

Vierter Abschnitt.

Harze und Balsame. (Resinae et balsama.)

Die Harze sind unlöslich in Wasser, mehr oder weniger löslich in Alkohol und Aether, bei gelinder Wärme schmelzbar, zersetzen sich aber in höherer Temperatur, sind Nichtleiter der Electricität und werden durch Reiben negativ electrisch. Sie finden sich in den verschiedensten Pflanzentheilen, gewöhnlich mit ätherischem Oel verbunden und in demselben gelöst, in besonderen Gängen, die durch Erweiterung der Interzellulargänge entstanden sind; häufig sind sie mit Gummi, Schleim etc. gemengt in den Milchsäften zugegen, die in eigenen Milchgefäßen, Interzellulargängen oder in besonderen Zellen vorkommen; selten erfüllen sie ausschliesslich die Zellen, wie in der Jalape und dem Guajakholz. In der Regel fließen sie freiwillig beim Bersten der Rinde harzreicher Gewächse oder aus absichtlichen Verwundungen hervor; aus Gummiharzen und Pflanzentheilen, die harzreich sind, ohne das Harz freiwillig auszusondern, wird es durch Lösungsmittel ausgezogen oder durch Ausschmelzen gewonnen. Die natürlichen Auflösungen der Harze in ätherischen Oelen heißen Balsame. Sie sind beim Hervortreten mehr oder weniger dickflüssig, nehmen aber an der Luft durch Verdunstung oder Oxydation des ätherischen Oels allmählich eine festere Konsistenz an und werden dann Hartharze genannt, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur spröde sind; Weichharze, wenn sie durch einen Antheil zurückgehaltenen ätherischen Oels knetbar bleiben. Durch Destillation mit Wasser befreit man sie, mitunter aber nur sehr schwer vollständig, von dem ätherischen Oele.

Die natürlich vorkommenden Harze sind Gemenge verschiedener einfacher Harze, welche sich durch kalten und kochenden Alkohol, Aether, Terpenthinöl, Steinöl oder ihr Verhalten gegen Basen von einander trennen lassen. Die in kaltem Alkohol unlöslichen Harze nannte man nach *Bonastre* Unterharze, Halbharze.

Die einfachen Harze sind im reinen Zustande farblos, geruch- und geschmacklos und scheiden sich häufig aus der alkoholischen Lösung krystallinisch ab. Sie sind nicht flüchtig, aber entzündlich und verbrennen mit leuchtender, russender Flamme, liefern bei der trockenen Destillation eine sauer reagirende Flüssigkeit, flüssige Kohlenwasserstoffe, brennbare Gase, Kohlensäure und Kohle bleibt zurück. In concentrirten Säuren lösen sie sich auf, werden aber durch Wasser wieder vollständig niedergeschlagen, nur Salpetersäure zersetzt sie heftig und bildet zuletzt Oxalsäure; von heisser Schwefelsäure werden sie zerstört. Nach ihrem Verhalten gegen Basen theilt man sie in solche mit sauren Eigenschaften und solche, die indifferent sind. Manche Harze röthen Lackmus offenbar und geben mit Basen salzartige Verbindungen, Resinate, die constant zusammengesetzt sind. Die Resinate der Alkalien, Harzseifen, sind im Wasser löslich wie Fettseifen und schäumen auch mit Wasser, bilden aber im concentrirten Zustande keinen Seifenleim und werden durch einen Ueberschuss an Alkali meistens, aber nicht durch Kochsalz, ausgeschieden. Die Resinate der alkalischen Erden sind gewöhnlich schwer löslich und die mit eigentlichen Erden und Metalloxyden unlöslich in Wasser, zuweilen aber in Alkohol, Aether oder ätherischen Oelen löslich. Die Harze werden aus den Resinaten durch Säuren als Hydrate abgeschieden, welche dann gewöhnlich etwas in Wasser löslich sind, leicht Sauerstoff aufnehmen und stärkere saure Eigenschaften zeigen.

Unverdorben wählte zur Bezeichnung der verschiedenen einfachen Harze eines zusammengesetzten natürlichen Harzes die Buchstaben des römischen Alphabets, welche der Benennung des letzteren vorgesetzt wurden. Diese Bezeichnung ist jetzt mit der von *Berzelius* vorgeschlagenen Abänderung, das griechische Alphabet zu benutzen, allgemein angenommen. Man unterscheidet daher Alpha-

harz, Betaharz etc. des Kopals etc. und braucht die ersten Buchstaben des Alphabets für die am meisten sauer reagirenden Harze.

An die Harze schliessen sich die fossilen Harze, welche zumal in Braunkohlen- und Torflagern vorkommen und nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung sich als die Harze einer untergegangenen Vegetation erweisen.

§ 147. Hartharze.

RESINA MASTICHE.

Mastiche. — Mastix.

Pistacia Lentiscus L.

Syst. nat. Dicotylea, perigoniata hypantha, fam. Terebinthaceae.
Syst. sex. Dioecia Pentandria.

Ein strauchartiger, im südlichen Europa, dem nördlichen Afrika und der Levante einheimischer Baum, der ausschliesslich in den Mastixdörfern im nördlichen Theile der Insel Chios kultivirt wird. Neuere Versuche haben jedoch dargethan, dass Mastix auch auf andern Inseln des griechischen Archipels und selbst auf dem Festlande in derselben Güte gewonnen werden kann. Zu seiner Gewinnung, die unter der Aufsicht der türkischen Regierung stattfindet, macht man Mitte Juli in den Hauptstamm leichte Einschnitte und sammelt im August das ausgeflossene und erhärtete Harz. Später werden noch zwei Lesen gehalten. Ein Baum liefert bis 8—10 Pfund Mastix. Der Ertrag der ganzen Ernte, im günstigsten Falle etwa 30,000 Kilo, wird nach Abzug des Tributs von 500 Kilo für jede Ortschaft von der Pforte käuflich übernommen. Das Harz, welches an den Stämmen erhärtet, heisst Mastix in Thränen, das aber, welches von denselben herabfiel und an der Erde trocknete, gemeiner Mastix. Man unterscheidet darnach:

1) Mastix in Thränen, Mastiche in lacrimis s. granis s. electa. Dieser besteht aus mehr oder weniger runden, meist erbsengrossen, blassgelben, aussen hell bestäubten, im Bruch glasglänzenden, durchsichtigen Körnern, welche sich beim Kauen erweichen. Der Mastix hat ein spec. Gew. von etwa 1,06, ist in kaltem Alkohol nur zum Theil, in heissem ganz löslich, sowie in Aether und ätherischen Oelen, hat besonders beim Erwärmen einen balsamischen Geruch und einen schwach gewürzhaften Geschmack.

2) Gemeinen Mastix, Mastiche in sortis. Eine schlechtere Sorte, welche aus den oben beschriebenen Thränen besteht, gemengt mit unreinen, grauen, braunen, selbst schwarzen Körnern, Rindenstückchen, Sand etc.

Der Sandarak, welcher mit dem Mastix in Farbe und Beschaffenheit Aehnlichkeit hat, findet sich in länglichen Thränen und bleibt beim Kauen pulvrig. Weihrauch ist im Bruch matt und nur durchscheinend.

Der Mastix enthält eine geringe Menge ätherisches Oel, 80—90 pCt. Alpha-harz, Mastixsäure, in kaltem Alkohol löslich, und 10 pCt. in kaltem Alkohol unlösliches, weisses, elastisches, klebriges Betaharz, Masticin.

RESINA SANDARACA.

Sandaraca. — Sandarak.

Callitris quadrivalvis Ventenat, *Thuja articulata Desf.*

Syst. nat. Dicotylea, diclina epantha, fam. Coniferae-Cupressinae.
Syst. sex. Monoecia Monadelphia.

Ein in der ganzen Berberei, zumal auf dem Atlas einheimischer, bis 7 m. hoher, sehr verästelter Baum, dessen aus der Rinde fließendes Harz als Sandarak in den Handel kommt. Man unterscheidet auch hier:

1) Auserlesenen Sandarak, *Sandaraca electa*. Diese Sorte besteht gewöhnlich aus länglichen, spröden, häufig seitlich zusammengeflossenen, blassgelblichen, aussen weisslich bestäubten, im Bruch glasglänzenden und durchsichtigen Thränen, die beim Kauen nicht erweichen, sondern zu einem immer feineren Pulver zerrieben werden. Der Sandarak hat 1,060—1,070 spec. Gew., einen balsamisch-harzigen Geschmack, und zumal beim Erwärmen balsamischen, etwas terpenthinartigen Geruch, ist in Alkohol fast ganz, in Terpenthinöl zum Theil auflöslich.

2) Gemeinen Sandarak, *Sandaraca in sortis s. naturalis*. Die aus dem Vaterlande versendete Droge, welche neben den oben beschriebenen Thränen mit unreinen Körnern und fremden Substanzen vermischt ist.

Nach *Unverdorben* besteht der Sandarak aus 3 Harzen: 1) einem in Alkohol von 60° löslichen; 2) einem in absolutem Alkohol und Aether leicht löslichen, und 3) einem in Alkohol von 84° löslichen Harz. Das Sandaracin von *Giese*, welches durch wiederholtes Ausziehen des Sandaraks mit kaltem Alkohol erhalten wird und den 5ten Theil desselben ausmacht, ist nach ihm ein Gemisch von dem 2ten und 3ten Harz. Nach *Johnston* haben alle 3 Harze saure Eigenschaften.

RESINA PINI.

Gemeines Harz. — Fichtenharz.

Als Stammpflanzen der verschiedenen Terpentine und daraus entstandenen Harze sind zu erwähnen: *Pinus silvestris L.*, *Austriaca L.*, *Pumilio W. et K.*, *rotundata Lk.*, *Cembra L.*, *nigra Lk.*, *Strobus L.*, *Taeda L.* und *palustris Willd.*, ferner *Abies alba Mill.*, *balsamea DC.* und *Canadensis Mich.*, *Larix decidua Mill.*, vorzugsweise aber von *Pinus Laricio Poir.*, *P. Pinaster Ait. s. maritima DC.* und *Picea excelsa Lk.*

Bei diesen genannten Pflanzen sammelt sich ein Balsam, Terpenthin, in eigenen Harzgängen bald ausschliesslich in der Rinde, wie bei *Abies* selbst, bald besonders im Holz, wie bei den übrigen Gattungen. Der Terpenthin fließt freiwillig nach dem Bersten der Rinde oder nach der absichtlichen Verwundung des Stammes oder der Rinde aus; den nach dem October ausfließenden consistenteren Terpenthin lässt man zu Harz erhitzen. Man unterscheidet:

1) Das gemeine Harz, *Resina communis*. Es bildet unregelmässige Stücke von weisser, gelblicher oder röthlicher Farbe, ist gewöhnlich noch sehr

unrein. Es schmilzt leicht, erweicht in der warmen Hand und ist sehr klebend. Das gemeine Harz von *P. Pinaster* kommt als französisches Galipot in den Handel. Dieses besteht aus weissgelblichen, mehr oder weniger festen, trocknen Krusten, die den Geruch des Terpenthins und einen bitteren Geschmack haben. Das amerikanische Galipot oder Barras ist das Harz von *Pinus palustris*, *Taeda* und *Strobus*, hat grosse Aehnlichkeit mit altem westindischem Elemi, ist aber durch den Geruch und durch seine grosse Löslichkeit in kaltem Alkohol von demselben zu unterscheiden.

2) Weisses Harz, weisses Pech, gelbes Harz, gelbes Pech, *Resina s. Pix alba*, *Resina s. Pix flava s. citrina*. Es wird durch Schmelzen von gemeinem Harz unter öfterem Zusatz von Wasser und nachheriges Durchsiehen erhalten. Je nachdem das Schmelzen kürzere oder längere Zeit gedauert hat, bleibt es heller, weisses Harz, oder wird dunkler, gelbes Harz, und ist dabei reicher oder ärmer an Terpenthinöl. Ersteres ist durch den Gehalt an Wasser fast ganz trübe, weiss, spröde und wird allmählich gelb. Letzteres ist durch eine geringe Menge Colopholsäure, die sich beim längeren Schmelzen gebildet hat, gelb, dunkelgelb oder bräunlich gefärbt, sehr spröde, stellenweise klar, im Bruch muschlig und glasig. Eine geringere Sorte, weisses Pech, wird aus dem bei der Theerbereitung zuerst gewonnenen Harz erhalten und hat eine bräunlich-gelbe Farbe. Das echte Burgunder Harz oder Pech, *Resina s. Pix Burgundica*, ist das auf dieselbe Weise zubereitete Harz von *Picea excelsa* und *Pinus Pinaster*, welches in matten, schmutzig-gelben, spröden, im Bruch glasigen, in der Hand erweichenden Massen in den Handel gebracht wird. Das gewöhnliche Burgunder Pech ist weisses Harz, welches kurze Zeit ohne Zusatz von Wasser gelinde geschmolzen wurde, so dass es zwar von einem Theil des Wassers befreit ist, aber noch nicht die braune Farbe des Colophonium angenommen hat.

3) Gekochter Terpenthin, *Terebinthina cocta*. Dies ist das nach der Destillation des Terpenthins mit Wasser, zur Gewinnung des Terpenthinöls, in der Blase zurückbleibende, noch etwas Terpenthinöl enthaltende Harz. Es kommt in walzenförmigen, gedrehten und gezogenen, aussen atlasglänzenden, innen matten, gelblichen, festen und wenigstens nach längerer Zeit brüchigen Rollen in den Handel.

4) Geigenharz, Colophonium. Es wird durch vorsichtiges Schmelzen von gekochtem Terpenthin oder weissem Harz bis zur vollständigen Entfernung des Wassers erhalten und hat je nach der Temperatur, der es dabei unterworfen war, eine hellere oder dunklere Farbe. Es kommt daher gelblich und durchsichtig bis schwarzbraun vor, ist spröde, zerreiblich, auf dem Bruch gross- und flachmuschlig, glasglänzend, fast geruch- und geschmacklos, erweicht bei 80°, backt zusammen und schmilzt bei 100°, löst sich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen, nur theilweise in Steinöl, lässt sich mit Fetten und Wachs zusammenschmelzen und giebt mit ätzenden Alkalien Harzseifen.

5) Schwarzes Pech, Schiffspech, *Resina Pini empyreumatica solida*, *Pix solida s. atra s. navalis*. Dies ist das nach der Destillation des Theers mit Wasser zurückbleibende Harz, welches durch Schmelzen mehr oder weniger vollständig von dem beigemengten Wasser befreit wurde, aber auch unmittelbar durch längeres Schmelzen des Theers über offenem Feuer

erhalten wird. Es ist ein dunkel schwarzbraunes bis glänzend schwarzes Brandharz, in der Kälte hart, auf dem Bruch flachmuschlig, glasglänzend, erweicht bei 37° C., schmilzt in kochendem Wasser, verbrennt mit stark leuchtender, russender Flamme, ist in Alkohol wie in den Lösungen ätzender und kohlensaurer Alkalien löslich und hat einen brenzlichen, terpenthinartigen Geruch.

Das gemeine Harz ist ein Gemenge von 2 isomeren Harzen, der Silvinsäure und Pininsäure, die nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt sind. Ausserdem ist immer noch etwas ätherisches Oel zugegen, so wie eine geringe Menge eines indifferenten Harzes.

Die Pininsäure (Alphaharz des Colophons *Berz.*) macht den Hauptbestandtheil des Harzes aus und wird dadurch erhalten, dass man eine Auflösung von venetianischem Terpenthin in Alkohol von 65 pCt. mit einer alkoholischen Lösung von essigsäurem Kupferoxyd fällt, das gereinigte pininsäure Kupferoxyd in Alkohol löst, mit Salzsäure zersetzt und die Pininsäure mit Wasser niederschlägt. Sie ist farblos, nicht krystallisirbar, spröde und glasartig, löst sich leicht in Alkohol von 65 pCt., auch in Aether und verbindet sich mit Basen zu salzartigen Verbindungen; die pininsäure Magnesia ist in Wasser schwer löslich. Bei höherer Temperatur wird sie in Colopholsäure umgewandelt.

Die Silvinsäure (Betaharz des Colophons *Berz.*) krystallisirt in farblosen Blättchen aus der kochenden alkoholischen Lösung von gemeinem Terpenthin, der zuvor mit Wasser gekocht und mit kaltem Alkohol von 65 pCt. erschöpft war, um das ätherische Oel und die Pininsäure zu entfernen. Die Silvinsäure ist in grösserer oder geringerer Menge im Harz vorhanden und hat alle charakteristischen Eigenschaften der Harze, ist farblos, schmilzt beim Siedepunkt des Wassers und erstarrt dann beim Erkalten zu einer durchsichtigen, klaren Masse. Sie ist in drei Theilen siedendem Alkohol von 65 pCt. löslich, scheidet sich aber grösstentheils beim Erkalten wieder aus; absoluter Alkohol und Aether lösen in der Kälte $\frac{1}{3}$, in der Siedhitze gleiche Theile auf, in ätherischen Oelen löst sie sich in jedem Verhältniss. In ätherischer Lösung treibt sie aus kohlensaurer Salzen die Kohlensäure und verbindet sich mit den Basen. Ihre Alkalisalze sind farblos, harzähnlich, in Wasser löslich, ihre übrigen Salze sind unlöslich.

