 Standgefäße, Aufschriften 2.  
 Stangenschwefel II 555.  
 Stärke 505, 750, II 511, 564.  
 —, englische 251.

- Stärke, geröstete 505.  
 — glanz 251.  
 —, grüne 250.  
 — kapseln 370.  
 — kleister 250.  
 —, lösliche II 97, 804.  
 — lösung II 804, 816.  
 — mehl 249.  
 — sirup 513, II 504.  
 — wasser 251.  
 — zucker 512, 513, II 401, 402.  
 Staßfurtit 94.  
 Stearinsäure 84, 389, 392, 393, 530, II 16, 159, 442.  
 — glyzerid II 171.  
 — glyzerinester 179, 530, II 442, 452.  
 Stearinseife, dialysierte II 18.  
 Stearinum 520, II 437.  
 Stechapfel-blätter 636, 676, 680.  
 — samen II 447.  
 Stein-eiche 480.  
 — klee 763, II 508.  
 — kohle II 26.  
 — kohlendestillation 489.  
 — kohlentee 489, 853, II 33, 101, 299.  
 — — lösung II 33.  
 — nußmehl 725, 726.  
 — salz II 121.  
 Stengelstärke 261.  
 Sterilisation 38 ff.  
 Sterilisatoren 39.  
 Sterkuliagummi II 627.  
 Sternanis 694, II 179.  
 — öl II 179 ff.  
 Stibium oxydatum fuscum 495.  
 — sulfuratum aurantiacum 783, II 530.  
 — — nigrum II 533.  
 — — rubrum 783, II 532.  
 Stickoxyde 128 ff.  
 Stickstoff-dioxyd 128, 133, 152, 153.  
 — oxyd 133.  
 — oxyde 152.  
 — säure 126.  
 Stiefmütterchen 767.  
 Stieleiche 480.  
 Stifte, Barralsche 277.  
 Stigmata Croci 491.  
 Stinkasant 280.  
 Stinkkamille 612.  
 Stipites Caryophyllorum 609.  
 — Dulcamarae II 343.  
 — Jalapae II 357, 636.  
 Stokessche Flüssigkeit II 830.  
 Storax 90.  
 — Benzoe 318.  
 — Stovain 228.  
 Strahlenstärke 251.  
 Streupulver II 63.  
 Strontian 826.  
 Strontium-bisaccharat II 398.  
 —, phenylchinolinkarbonsaures 137.  
 Strontiumtartrat 171.  
 Strophanthidin II 482.  
 g-Strophanthidin II 535.  
 k-Strophanthidin II 535.  
 Strophanthin 643, 644.  
 g-Strophanthin II 478, 481, 534.  
 e-Strophanthin II 534.  
 h-Strophanthin II 534.  
 k-Strophanthin II 534.  
 Strophanthinum II 534.  
 Strophanthobiose - Methyl-äther II 535.  
 Strophanthus Enimi II 534.  
 — glaber II 534.  
 — gratus II 478, 534.  
 — hispidus II 534.  
 — kombe II 534.  
 — samen II 478.  
 — tinktur II 621.  
 Struvit 140.  
 Strychnidin II 540.  
 Strychnin 398, 570, II 97, 482, 485, 536 ff., 622, 623.  
 — dichromat II 541.  
 — jodmethyolat II 538.  
 — methylhydroxyd II 538.  
 — nitrat II 536.  
 — oxyd II 539.  
 — säure II 537, 538.  
 — — methylhydroxyd II 538.  
 — sulfosäuren II 540.  
 Strychninolon II 540.  
 Strychninolsäure II 540.  
 Strychninonsäure II 540.  
 Strychninum nitricum II 536.  
 Strychnol II 537.  
 Strychnos colubrina II 536.  
 — icaja II 536.  
 — Ignatii II 536.  
 — nux vomica 16, II 482, 536.  
 — säure II 485.  
 — Tieuté II 536.  
 Stuhlzäpfchen II 558.  
 Stupp 773.  
 Styli caustici 291, 292.  
 Stylophorum diphyllum II 373.  
 Styptizin 485.  
 Styrax benzoides 316.  
 — benzoin 318.  
 — subdenticulata 318.  
 — sumatranus 318.  
 — tonkinense 316.  
 Styrol 71, 92.  
 Suakingummi 748.  
 Suberon 287, 424, II 630.  
 Sublimat 775.  
 — pastillen II 251.  
 — titer 375.  
 — verbandstoffe 778.  
 Succisa pratensis II 355.  
 Succus Aloes inspissatus 215.  
 — Catechu 379.  
 — Citri recens II 445, 446.  
 — Juniperi inspissatus II 541.  
 Succus Liquiritiae II 542.  
 — — depuratus II 548.  
 Suffioni 94, 95.  
 Suinters 177.  
 Sukzindialdehyd 425.  
 Sukzinyldiessigsäureäthylester 425.  
 o-Sulfaminbenzoesäure II 395, 396.  
 Sulfansäure 846.  
 Sulfantimonensäure II 532.  
 Sulfate 154.  
 —, primäre 154, 155.  
 —, sekundäre 154, 155.  
 Sulfaterpentinöl II 219, 222.  
 Sulfauratum Antimonii II 530.  
 Sulfit-lauge II 660.  
 — spiritus II 513.  
 — terpeninöl II 219, 222.  
 Sulfoazobenzol- $\beta$ -Naphthol 699.  
 Sulfogujakolsirup II 501.  
 Sulfonal 107, II 87.  
 Sulfonalum II 549.  
 Sulfonatriumroccellin 497.  
 Sulfosalizylsäure 147.  
 Sulfoxyalsalvarsan II 410.  
 Sulfur caballinum II 555.  
 — citrinum II 555.  
 — depuratum II 551.  
 — griseum II 555.  
 — in baculis II 555.  
 — lotum II 551.  
 — öl II 165.  
 — praecipitatum II 553.  
 — sublimatum 847, II 555.  
 — vegetabilis II 63.  
 Sumatra-Benzoe 91, 316 ff., 317.  
 — kampfer 363.  
 Summitates Centaurii minoris 758.  
 Suppositol II 558.  
 Suppositoria II 558.  
 Suppositorien II 558.  
 Suprarenin 428, II 560.  
 — bitartrat II 560.  
 — borat II 560.  
 — hydrochlorid II 560.  
 —, d-weinsaures II 562.  
 Surinam-Bitterholz II 10.  
 Suspensionen 269.  
 Sus Scrofa 179.  
 Süße Mandeln 240.  
 Süßholz 503, 504, II 292, 296, 309, 331, 501, 508, 509.  
 —, russisches II 331.  
 —, spanisches II 331.  
 — saft II 292, 542.  
 — —, gereinigter 518, II 548.  
 — sirup II 501.  
 Süßstoff-gesetz 514.  
 Süßstoff, Verordnung über den Verkehr mit — 515.  
 Süßungsgrad 512, 513.  
 Süßwein II 667.