Die Pimarsäure von *Laurent* aus dem Harz von *Pinus maritima* dargestellt, ist gleichfalls nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt. Sie ist vielleicht identisch mit der Silvinsäure; zwar soll sie nach *Laurent* eine andere Krystallform besitzen als die Silvinsäure, da indess die Krystalle beider Säuren nicht besonders deutlich ausgebildet zu sein pflegen, so ist die Identität beider doch nicht unwahrscheinlich, zumal da sie in vielen ihrer Eigenschaften übereinstimmen. Die Untersuchungen von *Duvernoy* und von *Flückiger* lassen jedoch die Existenz der Pimarsäure höchst wahrscheinlich erscheinen. *Laurent* und neuerdings *Cailliot* fanden den Schmelzpunkt der reinen Säure bei 125°.

Die Colopholsäure (Gammaharz des Colophons *Berz.*) entsteht aus der Pininsäure bei erhöhter Temperatur und unterscheidet sich von ihr durch die braune Farbe, grössere Verwandtschaft zu den Basen und durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol von 67 pCt. Sie ist in grösserer oder in geringerer Menge in den Harzen enthalten, die durch Schmelzen des gemeinen Harzes entstanden sind, und färbt dieselben; das Colophonium enthält gegen 10 pCt.

Das indifferente Harz, von dem etwa 5 pCt. zugegen sind, ist in kaltem Alkohol, Terpenthinöl und Steinöl löslich und bildet mit Magnesia eine in Wasser leicht lösliche Verbindung.

Nach den neueren Untersuchungen von *Maly* ist im Terpenthin und in dem nach der Destillation des Terpenthins mit Wasser zurückbleibenden Harz als wesentlicher Bestandtheil eine krystallisirbare Säure, die Abietinsäure ($C_{44}H_{64}O_5$) enthalten. Dieselbe krystallisirt in farblosen Blättchen, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind; sie schmilzt bei 118—122°, sintert aber schon beim längeren Erwärmen auf 100° zusammen. Nach *Maly* wären die Pinin-, Silvin- und Pimarsäure unreine Abietinsäure; das Colophonium aber kann nach ihm als der Anhydrid der Abietinsäure ($C_{44}H_{62}O_4$) bezeichnet werden. Nach *Flückiger* ist die Abietinsäure jedoch nur in dem

amerikanischen Colophonium euthalten, während das Gallipot und das Harz unserer Abietineen andere Harzsäuren enthalten.

Strecker zog die Existenz der Abietinsäure später wieder in Zweifel, aber *Maly* hielt nach einer Wiederholung seiner Arbeiten seine früheren Angaben aufrecht.

RESINA DAMMARAЕ.

Dammara. — Damarharz.

Dammara orientalis *Lamb.*

Syst. nat. Dicotylea, dielina hypantha, fam. Coniferae-Dammaraceae.

Syst. sex. Monoecia Monadelphia.

Ein auf den Gebirgen der Molucken einheimischer hoher Baum, der ausserordentlich reich an Harz ist. Dies bildet unregelmässige, oft sehr grosse wasserhelle oder gelbliche, klare, durchsichtige, im Bruch muschlige und glasglänzende, leicht zerbrechliche Stücke. Es erweicht bei 100° C. und schmilzt dann, hat ein spec. Gewicht von 1,042 bis 1,123, löst sich in kaltem Alkohol und Aether nur theilweise, aber vollständig in kochendem Alkohol, fetten und ätherischen Oelen.

Das neuseeländische Damarharz, von *Dammara australis* *Don*, bildet blassgelbe, selbst grünliche, meist nur durchscheinende Stücke von verschiedener, oft bedeutender Grösse. Es ist leicht schmelzbar, löst sich leicht in kochendem Alkohol und Terpenthinöl, mit denen es einen schönen farblosen Firniss liefert, der indessen nicht die Haltbarkeit des Kopal-lacks besitzt.

In Südamerika liefert die *Araucaria Brasiliana* *Lamb.* ein ähnliches röthliches Harz von angenehmem Geruch.

Das ostindische Damar enthält nach *Brandes*: 83,1 Alphaharz; 1,68 Betaharz; Damarin; Bernsteinsäure. Nach *Dulk* besteht es aus einem Kohlenwasserstoffe, dem Damaryl und der Damarylsäure. Das Damaryl ($C_{20}H_{32}$?) aus dem mit absolutem Alkohol erschöpften Damarharz durch Ausziehen mit Aether erhalten, ist glänzend, geschmacklos, leicht zerreiblich, giebt ein nicht electrisches Pulver, nimmt leicht Sauerstoff auf und schmilzt beim Erhitzen zu einem gelben Glase. Die Damarylsäure ($C_{45}H_{36}O_3$?) ist das nach dem Erschöpfen des Damars mit wässrigem Alkohol in absolutem Alkohol lösliche Harz, schmilzt bei 60°, ist in Aether und Oelen löslich, giebt beim Zerreiben ein sehr electrisches Pulver und hat einen schwachen Geschmack.

RESINA COPAL.

Copal s. gummi Copal. — Kopal.

Der Kopal stammt von verschiedenen Hymenaea- und Trachylobium-Arten, die in die Familie der Caesalpiniaceen und in die Decandria Monogynia des Sexualsystems gehören. Er ist ein dem Bernstein ähnliches, schwer lösliches, hartes, klingendes, farbloses bis bräunlichgelbes, durchsichtiges bis durchscheinendes, im Bruch muschligen, glasglänzendes, geruch- und geschmackloses Harz. Sein spec. Gewicht beträgt 1,045—1,130; er lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen, giebt beim Schmelzen ein flüchtiges Oel und Wasser, aber keine Bernsteinsäure.

Man hat in neuerer Zeit angenommen, wahrscheinlich durch seine Aehn-

lichkeit mit dem Bernstein verleitet, dass der Kopal ein durch tellurische und kosmische Einflüsse verändertes Harz sei, welches im natürlichen Zustande, als Anime, leicht löslich ist. Abgesehen davon, dass gerade der Kopal, der längere Zeit der Luft ausgesetzt war, leichter löslich ist und dass auch die dünne Hydratrinde des afrikanischen Kopals sich leichter auflöst als der umschlossene Kern, so spricht auch nicht ein einziger triftiger Grund für diese Annahme. Im brasilianischen Kopal finden sich Insekten, die dort in der Luft vorkommen, und diese Stücke sind eben so schwer löslich, wie die, welche durch zufällige Umstände in die Erde gerathen sind. Der ostindische Kopal kann nur an der freien Luft eingetrocknet sein und wenn die westindische Sorte häufig eine Sandkruste zeigt, so deutet dies nur an, dass er in den Sand geflossen ist, wie man das bei unserem einheimischen Fichtenharz auch beobachten kann. Der Umstand, dass Kopal und Anime von derselben Pflanze abgeleitet werden, beruht einzig darauf, dass der Kopal in England Anime genannt wird.

Man unterscheidet im Handel mehrere Sorten, die sämmtlich nur zur Bereitung von Firnissen verwendet werden; bei der Behandlung mit Pottaschenlauge geben sie eine stark nach Kopaivabalsam riechende Seife.

1) Ostindischer Kopal oder Kopal von Madagascar, Mozambique oder Zanguebar. Dieser besonders geschätzte und jetzt im Handel sehr häufige Kopal stammt von der auf Madagascar einheimischen *Hymenaea verrucosa* und von *Trachylobium Petersianum* *Klotzsch*, welches auf der Küste von Mozambique und Zanguebar wächst, vielleicht auch noch von einigen anderen Arten dieser Gattungen, und wird direct oder über Kalkutta ausgeführt. Er findet sich meist in flachen, 3—8 mm. starken, seltner in tropfsteinartigen oder kugligen Stücken von verschiedener Grösse und Farbe und ist rings umher auf der ganzen Oberfläche mit kleinen, $\frac{2}{3}$ —1 mm. breiten, regelmässig und gedrängt stehenden Warzen bedeckt, so dass er dadurch chagriniert erscheint. Diese Warzen sind weder Eindrücke von Sand, da sie hervortreten, noch durch eine Form eingepresst, da sie sich sowohl an den sehr unebenen Rändern wie in den zufälligen Vertiefungen finden, sondern können nur dadurch entstanden sein, dass beim Erstarren des Harzes die eingeschlossene flüssige Masse in Form von kleinen Tröpfchen hervortrat und so erhärtete. Das Austrocknen fand in freier Luft statt, denn Sand, Erde und andere Unreinigkeiten, wie sie die Kruste des Harzes verunreinigen müssten, wenn dasselbe aus der Wurzel unter der Erde hervorgeflossen wäre, sind in dieser äusserst reinen, klaren und durchsichtigen Sorte nicht zugegen.

Durch Waschen mit Pottaschenlauge werden die Stücke dieser Sorte, die durch die gegenseitige Reibung auf dem Transport gewöhnlich eine bestäubte Oberfläche erhielten, bevor sie in den Kleinhandel kommen, gereinigt und erscheinen dann vollkommen klar. Dieser Kopal ist zwar härter als die übrigen Sorten, wird aber dennoch mit Leichtigkeit vom Messer geritzt.

2) Westindischer Kopal. Er stammt wahrscheinlich von *Hymenaea*-Arten ab und kommt in harten, meist mehr oder weniger plankonvexen, indessen auch in kugligen, meist sehr grossen, wasserklaren, fast farblosen oder blassgelblichen, im Bruch glasglänzenden Stücken vor, die auf der Oberfläche durch eine häufig Sand enthaltende Kruste trübe und runzlig erscheinen, aber durch Abschälen von derselben be-

freit, als geschälter Kopal in den Handel kommen. Wegen Härte, Farblosigkeit und Glanz der Stücke ist diese Sorte ebenfalls sehr geschätzt.

3) Afrikanischer oder Guinea-Kopal. Dieser kommt von Sierra Leone in mehr oder weniger unregelmässig kugligen, oder durch kuglige Auswüchse unförmlichen, zuweilen bedeutend grossen, blassgelblichen Stücken vor, die auf der Oberfläche mit einer zarten weisslichen Rinde bedeckt sind. Diese Rinde, welche durch den Einfluss des Wassers auf den Kopal entstanden und also ein Hydrat ist, löst sich sehr leicht bei der Behandlung desselben mit Pottaschenlauge und es bleibt ein wasserhelles, nur innen zuweilen von wenig eingeschlossenem Wasser etwas trübes Harz zurück.

4) Brasilianischer Kopal oder Jatobaharz. Die Zahl der Stammpflanzen, von denen diese leichter lösliche, aber zur Firnissbereitung auch minder geschätzte Kopsorte abgeleitet wird, ist sehr gross. Es gehören hierher: *Hymenaea Courbaril L.*, *H. stilbocarpa*, *Martiana*, *Olferiana* und *Sellowiana Hayne*, *Trachylobium Gaertnerianum*, *Martianum* und *Hornemannianum Hayne*, *Vouapa phaselocarpa Hayne* etc. Er kommt in mehr oder weniger, oft sehr grossen, runden, gewöhnlich wegen minderer Härte aussen weiss bestäubten, helleren oder dunkleren Stücken vor, die innen von eingeschlossenem Wasser getrübe Stellen enthalten.

Der Kopal ist in Alkohol sehr wenig löslich, seine Löslichkeit wird jedoch durch seine Oxydation befördert, die man dadurch erreicht, dass man ihn im gepulverten Zustande mehrere Wochen erwärmter trockner Luft aussetzt. Ein Zusatz von Kampher oder Ammoniak beschleunigt zwar seine Löslichkeit noch mehr, verhindert aber ein schnelles Trocknen des dadurch gewonnenen Firnisses. In kochendem Aether schwillt fein gepulverter Kopal zu einer gallertartigen Masse auf, die durch successiven Zusatz kleiner Mengen von kochendem absolutem Alkohol allmählich gelöst werden kann und sich dann mit demselben mischen lässt. Von Rosmarinöl wird der Kopal ziemlich leicht, aber von Terpenthinöl, Steinöl, und Schwefelkohlenstoff weniger gelöst. Der ölige Kopal Firniss wird durch vorsichtiges Schmelzen des in ziemlich gleich grosse Stücke gebrachten Kopals unter Zusatz kleiner Mengen heissen Terpenthinöls bereitet, welche Lösung man dann noch weiter mit Terpenthinöl oder Leinöl vermischt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure sowie ätzende Alkalien lösen ihn ebenfalls. — *Unverdorben* hat den afrikanischen Kopal durch Erschöpfung mit Alkohol von 67 pCt., Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Behandlung des neuen Rückstandes mit einer Lösung von Kali in Alkohol von 77 pCt. und Ausziehen des zurückgebliebenen Harzkalis mit Alkohol von 25 pCt. in 5 verschiedene Harze zerlegt. Zu ähnlichen Resultaten ist *Filhol* mit dem indischen Kopal gelangt.

Resina Anime. Flussharz, leitet man von *Hymenaea Courbaril L.* ab, aber diese Annahme wird, wie schon oben beim Kopal erörtert wurde, dadurch sehr unwahrscheinlich, dass die verwandten *Hymenaea*- und *Trachylobium*-Arten so schwer lösliche Harze liefern und dass auch nach *von Martius Hymenaea* aus der Rinde oder zwischen Holz und Rinde ein glasglänzendes, durchscheinendes, gelbes oder röthlich-gelbes Harz aussondert, welche Beschreibung auf *Anime* nicht im geringsten passt. Wahrscheinlicher ist es, dass die amerikanische *Anime* von *Icica*-Arten aus der Familie der *Burseraceen* her stammt. Man unterscheidet im Handel:

1) Westindische *Anime*, *Anime occidentalis*. Sie findet sich in unförmlichen, weisslich bestäubten, leicht zerbrechlichen und zerreiblichen Stücken, die im Innern aus gelblich-weissen, trüben und bräunlichen, durchscheinenden, schwach harzglänzenden Schichten bestehen, einen schwachen Weihrauchgeruch zeigen und beim Kauen wie *Mastix* erweichen. In kochendem Alkohol ist die *Anime* vollständig, in kaltem nur theil-

weise löslich. Die braune westindische Anime ist dunkler, minder durchsichtig, im Innern mit Höhlungen versehen.

2) Ostindische Anime, *Anime orientalis*. Diese Sorte kommt in kleineren, abgerundeten oder grösseren, unregelmässigen, aus kleineren Körnern zusammengeklebten Massen vor, ist röthlich-gelb, im Bruch bröcklig und unregelmässig, wachsglänzend und ungleichfarbig. Zwischen den Fingern lässt sie sich zerreiben und zeigt dabei einen Geruch wie ein Gemisch aus Dill und Fenchel. Beim Kauen erweicht sie etwas, aber schwieriger als die westindische Anime, sie schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich fast gänzlich unter Entwicklung von weissen Dämpfen.

Nach *Paoli* besteht die Anime aus: 54,30 in Alkohol löslichem Harz; 42,80 glutinösem, blassgelbem, in Alkohol unlöslichem Unterharz von Terpenthin-Consistenz; 2,40 ätherischem Oel.

RESINA TACAMAHACA.

Tacamahaca. — Takamahak, Takmak.

Als Takamahak kommen sehr verschiedene Harze in dem Handel vor. Man unterscheidet vorzüglich folgende Sorten:

1) Ostindisches Takamahak, *Tacamahaca orientalis*, von *Calophyllum Inophyllum L.*, einer in Ostindien und Cochinchina einheimischen, zur Abtheilung der Calophylleen gehörenden Guttifere. Nach *Lamarck* und *Blume* stammt von diesem Baum das Takamahak mit Kürbischalen, ein gelbbraunes, halb durchsichtiges, fettglänzendes, weiches und klebriges Harz von lavendelartigem Geruch und gewürzhaft bitterm Geschmack.

2) Bourbon-Takamahak, Marienbalsam, *Tacamahaca Bourbonensis*, *Balsamum Mariae*, von *Calophyllum Tacamahaca Willd.*, einem auf Madagascar und den Mascarenischen Inseln einheimischen Baume. Ein zuerst weiches, klebendes, allmählich erhärtendes, dunkel blaugrünes, etwas nach *Fenum Graecum* riechendes, in Alkohol nur unvollkommen lösliches Harz.

3) Amerikanisches Takamahak, *Tacamahaca occidentalis*, von *Elaphrium tomentosum Jacq.*, einer in Westindien und Südamerika einheimischen, baumartigen Burseracee. Es ist ein festes Harz in kleineren oder grösseren Stücken, etwas durchscheinend, braun, häufig mit gelben oder röthlichen Flecken versehen, leicht zerbrechlich und zerreiblich, auf dem Bruch flach und glänzend. Es schmilzt in der Wärme, verbreitet dabei einen angenehmen Geruch und brennt angezündet mit weisser Flamme. — Häufig kommt auch das Harz verschiedener *Leica*-Arten als Takamahak im Handel vor.

RESINA ELEMI.

Elemi s. gummi Elemi. — Elemi.

Das Elemi ist ein heller oder dunkler gelbes, nur durchscheinendes, im Alter zwar ziemlich sprödes, aber sehr leicht zwischen den Fingern erweichendes, dann klebendes, fettglänzendes Harz. Es phosphorescirt im Dunkeln, ist leicht schmelzbar, in kochendem Alkohol löslich, von balsamisch bitterm Geschmack und eigenthümlichem starkem Geruch, etwa wie ein Gemisch von Terpenthin, Fenchel und Dill. Man unterscheidet im

Handel mehre Sorten, deren Abstammung indessen noch nicht mit Bestimmtheit bekannt ist.

1) Westindisches Elemi, Elemi von Yucatan. Dies Harz wurde früher meist von *Amyris Plumieri DC.*, einem auf den Antillen einheimischen Baum aus der Familie der Amyrideen, abgeleitet; in neuerer Zeit pflegt man *Amyris elemifera Royle*, in Mexiko einheimisch, als Stammpflanze anzusehen. Es findet sich in unregelmässigen, festen, dunkel citronengelben, etwas grünlich scheinenden, wachsglänzenden, durch Rindenstücken nur wenig verunreinigten Stücken. Auch kommt es in weichen Massen mit starkem Geruch in den Handel. *Wright* und *Valmont* halten *Bursera gummifera Jacq.* für die Stammpflanze, während *De Candolle* geneigt ist, es von *Icica heptaphylla Aubl.* abzuleiten.

2) Brasilianisches Elemi. Es wird von *Icica Icariba DC.* (*Protium Icariba Leon Marchand*) und einigen andern Arten dieser Gattung gewonnen, ist salbenartig-weich, schmutzig gelblich-weiss, erhärtet später zu blassgelben Massen und riecht stark.

3) Ostindisches Elemi. Die Sorte kommt über Amsterdam, also von den holländischen Kolonien in den Handel und kann deshalb nicht von *Balsamodendron Zeylanicum* stammen. *Pereira* vermuthet, dass *Canarium zephyrinum*, eine auf den Molucken einheimische Buseracee, dasselbe liefere. Es findet sich in keilförmigen, $\frac{1}{2}$ —1 Ko. schweren, in Palmblätter gehüllten Kuchen, ist spröde, weisslich-gelb, etwas grünlich, von Rindenstücken so sehr verunreinigt, dass es ganz bunt erscheint, innen zähe, weich und riecht sehr stark. Wegen der starken Verunreinigung ist es nicht gesucht und daher jetzt selten geworden.

4) Afrikanisches oder orientalisches Elemi, Luban Meyeti oder Luban Matti stammt von *Boswellia Freriana Birdw.*, im Somalilande, westlich von Cap Gardafui einheimisch, wo der Baum Yegaar genannt wird. Früher glaubte man, dass von dieser Pflanze eine Sorte Weihrauch stamme.

5) Manila-Elemi. Es ist in neuerer Zeit häufig in den Handel gekommen und wohl mit Unrecht von der neuen deutschen Pharmacopöe beanstandet; die Abstammung ist noch unbekannt. Wahrscheinlich gehört die Stammpflanze zu den Buseraceen und dürfte mit einer Art von *Canarium* identisch sein, wenn auch *Blanco's* *Icica Abilo* nicht in dieser Weise gedeutet werden kann. Es bildet trockene, aussen sehr blass citronengelbe und klare, innen fast milchweisse und opake, durchscheinende, im Bruch matte Stücke von starkem Elemigeruch. Es wird in Bambusröhren aufbewahrt und findet sich in walzenförmigen oder halb walzenförmigen oder rundlichen Massen, ist nicht so reich an ätherischem Oel wie die übrigen Sorten.

Nach *Bonastre* enthält das westindische Elemi: 60,0 in Alkohol leicht auflösliches saures Harz; 24,0 krystallisirbares, schwer lösliches Harz (Elemi); 12,5 ätherisches Oel; 2,0 bittere extraktförmige Materie und 1,5 fremde Einmengungen.

Das schwer lösliche Harz, Elemi, Amyrin (*Baup*) ist nach *Buri* in dem Elemi in mikroskopischen Prismen enthalten und bleibt beim Auflösen desselben in 90 pCt. Weingeist zurück. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol kann es leicht rein dargestellt werden und bildet dann farblose, doppelt brechende Nadeln, die bei 177° schmelzen, in Wasser nicht, in heissem Weingeist, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind.

Flückiger fand in dem Manila-Elemi: ätherisches Oel, krystallisirtes und amorphes Harz, einen harzartigen Bitterstoff von bitterem, aromatischem Geschmack und Bryoïdin. Dieses letztere bildet glänzende, farblose Prismen, schmilzt bei 135—136°, sublimirt bei weiterem Erhitzen, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, etwas schwieriger auch in Wasser. Durch trockne, gasförmige Salzsäure wird es roth, verflüssigt sich dann und färbt sich violett, dann schön blau und zuletzt intensiv grün. Das von *Baup* in dem Arbol-a-breaharz, welches *Flückiger* für Manila-Elemi hält, neben Bryoïdin gefundene Breidin hält *Flückiger* für unreines Bryoïdin, da dieses, so lange es noch nicht ganz rein ist, in moosartigen, voluminösen Anhäufungen krystallisirt.

Das ätherische Oel ($C_{10}H_{16}$), welches *Flückiger* aus Manila-Elemi erhielt, war farblos, drehte die Polarisationssebene nach rechts und gab, mit Salzsäuregas gesättigt, keine krystallisirbare Verbindung; *St. Claire Deville* erhielt ein Elemiöl, welches links drehend war und mit Salzsäuregas eine krystallisirbare Verbindung, $C_{10}H_{16} + 2HCl$, gab, es scheinen demnach die verschiedenen Handelsorten auch verschiedene Oele zu enthalten.

Die chemische Zusammensetzung der Elemibestandtheile scheint nach *Flückiger* und nach *Buri* in folgendem Zusammenhange zu bestehen:

Aetherisches Oel	$(C_5H_8)^2$
Krystallisirbares Harz (Elemi oder Amyrin)	$(C_5H_8)^5 + H_2O$,
Amorphes Harz (?)	$(C_5H_8)^4 + 2H_2O$,
Bryoïdin	$(C_5H_8)^4 + 3H_2O$.

RESINA BENZOË.

Benzoë, Asa dulcis. — Benzoëharz.

Styrax Benzoïn *Dryand.*, Benzoïn officinale *Hayne.*

Syst. nat. Dicotylea, synpetala perigyna, fam. Styraceae.
Syst. sex. Decandria Monogynia.

Dieser in Hinterindien und auf den Molucken einheimische Baum liefert schon vom sechsten Jahre an bei der Verwundung das Benzoëharz. Der einzelne Baum giebt 10—12 Jahre lang bei jeder Sammlung etwa 1½ Kilogr. Benzoë. Diese ist in den ersten 3 Jahren weiss, färbt sich aber später immer dunkler; eine geringe Menge wird noch aus dem gefällten Stamm gewonnen. Man unterscheidet folgende Sorten:

1) Benzoësäure enthaltende Benzoë.

a) Siam-Benzoë in Thränen, Benzoë in lacrimis. Sie besteht aus unregelmässigen, mehr oder weniger platten, aussen blass röthlich-gelben, innen opalartigen oder milchweissen, wachsglänzenden, höchstens 3 cm. grossen, sehr wohlriechenden Mandeln. Sie enthält zwar etwas weniger Benzoësäure als die folgende Sorte, wird aber wegen ihres schönen Ansehens höher geschätzt.

b) Siamesische Mandel-Benzoë, Benzoë amygdaloides. Diese Sorte besteht vorwaltend aus Thränen, welche nur locker durch eine braunrothe, harzige, glänzende Masse verbunden sind und entweder dieselbe Beschaffenheit wie die der vorigen Sorte zeigen, oder innen farblos und durchscheinend sind.

c) Kalkutta- oder Block-Benzoë, Benzoë communis s. in massis s. sortis. Sie kommt in grossen Blöcken über Kalkutta in den Handel, trägt noch die Eindrücke der Matten, in welche sie verpackt war, und besteht fast ganz aus einer sehr spröden, schmutzig rothbraunen, harzglänzenden, im Bruch porösen Masse mit eingesprengten mehr oder weniger zahlreichen, kleinen und helleren Thränen. — Unter dem Mikroskop las-

sen sich in der harzigen gleichförmigen Schicht der verschiedenen Benzoësorten sehr gut die prismatischen Krystalle der Benzoësäure erkennen.

2) Zimmtsäure enthaltende Benzoë.

d) Penang- oder Sumatra-Benzoë. Sehr bleich chokoladebraune, fast matte Massen mit zahlreichen, eingesprengten, grossen, opalartigen Mandeln von Styraxgeruch. Sie kommt in hölzernen Kübeln in den Handel, in welche sie gewissermassen eingegossen erscheint, und enthält in den oberen Schichten reichlich grosse Mandeln, während die unteren fast nur aus der Verbindungsmasse und spärlicheren kleineren Mandeln bestehen. Sie erscheint zwar als eine sehr schöne Handelssorte, ist jedoch nur zu Parfümerien zu verwenden, da sie statt der Benzoësäure Zimmtsäure enthält. *Herm. Aschoff* fand in dieser Benzoë, welche vor etwa 20 Jahren von *Lampe Kauffmann* als Penang-Benzoë, später von *Gehe* und *Jobst* als Sumatra-Benzoë in den Handel gebracht wurden, zuerst die Zimmtsäure. *Kolbe* und *Lautemann*, welche dieselbe Benzoë früher ebenfalls untersucht hatten, hielten die Säure für ein Gemenge von 2 At. Benzoësäure und 1 At. Zimmtsäure. Obgleich nun Siam- und Penang-Benzoë schon leicht durch Farbe und Glanz unterschieden werden können, so ist doch erst die chemische Prüfung, welche augenblicklich mit kleinen Proben angestellt werden kann, entscheidend. Man fällt aus einer alkoholischen Lösung der Benzoë durch Wasser alles Harz, lässt letzteres absetzen und kocht in einer kleinen Schale die geklärte Flüssigkeit bis zur völligen Verjagung des Alkohol und setzt derselben dann unter fortwährendem Kochen eine Lösung von übermangansaurem Kali hinzu. Es war Zimmtsäure vorhanden, wenn sich ein Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmen lässt, im entgegengesetzten Falle Benzoësäure. Es ist aber unerlässlich, den Alkohol aus der Flüssigkeit völlig zu verflüchtigen, da bei Gegenwart selbst einer geringen Menge desselben die Reaction nicht gelingt.

Die Benzoë ist von *Bucholz*, *John*, *Stoltze*, *Brandes*, *Unverdorben* und *Kopp* untersucht. Sie enthält nach

	Bucholz:	John:	Stoltze,		
			Weisse B. Spur.	Mandel B. Spur.	Braune B. Spur.
Aetherisches Oel	—	—	—	—	—
Benzoësäure	12,5	12,0	19,8	19,4	19,7
Gelbes, in Aether lösl. Harz ..	83,3	84,5	{ 79,8	27,1	8,3
Braunes, in Aether unlösl. Harz }					
Balsamische Materie	1,7	—	—	—	—
Aromatischen Extraktivstoff...	0,5	0,5	—	0,2	0,1
Holzfasern und Beimengungen..	2,0	2,0	—	2,6	1,4
Salze	—	0,7	—	—	—

Nach *Kopp*:

	I.		II.	
	I.	II.	I.	II.
Benzoësäure	14,0	14,5	Gammaharz	3,0 3,5
Alphaharz	52,0	48,0	Deltaharz	0,8 0,5
Betaharz	25,0	28,0	Beimengungen	5,2 5,5

Beim Erhitzen schmilzt die Benzoë und es sublimirt unter Auftreten erstickender Dämpfe die Benzoësäure, dann verbrennt sie nach Art der Harze. Siedendes Wasser zieht aus der Benzoë nicht alle Säuren aus. Alkohol löst die Benzoë vollständig, Aether nur theilweise auf. Bei der Destillation mit Wasser giebt die Benzoë nach *Stoltze* nur eine Spur ätherischen Oels, welches jedoch mit Emphyreuma verbunden nebst Benzoësäure bei der trockenen Destillation erhalten wird und durch Rektifikation mit Wasser gereinigt werden kann. Es scheint ein Zersetzungsprodukt des Harzes zu sein und riecht im gereinigten Zustande nach Benzoë. Das Harz der Benzoë ist in Alkohol vollkommen löslich und kann aus dieser Lösung durch Fällen mit Wasser frei von der Benzoësäure

ausgeschieden werden. Schwefelsäure wird durch Benzoë schön roth, Eisenchlorid grün gefärbt. *Unverdorben* unterscheidet 3 Harze in der Benzoë: 1) Alpha-harz, in kohlen-saurem Kali unlöslich, in Aether löslich; 2) Betaharz, in kohlen-saurem Kali und in Aether unlöslich; 3) Gammaharz, in kohlen-saurem Kali, aber nur wenig in Aether löslich. *Kopp* fand noch ein viertes Harz, das Delta-harz, welches sich aus der Lösung des Alpha-harzes in Aether allmählich absetzt.

Die Benzoëssäure = $C_7H_6O_2$ krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, verändert sich nicht an der Luft, ist in reinem Zustande geruchlos und besitzt einen schwachen, aber anhaltend säuerlichen und stechenden Geschmack. Die aus Benzoë sublimirte Säure wird sehr bald gelblich und besitzt von dem anhängenden flüchtigen Oele einen vanilleartigen Geruch. Für technische Zwecke wird die Benzoëssäure aus der, im Harne aller Grasfresser enthaltenen Hippursäure = $C_9H_9NO_3$, dargestellt, indem man den gefaulten Harn von Pferden oder Kühen mit Kalkmilch fällt, das Filtrat eindampft und daraus durch Salzsäure die Benzoëssäure fällt, welche dann weiter gereinigt wird. Die Benzoëssäure schmilzt bei 120° und erstarrt krystallinisch wieder, siedet bei 250° , verflüchtigt sich aber schon mit Wasserdämpfen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht löslich.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure geht sie in zwei isomere Sulfo-benzoëssäuren ($C_7H_5SO_3$) über. Von verdünnter Salpetersäure wird sie unverändert gelöst und auf Zusatz von Wasser wieder gefällt. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure oder von Salpeter mit Schwefelsäure verwandelt die Benzoëssäure in mehrere isomere Nitro-benzoëssäuren und bei weiterer Einwirkung in Dinitro-benzoëssäuren. Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt die Benzoëssäure in Benzol und Kohlensäure.

Die Zimmtsäure = $C_9H_8O_2$, welche früher vielfach mit der Benzoëssäure verwechselt wurde, krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, ist geruchlos, besitzt einen aromatischen, hinterher kratzenden Geschmack, schmilzt bei 133° und siedet bei 290° . Sie löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser; Alkohol und Aether lösen sie ebenfalls leicht. Conc. Salpetersäure verwandelt sie bei $50-60^\circ$ in Nitrozimmtsäure, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, oder beim Erwärmen mit übermangansäurem Kali oder einem Gemisch von Braunstein oder Kaliumbichromat mit Schwefelsäure wird die Zimmtsäure zu Bittermandelöl und dann zu Benzoëssäure oxydirt.

Resina Tolutana, Opobalsamum siccum, Balsamum Tolutanum s. de Tolu, Trockner Opobalsam, Tolubalsam, von Myroxylon Toluiferum *Humb., Bpl., Kth.* (*Myrospermum Toluiferum Richard, Toluifera Balsamum Mill.*) und vielleicht noch anderen baumartigen Myroxylonarten, zu den Papilionaceen-Sophoreen gehörend. Grosse Bäume mit balsamischer Rinde und wohlriechendem Holz, die in den Gebirgen von Turbaco, Tolu und auf den Hügeln an den Ufern des Magdalenenstroms zwischen Garapatas und Mompox etc. in Neu-Granada vorkommen. Der Tolubalsam wird bisweilen direct von Carthagena, St. Martha und Savanilla, häufiger jedoch über Jamaika oder New-York ausgeführt. Er kommt zuweilen noch ziemlich weich, von der Konsistenz des Terpenthins, in Büchsen von Weissblech in den Handel, ist dunkel und durchsichtiger als der trockene, von dem er nur durch das Alter verschieden ist, und enthält daher mehr Oel und weniger Säure als der trockene, indem sich die Säure wie das Harz auf Kosten des Oels bilden. Gewöhnlich aber ist er schon trocken und wurde früher in Kalabassen, jetzt jedoch in Gefässen aus Weissblech oder Thon von etwa 3 Kilogr. Gewicht versendet. Dies Harz ist fest, in der Kälte brüchig, aber leicht in der Wärme erweichend und fließend, durchscheinend, von gelber bis rothbrauner Farbe und körnigem oder krystallinischem Ansehen. Es riecht sehr angenehm, aber schwächer als Perubalsam, schmeckt süsslich, etwas scharf, verbreitet beim Erhitzen einen angenehmen Geruch, löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether.

Die früheren Angaben über die Bestandtheile dieses Balsams sind sehr widersprechende. *Fremy* fand Cinnamein, Zimmtsäure und Harz; *Dewille* neben mehreren Harzen ein in Tolen, Benzoëssäure und Cinnamein zerlegbares Oel und Zimmtsäure, Toluol und Benzoëäther; nach *Kopp* enthält der Tolubalsam weder Cinnamein noch Benzoëssäure, sondern besteht aus: Tolen, Zimmtsäure, Alpha-harz, Betaharz; das Alpha-harz soll nach ihm bei der trockenen Destillation Toluol und Benzoëssäure liefern.