- Swamp pine II 218.  
 Sylvestren II 173, 219, 220.  
 d-Sylvestren II 220.  
 Sylvinsäure 449, II 578.  
 Symphytum officinale 642.  
 Syrupi II 494.
- Tabak**, indianischer 761.  
 Tabletten II 256, 564.  
 —, Überziehen II 565.  
 Tabulettae II 564.  
 Tachhydrit II 31.  
 Tacuasante-Balsam 301.  
 Tafelstärke 251.  
 Taguazonte-Balsam 301.  
 Talchgummi 748.  
 Talcum II 565.  
 — venetum II 565.  
 Talg 389, 739, II 558.  
 — titer II 452.  
 Talk 265, II 66, 249, 310, 564, 565, 804.  
 Talka gummi 748.  
 Talkapatit 140.  
 Talkstein II 565.  
 Talleiochinreaktion 398, 405, 450, 460, 461, 558.  
 Tamarinden 99.  
 — -konserven II 307.  
 — -mus 517, II 304.  
 — —, gereinigtes II 306.  
 Tamar Indien II 307.  
 Tamarindus Indica 108, 167, II 304.  
 Tamariskenmanna II 74.  
 Tampiko-Sarsaparille II 348.  
 Tampikowurzel II 636.  
 Tanacetum 616.  
 Tannalbin II 566.  
 Tannenhonig II 77.  
 Tannigen II 566.  
 — -säure 380.  
 Tannin 112, 160, 319.  
 — siehe Gerbsäure, Gerbstoff.  
 — albuminat II 566.  
 —, chinesisches 162.  
 —, kristallinisches 162.  
 —, leichtes 162.  
 — -probe II 175.  
 —, synthetisches 162.  
 —, türkisches 162.  
 Tannismut 319.  
 Tannoform II 567.  
 Taraxacum officinale 167.  
 Tartarus ammoniatus 171.  
 — depuratus II 568.  
 — — venalis II 569.  
 — — venetus II 569.  
 — emeticus II 572.  
 — natronatus 171, II 308, 570.  
 — stibiatus 171, II 572.  
 — tartarisatus 849.  
 — vitriolatus 848.  
 Tartrate 171.  
 Tausendgüldenkraut 758, II 596.
- Tee-blätter II 585.  
 —, chinesischer 433.  
 — -Extrakt II 585.  
 — -flaum 433.  
 — -gemische II 507.  
 Teer II 27.  
 — -farbstoffe II 504.  
 — -harze 489.  
 —, heller II 299.  
 — -öl II 299.  
 —, schwarzer II 299.  
 — -schwelen II 298.  
 — -wasser II 299.  
 Teichmannsche Kristalle 164.  
 Tela depurata II 576.  
 Teleutoretin 230.  
 Temperaturangaben 29.  
 Tennants trockenes Bleichpulver 344.  
 Tephrosia apollinea 675.  
 Terebinthina 520, II 576.  
 — argentoratensis II 577.  
 — communis II 576.  
 Terephthalsäure 440.  
 Teresantalol II 213.  
 Teresantalsäure II 213.  
 Terminatia Chebula 161.  
 Terpene 362, II 173.  
 Terpentin 449, 524, 525, 530, II 576, 647.  
 —, karpathischer II 577.  
 — -öl 292 ff., 303, 366, II 175, 176, 203, 212, 217, 218, 283, 528, 577, 579, 804.  
 — —, algerisches II 219.  
 — —, amerikanisches II 218.  
 — —, deutsches II 219.  
 — —, französisches II 219.  
 — —, gereinigtes II 218.  
 — —, griechisches II 219.  
 — —, indisches II 219.  
 — —, künstliches 314.  
 — —, Neustädter II 219.  
 — —, österreichisches II 219.  
 — —, spanisches II 219.  
 — —, Straßburger II 219.  
 — —, venetianisches II 219.  
 — —, verharztes II 221.  
 — -spiritus II 217.  
 —, Straßburger II 577.  
 —, ungarischer II 577.  
 —, venetianischer II 577.  
 —, zyprischer II 577.  
 Terpenylazetat II 204.  
 Terpin II 580.  
 cis-Terpin II 579.  
 trans-Terpin II 579.  
 Terpinen II 173.  
 $\alpha$ -Terpinen II 188.  
 $\gamma$ -Terpinen II 192.  
 Terpinenol II 201.  
 Terpeneol 536, II 173, 192, 225, 354, 580.  
 $\alpha$ -Terpineol II 181, 207, 580.  
 $\beta$ -Terpineol II 580.
- Terpinhydrat 536, II 211, 221, 578.  
 Terpinolen II 173.  
 $\delta$ -Terpinolen-4 II 207.  
 Terpinum hydratum II 578.  
 Terpinylazetat II 177, 178.  
 Terra japonica 379.  
 — ponderosa 307.  
 Testpackung 40.  
 Tetanus-Bazillen II 492.  
 — -Serum II 491.  
 — -Toxin II 492.  
 Tetra-borsäure 94, 336.  
 — -bromkohlenstoff 338, 339.  
 — -chlorchinon 147.  
 — -chlorkohlenstoff 53, 416, 419, 443, 804.  
 — -hydroberberin II 373.  
 — -hydromethylnikotinsäure-methylester 267.  
 — -hydropapaverin II 241.  
 — -hydrosantonilid II 435.  
 — -hydrosantonin II 434.  
 — -hydrostrychnin II 540.  
 — -kodein 431.  
 — -methoxybenzoylisochinolin II 240.  
 — -methoxymethylphenanthren 440.  
 — -methylalloxantin 435, II 588.  
 — -methylarsin II 127.  
 — -methyläthylendiamin II 92.  
 — -methylendiamin II 457.  
 — -methylharnsäure 435.  
 — -methylthioninchlorid II 83.  
 — -morphin 255.  
 — -oxyadipinsäure II 97.  
 — -oxymethylanthrachinon II 382.  
 — -salizylid 148.  
 Teucrium scorodonia 642.  
 Teufels-dreck 280.  
 — -klaue II 362.  
 Texas-Ratanhia II 342.  
 Thebain 431, 537, 538, II 91, 230, 235.  
 Thebenin II 94.  
 Thebenon II 95.  
 Thein 432.  
 Thenardit II 137.  
 Thenards Blau 335.  
 Theobroma Cacao II 153.  
 — -säure II 154.  
 Theobromin 434, 435, II 580, 585, 588.  
 — -natrium II 584.  
 — — -salizylat II 580.  
 Theobromino-natrium salicylicum II 580.  
 Theobrominsilber 434.  
 Theocin II 585.  
 Theophyllin 434, 435, II 583, 585.  
 Theophyllino-Natrium aceticum II 588.