Die neueste Untersuchung des Tolubalsams ist von *Busse* ausgeführt. Nach ihm enthält derselbe neben Harz, welches den Hauptbestandtheil ausmacht: Benzoësäure-Benzyläther, Zimmtsäure-Benzyläther, freie Zimmtsäure und Benzoësäure.

Salpetersäure giebt nur dann mit Tolubalsam Oxalsäure, wenn sie Salzsäure enthält.

RESINA GUAJACI.

Resina Guajaci nativa, Gummi Guajaci. — Guajakharz.

Guajacum officinale *L.*

Das Harz dieses schon oben beschriebenen Baumes aus der Familie der Zygophyllen quillt theils freiwillig oder aus Einschnitten aus dem Stamm hervor (Guajacum in granis s. lacrimis), theils wird es durch Ausschmelzen oder Kochen der harzreicheren Theile gewonnen (Guajacum in massis). Man sägt zu diesem Zwecke den Stamm und die stärkeren Aeste in Blöcke von etwa 1 m. Länge, bohrt durch diese der Länge nach ein enges Loch und legt sie mit dem einen Ende rings herum an ein Feuer, so dass das schmelzende Harz an dem andern Ende durch das Loch in darunter stehende Kalabassen abfließen kann, oder man kocht harzreiche Späne in Wasser aus, das, um den Kochpunkt zu erhöhen, mit Kochsalz gesättigt ist, und schöpft das auf der Flüssigkeit schwimmende Harz dann ab.

1) Guajakharz in Körnern oder Thränen, Resina Guajaci in granis s. lacrimis. Es bildet rundliche oder längliche, bis wallnussgrosse, aussen schmutzig grünlich bestäubte, innen bräunlich-grüne, durchsichtige, im Bruch muschlige, stark glänzende Stücke. Es erweicht nicht in der warmen Hand, wird jedoch beim Kauen zähe und zeigt in der Wärme einen schwachen Vanillegeruch.

2) Guajakharz in Massen, Resina Guajaci in massis. Diese gewöhnlich im Handel vorkommende Sorte findet sich in unförmlichen, aus zahlreichen Körnern zusammengeflossenen, meist mit einem grünlichen Pulver bedeckten, zerbrechlichen und an den Kanten grün durchscheinenden, grünlich- oder röthlich-braunen, im Bruch unebenen und glänzenden Stücken von verschiedener Grösse und Reinheit. Zerrieben bildet es ein ziemlich weisses Pulver, welches an der Luft bald grünlich wird. Es schmilzt leicht und entwickelt bei stärkerem Erhitzen einen die Lungen stark reizenden Dampf. Der Destillation mit Wasser unterworfen, liefert es kein ätherisches Oel.

Um eine Verfälschung des Guajakharzes mit Colophonium zu entdecken, fällt man die alkoholische Lösung mit Wasser und setzt langsam Aetzlauge hinzu, die das ausgeschiedene Guajakharz auflöst und selbst beim Ueberschuss nicht fällt, während die Verbindung mit Colophonium dadurch ausgeschieden wird.

In neuerer Zeit ist ein Harz als Peruguajak in den Handel gebracht, welches zwar einige Aehnlichkeit mit dem Guajak hat, sich aber leicht durch den melilotenartigen Geruch unterscheiden lässt.

Das Guajakharz charakterisirt sich besonders durch die Farbenänderung, die es bei der Einwirkung des Lichts und der Luft erleidet. Es färben sich sowohl das Pulver als die Tinktur durch oxydirende Substanzen sogleich grün oder blau und diese Färbung kann durch einen Ueberschuss der letzteren so wie durch Reductionsmittel wieder aufgehoben werden.

Dass hierbei der Sauerstoff der Luft nicht allein wirksam sei, geht daraus hervor, dass sich nach *Wollaston* das Guajakpulver nur beim Zutritt des weissen oder violetten Lichts im Sauerstoffgase grün färbt; durch den rothen Strahl und in Kohlensäuregas wird das Grün in Gelb umgewandelt. Ebenso färbt es sich in Chlorgas und wässrigem Chlor zuerst grün, dann blau und zuletzt braun; durch Ammoniak wird die braune Farbe wieder grün, verändert sich dann aber ebenfalls. Das Guajakharz bläut sich nach *Taddai* durch frischen Kleber und solche Stoffe, die denselben noch unverdorben enthalten, nach *Planche* auch durch den Käsestoff der Milch und durch viele frische Wurzeln, und auch nach *H. Schacht* ist es der Pflanzenleim, der in organischen Lösungen die Bläuung bedingt. Das durch kaltes Wasser aufgelöste arabische Gummi bringt diese Färbung auch hervor, aber nicht, wenn es in heissem Wasser gelöst war, Traganth dagegen färbt es nicht. Noch schneller tritt die Farbenänderung beim Zusatz von salpetriger Säure, Salpetersäure und Spir. nitrico-aethereus ein. Dagegen verliert das gebläute Guajakharz die blaue Farbe durch Schwefelwasserstoffgas, schweflige Säure und eine Auflösung von Zinnchlorid.

Durch anhaltendes Kochen löst Wasser 0,16 von dem Guajakharz auf und die Auflösung ist blaugrün, beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Aufgelösten wieder aus. Alkohol löst das Harz vollständiger als Aether, ätherische und fette Oele lösen sehr wenig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkel karmoisinrother, dann brauner Farbe. Von ätzenden Alkalien wird es schnell mit roth- oder grünlich-brauner Farbe gelöst.

Buchner fand im gemeinen Guajakharz: 80,0 Harz; 16,5 eingemengte Rinde; 1,5 in Wasser lösliches Gummi; 2,0 scharfen, in Wasser löslichen Extractivstoff. Das Guajakharz besteht aus einer geringen Menge einer eigenthümlichen Säure, Guajaksäure, und aus 2 oder 3 Harzen. Nach *Unverdorben* lässt es sich durch Ammoniak in 2 Harze zerlegen, von denen das eine, Betaharz, mit Ammoniak eine in Wasser in allen Verhältnissen lösliche Verbindung bildet, nur in geringer Menge vorhanden ist und in der alkoholischen Auflösung essigsäures Kupferoxyd in der Siedehitze fällt; dagegen vereinigt sich das andere, Alphaharz, mit Ammoniak zu einer theerartigen Verbindung, die erst in 6000 Theilen Wasser auflöslich ist, aber schon in der Siedehitze das Ammoniak verliert, sich nicht in kohlensaurem Natron löst und nicht eine alkoholische Lösung von essigsäurem Kupferoxyd zersetzt. *Pelletier* fand dagegen den grössten Theil des Guajakharzes, den er Guajacin nennt, in Ammoniak auflöslich und nur etwa 10 pCt. unlöslich, was sich daraus erklären lässt, dass das Guajakharz auch in der ammoniakalischen Lösung sich ausserordentlich schnell oxydirt und unlöslich wird. *Jahn* hat 3 Harze aus dem Guajakharz abgeschieden, ein Hartharz, das nur 13 pCt. beträgt, und 2 Weichharze, die vielleicht theilweise nur Zersetzungsprodukte sind. *Lauderer* fand in einer Guajak tinktur einen krystallinischen Körper, Guajacin, der sich auf dem Boden des Gefässes in sehr zarten Prismen abgesetzt hatte, von kochendem Alkohol und Aether gelöst wurde, Lackmus röthete und durch oxydirende Substanzen grün gefärbt wurde.

Nach neueren Untersuchungen von *Hadelich* sind im Guajakharz als Hauptbestandtheile enthalten: Guajaksäure, gelber Farbstoff und Unreinigkeiten (zusammen 4,9 pCt.) Guajakharzsäure (10,5 pCt.), Guajakonsäure (70,3 pCt.), Guajak-Betaharz (9,8 pCt.), Gummi (3,7 pCt.) und Aschenbestandtheile (0,8 pCt.)

Die Guajaksäure (Guajacylsäure) ($C_6 H_5 O_3$), von *Thierry* entdeckt, wird aus dem wässrigen Rückstande, der von der Destillation der alkoholischen Harzlösung zurückbleibt, nachdem das abgeschiedene Harz entfernt ist, mit Aether ausgezogen und krystallisirt beim Verdunsten desselben in warzenförmigen Krystallen, durch Sublimation aber in zarten glänzenden Nadeln, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Wasser lösen und sich dadurch von der Zimmt- und Benzoësäure unterscheiden.

Die von *Hlasivetz* entdeckte Guajakharzsäure ($C_{20} H_{26} O_4$) kann aus dem rohen Guajakharz durch alkoholische Kalilösung oder durch Aetzkalk ausgezogen werden. Sie krystallisirt aus Weingeist in kleinen, weichen, warzenförmigen Krystallen von schwach vanilleartigem Geruch, aus Essigsäure in geruchlosen, concentrisch gruppirten Nadeln. Sie färbt sich unter oxydirenden Einflüssen nicht blau, schmilzt bei $75-80^\circ$ und wird von conc. Schwefelsäure mit purpurrother Farbe aufgelöst.

Aus dem in der Mutterlauge von der Darstellung des guajakharzsauren Kalis noch enthaltenen Harzgemenge erhielt *Hadelich* durch Ausziehen mit Aether eine eigenthümliche Harzsäure, die Guajakonsäure ($C_{19}H_{20}O_3$). Dieselbe ist im fein vertheilten Zustande ein weissliches, geruch- und geschmackloses Pulver, schmilzt bei 95 bis 100° , ist unlöslich in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich dagegen in Alkohol, Aether, Essigäther, Essigsäure und Chloroform. Von oxydirenden Stoffen wird die Lösung der Säure vorübergehend gebläut. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit prachtvoll kirschrother Farbe. Aus den kohlen-sauren Alkalien treibt sie beim Schmelzen die Kohlen-säure aus.

Das Guajak-Betaharz ist der bei der Darstellung der Guajaksäure (siehe oben) übrigbleibende, in Aether unlösliche Rückstand. Dasselbe ist, nach *Hadelich*, ein rothbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches bei 200° schmilzt, sich in Essigsäure und Essigäther leicht löst, in Wasser dagegen, sowie auch in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform unlöslich ist.

Der im Guajakharz enthaltene gelbe Farbstoff, das Guajakgelb, (nach *Hadelich* am besten zu gewinnen durch Behandeln des Harzes mit Kalkmilch, Abdampfen, Wiederaufnehmen mit Wasser, Uebersättigen mit Essigsäure und längeres Stehenlassen dieser Flüssigkeit) bildet kleine, harte, blassgelbe, quadratische Octaeder von bitterem Geschmack, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich dagegen in Wasser, Benzol, Chloroform und Terpenhöl. In wässrigen Alkalien und alkal. Erden löst es sich mit tiefgelber Farbe, welche auf Zusatz von Säuren sofort verschwindet. Von conc. Schwefelsäure wird er zu einer prachtvoll azurblauen Flüssigkeit gelöst, welche sich an feuchter Luft allmählich grün, zuletzt gelb färbt.

Bei der trocknen Destillation giebt das Guajakharz zuerst (bei 118°) Guajacen (C_5H_8O), eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelähnlichem Geruch; bei gesteigerter Hitze ($205-210^\circ$) tritt ein Gemenge auf von Guajacol ($C_7H_8O_2$), dessen Siedepunkt bei $205-210^\circ$ liegt, und Kreosol ($C_8H_{10}O_2$), welches bei 219° siedet. (Ueber letztere Verbindung s. unten bei Kreosot). Zuletzt sublimirt Pyroguajacin ($C_{19}H_{22}O_3$) in irisirenden Blättchen, die nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether löslich sind und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt wird.

Beim Schmelzen des Guajakharzes mit Kali erhielten *Hlasivetz* und *Barth* zwei neue Säuren. Die eine derselben ist isomer mit der Protokatechusäure *Strecker's* und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine schön dunkelblau-grüne Färbung, die auf Zusatz von Alkalien in dunkelroth übergeht.

Resina Caranna s. Caranna von *Icica Caranna* *Hb.*, *Bpl.*, *Kth.*, einer am Orinoko und *Bursera acuminata* *Willd.*, einer auf den Antillen einheimischen Burseracee. In Blätter eingeschlagene, dichte, glänzende, braungrünliche Harzmassen, leicht erweichend, von eigenthümlich balsamischem Geruch, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Resina Kikekunemalo. Abstammung unbekannt. Schwarzbraune, matte Harzmassen, mit eingesprengten, oft sehr grossen gelblich-grünen oder braun-grünen, zwischen den Fingern zerreiblichen Mandeln. Das Harz hat entfernte Aehnlichkeit mit dem Guajakharz, aber einen eleminartigen Geruch und weichere Consistenz.

Resina Ladanum, Ladanum, Labdanum, Ladanharz, von *Cistus Creticus* *L.*, *Cistus Cyprius* *Lam.*, *Cistus ladaniferus* *L.*, strauchartigen, im südlichen Europa einheimischen Cistineen. Das Ladanum, welches in der Türkei noch in grossem Ansehen steht, wird nach *Landerer* vorzüglich von den beiden erstgenannten Arten auf Kreta gesammelt, wo die Cistusgebüsche von Anfang Juni bis Mitte August reichlich das klebrige Harz in kleinen Tröpfchen ausschwitzen. Von eigenen Sammlern wird dasselbe in der Mittagszeit mit besonderen hölzernen Instrumenten, an welchen sich viele dünne lederne Riemen befestigen, durch Hinwegziehen über die klebrigen Zweigspitzen gewonnen, bis die Riemen davon hinlänglich überzogen sind. Dann wälzt man diese in Sand, schabt das Ladanum mit einem Messer ab, knetet es und formt es gewöhnlich zu spiralförmigen Rollen. An einem Tage soll ein Sammler etwa 2 Pfd. gewinnen können. Das kretische Ladanum, das gewöhnlich schon auf der Gewinnungsstätte selbst mit Sand und dem Koth von Ziegen und Schafen vermischt wird, geht

dann nach Konstantinopel und Smyrna, wo es gewöhnlich noch weiter verfälscht wird, so dass selten echtes Ladanum nach Europa kommt. Auch aus den Bärten der Ziegen, an welche sich beim Weiden in den Cistusgebüsch Ladanum anhängt, soll das Harz durch Auskämmen (*Ladanum e barba*) gewonnen werden. Man unterscheidet mehre Handelssorten:

1) Cyprisches Ladanum, *Ladanum in massis*. Es bildet dunkel braunrothe oder schwarze, zähe, zwischen den Fingern erweichende, im frischen Bruch graue, aber sich bald schwärzende Stücke, welche angezündet mit heller Flamme verbrennen, in Wasser unlöslich, in Alkohol fast ganz löslich sind, sehr angenehm ambraartig riechen und bitter, balsamisch reizend schmecken. Es enthält nach *Guibourt*: 86,0 Harz und ätherisches Oel; 7,0 Wachs; 6,0 erdige Theile und Haare; 1,0 Extractivstoff.

2) Gewundenes Ladanum, *Ladanum in tortis*. Es kommt in walzenförmigen Stangen vor, die spiralförmig aufgewickelt sind, hat eine schwarze Farbe und ist sehr schwer. Es ist häufig nur ein Kunstprodukt aus Colophonium, Sand und Plumbago. *Pelletier* fand in gewundenem Ladanum: 20,0 Harz; 1,9 Wachs; 0,6 Aepfelsäure; 3,6 Gummi mit äpfelsaurer Kalkerde; 73,9 eisenhaltigen Sand, ätherisches Oel etc.

3) Ladanum in Stangen, *Ladanum in baculis*. Diese in Stangen, die dem Lakritzensaft ähnlich sind, im Handel vorkommende und meist mit erdigen Substanzen und Haaren vermengte Sorte soll von dem im südlichen Europa, Frankreich, Spanien und Portugal einheimischen *Cistus ladaniferus* L. durch Kochen der Zweigspitzen mit Wasser und Abschöpfen der ausgeschiedenen Harzmasse gewonnen werden; es hat einen schwachen Ladanumgeruch.

RESINA LACCA.

Gummi Laccae, Lacca. — Lack, Gummilack.

Aleurites laccifera Willd.

Syst. nat. Dicotylea, diclina hypantha, fam. Euphorbiaceae.
Syst. sex. Monoecia Monadelphia.