- Theophyllum II 585.  
 Theriak II 525, 596.  
 Thermometer 2, 29.  
 —, amtlich geprüfte und be-  
 glaubigte 2.  
 —, Eichung 30ff.  
 —, Fehlerquellen 30.  
 —, Fixpunkte 32.  
 — fundamentalpunkte 29.  
 — korrektoren 30.  
 — Nacheichung 31.  
 —, Temperaturkorrekturen 31.  
 —, toter Gang 31.  
 Thiazinfarbstoffe II 84.  
 Thiocamf 364.  
 Thiochol 840.  
 Thioharnstoff 104.  
 Thionin II 84.  
 Thioschwefelsäure II 140.  
 Thiosinamin II 216, 478.  
 Thlapsi arvense II 215.  
 Thujon 755, II 173.  
 Thujylalkohol 755, II 196.  
 Thymen II 224.  
 Thymian 584, 765, II 223, 507,  
 588.  
 — fluidextrakt 572, 584, II  
 505.  
 — Hustensaft II 505.  
 — kampfer II 588.  
 — öl II 17, 88, 223, 528.  
 —, wilder 764.  
 Thymochinon II 589.  
 Thymohydrochinonmethyl-  
 ester 606.  
 Thymol 37, 765, 767, II 81, 173,  
 200, 223, 224, 588.  
 — natrium II 589, 590.  
 — sulfosäure II 590.  
 Thymolin 767, II 588.  
 Thymus capitatus II 589.  
 — serpyllum II 589.  
 — vulgaris 765, II 223.  
 Thyramin 583.  
 Thyroxin 736, II 864.  
 Tier-kohle 373.  
 Tieftemperaturteer II 300.  
 — öl 235.  
 Tiglinsäure II 666.  
 Tilia alba 625.  
 — argentea 625.  
 — cordata 624.  
 — europaea 625.  
 — grandifolia 625.  
 — mycophylla 625.  
 — parvifolia 625.  
 — paucifolia 625.  
 — platyphyllos 624.  
 — tomentosa 625.  
 — ulmifolia 625.  
 — vulgaris 625.  
 Tincturae II 590.  
 Tinctura Absinthii 754, II 595.  
 — Aconiti 16.  
 — Aloes II 595.  
 — — composita II 596.  
 Tinctura amara 694, 695, II  
 596.  
 — Arnicae II 596.  
 — aromatica II 597.  
 — Aurantii II 597.  
 — Belladonnae 16.  
 — Benzoes II 598.  
 — Bestuscheffi II 605.  
 — Calami II 598.  
 — Cantharidis 17.  
 — Cantharidum II 598.  
 — Capsici II 599.  
 — — composita II 528.  
 — Catechu II 600.  
 — Chinae II 600.  
 — — composita II 602.  
 — Cinnamomi II 603.  
 — — composita II 597.  
 — Colchici 16, II 603.  
 — Colocynthis II 604.  
 — Digitalis 16, II 605.  
 — — Gültigkeit der Vor-  
 schriften des D. A. B. 5 2.  
 — — normata II 605.  
 — — titrata II 605.  
 — Ferri chlorati aetherea II  
 605.  
 — — malici II 607.  
 — — pomati II 606.  
 — Gallarum 730, II 607.  
 — Gentianae II 607.  
 — Hyoscyamin 16.  
 — Ipecacuanhae 16, II 607.  
 — Jodi 17, 20, II 608.  
 — — Alkoholstärke 19.  
 — Lobeliae 17, II 615.  
 — Mali ferrata II 607.  
 — Meconii II 618.  
 — Myrrhae II 615.  
 — Nucis vomicae II 622.  
 — — siehe Tinctura  
 Strychni.  
 — Opii 17.  
 — — benzoica 17, II 616.  
 — — crocata 17, 55, 518, II  
 616.  
 — — simplex 55, II 618.  
 — Pimpinellae II 619.  
 — Ratanhiae II 619.  
 — Rhei aquosa II 620.  
 — — Darelli II 620.  
 — — vinosa II 620.  
 — Sacchari tosti II 399.  
 — Scillae II 620.  
 — Strophanthi 17, II 621.  
 — — Gültigkeit der Vor-  
 schrift des D. A. B. 5 2.  
 — Strychni 16, II 622.  
 — Thebaica II 618.  
 — Tormentillae II 623.  
 — Valerianae II 624.  
 — — aetherea II 625.  
 — — japonicae II 624.  
 — Veratri II 388, 625.  
 — Zingiberis II 625.  
 Tinea flavifrontella 369.  
 Tinkal 94, 336.  
 Tinkturen II 590.  
 — Alkoholzahl 55.  
 — aus starkwirkenden Arznei-  
 mitteln 17.  
 — Herstellung durch Perkola-  
 tion 17, 20.  
 — Prüfung auf Weingeistge-  
 halt 23.  
 Tinnevely-Sennesblätter 669.  
 Tintenbildung 161.  
 — fabrikation 112.  
 Titerest II 452.  
 Tollkirsche 633.  
 Tollkirschenblätter 555, 631.  
 — extrakt 535.  
 Tolubalsam 90, 301, 304, II  
 292, 293, 660.  
 — harz II 357.  
 — öl 305.  
 Toluifera balsamum 305.  
 — Pereirae 300.  
 Toluol 70, 71, 92, 310, II 395.  
 Toluolsulfamid II 395.  
 p-Toluolsulfamid 412.  
 Toluolsulfamidnatrium II 396.  
 Toluolsulfchlorid II 395.  
 p-Toluolsulfonchloramid 412.  
 p-Toluolsulfonchloramidnatri-  
 um 411.  
 Toluolsulfonsäure II 395.  
 p-Toluolsulfonsäure 412.  
 Toluresitannol 305.  
 Ton 261.  
 — erde-laun 226.  
 — —, schwefelsäure 225.  
 —, weißer 334, II 79, 292, 805.  
 Tophanol 137.  
 Torf II 299, 513.  
 Tormentilla erecta II 384.  
 Tormentill-gerbstoff II 385.  
 — -rot II 341, 385.  
 — -tinktur II 623.  
 — -wurzel II 384, 623.  
 Töten des Quecksilbers 774.  
 Totenkopf 602.  
 Toter Gang eines Thermo-  
 meters 31.  
 Touriers 114.  
 Tournantöl II 165.  
 Tragacantha II 292, 626.  
 — in foliis II 627.  
 — vermicularis II 627.  
 Traganth 532ff., 535, 750, II  
 626, 650, 805.  
 —, afghanischer II 627.  
 —, afrikanischer II 627.  
 —, australischer II 627.  
 —, griechischer II 627.  
 —, indischer II 627, 628.  
 —, syrischer II 627.  
 —, wurmförmiger II 627.  
 Traganthon II 627.  
 Traganthschleim II 97.  
 Tragopogon 606.  
 Trauben-eiche 480.