Besonders an diesem auf den Molucken einheimischen Baum, aber auch auf einigen Urostigma- und Zizyphus-Arten, entsteht der Lack durch Stiche der Lackschildlaus, *Coccus Lacca* Kerr. Die ungefügelten Weibchen dieses Insekts, von der Grösse einer Laus, sammeln sich um die Spitzen der jüngeren Zweige, die dadurch wie roth bestäubt erscheinen, und saugen sich an. Schon gegen die Mitte des Jannars, bald nach der Befruchtung, verlieren die Thierchen die Bewegung, schwellen so an, dass Antennen, Füsse und Schwanzborsten nicht mehr wahrzunehmen sind, und umgeben sich mit der harzigen Flüssigkeit des Gewächses, welche gewissermassen eine Zelle um dieselben bildet. Gegen die Mitte des März sind die Harzzellen um die einzelnen Insekten erhärtet, die dann als leblose, glatte, an dem stumpfen Ende ausgerandete und dort mit einer schön rothen Flüssigkeit erfüllte Körper erscheinen. In diesen findet man im October und November ungefähr 20—30 ovale Eier oder Larven, die, wenn die rothe Flüssigkeit der Mutter verzehrt ist, den Rücken derselben durchbohren und ihre Haut abstreifend entschlüpfen. Die Zweige selbst werden sehr bald durch die grosse Anzahl der Schildläuse erschöpft, verlieren die Blätter und sterben ab. Man sammelt die mit Harz bedeckten Zweige im Februar und August und zieht die undurchbohrten tief roth gefärbten, die also noch das Insekt und somit auch reichlich Farbstoff enthalten, den blasserem durchbohrten vor. Dies mit Farbstoff gemengte Harz kommt in verschiedener Form in den Handel:

1) Stocklack, *Lacca in ramulis* s. *baculis*. Dieser besteht aus den abgebrochenen Aesten, welche mit dem röthlich-braunen Harz umgeben sind.

2) Traubenlack, *Lacca in racemis*, wird von den traubenartig zusammenhängenden Harzkrusten gebildet, die vorsichtig von den Aesten getrennt wurden.

3) Körnerlack, *Lacca in granis*, besteht aus kleinen unregelmässigen und eckigen Stücken, welche aus den vorigen Sorten durch Zerstossen, um die Holzreste zu entfernen, erhalten wurden. Zuweilen ist demselben durch kohlen-saures Natron ein Theil des Farbstoffs entzogen und er zeigt dann eine hellere Farbe.

4) Kuchen- oder Schollenlack, *Lacca in placentis s. massis*, besteht aus flachen runden Kuchen, die durch Zusammenschmelzen des seines Farbstoffs beraubten Harzes erhalten werden.

5) Schellack, *Lacca in tabulis*. Diese Sorte soll dadurch erhalten werden, dass der bereits durch Kochen mit Wasser von seinem Farbstoff befreite Lack geschmolzen, durchgeseiht und auf Pisangblätter ausgegossen wird, worauf man ihn auf diesen durch Auflegen eines zweiten Blatts und gelinden Druck zu Tafeln presst. Der Schellack ist je nach der Sorgfalt bei der Bereitung heller oder dunkler und wird häufig noch zu seiner technischen Anwendung mit Chlor gebleicht. Er kommt jetzt auch in feinen bronzeglänzenden Fäden in den Handel als gesponnener Schellack. Der Schellack wird besonders zur Bereitung von Politur, Firnissen und Siegelack verwendet, der Körnerlack zur Bereitung der *Tinct. Laccae*, besonders aber zweier rother Farbstoffe, des Lac-die und Lac-lac, die zum Rothfärben der Wolle benutzt werden.

Der Lack ist von *Hatchet, John* und *Unverdorben* untersucht worden. Nach Ersterem enthält der

	Harz:	Farbstoff:	Wachs:	Pflanzenleim:	fremde Beimengungen:
Stocklack	68,0	10,0	6,0	5,5	6,5
Körnerlack	88,5	2,5	4,5	2,0	—
Schellack	90,5	0,5	4,0	2,8	—

Nach *John* enthält der Körnerlack: 66,65 Harz, zum Theil in Aether unauflöslich; 16,70 Lackstoff; 3,75 Farbstoff, *Coccusroth*; 3,92 Extract; 0,62 Stocklacksäure; 2,08 Insektenhäute (*Chitin*), durch Farbstoff geröthet; 1,67 wachsartiges Fett; 1,04 Salze; 0,62 eingemengten Sand und Erde.

Unverdorben hat das Harz des Lack's in 5 Harze geschieden und es enthält nach ihm der Körnerlack überhaupt: 1) Alphaharz. Dies beträgt ungefähr die Hälfte des Körnerlacks, ist in Alkohol und Aether löslich, braun und leicht schmelzbar; 2) Betaharz. Es ist in Alkohol, aber nicht in Aether löslich, vollkommen hart; 3) Gammaharz. Es ist krystallisirbar, leicht schmelzbar, von röthlich-brauner Farbe, verbindet sich leicht mit Basen; 4) Deltaharz. Es ist etwas weich, schmilzt leicht, ist in Alkohol und Aether so wie in Alkalien leicht löslich; 5) Epsilonharz. Es ist in Alkohol, Aether und Oelen in der Kälte unlöslich, braun, erweicht in kochendem Wasser, schmilzt aber erst in höherer Temperatur und verändert sich dabei; 6) nicht verseifbares *Coccusfett*; 7) Lackstoff. Dieser bildet den grössten Theil des bei der Behandlung von Gummilack mit Alkohol bleibenden Rückstandes, ist durchsichtig, brüchig, bräunlich, schmilzt unter Zersetzung erst bei höherer Temperatur und ist in Alkohol, Aether und Oelen unauflöslich; 8) Wachs. Es ist in kochendem Wasser löslich und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte, schmilzt ohne Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit und lässt sich im luftleeren Raum ohne Veränderung destilliren; 9) extraktiven Farbstoff.

Die von *John* entdeckte Lacksäure bildet körnige Krystalle, die an der Luft feucht werden, schmeckt sauer, bildet mit den Alkalien und der Kalkerde zerfliessliche, auch in Alkohol lösliche Salze, fällt Kalk- und Barytsalze nicht, dagegen Blei-, Quecksilber- und Eisenoxydsalze.

RESINA DRACONIS.

Sanguis Draconis. — Drachenblut, Drachenblutharz.

Das Drachenblut ist ein dunkelröthbraunes, fast schwarzes, undurchsichtiges, sprödes, geruch- und geschmackloses Harz, welches ein rothes Pulver giebt und in den reineren Sorten in Alkohol leicht und vollständig, auch in Aether, ätherischen und fetten Oelen so wie in Alkalien mehr oder minder vollkommen löslich ist. Man unterschied früher im Handel mehrere Sorten Drachenblut, die von verschiedenen Pflanzen abstammen; jetzt ist nur die erste Sorte im Handel vertreten.

1) Ostindisches Drachenblut. Es wird aus den Früchten von *Daemonorops Draco Blume* (*Calamus Draco Willd.*), einer in Hinterindien und auf den Molucken einheimischen, zur Hexandria Monogynia des Sexualsystems gehörenden Palme gewonnen. Die Früchte sind eiförmig-kuglig, 2 bis 3 cm. stark, mit rückwärts stehenden Schuppen besetzt, aus deren Zwischenräumen das Harz hervordringt, einsamig. Die verschiedenen Sorten des indischen Drachenbluts lassen sich daran erkennen, dass sie mehr oder minder reichlich Fruchtschuppen enthalten, die man theils schon im Bruch erkennen, theils durch Auflösen des Harzes in Alkohol abscheiden kann. Die Güte des Drachenbluts lässt sich nach dem Feuer des rothen Strichs beurtheilen, den dasselbe auf Papier oder Biscuitporzellan giebt. Das freiwillig ausgeschiedene, von den Früchten abgeschabte Harz liefert die beste Sorte, die aber nur in geringer Quantität gewonnen wird. Den Dämpfen siedenden Wassers ausgesetzt, quillt mehr Harz hervor, welches man zu Kugeln oder Kuchen formt. Zuletzt werden die Früchte zerstoßen, bei gelinder Wärme geschmolzen und durchgeseiht; das gereinigte Harz giebt dann ausgerollt das Drachenblut in Stangen und der Rückstand das Drachenblut in Massen. Man findet im Handel jetzt vorzüglich folgende Sorten:

a) Drachenblut in Körnern, *Sanguis Draconis in granis*. Es kommt in erbsen- und haselnussgrossen, unregelmässigen, meist abgerundeten, schwarzbraunen, aussen meist roth bestäubten Stücken vor, die einen schön hochrothen Strich geben. Hierhin gehört auch das von *Martius* aufgeführte Drachenblut in Thränen, das aus wallnussgrossen, in Palmblätter geschlagenen, häufig perlschnurartig an einander gereihten Kugeln besteht.

b) Drachenblut in Kuchen, *Sanguis Draconis in placentis*. Diese vorzüglich schöne und sehr reine Sorte ist erst in neuerer Zeit in den Handel gekommen und besteht aus glatten, an den Kanten gewölbten, bis 45 cm. langen, 15 cm. breiten und 8 cm. starken Kuchen, die in Blätter eingeschlagen sind.

c) Drachenblut in Stangen, *Sanguis Draconis in baculis*. Diese gewöhnlich im Handel vorkommende Sorte fand sich früher in 45 cm. langen 8 mm. starken, in Palmblätter eingewickelt und mit Stuhlrohrstreifen (den gespaltenen Stämmen von *Calamus petraeus*, *rudentum* etc.) umschnürten Stangen. Jetzt sind die Stangen gewöhnlich nur 22 cm. lang, bis 3 cm. breit, in eine Palmenfieder eingewickelt und mit Bast umschnürt. Es ist ebenfalls in der Regel eine ausgezeichnete Sorte.

d) Drachenblut in Massen, *Sanguis Draconis in massis*. Ein durch Fruchtschuppen sehr verunreinigtes, in unregelmässigen Schollen vorkommendes Harz, das im Uebrigen die Beschaffenheit der oben aufgeführten Sorten zeigt.

2) Amerikanisches oder westindisches Drachenblut, Sanguis Draconis de Carthagera. Es quillt aus der verwundeten Rinde von *Pterocarpus Draco L.*, einer zu *Diadelphia Decandria* gehörenden, in Westindien einheimischen *Papilionacee*. *Guibourt* erhielt es in kleinen unregelmässigen, roth bestäubten, innen braunen und glasigen Stücken, deren alkoholische Lösung durch Ammoniak nicht gefällt wurde, was beim ostindischen stattfindet. Selten kam es auch in 30—35 cm. langen und 2—5 cm. starken, in Blätter gewickelten und mit *Cissus*ranken umschnürten Stangen vor; jetzt ist es gleich dem folgenden aus dem Handel ganz verschwunden.

3) Kanarisches Drachenblut, Sanguis Draconis Canariensis. Dies stammt von *Dracaena Draco L.*, einer zu *Hexandria Monogynia* gehörenden, auf den kanarischen Inseln einheimischen *Asparagee*. Das Harz soll aus dem verwundeten Stamm ausfliessen. Bei einem im hiesigen Universitätsgarten kultivirten, etwa 5 m. hohen Stamme dieser Pflanze dringt indessen aus der verwundeten Rinde nur ein wenig gefärbter, zu einem Gummi eintrocknender Saft. Dagegen ergiesst sich aus den abgeschnittenen Blättern ein rother, dem Drachenblut ähnlicher Stoff, der auch das Röthen der Blätter bedingt, wenn sie zu sehr dem Sonnenbrande ausgesetzt waren. Dies Drachenblut fand sich in unförmlichen, matten, erdigen, undurchsichtigen, braunrothen, zinnoberroth bestäubten Massen.

Ausserdem wird seit den ältesten Zeiten Drachenblut von einer *Dracaena* der Insel *Socotora* gewonnen und kommen davon Proben in sehr verschiedener Güte über *Bombay* und *Zanzibar* nach Europa. Von welcher Art dies sokotrinische Drachenblut stammt, steht zwar noch nicht fest, doch glaubt *Hildebrandt* mit Sicherheit annehmen zu können, dass die von ihm im Somallande auf dem *Ahl-* und *Serrutgebirge* aufgefundene, von *Baker* *Dracaena schizantha* genannte Pflanze, von welcher der Reisende selbst Harz sammelte, der *Socotora*-Art angehört, und höchst wahrscheinlich hat das sokotrinische Drachenblut denselben Ursprung.

Ein dem Drachenblut ähnliches Harz liefern *Croton Draco Schlechtl.* in Mexiko, *Croton hibiscifolius Kth.* in Neu-Granada, so wie *Dalbergia monetaria L.* in Surinam und *Pterocarpus santalinus L.* und *indicus Willd.* in Ostindien; es scheint aber nicht, dass diese Harze in den Handel gelangen.

Zuweilen finden sich als Drachenblut Kunstprodukte im Handel, die sich durch die braune Farbe, den Glanz und die eingesprengten ungefärbten Harzstücke leicht als eine grobe Verfälschung erkennen lassen. Da sie aber gewöhnlich auf dieselbe Weise verpackt vorkommen, wie die echten Drachenblutsorten, so kann immerhin eine Verfälschung mit ihnen stattfinden. Das Drachenblut wird vorzüglich von den Tischlern zur Bereitung von Polituren benutzt.

Das Drachenblut scheint in den verschiedenen Arten eine ungleiche Zusammensetzung zu haben, die überhaupt aber noch wenig gekannt ist. *Herberger* fand in einem Drachenblut in Körnern: 90,7 rothes, amorphes, saures Harz (Drachenblutstoff); 2,0 fette, durch kalten Aether ausgezogene Substanz; 1,6 oxalsauren Kalk; 3,7 phosphorsauren Kalk; 3,0 Benzoesäure (?). Die alkoholische Lösung des Drachenbluts wird durch mehre Metallsalze roth oder violett gefällt, durch Schwefelsäure gelb gefärbt und durch Wasser dann gelb oder röthlich niedergeschlagen. Das mit den Säuren verbundene Harz nannte *Melandri Draconin* und hielt es irrthümlich für eine Base. Organische Säuren verbinden sich mit dem Harze nicht.

§ 148. Fossile Harze.

SUCCINUM.

Electrum. — Bernstein, Börnstein, Agtstein.

Pityoxylon succiniferum *Kraus*, Pinites succinifer *Goepfert*.

Es wurde zwar schon von den Alten vermuthet, dass der Bernstein vegetabilischen Ursprungs sei, und *Plinius* leitete ihn sogar schon von einem zum Geschlecht der Fichte gehörenden Baum ab, aber die Abstammung von *Pinites succinifer*, einer vorweltlichen Conifere, ist erst von *Goepfert* festgestellt. Da man jedoch in dem Bernstein auch die Nadeln von einigen anderen fossilen Coniferen gefunden hat, so ist es noch zweifelhaft, ob der Bernstein ausschliesslich von dieser Conifere und nicht noch von einigen anderen verwandten Arten herrühre. Der Bernstein findet sich in den Braunkohlenlagern Preussens, ist aber auch in England, Grönland, Schweden, Polen, Deutschland, Frankreich, Holland, Italien, Spanien, in Sibiren und Nordamerika aufgefunden. Am reichlichsten wird er an der Ostseeküste gewonnen, wo er von den Wellen losgespült und meist in Tangarten gewickelt ausgeworfen oder auch noch besonders gegraben wird. Er lagert unter einer Schicht von Lehm, entweder unmittelbar auf fossilem Holz oder in der Nähe desselben auf einer Schicht Schwefelkies oder Alaunerde.

Der Bernstein ist hart, spröde, halb durchsichtig bis undurchsichtig, weiss, blass citronengelb bis braunroth, auf dem Bruch muschlig, glasglänzend, von 1,065—1,070 spec. Gewicht, fast geruch- und geschmacklos; auf Kohlen gestreut verbreitet er einen aromatischen Geruch, schmilzt bei 287,5° C. und wird durch Reiben negativ elektrisch. — *Goepfert* führt den rohen Bernstein auf drei Formen zurück. Der Bernstein in Platten sonderte sich überall im Innern des Holzes zwischen den Jahresringen und zwischen Rinde und Holz ab; dagegen bildet der aus der Rinde nach aussen hervorgetretene Bernstein wellenförmige, concentrisch-blättrige Schichten. Die grossen knolligen Bernsteinstücke hält *Goepfert* für einen Erguss der Pfahlwurzel, wie er auch bei einigen Kopalsorten vorkommen soll. Der Bernsteinbaum stand unseren Kiefern nahe und schied den Bernstein, wie diese Bäume den Terpenthin, als dünnflüssiges Harz aus, woraus sich denn auch die Gegenwart fremder Körper in demselben erklären lässt. Die in dem Bernstein vorkommenden Pflanzenreste stammen besonders aus den Familien der Coniferen und Cupuliferen. Die eingeschlossenen Insekten gehören theils Gattungen an, von denen einige Arten noch jetzt existiren, theils sind sie auch den Gattungen nach schon ausgestorben.

Der gegrabene Bernstein ist gewöhnlich mit einer derben Kruste versehen und enthält nach *Lichtenberg* mehr Bernsteinsäure als der von der See ausgeworfene.

Wegen geringen Preises benutzt man zum pharmaceutischen Gebrauch den Abfall von der Bearbeitung des Bernsteins und die kleineren Stücke. Beträglicher Weise darunter gemischtes Colophonium lässt sich leicht durch die geringere Festigkeit erkennen, und kann auch durch Alkohol ausgezogen werden. Kopal ist bei der Behandlung mit Pottaschenlauge durch den Kopaivabalsamgeruch zu entdecken. Zur Bereitung des Bernsteinfirnisses muss der Bernstein erst geschmolzen werden.

Der Bernstein ist in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen fast unlöslich. Durch Kochen in Leinöl wird er weich, so dass er sich pressen lässt. In Kalilauge löst er sich zu einer mit Alkohol und Wasser mischbaren Flüssigkeit, Vitriolöl zersetzt ihn zu einer schwarzen Harzmasse, die viel künstlichen Gerbstoff enthält. Chlorwasserstoffsäure giebt nach *Hünefeldt* ein krystallinisches Pulver, das mit der Honigsteinsäure übereinkommt, mit Salpetersäure giebt er ein moschusartig riechendes Produkt (künstlicher Moschus), zugleich viel Bernsteinsäure und nach *Döpping* Laurineenkampher. Bei der trocknen Destillation schmilzt der Bernstein unter starkem Aufblähen, entwickelt Kohlensäure und brennbare Gase, Wasser, welches Bernsteinsäure und Essigsäure enthält, und ein brenzliches Oel (Ol. Succini) gehen über, während Bernsteinsäure sublimirt, und ein braunes, in Alkohol und Oelen lösliches Harz, Colophonium Succini, bleibt zurück. Beim Rothglühen sublimirt eine gelbe, wachsähnliche Substanz, Bernsteinkampher *Vogel*. Nach *Berzelius* besteht der Bernstein aus etwas ätherischem Oele von angenehmem Geruch, zwei Harzen, von denen das eine in kaltem Alkohol löslich, das andere unlöslich ist, Bernsteinsäure und einer in Wasser, Alkohol, Aether, Oelen und Alkalien unlöslichen, gelben Substanz (Succinin, Bernsteinbitumen, $C_{10}H_{16}O?$), welche den grössten Theil des Bernsteins ausmacht. Bei der Destillation mit Kalilauge liefert der Bernstein Borneol ($C_{10}H_{18}O$).

Die Bernsteinsäure kommt fertig gebildet im Bernstein und auch in mehren Pflanzen vor, und kann durch Behandlung der Harze, Fette, Wacharten vermittelst Salpetersäure und als Gährungsprodukt aus äpfelsaurem Kalk künstlich dargestellt werden. Sie ist in 4 Th. kochendem Wasser, in $1\frac{1}{2}$ Th. kochendem Alkohol löslich. Sie ist nach der Formel $C_4H_6O_4$ zusammengesetzt, schmilzt bei 180° und destillirt bei 235° , wobei sie in Anhydrid und Wasser zerfällt. Die Bernsteinsäure ist eine starke Säure und verbindet sich mit Basen zu Salzen, die meist gut krystallisiren und in deren neutralen Lösungen Eisenoxydsalze einen hellbraunen Niederschlag von bernsteinsäurem Eisenoxyd hervorbringen. Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet sie Sulfobernsteinsäure, durch Salpetersäure und Chlor wird sie nicht zerstört.

ASPHALTUM.

Bitumen Judaicum. — Erdharz, Erdpech, Asphalt, Judenpech.

Der Asphalt ist wahrscheinlich das Harz von Steinölarthen und desto fester, je vollständiger die Verharzung in ihm vorgegangen ist. Er findet sich in grossen Massen schwimmend auf dem Erdpechsee der Insel Trinidad und auf dem todten Meere, häufiger bei Kohlenlagern und mit Kalkstein als sogenannter Asphaltstein oder mit Sand gemengt in Berggruben von England, Frankreich etc.; zu Seyssel und Lobsann wird er bergmännisch gewonnen. Der Asphalt bildet sammetschwarze oder bräunlich-schwarze, dichte, spröde, auf dem Bruch muschlige und fettglänzende, undurchsichtige, nur in dünnen Splintern durchscheinende, geruch- und geschmacklose Massen von 1,07 bis 1,23 spec. Gew. und besteht aus verschiedenen Harzen mit etwas ätherischem Oele. Beim Reiben und Erwärmen wird er negativ elektrisch und riecht dann dem Steinöl ähnlich. Vom Sand wird er durch kochendes Wasser oder durch Umschmelzen gereinigt und bildet dann den sogenannten Bergtheer, der mit bituminösem Kalkstein gemengt den Erdharzkitt giebt. Künstlicher Asphalt wird durch längeres Erhitzen des in Gasfabriken gewonnenen Theers bereitet, wobei die Brandöle theilweise verharzt oder verflüchtigt werden. Asphalt mastix bereitet man durch Zusammenschmelzen von gemahlenem Asphaltstein mit Mineraltheer, einem an ätherischen Oele reichen Asphalt.

Der Asphalt schmilzt bei 100°, entzündet sich und verbrennt mit leuchtender russender Flamme. Bei der trockenen Destillation des Asphalts in eisernen Cylindern erhält man 32—34 pCt. brenzliches Oel (Oleum Asphalti), etwas Wasser mit Spuren von Ammoniak, brennbare Gase und etwa 34 pCt. Kohle. Das Asphaltöl hat nach *Döpping* gleiche Zusammensetzung mit dem Bernsteinöl; nach *Vöckel* enthält es eine Reihe isomerer flüssiger Kohlenwasserstoffe, die nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich sind und mit stark leuchtender Flamme brennen. Einige derselben werden von conc. Schwefelsäure nicht gelöst, andere lösen sich darin unter partieller Zersetzung. Die zurückbleibende Kohle lässt beim Verbrennen keine oder nur wenig Asche, die aus Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Eisenoxyd und Manganoxyd besteht.

Absoluter Alkohol löst nach *John* von dem Asphalt 5 pCt. eines gelben, klebrigen, in Aether und wässrigem Alkohol leicht löslichen Harzes auf. Aus dem Rückstande zieht Aether 70 pCt. eines schwarzen, in Steinöl und ätherischen Oelen leicht auflöselichen Harzes. Der Rückstand, *Boussignault's* Asphalten ($C_{20}H_{32}O_3$), ist ein schwarzes, glänzendes, auf dem Bruch muschligen und glasglänzendes Harz, welches bei 300° C. ohne Zersetzung schmilzt und sich in Terpenthinöl und Steinöl leicht löst. Aether und wässriger Alkohol wirken kaum auf Asphalt ein. Terpenthinöl, Mohnöl, Baumöl und Rüböl lösen $\frac{1}{8}$, Anisöl und Rosmarinöl $\frac{1}{3}$ Asphalt mit brauner oder schwarzer Farbe auf.

§ 149. Balsame.

TEREBINTHINA.

Terpenthin.

Der Terpenthin wird vorzüglich von Coniferen-Arten gewonnen, doch führen auch die Balsame einiger aus anderen Familien stammender Pflanzen diesen Namen. Man unterscheidet daher mehrere Arten desselben, die anfangs mehr oder weniger flüssig, allmählich jedoch theils durch Verflüchtigung des ätherischen Oels, theils durch Verharzung fester werden und im Geruch und Geschmack Aehnlichkeit mit einander haben. Sie sind in Alkohol und Aether fast vollständig löslich, lassen sich mit Gummi oder Eigelb zur Emulsion zertheilen und geben bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, während das Harz zurückbleibt. An der Luft erhitzt entzünden sie sich leicht und verbrennen mit einer weissen, stark russenden Flamme. Es werden folgende Sorten unterschieden:

1) Kanadischer Terpenthin, Kanadabalsam, Terebinthina Canadensis, Balsamum Canadense. Er wird in Kanada, so wie in der Provinz Maine, von *Abies balsamea* DC. nach *Michaux* auf die Weise gesammelt, dass man die Harzbeulen, welche sich an Stamm und Aesten bilden, öffnet und den ausfliessenden Balsam in Flaschen mit spitzer Mündung auffängt. Frisch ist er farblos oder kaum gelblich, durchsichtig, von dünner Honigconsistenz, von starkem, angenehmem Geruch und bitterlichem, etwas scharfem Geschmack. Im Alter wird er gelber, dicker und zuletzt fest.

Nach *Bonastre* enthält er: 18,6 ätherisches Oel; 46,0 in Alkohol leicht lösliches Harz; 33,4 in Alkohol schwer lösliches Unterharz; 4,0 faseriges, dem Unterharz ähnliches Federharz; 4,0 Salze, bitteren Extractivstoff und Spuren von Essigsäure.

2) Venetianischer Terpenthin, Terebinthina Veneta s. laricina, von *Larix decidua* Mill. Nach *Mohl* wird im südlichen Tyrol der Terpenthin auf die Weise gewonnen, dass man im Frühjahr in den Stamm etwa 30 cm. hoch über dem Boden ein bis auf das Centrum des Stammes reichen-

des, 3 cm. im Durchmesser haltendes Loch bohrt und dies durch einen Zapfen verschliesst. Der sich im Laufe des Sommers allmählich ansammelnde Balsam wird im Herbst aus dem Bohrloch abgezapft, dann dies Loch wieder verschlossen, um für das nächste und die folgenden Jahre jeden Herbst eine neue Sammlung zu gewähren. Ein Baum auf diese Weise behandelt, liefert jährlich $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$ Seidel Balsam. Im Thale St. Martin in Piemont bohrt man mit einem ebenfalls 3 cm. dicken Bohrer den Stamm, jedoch an verschiedenen Stellen an, indem man 1— $1\frac{1}{3}$ m. über dem Boden beginnt und allmählich zu 3—4 m. fortschreitet. Die Bohrlöcher werden an der Mittagsseite angelegt, erhalten eine geneigte Richtung und reichen nicht bis zum Centrum; in diese passt man hölzerne Rinnen, deren äusserstes Ende einen durchbohrten Pfropfen darstellt. Hieraus fliesst der Terpenthin in untergesetzte Gefässe und wird Morgens und Abends vom Mai bis September ausgeschöpft; hört der Zufluss auf, so wird das Bohrloch verschlossen und nach 14 Tagen findet neuer Ausfluss statt. Ein Baum kann etwa 40—50 Jahre lang jährlich 3—4 Kilo Terpenthin liefern, jedoch schadet diese Gewinnungsart dem Holz. Früher wurden in Tyrol und eben so auch in Briançon wannenartige Einschnitte in den Stamm geschlagen und aus diesen der sich ansammelnde Terpenthin geschöpft. Bei dieser Methode liefert der Baum zwar $\frac{1}{4}$ —2 Seidel und noch mehr jährlich, kann aber nur 8 bis 10 Jahre hindurch benutzt werden. Nach *Link* gewinnt man den Terpenthin aus Harzbeulen, welche sich besonders am oberen Theil des Stammes bilden. Dieser Terpenthin ist dickflüssig, gewöhnlich trübe, doch zuweilen auch durchsichtig, von gelber oder grünlich-gelber Farbe, sehr bitterem, scharfem Geschmack und einem eigenthümlichen Geruch, der schwächer und nicht so unangenehm ist wie beim gemeinen Terpenthin. Er trocknet sehr schwer ein, bewahrt daher lange seine Consistenz und liefert 18 bis 25 pCt. ätherisches Oel.

Er löst sich in Alkohol völlig klar auf, ohne sich vorher wie der gemeine Terpenthin zuerst darin zu vertheilen; mit $\frac{1}{16}$ Magnesia usta versetzt erhärtet er nicht. Nach *Unverdorben* enthält der frische Balsam: flüchtiges, leicht destillirbares Oel; flüchtiges, weniger leicht destillirbares Oel, welches sich schnell verharzt; geringe Mengen von Bernsteinsäure; viel Pininsäure und wenig Silvinsäure; indifferentes, in Steinöl unlösliches Harz; bitteren Extractivstoff. *Berzelius* fand in einem alten Balsam: ein aus 2 Oelen bestehendes ätherisches Oel, in kaltem Steinöl unlösliches und in kaltem Steinöl lösliches Harz.

Nach *Maly* unterscheidet sich das Harz des venetianischen Terpenthin nicht wesentlich von dem Harz anderer Terpenthinsorten; dasselbe enthält also, wie der Terpenthin selbst, als Hauptbestandtheil Abietinsäure (s. oben S. 524).

3) Strassburger Terpenthin, Terebinthina Argentoratensis s. Alsatica. Er wird von *Abies alba Miller* auf ähnliche Weise wie der Kanadische Balsam gesammelt, ist zuerst milchig, wird aber beim Absetzen oder nach dem Filtriren ganz klar, ist minder konsistent als der vorige, trocknet aber an der Luft leicht ein, hat einen angenehmen citronenartigen Geruch und etwas scharfen, bitterlichen Geschmack. In Alkohol ist er nicht vollkommen löslich; aus der trüben, milchigen Lösung setzt sich in der Ruhe ein körniges Harz ab. Durch einen Zusatz von $\frac{1}{16}$ Magnesia usta erhärtet er wie Kopaivabalsam.

Er enthält nach *Caillot*: 33,5 pCt. ätherisches Oel, vier Harze, Extractivstoff und Bernsteinsäure. Das Alphaharz und Betaharz (Abietinsäure) scheinen der Pinin- und Silvinsäure zu entsprechen; das Gammaharz ist farblos, krystallisirbar, in Alkohol, Aether und Steinöl löslich und verbindet sich nicht mit Kali; das Deltaharz ist indifferent, farblos, in kaltem Alkohol, Steinöl und Kali unlöslich.

4) Karpathischer oder Cedro-Balsam, Balsamum Carpathicum s. Libani. Er wird von *Pinus Cembra L.* gesammelt, ist dünnflüssig, farblos, durchsichtig, von angenehm gewürzhaftem, wachholderähnlichem Geruch und scharf bitterem, wachholderähnlichem Geschmack.

5) Ungarischer Terpenthin, Balsamum Hungaricum. Er fliesst aus den abgeschnittenen Zweigspitzen von *Pinus Pumilio Hünke*, ist klar, hell, dünnflüssig, hat einen starken, feurigen Geschmack und durchdringenden aromatischen Geruch.

6) Gemeiner Terpenthin, *Terebinthina communis*. Er ist ein halb flüssiger, zäher, klebriger, trüber, körniger, gelblich-weisser Balsam von starkem, eigenthümlichem Geruch und widrigem, reizend bitterlichem Geschmack. In der Ruhe scheidet er sich in eine obere, klare, bräunliche und eine untere, consistentere, körnige, trübe, schmutzig weisse Schicht. Mit Alkohol vermischt zertheilt er sich zuerst in kleine runde Körnchen und löst sich dann allmählich auf; auch in Aether und Oelen ist er leicht löslich. Man unterscheidet folgende Sorten desselben:

a) Terpenthin von Bordeaux, *Terebinthina Gallica s. pinea*. Er wird von *Pinus Pinaster Ait., maritima DC.* gewonnen, indem man in die Basis der 30—40 Jahre alten Stämme alljährlich von Februar bis October mit einem Beil nicht zu tiefe, 8 cm. breite und 3 cm. hohe Einschnitte macht und diese alle 8 Tage an einer etwas höheren Stelle wiederholt. Der Terpenthin sammelt sich in Gruben, die am Fuss des Baumes angelegt sind und die man alle Monate ausleert. Dieser rohe Terpenthin wird gereinigt, indem man ihn erwärmt und durch Strohfiter seigt oder indem man ihn in Kisten mit doppeltem Boden, deren oberer durchlöchert ist, der Sonne aussetzt; der Terpenthin fliesst dabei allmählich klar ab, während die Verunreinigungen oben zurückbleiben. Er hat eine körnige Konsistenz, setzt einen harzigen Bodensatz ab, trocknet allmählich aus und erhärtet, wenn er mit $\frac{1}{16}$ Magnesia usta versetzt wird. Bei der Destillation mit Wasser liefert er 25 pCt. ätherisches Oel. Er enthält ein krystallisirbares Harz, das *Laurent* Pimarsäure nennt.

b) Gemeiner oder weisser amerikanischer Terpenthin. Er wird besonders von *Pinus palustris Willd.*, jedoch auch *Pinus Taeda L.* gewonnen und findet sich meist im englischen Handel; die beste Sorte wird virginischer Terpenthin genannt. Zu seiner Gewinnung haut man einige Zoll über der Stammbasis eine Höhlung und entfernt oberhalb derselben in einem Raum von ungefähr 40 cm. die Rinde. Der Terpenthin sammelt sich von März bis October in der Höhle an, wird in Fässer geschöpft und theils im Lande selbst verbraucht, theils über New-York nach England verschifft. Er ist dickflüssig, trübe oder durchscheinend, gelblich-weiss, hat einen aromatischen Geruch und einen erwärmenden, stechenden und bitterlichen Geschmack. Frischer Terpenthin soll 17 pCt. ätherisches Oel liefern.

c) Deutscher Terpenthin. Er wird von *Pinus Austriaca L., silvestris L., rotundata Lk.* und von *Picea excelsa Lk.* erhalten. Der von den erstgenannten Pflanzen auf ähnliche Weise wie der amerikanische Terpenthin gewonnene Balsam ist schmutzig-weiss, trübe und körnig; den Terpenthin der Schwarztanne erhält man auf diese Weise, dass man Längsstreifen der Rinde bis auf das Holz ausschneidet, und fortgesetzt die sich später bildenden Wundränder fortschneidet; er ist dickflüssig, trübe, sehr zähe,

dunkelgelb oder braungelb, hat einen stark balsamischen Geruch und süßlich-aromatischen, nicht bitteren Geschmack. In Alkohol löst er sich nicht vollständig und enthält nach *Caillot* 32 pCt. ätherisches Oel.

Nach *Unverdorben* besteht der Terpenthin aus zwei flüchtigen Oelen, Pininsäure, etwas Silvinsäure, einer Spur von indifferentem, in Steinöl unlöslichem Harz und einer geringen Menge bitteren Extractivstoffs.