- Trauben-kämme 65.  
 — -kirsche 471.  
 — -säure 167, 169, 170.  
 — -zucker 505, 513, II 78, 376, 399, 410, 477, 510.  
 d-Traubenzucker II 401.  
 Traubenzuckeranhydrid II 403.  
 Traumaticinum II 629.  
 Trehalose II 457.  
 Treibarbeit II 58.  
 Triarachin II 152, 166.  
 Triazetyltannin II 566.  
 Tribrom-azetanilid II 109.  
 — -kolchizeinsäure 440.  
 — -kresol 489.  
 — -methan 337.  
 — -phenol 333, 334, 854, II 271, 272.  
 — — -brom II 271, 272.  
 — — -wismut 333.  
 — -propan 739.  
 — -resorzin II 358.  
 Trichloral 408.  
 Trichlor-aldehyd 416.  
 — -azetal 409.  
 — -azetaldehyd 173, 408.  
 — -äthan 416.  
 — -azeton 416.  
 — -essigester 175.  
 — -essigsäure 173, 408.  
 — — -äthylester 175.  
 — — Salze 174.  
 — -methan 414.  
 — -methylkoffein 434, II 587.  
 8-Trichlormethyl-7-monochlor-methyl-1,3-dimethylxanthin II 587.  
 Trichlormethyltheobromin II 582.  
 Trieruzin II 168.  
 Triferrin 598.  
 Trifolium Melilotus officinalis 763.  
 Trigonella foenum graecum II 466.  
 Trigonellin II 468, 535.  
 Trihydrotrijodoxindolpropionsäure 736.  
 Trikarballylsäure 101.  
 Trikodein 431.  
 Trikresol II 270, 488.  
 Trilaurin II 161.  
 Trilinolein II 152, 170.  
 Trimethoxygallussäure 440.  
 Trimethoxyhomonaphthid 440.  
 Trimethoxyphenanthren 256, II 92, 93.  
 Trimethoxyphthalsäure 440.  
 Trimethyl-amin II 92, 159, 457.  
 — -äthylalkohol 243.  
 — -äthylen 243.  
 — -dioxypurin 434.  
 — -harnsäure 435.  
 — -hydrastylammoniumhydroxyd 801.  
 — -kolchizinsäure 439.  
 Trimethyl-pseudoharnsäure 435.  
 — -tetrahydrozinnamylmethylketon II 376.  
 — -uramil 434.  
 — -xanthin 434.  
 3, 7, 8-Trimethylxanthin II 582.  
 Tri-morphin 255.  
 — -natriumphosphat 143, II 133.  
 Trinidad-Ipekakuanha II 328.  
 Tri-nitrin II 143.  
 — -nitrokresol II 36.  
 — -nitro-m-Kresol 488, 491.  
 — -olein II 149, 152, 159, 170.  
 Trional 107, II 87, 551.  
 Triosteum perfoliatum II 351.  
 Trioxy-benzoessäure 112.  
 — -methylanthrachinon 219, 473, II 382.  
 — -methylanthrachinonmethoxyd II 382.  
 — -naphthalin 658.  
 — -phenyloxymethoxystyrylketon II 262.  
 — -xanthonmonomethyläther II 322.  
 Tripalmitin II 159, 166.  
 Triphyllin 140.  
 Tripolisgallen 729.  
 Trirapin II 168.  
 Tristearin II 170.  
 Triticum monococcum 249.  
 — polonicum 249.  
 — repens 167.  
 — sativum 248.  
 — — durum 249.  
 — — spelta 249.  
 — — turgidum 249.  
 — — vulgare 249.  
 Tritopin II 230.  
 Triturationes 38, II 629.  
 Triundezylensäureanhydrid II 170.  
 Trocken-extrakte 23, 542ff.  
 — -hefe 585, II 293.  
 Trona II 117.  
 Tropacocainum hydrochloricum II 630.  
 Tropaeolin 498.  
 Tropakokain 288, 423.  
 — -hydrochlorid II 630.  
 Tropasäure 285, 287, 770, II 447.  
 Tropeine 770.  
 Tropfenzähler siehe Normal-tropfenzähler.  
 Tropf-honig II 78.  
 — -steine 349.  
 Tropidin 424.  
 — -brommethylat 287.  
 Tropiliden 287.  
 Tropin 285, 287, 288, 424, 770, II 630.  
 Tropine II 488.  
 Tropinon 288, 424, II 630.  
 — -karbonsäure-äthylester 425.  
 — — -ester 425.  
 Propylskopolein II 447.  
 Trübung 41.  
 —, opalisierende 41.  
 Truxillin 427, II 630.  
 Truxilline 423.  
 Truxilloblätter II 630.  
 Trypeta arnicivora 606.  
 Tuberkampfer 362.  
 Tuber Aconiti 16.  
 Tubera Aconiti II 323.  
 — Jalapae II 632.  
 — Salep II 636.  
 Tuberkelbazillen, Typus bovinus II 641.  
 —, — humanus II 641.  
 Tuberkulin A. F. II 641.  
 Tuberkuline 22, II 639.  
 Tuberkulin Koch II 640.  
 Tulle anglais 251.  
 Türkischrotöl II 170.  
 Turnbulls Blau 599.  
 Turpeth-harz II 636.  
 — -wurzel II 636.  
 Tusche II 805.  
 Tussilago farfara 649.  
 Twitchells Doppelreaktiv 740.  
 Twitchell-Reagens 739.  
 Tyndalleffekt 272.  
 Typha latifolia-Pollen II 64.  
 Tyramin II 457, 458.  
 Tyrodellösung II 506.  
 Überchromsäure 805.  
 Übereinkommen, Brüsseler 15.  
 — —, internationales 24.  
 —, internationales usw., Vorbehalte der Regierungen von Deutschland, England, Luxemburg, Österreich, Portugal, Schweden, U.S.-Amerika 18.  
 — — betr. Vorschriften über stark wirkende Arzneimittel v. 29. Nov. 1906 15.  
 — —, zweites vom 29. September 1925 20.  
 Übergangsbestimmungen bei Erlaß des Arzneibuches 1.  
 — s. a. Einführungsbestimmungen.  
 Übermangansäure 837, 838.  
 Übermangansäures Kali 837.  
 Ulexit 336.  
 Ultramarin II 399.  
 Ultramikroskop 271.  
 Ulvina aceti 67.  
 Umbelliferon 229, 231, 283, 727, II 331.  
 Ungernia trisphaera II 639.  
 Unguenta II 643.  
 Unguentum Acidi borici II 646.  
 — Adipis Lanae II 2.