Die Wurzeln und andere harzige Theile der Coniferen (Kien) geben durch eine absteigende trockne Destillation den Theer.

Der Theer, *Resina empyreumatica liquida* s. *Pix liquida*, wird durch absteigende Destillation entweder in Gruben oder in eigenen Oefen, Theeröfen, Pechöfen, bereitet. Die Gruben werden meist an einem Abhange angelegt, sind umgekehrt kegelförmig und in der Sohle mit einem Kanal versehen, der in den Theerbehälter führt. Man füllt von oben die Grube mit trockenem Kien, den Strohfaltern von der Reinigung des Terpenthins und des Fichtenharzes und trocknen Holzspänen, zündet das Material an und schliesst sie oben mittelst einer Erddecke, durch deren Luftlöcher der Luftzug stattfindet. Die Theeröfen werden im Walde selbst aus Lehm aufgebaut und bestehen aus einem überwölbten hohlen Cylinder, der oben in der Kuppel eine Oeffnung zur Füllung hat, unten aber, wo er sich trichterförmig vertieft, in einen Kanal ausläuft, welcher in den Theerbehälter reicht. Um diesen Ofen, der mit dem oben genannten Material gefüllt wird, baut man einen Mantel von Lehm, der unten einen Abstand von einigen Zollen hat, sich oben aber an die Kuppel des Ofens anschliesst. Der Zwischenraum dient zur Feuerung, steht durch einige Oeffnungen des Mantels mit der Luft in Verbindung und wird so lange geheizt, als unten aus dem Kanal Theer abfließt.

Hierbei geht zuerst eine saure wässrige Flüssigkeit über, welche anfangs klar (Theergalle) ist, später aber gelb und braun wird, *Acidum pyrolignosum crudum*. Sie hat einen empyreumatischen Geruch, besteht aus verdünnter Essigsäure, welche die Bestandtheile des Theers aufgenommen hat, und enthält noch ausserdem essigsäures Ammoniak und Brandextract. Mit der Theergalle geht zuerst ein gelber Theer über, welcher auf dem sich allmählich mehr färbenden, zuletzt dicken und schwarzen Theer schwimmt. Der Theer enthält nach *Reichenbach*: Essigsäure, Mesit, Terpenthinöl, Kreosot, Paraffin, Picamar, Kapnomor, Cedriret, Eupion, Pittakal, Naphtalin, Colophon und Brandharze, nach *Laurent* ausserdem noch Chrysen und Pyren, die aber wahrscheinlich noch nicht im Theer vorhanden sind. Er ist dickflüssig, schwarzbraun, schwerer als Wasser und zeigt mit demselben vermischt eine rosenrothe Farbe, löst sich in Alkohol, Aether und Oelen, verbrennt mit leuchtender, stark russender Flamme, riecht brenzlich und schmeckt widrig scharf und bitter.

Auch aus anderen Holzarten wird Theer bereitet, so wie aus Steinkohlen (*Pix Lithantracis*), Braunkohlen (*Oleum pyro-carbonicum* s. *empyreumaticum ex ligno fossili*) u. a. m., indessen ist nur der der Nadelhölzer officinell. Die Nadelhölzer liefern 13 bis 14 pCt., die Laubhölzer 9 bis 10 pCt. Theer. Der Buchentheer enthält bis zu 25 pCt. Kreosot und wird daher besonders für diesen Zweck verwendet. Der Birken-theer, *Dagget*, schwarze Däge, *Oleum Rusci* s. *Pix betulina liquida*, wird in Russland und Polen durch absteigende Destillation aus der Birkenrinde bereitet, deren weisse Aussenrinde

besonders reich an Harz ist. Der Birkentheer wird meist bei der Bereitung des russischen Juchtenleders benutzt, aber auch in der Veterinärpraxis angewendet.

Der Steinkohlentheer ist ein Gemenge in variablen Verhältnissen von flüchtigen und festen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin) mit Säuren (Phenylsäure, Rosolsäure, Brunolsäure), Basen (Anilin, Leucolin, Pyridin, Picolin, Pyrrol und andere) und endlich den Stoffen, die an der Bildung des Asphalt theilnehmen. Bei der Destillation mit Wasser liefert der Steinkohlentheer ein hellgelbes, sehr flüchtiges Oel, Steinkohlennöl, Oleum Lithantracis, von 0,77 spec. Gewicht, welches mit heller, russender Flamme brennt.

Naphtalin = $C_{10}H_8$, entsteht bei sehr hoher und andauernder Erhitzung aus verschiedenen organischen Materien, findet sich daher im Steinkohlentheer, Russ, in den Produkten der trocknen Destillation des Pechs, Kamphers, benzoësauren Kalks etc., krystallisirt in farblosen, dünnen, rhombischen Blättchen, riecht etwas aromatisch, schmeckt brennend aromatisch, ist flüchtig, schwer verbrennlich, brennt angezündet mit stark russender Flamme, hat ein spec. Gewicht von 1,04, schmilzt bei 79° und siedet bei 218° . In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem etwas, in Alkohol und Aether sowie auch in Schwefelkohlenstoff und flüchtigen Oelen leicht löslich. Ein Oxydationsprodukt des Naphtalins ist die Phthalsäure ($C_8H_6O_4$) die auch aus Alizarin und Purpurin beim Kochen mit Salpetersäure gebildet wird. Paranaphtalin ($C_{15}H_{12}?$) findet sich gleichfalls im Theer, ist in siedendem Alkohol kaum löslich, schmilzt bei 180° , siedet bei 300° .

Kreosot (vergl. diesen Artikel).

Eupion (C_5H_{12}) nannte *Reichenbach* einen bei der trocknen Destillation des Holztheers auftretenden flüssigen Kohlenwasserstoff. Derselbe ist farblos, wasserhell, geschmacklos, von angenehmem Geruch, neutral, sehr indifferent, von 0,65 spec. Gew., in Wasser unlöslich, mit absolutem Alkohol, Aether und vielen Oelen mischbar, bricht das Licht sehr wenig, kocht bei $47,2^{\circ}C$. Nach neueren Untersuchungen von *Frankland* scheint diese Substanz nicht nur isomer, sondern identisch zu sein mit Amylwasserstoff ($C_5H_{11}H$).

Kapnomor, ($C_{20}H_{22}O_2?$ *Völckel*), ist ein wasserhelles, farbloses Fluidum von 0,98 spec. Gew., stechendem Geschmack, starkem gewürzhaftem Geruch, bricht das Licht sehr stark, kocht bei $186^{\circ}C$., verbrennt mit russender Flamme, löst Wasser auf, ist aber in demselben fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Oelen und verbindet sich mit Säuren.

Picamar ist ein schwerflüssiges, farbloses Oel von 1,09 spec. Gewicht, schwachem Geruch und bitterm Geschmack. Es kocht bei $270^{\circ}C$., nimmt 5 pCt. Wasser auf, ist in Wasser wenig löslich, dagegen in Alkohol, Aether und Oelen, reagirt neutral, verbindet sich aber mit Basen.

Cedriret krystallisirt in rothen nadelförmigen Prismen, lässt sich leicht entzünden, ist nicht flüchtig, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Terpenthinöl, Steinöl, Mandelöl etc., aber löslich in Kreosot.

Pittakal ist dunkelblau, fest, abfärbend, geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig, giebt bei der trocknen Destillation Ammoniak. Von Wasser wird es nicht gelöst, dagegen von Säuren, aus deren Lösung es durch Alkalien wieder abgeschieden wird. Nach *Reichenbach* nicht wieder aufgefunden.

Paraffin, von *Reichenbach* 1830 unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes aufgefunden. Ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe (wahrscheinlich von der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n}$ oder C_nH_{2n+2}), das nicht nur bei der trocknen Destillation des Holzes, sondern auch bei der der Braunkohlen, des Torfes und der bituminösen Schiefer gewonnen wird. Kann durch partielle Krystallisation aus Weingeist in Stoffe von verschiedenen Schmelzpunkten geschieden werden. — Das Paraffin krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln und Blättchen, ist fettig anzufühlen, geschmack- und geruchlos, schmilzt zwischen $45-70^{\circ}$ zu einem farblosen Oel, das beim Erkalten zu einer krystalli-

nisch-blättrigen Masse erstarrt. Es brennt mit leuchtender Flamme, ist sehr indifferent, in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig, aber in Aether und Oelen mehr löslich.

An den Terpenthin der Coniferen schliessen sich noch einige Balsame, die von Arten anderer natürlicher Familien gewonnen werden. Dahin gehören:

1) Der Mekka-Balsam, Balsamum de Mecca s. Gileadense s. Opobalsamum verum, von Balsamodendron Gileadense *Kth.*, einer auf der Küste von Arabien einheimischen Burseracee. Der freiwillig oder aus Einschnitten ausfliessende, dünnflüssige, trübe, blassgelbe, wohlriechende Balsam kommt nicht in den europäischen Handel. Dagegen wird der durch Auskochen der Zweige mit Wasser gewonnene, dickflüssige, gelbliche, trübe, minder angenehm riechende Balsam, der sich allmählich verharzt, häufiger ausgeführt.

Er enthält nach *Trommsdorff*: 30,0 ätherisches Oel; 64,0 hartes Harz; 4,0 klebendes Harz; 0,4 bittere färbende Substanz; — nach *Bonastre*: 10,0 ätherisches Oel; 70,0 lösliches klebendes Harz; 12,0 unlösliches Harz, Burserin; 4,0 bitteres Extract; 1,0 saure Substanz und fremde Einmengungen. Das ätherische Oel ist farblos, flüssig, in Alkohol, Aether und Oelen löslich. Das Hartharz ist gelb, durchsichtig, brüchig, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether und heissem Alkohol löslich. Das Weichharz ist braun, in Alkohol unlöslich, geruch- und geschmacklos.

2) Der cyprische oder Chio-Terpenthin, Terebinthina Cypria s. de Chio. Er fliesset aus den verwundeten Stämmen von *Pistacia Terebinthus L.*, einem in Syrien, auf dem griechischen Archipel und Südeuropa einheimischen, zur Familie der Terebinthaceen gehörenden Baume. Der Balsam hat eine grün-gelbe Farbe, einen milden, etwas bitteren Geschmack und terpenthinartigen, zugleich etwas fenchelartigen Geruch und die Consistenz des Honigs. Im Alter verharzt er leicht.

BALSAMUM COPAIVAE.

Kopaivabalsam.

Der Kopaivabalsam wird durch Einschnitte oder Anbohren der Stämme verschiedener Arten der Gattung *Copaifera* gewonnen, die zur Familie der Caesalpiniaceen und zur Decandria Monogynia des Sexualsystems gehören. Zu erwähnen sind besonders: *C. officinalis L.* (*C. Jacquinii Desf.*), von welcher die Maracaibo-Sorte stammt, *C. guianensis Desf.*, eine am untern Orinoco einheimische Art und die in Brasilien einheimischen Arten *C. Langsdorfii Desf.*, *C. coriacea Mart.* nebst einigen anderen Arten, wogegen es nicht bekannt ist, dass *C. multijuga Hayne*, überdies eine sehr zweifelhafte Art, Balsam liefere.

Der meiste Balsam wird von Para, Maranham und Maracaibo, jedoch auch von Carthagenam und Savanilla, seltner von Rio Janeiro und den Antillen ausgeführt und entweder direkt oder über New-York in den Handel gebracht. Man unterscheidet im Handel mehre Sorten, die aber auch unter sich mancherlei Modificationen zeigen:

1) Der brasilianische Kopaivabalsam. Dieser ist dünnflüssig, von der Consistenz des weissen Syrups, klar, blass gefärbt, leichter als Wasser, in diesem unlöslich, in absolutem Alkohol, Aether und Oelen in allen Verhältnissen löslich, enthält 41,0 bis 45,6 pCt. ätherisches Oel, giebt mit $\frac{1}{3}$ Th. Aetzammoniak oder Kalilauge eine klare Seife, die sich in Alkohol von 90 bis 75 pCt. klar auflöst, hat ein spec. Gewicht von 0,95, einen eigenthümlich aromatischen, nicht unangenehmen Geruch und anhaltend bitteren,

reizenden Geschmack. Mit der Zeit wird er dunkler, zäher, hat dann 0,975 bis 0,997 spec. Gew., verliert zuletzt mit seinem Geruch auch die Consistenz und wird fest. 1 Th. Magnesia giebt mit 8 Th. Balsam eine plastische seifenartige Masse, durch 30 Th. Balsam wird sie zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst.

In neuerer Zeit ist aus Para ein unverfälschter, sehr dünnflüssiger Kopaivabalsam von gelber Farbe und 0,94 spec. Gew. in den Handel gekommen, der sich nach *Posselt* in Alkohol nicht vollkommen löst, mit Kalilauge oder Ammoniak in den verschiedensten Verhältnissen gemischt trübe bleibt, 82 pCt. ätherisches Oel und ein Harz enthält, das von dem des gewöhnlich im Handel befindlichen Kopaivabalsams verschieden ist.

2) Der westindische Kopaivabalsam. Dieser ist dickflüssig, goldgelb, trüber als der vorige und hat einen weniger angenehmen, deutlicher terpenthinartigen Geruch.

Der Kopaivabalsam lässt sich leicht mit Terpenthin, fetten und ätherischen Oelen mischen, doch ist eine absichtliche Verfälschung mit diesen Stoffen seltner, als man es bisher angenommen hatte. Beigemengter Terpenthin lässt sich beim Erhitzen des Balsams durch den Geruch erkennen. Eine Verfälschung mit fetten Oelen, mit Ausnahme des in Alkohol löslichen Ricinusöls, lässt sich durch Auflösung des Balsams in 8 Th. Alkohol von 90° erkennen, wobei das fette Oel sich allmählich am Boden ablagert; eine Trübung aber oder ein geringer Niederschlag zeigt noch nicht die Gegenwart von fetten Oelen an. Die von *Planche* vorgeschlagene Probe, den Balsam mit $\frac{1}{3}$ Ammoniak zu vermischen, welches mit reinem Balsam eine klare, mit verfälschtem eine weisse Seife bilden soll, erweist sich dadurch als ungenügend, dass nach *Stoltze* die Seife erst trübe wird, wenn der Balsam mehr als $\frac{1}{8}$ fettes Oel enthält, und dass nach *Posselt* auch ein echter Balsam bei der Behandlung mit Ammoniak trübe bleiben kann. Sicherer ist es, den Kopaivabalsam anhaltend bis zur Verdunstung des ätherischen Oels mit Wasser zu kochen, wobei ein brüchiges, zerreibliches Harz zurückbleiben muss, wenn der Balsam rein war, während ein schmieriges Gemisch von Harz und fettem Oel die Verfälschung anzeigt. Leichter ist diese Probe anzustellen, wenn man 1 bis 2 Tropfen des Balsams auf ungeleimtes Papier tröpfelt und dann vorsichtig über eine Spiritusflamme erhitzt; es bleibt ein gleichförmiger, durchsichtiger Harzfleck zurück, wenn der Balsam rein ist, während er im andern Falle mit einem öligen Hofe umgeben ist.

Nach *Stoltze* enthält der Kopaivabalsam: 45,59 ätherisches Oel; 52,75 gelbes brüchiges Harz (Alphaharz *Berz.*); 1,66 braunes schmieriges Harz (Betaharz *Berz.*). *Gerber* fand: 41,0 ätherisches Oel; 51,38 gelbes sprödes Harz; 2,18 braunes, schmieriges, in Steinöl unlösliches Harz; 5,44 Wasser nebst Verlust. *Durand* erhielt ausserdem noch eine geringe Menge Säure, eine fettige Substanz, eine süßliche Substanz und Spuren von Chlorcalcium. *Posselt* fand in dem neuen Parabalsam 82,0 ätherisches Oel und nur 18,0 Harz.

Das ätherische Oel, $C_{10}H_{16}$ (oder $C_{15}H_{24}$), lässt sich nur schwierig vom Harz trennen, ist vollkommen gereinigt nach *Blanchet* wasserklar, dünnflüssig, von scharfem Geschmack und aromatischem Geruch, hat ein spec. Gewicht von 0,878 (nach *Ader* von 0,91–0,96), kocht bei 245–260°, löst sich in 2,5 Th. absolutem Alkohol und 25–30 Th. Alkohol von 0,85 spec. Gew., mischt sich in allen Verhältnissen mit alkoholfreiem Aether und Schwefelkohlenstoff. Es löst Schwefel, Phosphor und Jod, ohne mit letzterem zu verpuffen, und absorbiert Chlor, durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird es in eine harzige Substanz verwandelt, mit Chlorwasserstoffgas bildet es wie Citronen- und Terpenthinöl eine krystallisirbare ($C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ oder $C_{15}H_{24} \cdot 3HCl$) und eine flüssige Verbindung.

Das von *Posselt* untersuchte Oel des Parabalsams zeigte 0,91 spec. Gewicht, war dickflüssig, schwer in Alkohol löslich, kochte bei 252° C. und bildete mit trockenem Chlorwasserstoffgase keine krystallinische Verbindung, war aber nach der Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt.