- Unguentum Argenti colloidalis II 647.  
 — Authenriethii II 656.  
 — basilicum II 647.  
 — Cantharidum pro usu veterinario II 647.  
 — cereum II 648.  
 — Cerussae 392, II 648.  
 — — camphoratum II 648.  
 — Cetacei II 655.  
 — contra Scabiem II 649.  
 — Cr d  269.  
 — diachylon II 649.  
 — emolliens II 655.  
 — Glycerini II 650.  
 — Hydrargyri 17.  
 — — album II 650.  
 — — cinereum II 651.  
 — — — venale II 653.  
 — — flavum II 653.  
 — — P. J. II 651.  
 — — rubrum II 654.  
 — Kalii jodati II 654.  
 — leniens II 655.  
 — mercuriale II 651.  
 — molle 178, II 643, 655.  
 — neapolitanum II 651.  
 — nervinum II 657.  
 — Plumbi II 655, 656.  
 — — tannici II 656.  
 — refrigerans II 655.  
 — resinae II 647.  
 — resumptivum 177.  
 — Rosmarini compositum II 657.  
 — Tartari stibiati II 576, 657.  
 — Zinci II 657.  
 Unit 453.  
 Unlöslichkeit 26.  
 Unter-chlorige Säure, Salze der 827.  
 — -hefe 585.  
 — -jodige Säure 810.  
 — -lauge II 444.  
 — -phosphorige Säure 354.  
 — -phosphorsäure 141, II 281.  
 Unverseifbares, Bestimmung 52, 53.  
 Upas Radja II 536.  
 — Tieuté II 536.  
 Uragoga acuminata II 328.  
 — Ipecacuanha 16, II 323.  
 Uranylazetat 143.  
 — -phosphat 143.  
 Urao II 117.  
 Urceola elastica 384.  
 — — esculenta 384.  
 Urethan II 658.  
 Urethanum II 658.  
 Urethral-Anthrophore 292.  
 Urginea altissima 343.  
 — — maritima 341.  
 — — Scilla 342.  
 Urochlorals ure 408.  
 Urotropin 769.  
 Urson 684.  
 Urteer II 300.  
 Urtica dioica 108.  
 Urtica urens 108.  
 Uterin-Anthrophore 292.  
 Vaccinium myrtillus 683, 684.  
 — — uliginosum 683, 684.  
 — — Vitis Idaea 99, 683, 684.  
 Vaginalkugeln II 558.  
 Vakuum-apparat 2.  
 — -apparat 545ff.  
 — -trockenschrank 551.  
 Vakzine II 488.  
 Valencer-Mandeln 241.  
 Valeraldehyd 245, 246, 247, II 186, 197, 203.  
 Valeriana dioica II 354.  
 — — officinalis II 352.  
 — — var. angustifolia II 224, 354, 624.  
 — — phu II 354.  
 Valeriansäure 71, II 156, 159, 179, 203.  
 — — Amylester 246.  
 Validol II 81.  
 Vanadin-s ure 163.  
 — — -anhydrid II 805.  
 — — -schwefels ure 199, II 805.  
 — — -tinte 163.  
 Vanilla planifolia II 659.  
 — — saccharata 516.  
 Vanilleschote II 659.  
 Vanillin 302, 305, 318, II 186, 500, 659, 805.  
 o-Vanillin II 661.  
 Vanillin-alkohol II 661.  
 — — -p-bromphenylhydrazon II 662.  
 — — - $\beta$ -naphthylhydrazon II 662.  
 — — -salzs ure II 805.  
 — — -s ure II 661.  
 Vanillinum II 659.  
 Varc 812, II 117.  
 Vaseline, gelbes II 249, 649, 655, 663.  
 — — - l 314.  
 — — , wei es II 646, 648, 649, 650, 653, 654, 657, 663.  
 Vaselineum album II 663.  
 — — flavum II 663.  
 Vasolimente II 14.  
 Veilchen-pastillen II 250.  
 — — wurzel 442, II 374, 509.  
 Venezuelabalsam 293ff.  
 Veracruz-Sarsaparille II 348.  
 Veratr-albin II 387.  
 — — -amarin II 387, 474.  
 Veratridin II 474, 665, 666.  
 Veratrin 290, II 387, 472, 473, 665.  
 — — , amorphes II 665.  
 Veratrinum II 665.  
 Veratroidin II 387.  
 Veratroin II 666.  
 Veratrum album II 323, 355, 385.  
 Veratrum officinale II 472.  
 — — sabadilla II 473, 665.  
 — — -s ure II 240, 474, 666.  
 Verband-mull II 576.  
 — — -stoffe, benzoehaltige 93.  
 — — , bors urehaltige 96.  
 — — , Salizyls urebestimmung in — n 149.  
 — — -watte 743.  
 Verbasum 642.  
 — — blattaria 627.  
 — — lychnitis 627.  
 — — nigrum 627.  
 — — phlomoides 626.  
 — — phoeniceum 627.  
 — — thapsiforme 626.  
 — — thapsus 627.  
 Verbrennungsrückstand 26, 50.  
 Verdampfungsrückstand 26.  
 Verdorbenheitsreaktion nach Kreis II 149.  
 Verdunstungsr ckstand 26.  
 Verin II 666.  
 Verkokung II 299.  
 Vermillon II 627.  
 Vernin II 457.  
 Verodigen 642.  
 Veronal 103.  
 — — s. a. Diäthylbarbitursäure.  
 Veronalismus 108.  
 Veronalnatrium 107, II 123.  
 Veronal, Unterscheidung von Luminal und Proponal 135.  
 Veronalvergiftung 108.  
 Verordnung betr. den Verkehr mit Essigsäure 79.  
 Verreibungen II 629.  
 Verseifung 530, 739, II 442.  
 Verseifungszahl 51, 52.  
 Vibrio aceti 68.  
 Vina medicata II 757.  
 Vincetoxicum officinale II 351, 355.  
 Vincetoxin 470.  
 Vinum 24, II 667.  
 — — antimoniales 17.  
 — — camphoratum II 758.  
 — — Chinae II 758.  
 — — Colchicis II 604.  
 — — Condrango II 758.  
 — — Ipecacuanhae II 608.  
 — — Pepsini II 759.  
 — — Rhei II 620.  
 — — stibiatum 17.  
 Vinylalkohol 197.  
 Vinyl thyl ther 197.  
 $\beta$ -Vinyl- $\gamma$ -piperidin-essigsäure 401.  
 Vinylquecksilberoxychlorid 199.  
 Vintetoxin 470.  
 Violamin 768.  
 Viola-querzitrin 768.  
 — — tricolor 767.  
 — — — arvensis 768.

- Viola-tricolor vulgaris 768.  
 Vitamin A 586.  
 — B 586.  
 — C 586.  
 Vitis silvestris 167.  
 — vinifera 167.  
 Vitriol 221.  
 —, Adler- 501.  
 —, Admonter 501.  
 —, Bayreuther 501.  
 —, cyprischer 499.  
 —, Doppel- 501.  
 —, Eisen- 600, 602.  
 —, gemischter 501.  
 —, grüner 602.  
 —, Kupfer- 501.  
 —, öl, Nordhäuser 151, 158.  
 —, Salzburger 501.  
 —, schiefer 221.  
 —, weißer II 768.  
 Vitriolum Martis 602.  
 — — purum 600.  
 Vitriol, Zyper-, heller 501.  
 Vitrum Antimonii II 572.  
 Vivianit 140.  
 Vogel-beeren 167, 563.  
 — -leim II 162.  
 Volumetrische Lösungen 42.  
 — — s. a. Reagenzien.  
 — —, Wirkungs Wert 42.  
 Vorrede zum D.A.B. 6 9.  
 Vorschriften über die amtliche  
 Prüfung der Folia Digitalis  
 645.  
 — — die staatliche Prüfung  
 des Neosalvarsans II 419.  
 — — — — — Neosilbersal-  
 varsans II 424.  
 — — — — — Salvarsans  
 II 415.  
 — — — — — Salvarsan-  
 natriums II 427.  
 — — — — — Silbersal-  
 varsans II 421.  
 — — — — — Sulfoxylsal-  
 varsans II 430.  
 — — Schutz- und Heilmittel,  
 die einer staatlichen Prü-  
 fung unterliegen II 414.  
 Vulkanisieren 385.  
 Waage, hydrostatische 29.  
 — nach Mohr-Westphal 28.  
 Waben 387, II 77.  
 Wacholder II 219.  
 — -beeren 718, II 508, 541.  
 — -beeröl 721, II 201.  
 — -kampfer II 202.  
 — -mus II 541.  
 — -öl II 201, 525, 527, 542, 657.  
 — -spiritus II 527.  
 — -stearopten II 202.  
 — -teer II 297, 298.  
 Wachs 521, II 558.  
 —, Bleichen 387.  
 — Chinesisches 389.  
 Wachs-emulsionen 390.  
 —, gelbes 299, 387, 524, 525,  
 526, 527, 530, 531, II 292,  
 647, 648, 657.  
 —, japanisches 389.  
 — -palme 389.  
 — -salben II 648.  
 — -stärke 251.  
 —, weißes 386, 532, II 655,  
 805.  
 Walnußblätter 655.  
 Walrat 392, 532, II 210, 655.  
 — -öl 393.  
 Warras 853.  
 Waschsoda II 118.  
 Wasser 25.  
 — -bad 33.  
 — -dampf, strömender 38 ff.  
 — —, Destillation 263.  
 —, fressendes 113.  
 — -glas II 54, 440, 441.  
 —, Härte 350.  
 — -stoff 70, 599.  
 — -stoffperoxydlösung 803.  
 — -stoffsperoxyd 197, II 221,  
 769.  
 — -stoffsperoxydlösung 233,  
 803, II 70, 805.  
 — —, konzentrierte 806, II 805.  
 Wattle gummi 749.  
 Wawellit 140.  
 Weiche Salbe II 655, 656.  
 Weichparaffin II 245.  
 Weichseln II 498.  
 Weidenrinde 145.  
 Weigertsche Lösung II 831.  
 Weihrauchkiefer II 576.  
 Wein II 590, 667.  
 —, Anweisung zur chemischen  
 Untersuchung (Sonderregi-  
 sterauf S. 705 Bd.2) II 705 ff.  
 — -brand II 518.  
 Weine, medizinische II 757.  
 Wein-essig 65.  
 — -geist 65, 406, 444, 518, 600,  
 808, II 17, 25, 33, 36, 51,  
 88, 227, 233, 438, 442, 497,  
 509, 522, 523, 525, 527, 528,  
 529, 590 ff., 650, 753, 805.  
 — —, verdünnter II 33, 518,  
 806.  
 — -gesetz II 669 ff.  
 — -hefen 167.  
 — -kahn 68.  
 — -säure 102, 103, 166, 588,  
 II 22, 23, 305, 307, 358,  
 400, 508, 598, 806.  
 — — -Brechweinstein II 575.  
 — —, Cinchoninsalze 169, 170.  
 — —, Doppelsalze 171.  
 — — -ester II 176.  
 — —, inaktive 168, 170.  
 — — -lösung II 806.  
 — — -nitril 168.  
 — —, Pulvern der Kristalle  
 173.  
 Wein-lösung, Salze 170.  
 — —, — der s. a. Tartrate.  
 — —, Tafel der Volumenge-  
 wichte der Lösungen 172.  
 — —, Verhalten gegen Me-  
 talle 171.  
 — -stein 167, 171, 850, II 508,  
 568.  
 — — -öl 824.  
 — — -salz 823.  
 — — -säure 166.  
 — -traubenkämme 65.  
 — -trester 167.  
 Weiß-kiefer II 219.  
 — -wein II 497, 758.  
 Weizen II 454.  
 — -puder 251.  
 — -stärke 248, 505, II 310, 650.  
 Weldon-prozeß 307.  
 — -Schlamm 344.  
 — -Verfahren 344.  
 Weltersche Sicherheitsröhre  
 114.  
 Werksilber 275.  
 Wermut 553, 753, II 595.  
 — -extrakt 517, 553.  
 — -öl 553.  
 — -salz II 304.  
 — -tinktur II 595.  
 Western yellow pine II 218.  
 West Indian sheets 383.  
 Wiener Ätzpaste 292.  
 — Trank 808.  
 Wiesenerz 140.  
 Wilkinsonsche Salbe II 649.  
 Willoughbya firma 384.  
 Winter-eiche 479, 480.  
 — -greenöl 145.  
 — -linde 625.  
 Wisemut 321.  
 Wismut 321.  
 — -arseniat 321, 322.  
 — -bitannat 319.  
 — -gallat, basisches 323, 326.  
 — -karbonat, basisches 325.  
 — -nitrat 275, 320, 328, 331.  
 — —, basisches 322, 328.  
 — -oxyd 322.  
 — -oxyjodid 323.  
 — -oxyjodidgallat 323.  
 — -salzylat, basisches 331.  
 — -spat 325.  
 Witherit 235, 307, 590.  
 Wohlverleihblüten 604.  
 Wolferlei 605.  
 Wolfs-blume 604.  
 — -gelb 605.  
 — -gele 605.  
 Woll-blumen 626, II 509.  
 — -fett 176, 299, 442, 443, 527,  
 II 2, 650, 651, 653.  
 — —, wasserfreies II 293.  
 — — wasserhaltiges II 2.  
 — -krautblumen 626.  
 — -schweiß 826.  
 — -wäscherei 177.