Das Alphaharz, Kopaivasäure, besteht aus $C_{20}H_{30}O_2$, krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, röthet in der alkoholischen Auflösung Lakmus, ist gereinigt farblos, in Alkohol, Aether und Oelen löslich, verbindet sich mit Basen und wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt.

Strauss fand in dem Maracaibo-Copaivabalsam ätherisches Oel, welches mit dem des gewöhnlichen Copaivabalsam identisch zu sein scheint; die krystallisirte Kopaivasäure konnte er darin nicht finden, dagegen fand er in geringen Mengen eine neue, in weissen Blättchen krystallisirende Harzsäure, die er Metacopaivasäure = $C_{22}H_{34}O_4$ nennt.

Das entsprechende Harz im Parabalsam löst sich nach *Posselt* nicht in Kali und Ammoniak, krystallisirt nicht und reagirt in der alkoholischen Lösung nicht sauer. In einem alten Parabalsam fand *Fehling* eine Säure, die er Oxyropaivasäure = $C_{20}H_{28}O_3$ nennt.

Das Betaharz ist im Balsam um so reichlicher vorhanden, je älter er ist, hat eine gelbbraune Farbe, Salbenconsistenz, ist in Alkohol, Aether und Oelen löslich und hat zu Basen nur geringe Verwandtschaft.

BALSAMUM INDICUM NIGRUM.

Balsamum Peruvianum nigrum. — Perubalsam, schwarzer indischer Balsam.

Myroxylon Percirae Klotzsch (*Myrospermum Pereira Royle*).

Syst. nat. Dicotylea, dialypetala perigyna, fam. Leguminosae-Papilionaceae.

Syst. sex. Decandria Monogynia.

Die genannte Art findet sich auf der Balsamküste von San Salvador in Centralamerika und bildet bis 17 m. hohe Bäume; der Balsam wird aber nicht an der Meeresküste selbst, sondern in höher gelegenen, gebirgigen, einige Meilen vom Meere entfernten Gegenden gesammelt und von San Salvador und Sonsonate versendet. Nach Dr. *Dorat* liefern die Bäume auf der Balsamküste während ihrer ganzen langen Lebensdauer, reichlich aber erst vom 25. bis 30. Jahre und zwar am meisten in der trockenen Jahreszeit von December bis Mai alljährlich Balsam; wöchentlich findet eine Sammlung statt und diese giebt von einem Baum 2—5 Pfd. Balsam. Die Rinde wird bis zu einer gewissen Höhe dergestalt an verschiedenen, oft 20—30 Stellen des Stammes vorsichtig mit dem Rücken einer Axt bis zu ihrer Lösung von dem Holz geklopft, so dass immer andere Stellen unversehrt bleiben, damit nicht der Baum durch völlige Ablösung der Rinde absterbe. In diesen gelockerten Rindentheile macht man mit einem scharfen Messer Einschnitte, legt an diese Feuer, so dass sich der hervorquellende Balsam entzündet und löscht nach einiger Zeit die Flamme. Nach 15 Tagen Ruhe sammelt man den Balsam mit baumwollenen Lappen, die in die Einschnitte gebracht waren, und wiederholt genau dieselbe Operation an neuen Einschnitten, wenn der Zufluss von Balsam aufhört, bis zur Regenzeit. Die mit Balsam getränkten Lappen werden ausgepresst, zuletzt ausgekocht, um allen Balsam zu erhalten. Den Balsam reinigt man dann noch von den Beimengungen. Das Produkt wird in flaschenförmige Fruchtschalen (*Tecomates*) meist von *Crescentia cucurbitina L.* gegossen, in blechernen oder eisernen Gefäßen oder auch in thönernen Krügen versandt.

Da der Balsam zur Zeit der spanischen Herrschaft mit andern Erzeugnissen von der Balsamküste nach Callao, dem Hafen von Lima, ging und erst von dort aus nach Europa kam, so erhielt er den Namen Perubalsam.

Der Perubalsam hat die Consistenz von braunem Syrup, 1,15–1,16 spec. Gewicht, dunkel rothbraune Farbe, einen starken und angenehmen Vanillegeruch und scharfen, bitteren und kratzenden Geschmack. Er ist in Tropfen durchscheinend, nicht austrocknend, reagirt sauer, verbrennt beim Erhitzen mit russender Flamme, giebt bei der Destillation mit Wasser kein ätherisches Oel, löst sich in absolutem Alkohol fast vollständig, aber die unklare Lösung setzt nach einiger Zeit eine fahle pulvrige Materie ab, in Aether und wässrigem Alkohol ist er nur zum Theil löslich (in 6 Th. Alkohol von 70 pCt., und 1000 Th. Balsam müssen 75 Th. reines krystallisirtes kohlen-saures Natron sättigen).

Verfälschungen: Die Verdünnung des Balsams mit Alkohol lässt sich durch das geringere specifische Gewicht, durch die Verminderung seines Volumens beim Schütteln mit Wasser und bei der Destillation mit Wasser erkennen. Mit ätherischen und fetten Oelen lässt sich der Perubalsam nur bis zum achten Theil mischen, letztere bleiben, mit Ausnahme des Ricinusöls, bei der Behandlung des Balsams mit Alkohol ungelöst zurück, erstere würden sich durch den Geruch erkennen lassen; auch das geringere spec. Gewicht wird die Beimengung specifisch leichterer Oele verrathen. Der Kopaivabalsam, der bis zum vierten Theile dem Perubalsam beigemischt sein kann, lässt sich am besten durch den Geruch entdecken, wenn man den Perubalsam verdünnt und erwärmt. Nach der Pharm. germ. muss ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen Perubalsam und conc. Schwefelsäure sich erhitzen und nach dem Erkalten eine ziemlich feste, gleichmässige Masse bilden.

Die älteren sowohl wie die neueren Angaben über die Bestandtheile des Perubalsams gehen sehr auseinander. Nach *Stoltze* enthält der Balsam 69 pCt. Perubalsamöl, 6,4 Benzoësäure, 20,7 in Alkohol leicht und 2,4 schwer lösliches Harz, Feuchtigkeit und Extraktivstoff. *Fremy* und *Plantamour* fanden keine Benzoësäure, sondern nur Zimmtsäure und ausserdem Metacinnamein. Nach *Kraut* enthält der Perubalsam Benzoësäure-Benzyläther, Zimmtsäure-Benzyläther, Benzylalkohol, freie Zimmtsäure, freie Benzoësäure, gelbes Harz.

Diese widersprechenden Resultate sind wohl auf die leichte Zersetzbarkeit der Bestandtheile zurückzuführen, die dieselben theils schon bei der eigenthümlichen Gewinnungsart des Balsams, theils bei den Untersuchungsmethoden erlitten haben.

Das Cinnamein, Perubalsamöl, von dem *Stoltze* 69 pCt. in dem Perubalsam fand, ist im reinen Zustande farblos, von schwachem aber angenehmem Geruch und ölicher Consistenz, schwerer als Wasser, in diesem unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, brennbar, macht auf Papier Fettflecke, kocht bei 305° C. unter theilweiser Zersetzung, wird durch Salpetersäure unter gleichzeitiger Bildung von Bittermandelöl in einen gelben harzartigen Körper verwandelt und zerfällt bei der Behandlung mit Kali in Benzylalkohol (Peruvin) (C₇H₈O) und Zimmtsäure. Nach *de la Fontaine* besteht das Cinnamein aus Zimmtsäure-Benzyläther = C₁₆H₁₄O₂ = C₉H₇O.O.C₇H₇ und Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) = C₁₈H₁₆O₂ = C₉H₇O.O.C₉H₉. *Kachler* erhielt aus dem Balsam nach der Verseifung der darin enthaltenen Aether 20 pCt. Benzyl-Alkohol, 46 pCt. Zimmtsäure und 32 pCt. Harz. Er hält das Cinnamein für Zimmtsäure-Benzyläther mit mehr oder weniger freiem Benzylalkohol. Das Metacinnamein, durch moleculare Umänderung aus dem Cinnamein entstanden, ist krystallisirbar, leicht schmelzbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, in wasserhaltigem Alkohol schwerer löslich als Cinnamein, wird an der Luft in Zimmtsäure umgeändert und bildet mit Kali unter Entwicklung von Wasserstoffgas zimmt-

saures Kali. Das Harz ($C_{14}H_{22}O_6$?) bildet sich wahrscheinlich aus dem Cinnamöln unter Aufnahme von Wasser. Es bildet sich allmählich, indem es den Perubalsam verdickt und erst ein Weichharz darstellt, welches sich von dem Hartharz durch die Elemente des Wassers unterscheidet. Schwefelsäure verwandelt Cinnamöln in Harz. Ueber Styracin siehe den nächsten Artikel.

BALSAMUM STYRACIS.

Balsamum Storacis, *Styrax liquidus*. — Flüssiger Storax.

Liquidambar orientalis Mill.

Syst. nat. Dicotylea, diclina hypogyna, fam. Balsamifluae.
Syst. sex. Monoecia Polyandria.

Von diesem im südwestlichen Kleinasien und Nordsyrien ganze Wälder bildenden Baume und nicht von *Styrax officinalis* L., von dem ihn *Landerer* irrhümlich ableitet, wird nach *Hanbury's* sorgfältigen Nachforschungen der flüssige Storax durch Auspressen oder Auskochen der inneren Rinde gewonnen. Die noch nicht völlig erschöpfte Rinde kam früher als *Cortex Thymiamatis* lose in den Handel, später wurde sie durch die Pressrückstände von der Bereitung des flüssigen Storax unter der Benennung gemeiner Storax, *Scobs styracina*, *Styrax calamita* s. *vulgaris*, ersetzt; jetzt aber erhält man durch den Handel unter diesem Namen nur ein Kunstprodukt, welches aus Sägespänen und flüssigem Storax besteht, die erwärmt, mit einander gemischt und zusammengepresst werden. Ursprünglich kam unter der Bezeichnung *Styrax calamitus*, *calamites* oder *calamita* ein in Röhren aus Schilf- und Palmblättern verpackter Balsam in Körnern oder Stücken vor, welcher besonders beim Erwärmen einen angenehmen Geruch verbreitete und unstreitig von *Styrax officinalis* L. stammte, der aber längst aus dem Handel verschwunden ist. Auch der käufliche *Cortex Thymiamatis* ist meist Kunstprodukt aus Hobelspänen, die mit flüssigem Storax gemengt und zusammengepresst sind. Der frische Balsam hat Salbenconsistenz, ist sehr zähe, terpenthinartig, mäusegrau oder grünlichgrau, im Alter schwarzgrau und fester, undurchsichtig, klebrig, mehr oder weniger mit Wasser vermengt, von starkem Vanillegeruch und gewürzhaftem, scharfem, stechendem Geschmack. Unter dem Mikroskop erscheint er als eine aus lauter kleinen Kügelchen bestehende Masse, in welcher sich zahlreiche Krystalle von Zimmtsäure finden. Der Storax löst sich fast vollständig in Alkohol und aus der Lösung setzen sich allmählich Krystalle von Styracin ab.

Der flüssige Storax enthält nach *Ed. Simon* Styrol (Cinnamol), Zimmtsäure, Styracin und Harz. Wenn man 2 Th. Storax mit $1\frac{1}{2}$ Th. krystallisiertem kohlensaurem Natron und 16 Th. Wasser destillirt, so schwimmt auf dem übergegangenen Wasser das Styrol, in der zurückbleibenden Flüssigkeit ist Zimmtsäure an Natron gebunden aufgelöst und in dem ungelösten Rückstande das Styracin enthalten. Die Eigenschaften der Zimmtsäure sind bereits oben (pag. 532) angegeben. Nach *Herzog* erhält man aus $\frac{1}{2}$ Kilo Styrax etwa 60 Grm. Zimmtsäure. Das Styrol ist nach der Formel C_8H_8 zusammengesetzt, kocht bei 143° , hat ein spec. Gewicht von 0,925, löst sich in Wasser nur sehr wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, und riecht wie Storax. Nach *Simon* erhält man aus 10 Kilo Storax 30–160 Grm. Styrol. Diese ungleiche Ausbeute hängt von der Bildung einer mit dem Styrol isomeren, nicht flüchtigen Verbindung, des *Meta-styrols* ab, welches nach *Blyth* und *Hoffmann* bei erhöhter Temperatur aus dem Styrol entsteht und daher auch schon im Storax selbst enthalten ist. Das *Meta-styrol* ist geruch- und geschmacklos, bei gewöhnlicher Temperatur hart und

schneidbar, in der Wärme erweicht es und lässt sich in Fäden ausziehen, in Alkohol und Wasser ist es unlöslich, in Aether sehr wenig löslich, quillt aber damit auf; für sich der Destillation unterworfen, wandelt es sich wieder in Styrol um und geht ohne Rückstand über. Das Styracin (Zimmtsäure-Zimmtäther) = $C_9 H_9 O$, $C_9 H_7 O$ bildet kleine, büschelförmig vereinigte, farblose, nadelförmige Krystalle, schmilzt bei 50° , ist in 3 Th. kochendem und 20 Th. kaltem Alkohol von 0,825 spec. Gewicht, in 5 Th. kaltem Aether löslich, in Wasser unlöslich. Giebt bei der Destillation mit Kalilösung flüchtiges Styron (Zimmtalkohol) ($C_9 H_{10} O$) unter gleichzeitiger Bildung von zimmtsäurem Kali.

Nach *Laubenheimer* kommt in dem Styrox auch Zimmtsäure-Benzyläther vor und *Rügheimer* und später auch *M. v. Miller* fanden in demselben noch Zimmtsäurephenylpropylester. Dieser ist ein farbloses Oel, das nach Storax riecht und sich bei der Destillation unter Abspaltung eines Kohlenwasserstoffes ($C_{10} H_{16}$) zersetzt. *J. H. van 't Hoff* entdeckte in dem Balsam noch einen Körper, dem wahrscheinlich die Formel $C_{10} H_{16} O$ zukommt, und den derselbe Styrocampen nennt. Einen Körper von derselben Zusammensetzung hat auch *v. Miller* gefunden, hält denselben aber für einen im Styrox als Ester vorhandenen Alkohol.

Hier sind ferner noch zu erwähnen:

Der weisse indische Balsam, *Ambra liquida*, *Liquidambar* s. *Balsamum Indicum album*. Man hielt den weissen Perubalsam für den frischen Balsam von *Myroxylon peruvianum*, der beim Eintrocknen *Opobalsamum siccum* darstellt. Schon *Stoltze* sprach sich gegen diese Annahme aus, da sie durch die Zusammensetzung beider Stoffe nicht begründet werde. *Guibourt* zeigte, dass der weisse Perubalsam identisch sei mit dem *Liquidambar* und leitet ihn daher von *Liquidambar styraciflua L.*, einer in Mexiko und Louisiana einheimischen baumartigen *Balsamiflua* ab. Der durch Einschnitte in den Stamm hervorquellende Balsam ist klar, durchsichtig, halb flüssig, bräunlichgelb, leichter als Wasser, röthet Lakmus, löst sich theilweise in Alkohol, riecht storaxartig, schmeckt scharf und kratzend.

Er enthält nach *Bonastre*: 7,0 farbloses ätherisches Oel; 11,1 halb feste, in Wasser lösliche Materie; 1,0 Benzoësäure?; 5,3 in Alkohol und Wasser lösliche krystallinische Materie; 2,0 gelben Farbstoff; 49,0 ölartiges Harz; 24,0 Styracin. Das ätherische Oel ist farblos, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, besteht aus *Elaeopten* und *Stearopten*. Die krystallisirbare Substanz ist farblos, ohne saure Reaction, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Das Styracin ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem sehr leicht löslich und krystallisirt. Ob dies Styracin mit *Simon's Styracin* im *Styrax liquidus* identisch ist, ist noch nicht festgestellt.

Von *Liquidambar Altingiana Blume* s. *Altingia excelsa Noronha*, einem auf Java einheimischen Baum, soll der orientalische flüssige Storax abstammen, der nicht mit dem flüssigen Storax zu verwechseln ist.

Der weisse Balsam von Sonsonate oder San-Salvador, von *Myroxylon pereirae Klotzsch*, ist neuerlich von San-Salvador in kugligen, irdenen, 30 cm. hohen und 27 cm. Durchmesser haltenden, von Mattengeflecht umgebenen Krügen, die etwa 10 Kilo Balsam enthalten, in den Handel gekommen. Er wird durch Auspressen der Früchte erhalten, welche bekanntlich geflügelt sind und in der verdickten Spitze einen nierenförmigen, auf jeder der beiden Flächen von einem grossen Harzbehälter bedeckten, Samen umschliessen. Der Balsam gleicht dem *Terpenthin*, riecht etwas nach *Meliloten*, wird fester an der Luft und sondert sich in der Ruhe in eine obere, flüssige und eine untere, undurchsichtige, krystallinisch-harzige Schicht, löst sich in Alkohol grösstentheils auf und setzt in der Ruhe Krystalle eines indifferenten Harzes, welches *Stenhouse Myroxokarpin* nennt, ab. Die gereinigten Krystalle bilden dünne, breite Prismen von 3 cm. Länge und darüber, sind geruchlos, hart und brüchig, in heissem und kaltem Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich, bestehen aus $C_{24} H_{36} O_3$, schmelzen bei $115^\circ C.$ und verhalten sich chemisch indifferent.