- Wortschutz 13.  
 — und Ersatzpräparate 13.  
 Woulffsche Waschflaschen 114.  
 Wunderbaum II 169.  
 Wundstäbchen 291.  
 Würfelalaun 223.  
 Wurm-farnwurzel II 362.  
 — -kuchen II 255.  
 — -moos 813.  
 — -samen 612, II 433.  
 — -samenöl 536, II 187.  
 — — aus Flores Cinae II 189.  
 Wurrus 853.  
**Xanthalin** II 230.  
**Xanthin** 434, 736, II 582, 585.  
 — -silber II 585.  
**Xanthium strumarium** 659, 661, 679.  
**Xanthorrhoea hastilis** 90, II 267.  
**Xantoprotein-reaktion** 279, 732.  
 — -säure 129, 133.  
**Xereswein** 517, II 620, 667, 757, 758, 759.  
**Xeroform** 333.  
**Xylenol** 71, 854.  
**Xylokasia** 463.  
**Xylol** 70, 71, II 806, 833.  
**p-Xylol** 230.  
**Xylose** II 322.  
**Yamani-Aloe** 218.  
**Yohimbäthylin** II 760.  
**Yohimbehe-baum** II 760.  
 — -rinde II 760.  
**Yohimben** II 760.  
**Yohimbenin** II 760.  
**Yohimbensäure** II 760, 761.  
 — -chlorhydrat II 761.  
 — -methylbetain II 761.  
 — -methylester II 760.  
**Yohimbin** II 760, 761.  
**Yohimbinhydrochlorid** II 759.  
**Yohimbinum hydrochloricum** II 759.  
**Yohimboasäure** II 760, 761.  
 — -anhydrid II 761.  
 — -methylester II 761.  
**Yumboabaum** II 760.  
**Zahn-pulver** 351.  
 — -putzpulver II 308.  
**Zedern-holzöl** II 176, 213.  
 — -öl II 203, 832.  
**Zedren** II 173.  
**Zedrobalsam** II 577.  
**Zeitlosen-samen** II 464, 603.  
 — -tinktur II 603.  
**Zellstoffablaugen** II 513.  
**Zelluloid** 364.  
**Zellulose** 744, II 511.  
 — -dinitrat 445.  
 — -pentanitrat 446.  
 — -Salpetersäureester 445.  
 — -trinitrat 445.  
**Zement-kupfer** 603.  
**Zement-wasser** 501.  
**Zenomasse** II 296.  
**Zentaurin** 757.  
**Zephaelin** 519, II 327.  
**Zerate** 390.  
**Zeresin** 389, II 244.  
**Zerin** 388.  
**Zerkleinerung, Maß** der 36.  
**Zerosan** II 245.  
**Zerotinsäure** 388, 389.  
 — -glyzerid II 366.  
 — -Zerylester 389.  
**Zerylalkohol** 388.  
**Zetin** 393.  
**Zetransäure** II 5.  
**Zettelstärke** 251.  
**Zetylalkohol** II 635.  
**Zevadillin** II 474, 666.  
**Zevadin** II 473, 665, 666.  
 — -säure II 474.  
**Zevin** II 665, 666.  
 — -oxyd II 666.  
**Zichoriazeeen** 606.  
**Ziegelmehl** II 88.  
**Ziehl-Neelsensche** Karbol-Fuchsinlösung II 831.  
**Zimt** 852.  
 — -aldehyd 37, 265, 464, III 173, 174, 189.  
 — — -schwefligsaures Natrium II 190.  
 — -blätteröl II 186.  
 —, chinesischer 465, 466.  
 — Malabar 465.  
 — -öl 265, 463, II 88, 189, 527.  
 — — Leichtöl II 190.  
 — — Schweröl II 190.  
 — -säure 91, 92, 302, 305.  
 — — -benzylester 302, 305.  
 — — -Peruresitannolester 302.  
 — -sirup II 490.  
 — -tinktur II 500, 603.  
 — -wasser 265, 535, II 36, 503, 606, 620.  
**Zincum chloratum** II 762.  
 — -oxydatum II 764.  
 — — crudum II 766.  
 — — venale II 766.  
 — -sulfuricum II 768.  
**Zinen** 385.  
**Zineol** 535, 616, 723, II 203, 211, 370, 390, 394.  
 — -säure 536.  
**Zingiber cassumunar** II 391.  
 — officinale II 391.  
**Zingiberen** II 173, 394.  
**Zingiberol** II 394.  
**Zink** II 762.  
 — -azetat II 806.  
 — — -lösung, alkoholische II 826.  
 — — — weingeistige, gesättigte II 806.  
 — -butter II 762.  
 — -chlorid II 85, 762.  
 — — -lösung II 826.  
 — —, basisches II 763.  
**Zinkenit** II 533.  
**Zinkfeile** II 806.  
**Zink-hydroxyd** II 765.  
 — -karbonat II 765.  
 — —, basisches II 765.  
 — -kautschukpflaster 448.  
 — -leim 733, 734.  
 —, milchsaures 123.  
**Zinkolithweiß** 309.  
**Zink-oxychlorid** 117, II 763.  
 — -oxyd II 162, 762, 764.  
 — — rohes 442, 443, 734, II 249, 657, 766.  
 — -paste II 249.  
 — -salbe II 657.  
 — -salizylsäurepaste II 249.  
 — -salmiak II 764.  
 — -sulfat II 762, 764, 768.  
 — —, selenhaltiges II 770.  
 — -tartrat 171.  
 — -vitriol II 768.  
 — -weiß II 766.  
**Zinn** 775.  
**Zinnamein** 300ff.  
**Zinnamylkokain** 423, 427, II 630.  
**Zinnchlorürlösung** 354.  
**Zinnober** 772, 791, 798, II 88.  
**Zinnsäure** 775.  
**Zirbelkiefer** II 577.  
**Zitronensäureanhydrid** 101.  
**Zitral** II 173, 192, 209, 394.  
**Zitrapten** II 192.  
**Zitronella** II 173, 192, 194, 196, 199.  
 — -oxim II 196.  
**d-Zitronellazetat** II 196.  
**Zitronellgras** II 194.  
**Zitronellol** II 195, 199.  
**l-Zitronellol** II 209.  
**d-Zitronellol** II 194.  
**Zitronell-öl** II 194, 209, 527.  
 — -säurenitril II 196.  
**d-Zitronellyl-n-butytrat** II 196.  
**Zitronellylzitronellat** II 194.  
**Zitrone** II 262.  
**Zitronen-melissenblätter** 661.  
 — -öl II 88, 191, 284.  
 — —, terpenfreies II 192.  
 — -saft II 304.  
 — -säure 98, 170, 396, 635, II 68, 304, 305, 497, 498, 499, 758.  
 — — -äthylester 101.  
 — —, bleifreie 100.  
 — —, Darstellung aus Johannis- oder Preiselbeeren 100.  
 — — -ester II 176.  
 — —, Nachweis in Fruchtsäften 102.  
 — — -nitril 100.  
 — -saure Salze 101, 102.  
 — -säure, Synthese 100.  
 — —, Unterscheidung von Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure, Äpfelsäure 102,

- |   |   |  |
|---|---|--|
| Zitronen-säure, wasserfrei 101.<br>— -schale 503, II 262.<br>—, unreife 695.<br>Zitropten II 192.<br>Zittmannsche Abkochung 504.<br>Zitwer-blüten 612.<br>— -samenöl II 189.<br>— -wurzel II 388, 596.<br>Zucker 587, 593, II 68, 308,<br>309, 397, 494, 497ff., 620,<br>758, 807.<br>— -kalk 348, II 401.<br>— -kohle II 399.<br>— -kouleur II 399.<br>— -rohr II 397. | Zuckerrübe II 397.<br>— -salep II 637.<br>— -säure II 400, 406.<br>— -sirup 517, II 499, 501, 505,<br>759.<br>Zugpflaster, gelbes 530.<br>Zwergkiefer II 577.<br>Zyanursäure 511.<br>Zyan 786.<br>— -allyl II 217.<br>— -allylamid II 478.<br>— -ammonium II 27.<br>— -azetylharnstoff II 583.<br>— -diäthylazetamid 105. | Zyan-diäthylazetylharnstoff<br>105.<br>— -essigsäure II 583.<br>— hydrine 63, 312.<br>— -kalium 824.<br>— -wasserstoff 258, 259, 310,<br>311, 312, 783.<br>— — -säure 109, II 276, 470.<br>Zyklhexenyläthylbarbitur-<br>säure 135.<br>Zymase 586.<br>Zymol 363, 765, 767, II 81, 223,<br>589.<br>p-Zymol II 181, 188, 190, 207.<br>Zypervitriol, heller 501. |
|---|---|--|

**Kommentar zum Deutschen Arzneibuch 6. Ausgabe 1926.** Auf

Grundlage der Hager-Fischer-Hartwichschen Kommentare der früheren Arzneibücher unter Mitwirkung von Fachgelehrten herausgegeben von Prof. Dr. **O. Anselmino**, Oberregierungsrat, Mitglied des Reichsgesundheitsamts Berlin, und Dr. **Ernst Gilg**, b. a. o. Professor der Botanik und Pharmakognosie an der Universität, Kustos und Professor am Botanischen Museum Berlin-Dahlem. In zwei Bänden.

Erster Band: A—K. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen. III, 857 Seiten. 1928. Gebunden RM 58.—

---

**Die Untersuchung der Arzneimittel des Deutschen Arznei-**

**buches 6.** Ihre wissenschaftlichen Grundlagen und ihre praktische Ausführung, Anleitung für Studierende, Apotheker und Ärzte. Unter Mitwirkung von Privatdozent Dr. phil. R. Dietzel, Ministerialrat Geheimer Rat Prof. Dr. med. Ad. Dieudonné, Prof. Dr. med. et phil. F. Fischler, Apothekendirektor Dr. phil. R. Rapp, Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. med. E. Rost, Konservator Dr. phil. J. Sedlmeyer, Prof. Dr. phil. H. Sierp, Geheimer Hofrat Prof. Dr. med. W. Straub, Privatdozent Dr. phil. K. Täufel, Privatdozent Dr. phil. C. Wagner herausgegeben von Prof. Dr. phil. et med. **Theodor Paul**, Geheimer Regierungsrat, Direktor des Pharmazeutischen Institutes der Universität München. Mit 5 Textabbildungen sowie 2 Anhängen über die chemische Untersuchung von Harn und Magensaft und die medizinapolizeiliche Bedeutung des Deutschen Arzneibuches 6. IX, 324 Seiten. 1927. Gebunden RM 18.50

---

**Verzeichnis der Arzneimittel** nach dem Deutschen Arzneibuch 6. Ausgabe 1926. (Series medicaminum.) Herausgegeben vom **Preußischen Ministerium für Volkswohlfahrt**. 23 Seiten. 1927. RM 0.60

---

**Erläuterungen zu den in das D. A.-B. 6 neu aufgenommenen Untersuchungsvorschriften.** Von **Hermann Matthes**, Vorstand des Pharmazeutisch-chemischen Laboratoriums der Universität Königsberg. (Sonderabdruck aus „Pharmazeutische Zeitung“ 1927, Nr. 58—62.) 40 Seiten. 1927. RM 1.50

---

**Die chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches 6. Ausgabe.** Aus dem Laboratorium der Handelsgesellschaft Deutscher Apotheker. Von Dr. **J. Herzog** und **A. Hanner**. Dritte Auflage. Erscheint im Laufe des Sommers 1928.

---

**Apothekengesetze.** Nach deutschem Reichs- und preußischem Landesrecht herausgegeben und erläutert von **Ernst Urban**, Redakteur der „Pharmazeutischen Zeitung“. Sechste Auflage von **Böttger-Urban**: „Die preußischen Apothekengesetze“. XII, 427 Seiten. 1927. Gebunden RM 21.—

---

**Freigegebene und nicht freigegebene Arzneimittel.** Die Verordnung, betreffend den Verkehr mit Arzneimitteln und die Rechtsprechung der höheren Gerichte. Von **Ernst Urban**, Redakteur der „Pharmazeutischen Zeitung“. Nach dem Stande vom 1. Januar 1927. 71 Seiten. 1927. RM 1.80.

---

**Wissenschaftliche Pharmazie in Rezeptur und Defektur.** Eine Aufsatzreihe von Dr. **Rudolf Rapp**, Apothekendirektor am Krankenhaus links der Isar zu München. (Sonderabdruck aus „Pharmazeutische Zeitung“ 1926 Nr. 6, 14, 20, 44, 53, 85, 87, 103; 1927 Nr. 18, 21, 35.) Mit 6 Abbildungen. IV, 92 Seiten. 1927. RM 3.30



**Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis.** Für Apotheker, Ärzte, Drogisten und Medizinalbeamte. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachleuten vollständig neu bearbeitet und herausgegeben von Dr. **G. Frerichs**, o. Professor der Pharmazeutischen Chemie und Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Bonn, **G. Arends**, Medizinalrat, Apotheker in Chemnitz i. Sa., Dr. **H. Zörnig**, o. Professor der Pharmakognosie und Direktor der Pharmazeutischen Anstalt der Universität Basel. Erster Band. Mit 282 Abbildungen. XI, 1573 Seiten. 1925. Gebunden RM 63.—  
Zweiter Band. Mit 426 Abbildungen. IV, 1579 Seiten. 1927. Gebunden RM 63.—

---

**Neues pharmazeutisches Manual.** Von **Eugen Dieterich**. Vierzehnte, verbesserte und erweiterte Auflage, bearbeitet von Dr. **Wilhelm Kerkhof**, ehemaligem Direktor der Chemischen Fabrik Helfenberg A.-G., vormals Eugen Dieterich, herausgegeben von der **Chemischen Fabrik Helfenberg A.-G.**, vormals Eugen Dieterich, Helfenberg bei Dresden. Mit 156 Textabbildungen. VIII, 825 Seiten. 1924.  
Gebunden RM 22.20

---

**Mylius-Brieger, Grundzüge der praktischen Pharmazie.** Von Dr. phil. **Richard Brieger**, Apotheker und Redakteur an der „Pharmazeutischen Zeitung“, Berlin. Sechste, völlig neubearbeitete Auflage der „Schule der Pharmazie, praktischer Teil von Dr. E. Mylius“. Mit 160 Textabbildungen. VIII, 358 Seiten. 1926.  
Gebunden RM 14.70

---

**Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten** einschließlich der neuen Drogen, Organ- und Serumpräparate, mit zahlreichen Vorschriften zu Ersatzmitteln und einer Erklärung der gebräuchlichsten medizinischen Kunstausdrücke. Von Apotheker **G. Arends**. Siebente, vermehrte und verbesserte Auflage. Neu bearbeitet von Prof. Dr. **O. Keller**. X, 648 Seiten. 1926.  
Gebunden RM 15.—

---

**Spezialitäten und Geheimmittel** aus den Gebieten der Medizin, Technik, Kosmetik und Nahrungsmittelindustrie. Ihre Herkunft und Zusammensetzung. Eine Sammlung von Analysen und Gutachten von **G. Arends**. Achte, vermehrte und verbesserte Auflage des von **E. Hahn** und Dr. **J. Holfert** begründeten gleichnamigen Buches. IV, 564 Seiten. 1924.  
Gebunden RM 12.—

---

**Die Arzneimittel-Synthese** auf Grundlage der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und Wirkung. Für Ärzte, Chemiker und Pharmazeuten. Von Dr. **Sigmund Fränkel**, a. o. Professor für Medizinische Chemie an der Wiener Universität. Sechste, umgearbeitete Auflage. VIII, 935 Seiten. 1927.  
RM 87.—; gebunden RM 93.—

---

**Lehrbuch der Pharmakognosie.** Von Dr. **Ernst Gilg**, Professor der Botanik und Pharmakognosie an der Universität Berlin, Kustos am Botanischen Museum Berlin-Dahlem, Dr. **Wilhelm Brandt**, Professor der Pharmakognosie an der Universität Frankfurt a. M. und Dr. **P. N. Schürhoff**, Privatdozent der Botanik an der Universität Berlin. Vierte, bedeutend vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 417 Textabbildungen. XIV, 530 Seiten. 1927.  
Gebunden RM 21.—

---

**Die kaufmännische Apothekenführung und die Spezialitätenfabrikation.** Von Dr. phil. **Richard Brieger**, Apotheker. IV, 148 Seiten. 1926.  
RM 6.75; gebunden RM 7.50